

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des sciences

Département de physique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : matériaux et composants

ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES

ET HYPERFINES DES POUDRES

NANOSTRUCTUREES $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$

Par

Abderrahmane ABDELHAMID

Devant le jury composé de

M.Bentaiba	Professeur, U. de Blida	Président
S.Bouterfaia	Maître de recherche, CRND	Examineur
A.Brahimi	Maître assistant, U. de Blida	Examineur
A.Bourzami	Maître de conférences, U. de Sétif	Rapporteur
A.Guittoum	Maître de recherche, CRNA	Co-rapporteur

Blida, Juillet 2010

RESUME

ملخص

حضرنا 5 مساحيق $Fe_{100-x}Co_x$ ($x = 10\%, 15\%, 20\%, 25\%, 60\%$) بطريقة السحق الميكانيكي العالي طاقة لمدة تساوى 36 ساعة. تكوين المركبات وكذلك الخصائص الفيزيائية درسوا بدلالة النسبة المئوية للكوبالت x , باستعمال تقنيات انعراج الأشعة السينية X (DRX), المجهر الالكتروني الماسح, تحليل (EDX). تم تكوين الكامل للأطوار. إذا زاد نسبة الكوبالت, انخفض معه عامل البنية إلى القيمة 0.28440 nm (أي فوق قيمة massif) المناسبة للمركبات وازدياد حجم الحبيبات من 7.80 nm إلى غاية 10.68 nm . بالعكس بالنسبة لنسبة المقاومات الداخلية التي تنخفض من 0.61% إلى 0.41% . درسنا كذلك مورفولوجية المساحيق بالنسبة لمختلف مراحل تكوين السبائك باستعمال MEB. أكدت تجارب EDX النتائج المتحصل عليها عن طريق الأشعة السينية فيما يخص تطور تكوين السبائك واندماج العناصر فيما بينها. تحليل المطاييف لموسباور, اثبت النتائج المتحصل عليها بواسطة XRD و EDX, من حيث وجود التركيبة ($\alpha\text{-FeCo}$ cc) مع وجود روابط الحبيبات و بعض الشوائب.

Résumé

Des poudres nanocristallines de $Fe_{100-x}Co_x$ ont été élaborées par mécanosynthèse à l'aide d'un broyeur planétaire à haute énergie. La formation des composés ainsi que les propriétés physiques ont été étudiées en fonction du pourcentage de cobalt, x , ($x = 10,15,20,25,60\%$) en utilisant les techniques de Diffraction des rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), analyse de rayons X par Dispersion d'Energie (EDX), Spectroscopie Mössbauer. La formation complète des phases $\alpha\text{-FeCo}$ (cc) a été observée après un temps de broyage de 36 h. Lorsque la composition en cobalt augmente, le paramètre de maille diminue jusqu'à $0,28440 \text{ nm}$ (au dessus de la valeur du massif) alors que la taille des grains augmente de $7,80 \text{ nm}$ jusqu'à $10,64 \text{ nm}$ et le taux des contraintes diminue de $0,61\%$ jusqu'à $0,41\%$. La morphologie des poudres pour les différents alliages a été observée par MEB. L'analyse EDX des éléments Co et Fe ont confirmé les résultats de la diffraction des rayons X pour ce qui est de la formation des 5 composés. L'interprétation des spectres Mössbauer, a confirmé les résultats trouvés par XRD et EDX. Aussi, la présence de la phase $\alpha\text{-FeCo}$ (cc), les joints de grains et les atomes impurétés ont été mis en évidence pour les 5 composés.

Mots clés: alliage FeCo; Mécanosynthèse; Poudres nanostructurées; Diffraction X; Microscopie; Effet Mössbauer.

REMERCIEMENTS

Ce mémoire a été réalisé au laboratoire de spectroscopie Mössbauer de la division des techniques nucléaires du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.

Je remercie dieu pour ce qu'il m'a accordé de sa grâce et de son aide pour venir à bout de ce travail et l'accomplir dans les meilleures conditions possibles.

J'exprime ma reconnaissance et ma satisfaction pour Mr Mustapha Bentaiba, Professeur à l'USD de Blida pour avoir m'honorer avec sa présidence du jury, comme je tiens à signaler qu'il a été l'artisan de cette promotion de chercheurs en lui consacrant tant d'efforts pour sa réussite.

Je tiens à remercier énormément mon directeur de mémoire, Mr Abdelkader Bourzami, Maître de conférence à l'UFA de Sétif. Il m'a consacré beaucoup de son précieux temps et de ses efforts pour entreprendre ce travail de recherche. Son sens perspicace, son souci de rigueur, sa recherche perpétuelle du modèle théorique m'ont incité à reconsidérer ce mémoire comme une vraie initiation à la recherche.

Je tiens aussi à remercier mon co-promoteur, Mr Abderrahim Guittoum, Maître de recherche au centre de recherche nucléaire d'Alger. Son dévouement au travail, son dynamisme exemplaire et sa capacité à revaloriser l'aspect expérimental dans nos esprits, ses conseils prodigués naturellement m'ont affecté tout au long de cette œuvre.

J'exprime ma gratitude à Mr Slimane Bouterfaia, Maître de recherche au centre de recherche nucléaire de Draria et à Mr Abdelhalim Brahimi, maître assistant A, pour avoir aimablement et promptement accepté d'examiner mon mémoire.

Je ne peux oublier les merveilleux jeunes chercheurs qui font partie du laboratoire de physique théorique à Blida, Mr Zerguini et Mr Yahiaoui ; ils m'ont énormément soutenu jusqu'à la fin. Ainsi, à l'équipe du CRNA et aux membres du laboratoire de " surface, interface et couches minces " de l'USD de Blida pour leur aide.

Je remercie ma très chère mère, qui a cru en moi et a dépensé toute son énergie pour que je sois un fils digne de réussite et de mérite. Mes chers frères et sœurs, m'ont témoigné de la valeur et de la vénération pour ce travail de recherche ; que dieu les garde.

Je tiens à remercier ma chère épouse pour sa patience, et sa disponibilité à réunir les meilleures conditions de vie et de travail ; ainsi mes petits enfants : Jameleddine, Fairouz et Sarah qui m'ont réconforté dans les moments durs, avec leur joyeux et tendre sourire.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION

1. LE BROYAGE A HAUTE ENERGIE ET LES NANOMATERIAUX

1.1. Introduction	12
1.2. Elaboration des nanomatériaux	12
1.3. Historique et mécanisme du broyage à haute énergie	15
1.4. Les différents modèles de broyeurs	19
1.5. Les nanomatériaux	22

2. ELABORATION DES POUDRES NANOSTRUCTUREES

$Fe_{100-x}Co_x$

2.1. Introduction	29
2.2. Techniques de broyage	29
2.3. Description du broyeur RETSCH	30
2.4. Mode de fonctionnement d'un broyeur	33
2.5. Préparation des poudres à broyer	34
2.6. Broyage des poudres	36
2.7. Conclusion	40

3. ANALYSE DES POUDRES $Fe_{100-x}Co_x$ PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

3.1. Introduction	41
3.2. Intensité diffractée par un cristal parfait	42
3.3. Loi de Bragg	43
3.4. Intensité diffractée par un échantillon polycristallin	44
3.5. Méthodes expérimentales utilisant la diffraction des rayons X	45
3.6. Principe d'un diffractomètre	47
3.7. Diagramme des phases de l'alliage $Fe_{100-x}Co_x$	50
3.8. Enregistrement des spectres	52

3.9. Evolution du paramètre de maille en fonction du pourcentage de cobalt	56
3.10. Taille moyenne des grains et contraintes résiduelles	59
3.11. Conclusion	67
4. ANALYSE DES POUDRES NANOSTRUCTUREES $Fe_{100-x}Co_x$ PAR MEB-EDX	
4.1. Introduction	68
4.2. Principe du microscope électronique à balayage (MEB)	69
4.3. Présentation des micrographies MEB des poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$	71
4.4. Morphologie et cartographie des poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$	74
4.5. Comportement mécanique de l'alliage durant le broyage	75
4.6. Analyse des poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$ par dispersion d'énergie (EDX)	76
4.7. Résultats de quantification	79
4.8. Conclusion	83
5. SPECTROSCOPIE MOSSBAUER DES POUDRES NANOSTRUCTUREES $Fe_{100-x}Co_x$	
5.1. Introduction	84
5.2. Absorption résonnante	85
5.3. Principe de la spectroscopie Mössbauer	89
5.4. Interaction du noyau avec son environnement	91
5.5. Dispositif expérimental	96
5.6. Enregistrement des spectres	98
5.7. Analyse des spectres	101
5.8. Enregistrement des spectres des poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$	102
5.9. Simulation des spectres par la méthode « Lorentzien site analysis »	103
5.10. Simulation des spectres par la méthode (VBF-HFD)	110
5.11. Conclusion	118

CONCLUSION

APPENDICE

A. Liste des symboles

REFERENCES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES, ET TABLEAUX

Figure 1.1	Schéma illustrant le mécanisme conduisant à la formation d'une nanostructure lors d'une mécanosynthèse	15
Figure 1.2 .a	Les étapes du broyage à haute énergie : déformation plastique, fracture, collage	16
Figure 1.2.b	Particules devenant de plus en plus larges par le piégeage entre les billes	17
Figure 1.3	Les différentes tailles de particules en fonction du temps de broyage	18
Figure 1.4	Evolution de la dureté Vickers en fonction du temps de broyage, du fer pur broyé dans un broyeur planétaire, du fer non laminé et du fer laminé à froid	18
Figure 1.5	Schéma d'un broyeur attriteur	19
Figure 1.6	Schéma du broyeur vibrant	20
Figure 1.7	Schéma d'un broyeur planétaire : plateau avec 2 bols de broyage en rotation	20
Figure 1.8	Vue en coupe d'une jarre de broyage où la trajectoire de la bille est sous l'effet des deux accélérations	21
Figure 1.9	Le cube d'arête A est subdivisé en 1000 cubes identiques d'arête A/10. La surface réactive du grand cube est 10 fois plus petite que la somme des surfaces des 1000 petits cubes	23
Figure 1.10	Evolution du pourcentage d'atomes en surface et en interfaces en fonction du diamètre de la particule d'un élément nanostructuré	24
Figure 1.11	Les 4 grandes classes des nanomatériaux	25
Figure 1.12	Grains cristallins et joints de grains d'ordre et de composition chimique différents	26
Figure 1.13	matériaux magnétiques sur le marché	28
Figure 2.1	Vue de dessus du broyeur PM400 de marque RETSCH	30
Figure 2.2	Schéma expliquant les rotations des plateaux, dans le rapport relatif des vitesses (1 :-2) ou absolu (1 :-1)	31
Figure 2.3	Boîte à gants, raccordée à une bouteille d'argon et à une pompe Primaire	35
Figure 2.4	La jarre hermétiquement fermée avec un serrage approprié	36
Figure 2.5	Image de la poudre initiale de cobalt obtenue par MEB	36
Figure 2.6	Image de la poudre initiale de fer obtenue par MEB	37
Figure 2.7.a	Jarre et billes en acier chromé	38

Figure 2.7.b	Billes placées dans le bol	38
Figure 3.1	Schéma illustrant la diffusion des RX par la matière	43
Figure 3.2	Illustration de la loi de Bragg	44
Figure 3.3	Exemple de diagramme de Laue en réflexion d'un monocristal de fer	46
Figure 3.4	Principe de la chambre de Debye-Scherrer. et exemple des pics relatifs aux plans de Bragg	47
Figure 3.5	Photo du diffractomètre Philips disponible au CRNA	47
Figure 3.6	Schéma d'un diffractomètre	49
Figure 3.7	Photo du tube à rayons X du diffractomètre du CRNA	49
Figure 3.8	Diagramme des phases de l'alliage $Fe_{100-x}Co_x$	51
Figure 3.9	Photo illustrant le <i>spinner</i> du diffractomètre	59
Figure 3.10	Spectre DRX normalisés des poudres $Fe_{100-x}Co_x$	53
Figure 3.11	Simulation du pic $Fe_{40}Co_{60}$	55
Figure 3.12	Evolution du paramètre de maille a en fonction du pourcentage x de cobalt pour $Fe_{100-x}Co_x$	57
Figure 3.13	Schéma d'un grain avec des cristallites	60
Figure 3.14	Evolution de la taille des grains D en fonction du pourcentage x de cobalt	62
Figure 3.15.a	Evolution de la taille des grains D en fonction du pourcentage x de cobalt pour $Fe_{100-x}Co_x$	64
Figure 3.15.b	Evolution du taux des contraintes ε en fonction du pourcentage x de cobalt pour $Fe_{100-x}Co_x$	64
Figure 3.16	Décomposition d'un pic de diffraction relatif au doublet K_α	65
Figure 3.17.a	Evolution de la taille des grains D en fonction du pourcentage x de cobalt	66
Figure 3.17.b	Evolution du taux des contraintes ε en fonction du pourcentage x de cobalt.	66
Figure 4.1	Poire d'interaction du faisceau d'électrons incident avec la matière et les domaines d'émission des divers rayonnements	69
Figure 4.2	Schéma de principe d'un MEB	70
Figure 4.3	Micrographie MEB des poudres initiales de fer et cobalt	71
Figure 4.4	Micrographie MEB de la poudre nanostructurée $Fe_{90}Co_{10}$ broyée pendant 36 heures et pour deux résolutions	71
Figure 4.5	Micrographie MEB de la poudre nanostructurée $Fe_{85}Co_{15}$ broyée pendant 36 heures et pour deux résolutions	72
Figure 4.6	Micrographie MEB de la poudre nanostructurée $Fe_{80}Co_{20}$ broyée pendant 36 heures et pour deux résolutions	72

Figure 4.7	Micrographie MEB de la poudre nanostructurée Fe ₇₅ Co ₂₅ broyée pendant 36 heures et pour deux résolutions	73
Figure 4.8	Micrographie MEB de la poudre nanostructurée Fe ₄₀ Co ₆₀ broyée pendant 36 heures et pour deux résolutions	73
Figure 4.9	Micrographie MEB de la poudre nanostructurée Fe ₈₅ Co ₁₅ montrant la structure en lamelles, les fractures et les soudures (collages) sur 2 différentes particules	74
Figure 4.10.a	Schéma du détecteur Si(Li)	77
Figure 4.10.b	Dispositif de refroidissement à N ₂ liquide	77
Figure 4.11	Spectre EDX de l'échantillon Fe ₈₀ Co ₂₀	81
Figure 4.12	Contamination par le chrome en fonction de la durée de broyage	83
Figure 5.1	Schéma du principe de la résonance	85
Figure 5.2	Schémas illustrant l'effet de recul : (a) : émission - (b) : absorption (c) : déplacement des raies	86
Figure 5.3	Schéma montrant le recouvrement partiel des raies « Doppler » d'émission et d'absorption des photons γ en présence simultanée de l'effet du recul	88
Figure 5.4	Spectre d'absorption résonnante de la transition γ (129keV) du ¹⁹¹ Ir	90
Figure 5.5	Premiers niveaux d'énergie de ⁵⁷ Fe et influence des interactions hyperfines sur le spectre Mössbauer	95
Figure 5.6	Schéma de principe d'un spectromètre Mössbauer	96
Figure 5.7	Schéma de désintégration nucléaire de l'isotope instable ⁵⁷ Co vers ⁵⁷ Fe délivrant la raie γ Mössbauer 14,4 keV	97
Figure 5.8	Spectre de la source de ⁵⁷ Co	99
Figure 5.9	Spectre expérimental du standard de Fe et graphe de la vitesse	100
Figure 5.10	Spectre Mössbauer du standard de α -Fe simulé par le logiciel Recoil	101
Figure 5.11	Spectres Mössbauer normalisés des poudres nanostructurées Fe _{100-x} Co _x	103
Figure 5.12	Evolution de l'élargissement externe des raies en fonction du pourcentage x de cobalt	105
Figure 5.13	Evolution de la largeur à mi-hauteur (w_3) en fonction de x pour les deux sextets	106
Figure 5.14	Evolution du champ hyperfin H_{hf} en fonction de x, évalué dans les deux sextets existants dans chaque spectre de poudre analysé	107
Figure 5.15	Spectres Mössbauer des nanopoudres Fe _{100-x} Co _x , simulés (en bleu) par des fonctions de Lorentz correspondant aux différents sites existants (en rose)	109
Figure 5.16	Evolution de la largeur à mi-hauteur HWHM en fonction du pourcentage x de cobalt	112

Figure 5.17	Evolution du déplacement isomérique δ , du champ hyperfin $\langle H_{hf} \rangle$ et de l'intensité relative (population) issus des premiers sextuplets en fonction du pourcentage x de cobalt	113
Figure 5.18	Evolution du champ hyperfin moyen, du déplacement isomérique et de l'intensité	115
Figure 5.19	Sextet du site 2 (rose) présentant des modifications causées par la présence du chrome dans l'échantillon $Fe_{90}Co_{10}$	116
Figure 5.20	Pic externe de basse énergie de l'alliage FeCr pour différents pourcentages du Cr	116
Figure 5.21	Spectres Mössbauer des nanopoudres $Fe_{100-x}Co_x$: expérimentaux en noir ; simulés en bleu et différents sites en rose ; avec les distributions du champ hyperfin correspondantes	117
Tableau 1.1	Comparaison entre les caractéristiques de chaque type de broyeur	22
Tableau 2.1	Puissance de chocs et énergie de frictions calculées pour différentes conditions de broyage, à partir du modèle Abdellaoui et Gaffet, pour un temps de broyage de 36h	32
Tableau 2.2	Grandeurs caractéristiques du broyeur	32
Tableau 2.3	Comparaison entre les broyeurs PM400 RETSCH et Pulvérisette 4 FRITSCH	33
Tableau 2.4	Conditions de broyage des poudres $Fe_{100-x}Co_x$	38
Tableau 3.1	Positions (2θ), largeur à mi-hauteur, distance interréticulaire et intensité relative des pics DRX de $Fe_{40}Co_{60}$	55
Tableau 3.2	Tailles moyennes des grains déduites pour les 5 échantillons	61
Tableau 3.3	Comparaison des différentes tailles des grains obtenues par les méthodes : D.S, W-H a et b	67
Tableau 4.1	Diagramme des énergies correspondantes aux raies K, L, M des éléments de $Z=1$ jusqu'à $Z=28$ (en particulier la raie $K\alpha$ du fer, du cobalt et du chrome)	80
Tableau 4.2	Résultats de la quantification des poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$	82
Tableau 5.1	Comparaison entre les grandeurs liées aux transitions nucléaires et électroniques respectivement produites par ^{57}Fe et Na .	89
Tableau 5.2	Paramètres hyperfins des poudres $Fe_{100-x}Co_x$ (obtenus par la méthode «lorentzian site analysis»).	104
Tableau 5.3	Paramètres hyperfins des poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$ obtenus par la méthode VBF	110
Tableau 5.4	Composantes à forte contribution dans chaque sextuplet des poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$	112
Tableau 5.5	Paramètres hyperfins issus des 2 ^{ème} sextuplets analysés par VBF	114

INTRODUCTION

Les matériaux de taille nanométrique ou nanomatériaux (parfois appelés matériaux nanostructurés) ont des propriétés physiques et chimiques qui diffèrent de celles des matériaux massifs de même composition. Ils ont ouvert un vaste champ d'investigation pour la recherche de nouveaux matériaux avec des applications industrielles très importantes dans beaucoup de domaines (magnétisme, électronique, optique etc...).

Par définition, un nanomatériau est composé de grains dont la taille varie entre quelques nanomètres et 100 nanomètres. Ces tailles réduites sont de l'ordre des dimensions caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme les dislocations (propriétés mécaniques) ou les parois de Bloch (propriétés magnétiques) ou les phénomènes n'existant qu'à l'échelle du nanomètre (effet tunnel, confinement quantique..). A ces dimensions, la proportion d'atomes situés à la surface des grains devient importante, et la structure des joints de grains est très différente de celle des matériaux de taille de grains ordinaire (de l'ordre du micron ou plus) car ces joints ont une dimension transversale ou interface plus importante avec une densité et des modules d'élasticité plus faibles; ce qui modifie considérablement les propriétés thermodynamiques (cinétique), les propriétés chimiques (réactivité amplifiée, potentiel chimique et solubilité différentes) [1,2].

Les matériaux magnétiques nanocristallins ont été intensivement étudiés à cause de leurs propriétés remarquables à savoir l'aimantation à saturation, le champ coercitif, la perméabilité magnétique et la perte d'énergie par hystérésis, la température de l'ordre magnétique et le champ magnétique hyperfin, qui diffèrent considérablement de celles des matériaux microcristallins et sont étroitement liées à la structure et la microstructure [3,4]. On sait que la microstructure, en particulier la taille des grains, essentiellement détermine le comportement des matériaux ferromagnétiques.

Les alliages FeCo possèdent la plus grande aimantation à saturation qui puisse exister parmi les matériaux magnétiques doux connus (Fe-Ni, Fe-Si, Fe-Si-Ni, Fe-Si-B etc...) et sont utilisés dans beaucoup d'applications industrielles pour lesquelles une aimantation à saturation élevée, un champ coercitif faible et une température de Curie élevée ($T_c=900^\circ\text{C}$) sont souhaités [3-6]. L'intérêt trouvé dans ces alliages magnétiques

nanostucturés provient de leurs propriétés structurales et chimiques qui sont importantes dans la détermination de leurs propriétés magnétiques.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'élaboration des alliages nanocristallins de FeCo. Parmi ces méthodes nous citons: la condensation en phase vapeur [7], la déposition par plasma [8] et le broyage mécanique à haute énergie ou mécanosynthèse. Cette dernière est une technique d'élaboration hors équilibre puissante, qui permet de synthétiser des alliages FeCo sous forme de poudres nanocristallines [9,10].

Plusieurs travaux de recherche ont été menés sur les alliages FeCo élaborées par mécanosynthèse pour différentes conditions d'élaboration à l'aide de plusieurs types de broyeurs. Ces études ont donné des résultats controversés pour ce qui est de la variation des paramètres structuraux (paramètre de maille) microstructuraux (taille des grains et taux des microdistortions) magnétiques hyperfins (champ hyperfin et ordre magnétique) en fonction de la composition en cobalt [11-15]. Cette variété dans les résultats déjà trouvés et publiés, nous a poussé à concevoir ce travail de mémoire étudiant l'effet de la composition en cobalt sur les propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques des poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$ élaborées par broyage mécanique à haute énergie en utilisant un broyeur planétaire de type RETSCH PM400.

La finalité de cette étude est donc d'essayer de comprendre l'effet du changement de la structure et aussi de la microstructure sur les propriétés hyperfines (champ hyperfin et environnement local) des alliages nanostructurés $Fe_{100-x}Co_x$. Pour cela, nous avons associé plusieurs techniques expérimentales de caractérisation afin d'apporter une description précise sur l'évolution structurale, microstructurale et hyperfines des composés étudiés: diffraction des rayons X, Microscopie à balayage couplé à l'EDX, spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe .

Ce manuscrit de mémoire s'articule en cinq chapitres. Le premier présente des différentes techniques expérimentales d'élaboration, avec d'amples détails sur le broyage à haute énergie ou mécanosynthèse, les nanomatériaux ainsi que leurs principales propriétés sont passés en revue. Dans le deuxième chapitre, on décrit le broyeur planétaire utilisé pour élaborer nos 5 poudres, et les conditions nécessaires pour préparer nos échantillons avec un bref aperçu sur l'effet de la température locale sur le broyage.

Dans le troisième chapitre, l'évolution de la formation des composés $Fe_{100-x}Co_x$ par diffraction des rayons X est présentée, avec un bref rappel sur les différentes méthodes d'analyses des profils de raies de diffraction X utilisées pour le calcul de la taille de grain et des contraintes. L'évolution du paramètre de maille, de la taille des grains et du taux des

contraintes des 5 poudres nanostructurées en fonction de la composition en cobalt est discutée.

Au quatrième chapitre, le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage et du spectromètre EDX est présenté.

Les micrographies des 5 échantillons ainsi que leurs quantifications sont analysées et étudiées.

Dans le cinquième chapitre, l'évolution de la structure hyperfine des 5 alliages en fonction de la composition en cobalt à l'aide de la spectroscopie Mössbauer est discutée.

CHAPITRE 1

LE BROYAGE A HAUTE ENERGIE ET LES NANOMATERIAUX

1-1 introduction

Nous allons décrire dans ce chapitre, les différentes techniques expérimentales d'élaboration des matériaux nanostructurés ou des nanomatériaux ; ces méthodes sont réparties en trois catégories : physique, chimique et mécanique.

Nous détaillerons le procédé du broyage, son historique, son mécanisme, les différents types de broyeurs et leurs performances. Après, on traitera des nanomatériaux, leur classe et leurs propriétés surprenantes (mécaniques, électriques, magnétiques).

1.2 Elaboration des nanomatériaux

Les techniques de production des nanomatériaux sont nombreuses et variées. Leur objectif final, consiste à maîtriser les paramètres liés à ces nanomatériaux tels : la taille, la forme, la composition, la densité des grains et des nanoparticules. Il existe deux approches globales pour synthétiser ces nanomatériaux :

- l'approche « *bottom up* » : signifie construire à partir de petits objets ; elle consiste à assembler une structure atome par atome et molécule par molécule, grain par grain et nanoparticule par nanoparticule. L'exemple typique de cette technique est l'épitaxie par jet moléculaire.

- l'approche « *top down* » : veut dire réduire un objet en petits fragments en le fractionnant à l'aide de chocs violents et de déformations. L'exemple typique de cette technique est le broyage à haute énergie des matériaux.

Tous les procédés d'élaboration des nanomatériaux s'inscrivent sous l'une ou l'autre de ces deux approches, et se répartissent en trois méthodes, que nous rappelons brièvement :

1.2.1 Méthodes physiques

Les méthodes physiques se caractérisent par la présence d'une source localisée « d'atomes » qui vont se déposer sous vide sur un substrat. On distingue :

- L'évaporation sous vide (PVD) : Le matériau à déposer (source) est placé dans une nacelle ou sur un fil très résistifs, parcouru par un courant électrique intense. Le chauffage résistif provoque l'évaporation sous vide du matériau qui va se déposer en couche mince (nanométrique) sur un substrat. Cette technique est améliorée en irradiant le matériau placé dans un creuset, par un bombardement électronique [16].

L'évaporation et condensation sous pression partielle inerte constituent également un technique assez utilisée pour la fabrication des nanomatériaux. Le matériau est évaporé comme précédemment, par chauffage radiatif ou par induction, se condense sur les parois refroidies d'une enceinte sous atmosphère contrôlée (le vide ou un gaz réactif pour assurer une réaction avec la vapeur). A la fin, on obtient une nanopoudre composée de nanoparticules dispersées [17].

- L'épitaxie par jet moléculaire (MBE) : Le jet atomique ou moléculaire à déposer est émis par un four (ou cellule de Knudsen) sous une pression plus réduite (ultravide). Une vitesse de dépôt faible ($\text{\AA}/\text{mn}$) mais contrôlée, assure la croissance d'un cristal, couche par couche, sur un substrat monocristallin [18].

- La pulvérisation cathodique : Le matériau à déposer constitue une cathode d'un système cathode-anode en configuration de condensateur plan, placé dans une enceinte où règne une basse pression. Le gaz pulvérisant est l'argon. Les atomes d'argon ionisés et accélérés par une différence de potentiel, bombardent la cathode (cible) qui se pulvérise et se dépose sous forme de couche mince sur un substrat fixé en face, sur l'anode. C'est le procédé de la pulvérisation dc (courant direct). Aujourd'hui cette méthode devenue presque obsolète car réduite à la pulvérisation des matériaux conducteurs, est pratiquement remplacée par la pulvérisation rf (radiofréquence), où le champ ionisant est alternatif avec une fréquence égale à 13,56MHz ou égale à l'une de ses harmoniques, permet la pulvérisation des matériaux conducteurs ou non. La pulvérisation peut fonctionner avec des options : magnétron, réactive [19].

1. 2.2 Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques sont basées sur deux procédés : les dépôts en phase vapeur ou en phase gazeuse. Parmi ces méthodes, nous en citons :

- Le procédé CVD : C'est le dépôt chimique en phase vapeur. Les « atomes » précurseurs sont véhiculés par des flux gazeux inertes ou par un autre gaz qui pourrait être réactif, dans un réacteur où se trouve le substrat. En activant la réaction chimique des précurseurs par un chauffage du substrat, on y obtient la formation d'un solide en couche mince. Les gaz effluents sont traités dans un dispositif annexe au réacteur. Les réacteurs CVD sont très perfectionnés avec plusieurs options et permettent de déposer des semi-conducteurs, des métaux, des céramiques... [19].

- Le procédé sol-gel : Cette technique permet d'obtenir des matériaux par polymérisation de précurseurs moléculaires se trouvant en solution. L'hydrolyse des atomes précurseurs libère des monomères pour former de petites particules nanométriques se groupant en amas en suspension dans le liquide, constituant le *sol*. La réaction est activée en milieu acide. Le sol prenant de l'expansion dans le liquide devient visqueux et finit par se figer donnant un *gel*. L'obtention d'un solide nécessite un séchage. Dans certains dispositifs sol-gel, le substrat est placé dans la solution sur le plateau d'une centrifugeuse qui permet d'évacuer le solvant, favorisant ainsi le dépôt du gel en couche mince [20].

- techniques de précipitation :

La synthèse est effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant des réactants, la précipitation des nanoparticules est réalisée par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique suivi d'une séparation des solides précipités par la filtration; plusieurs paramètres doivent être ajustés (proportion des volumes mélangés, pH, température, concentration...) afin d'obtenir un matériau nanostructuré [21].

1.2.3 Procédé mécanique

On distingue trois types de procédés qui conduisent à la fabrication des nanopoudres :

- La mécanosynthèse ou le broyage à haute énergie : elle consiste à broyer des poudres micrométriques, c'est-à-dire composée de particules de quelques dizaines de microns, pour obtenir des alliages ou réduire uniquement la taille des particules de la poudre initiale. La poudre est mise dans un conteneur rempli de billes en acier, puis l'ensemble est fortement secoué et va induire des chocs violents des billes contre la

poudre et la paroi du bol, ce qui crée des déformations et des contraintes mécaniques sur la matière (fig.1.1) ; la réduisant à des particules de structure, de taille et de composition différentes [17]. Nous reviendrons sur cette technique de broyage à haute énergie dans les paragraphes qui suivent.

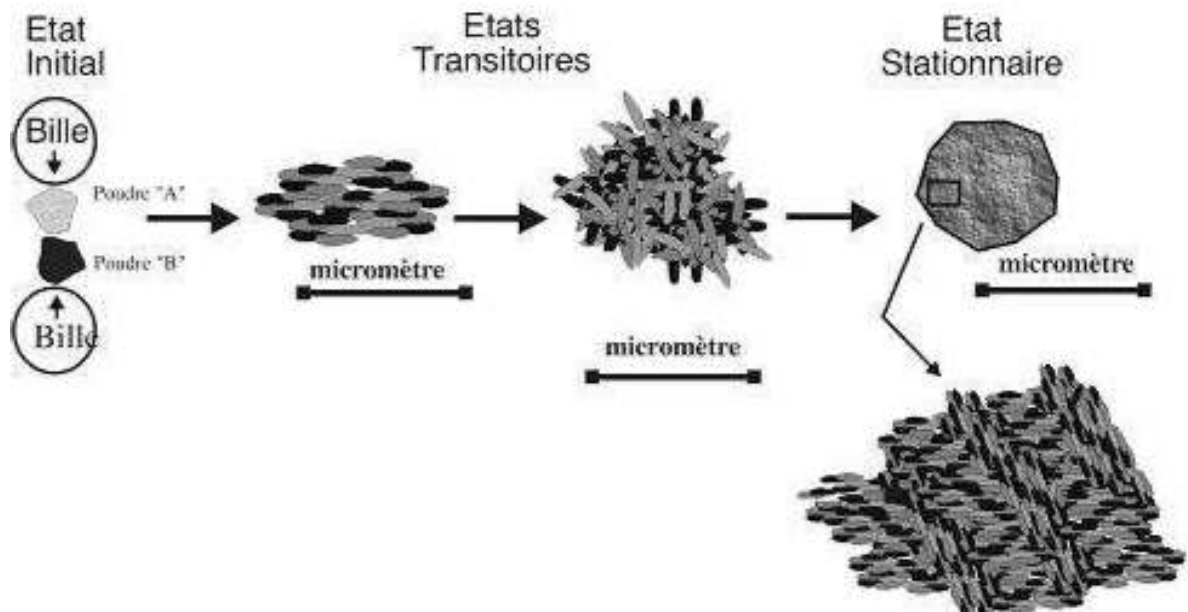


Figure 1.1: Schéma illustrant le mécanisme conduisant à la formation d'une nanostructure lors d'une mécanosynthèse.

- Consolidation et densification : Cette méthode permet d'obtenir des pièces massives à partir de matériaux en poudre (métal, céramique..) tout en conservant la nanostructure initiale [17].

- Forte déformation ou hyspocorroyage : Elle consiste à travailler la structure du matériau cristallin pour obtenir des grains de taille nanométrique et améliorer ses propriétés mécaniques (dureté, ductilité) [17].

1. 3 Historique et mécanisme du broyage à haute énergie

1.3.1 Historique

Le broyage classique est rencontré dans notre quotidien quand nos mères broyaient le café en fines particules ou quand on passe à côté d'une carrière dans laquelle un concasseur transforme les roches de minerais en graviers de différentes petites tailles.

Le broyage à haute énergie développé en laboratoire et en industrie permet de produire des matériaux sous formes de poudres homogènes nanophasés ou polyphasés en subissant une suite de soudure-fracture-ressoudage que provoquent les chocs intenses des billes sur les particules dans le conteneur [22].

Dans les années 60, J. Benjamin a mis au point cette nouvelle technique pour réaliser un superalliage à base de nickel en recourant à la dispersion de très fines particules d'oxydes dans une matrice métallique utilisé dans l'industrie aérospatiale ; parallèlement, il développa une résistance accrue contre la corrosion et l'oxydation grâce à des additions d'autres éléments.

A partir des années 80, le broyage se consacra comme technique simple et rapide permettant la réussite de plusieurs synthèses de nouveaux matériaux : des alliages amorphes, des phases nanocristallines et cristallines, des alliages métalliques désordonnés [23,24].

1. 3.2 Mécanismes du broyage

Le broyage à haute énergie consiste à laisser les billes, les particules de poudre, le conteneur en perpétuel mouvement dû aux grandes accélérations de rotation communiquées au départ. Une certaine quantité de poudre est piégée entre deux billes ou entre une bille et la paroi du conteneur (presque 1000 particules), subit une suite alternée de déformation plastique, de soudure à froid, de fracture et de soudure à nouveau (fig.1.2.a). Sous la force de l'impact, les particules sont martelées et aplaties (comme le forgeron qui travaille le fer chauffé) en prenant des structures lamellaires de plus en plus fines.

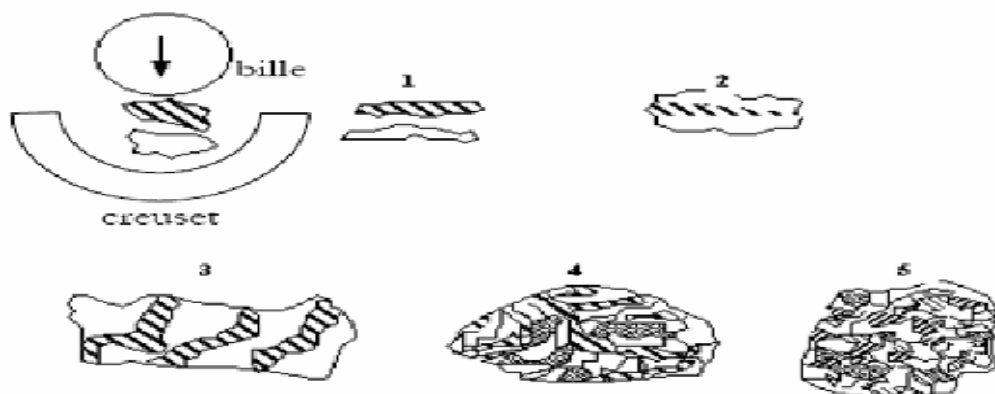


Figure 1.2.a : Les étapes du broyage à haute énergie : déformation plastique, fracture, collage [25].

Le choc mécanique engendre une forte contrainte qui cause une fracture de la particule ; la surface nouvelle ainsi créée va accueillir une autre soudure ce qui fait augmenter la taille des particules (fig. 1.2.b).

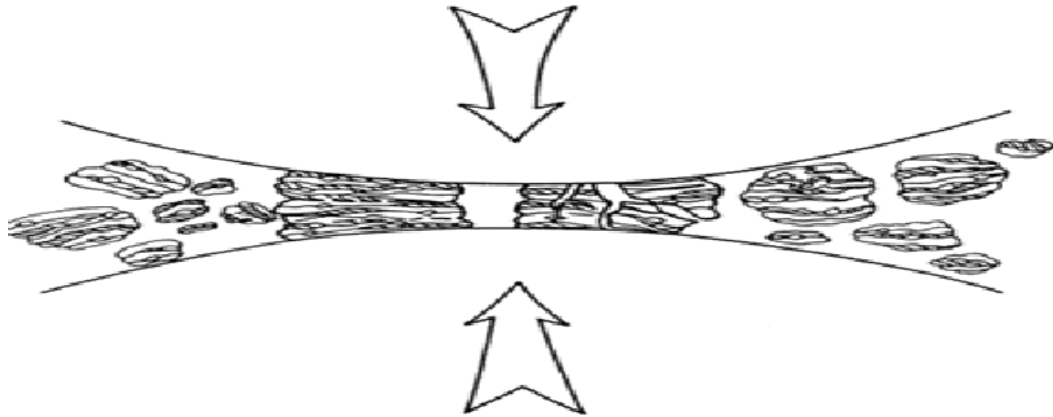


Figure 1.2.b : Particules devenant de plus en plus larges par le piégeage entre les billes.

Au début du broyage, la particule étant malléable ce qui se traduit par une grande tendance à se ressouder qui fait augmenter la taille de la particule (jusqu'à un ordre de 2 à 4 de la taille initiale). A ce stade, les éléments constituant le mélange initial sont disposés dans la particule sous forme de couches. En continuant le broyage, les particules subissent de plus en plus des fractures suite à l'usure mécanique de la particule (cas d'un matériau ductile) ou à une fragmentation (quand le matériau est fragile) ; les particules réduisent et affinent leur taille par ce mécanisme, jusqu'à une limite où ils résistent à la déformation plastique sans se fracturer en gardant une taille presque constante.

L'espace inter-couche diminue. Par conséquent, le nombre de couches augmente au sein de la particule. Le temps d'affinement de la structure interne (taille de particule, paramètre du cristal, distance inter-couche...) est relativement faible, allant de quelques minutes à une heure. Cet espace devient infiniment petit permettant à la taille des cristallites (appelés aussi grains) d'atteindre le nanomètre ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$) ; ce processus permet de synthétiser des matériaux nanostructurés.

En continuant le broyage plus longtemps ; l'état d'équilibre est atteint quand le taux de soudures et de fractures est le même. En effet, les petites particules tendent à se ressouder avec d'autres plus grosses pour donner naissance à des agglomérats ; les particules plus grosses ont été fracturées de telle façon que l'ensemble des particules aura une taille moyenne où la disparité entre taille est minimale (fig.1.3) [18]. En plus, elles atteignent un

seuil de dureté de saturation dû aux accumulations de l'énergie de tension plus important que le matériau massif obtenu par un autre procédé que la mécanosynthèse (fig.1.4).
A cette étape, chaque particule contient désormais tous les éléments du mélange initial, avec les proportions de départ et d'une façon presque homogène.

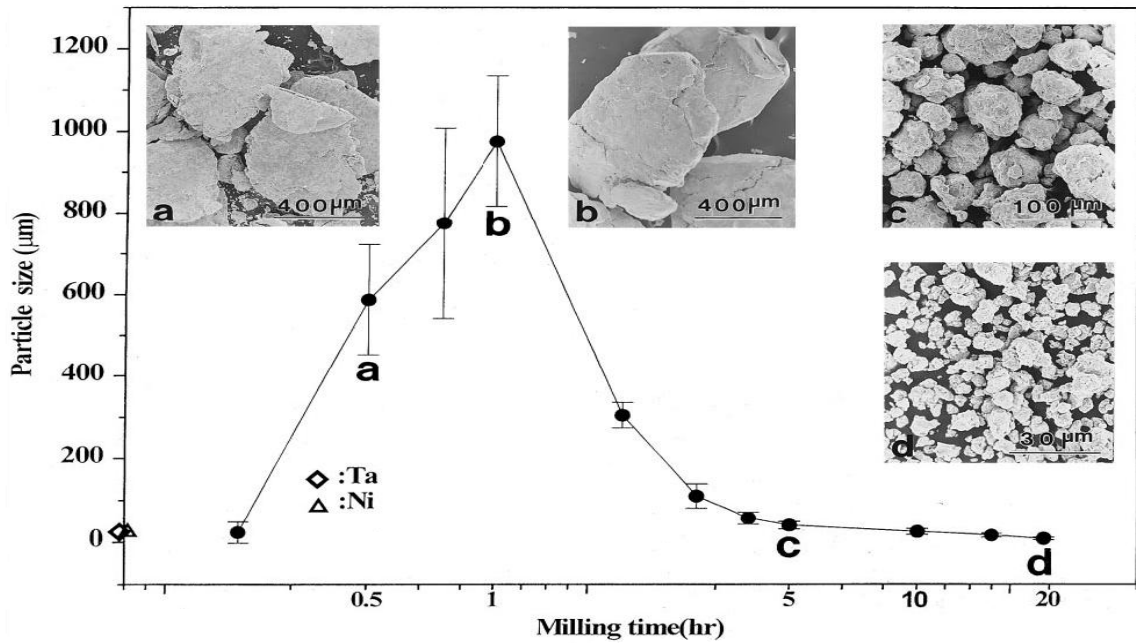


Figure 1.3 : Les différentes tailles de particules en fonction du temps de broyage [26].

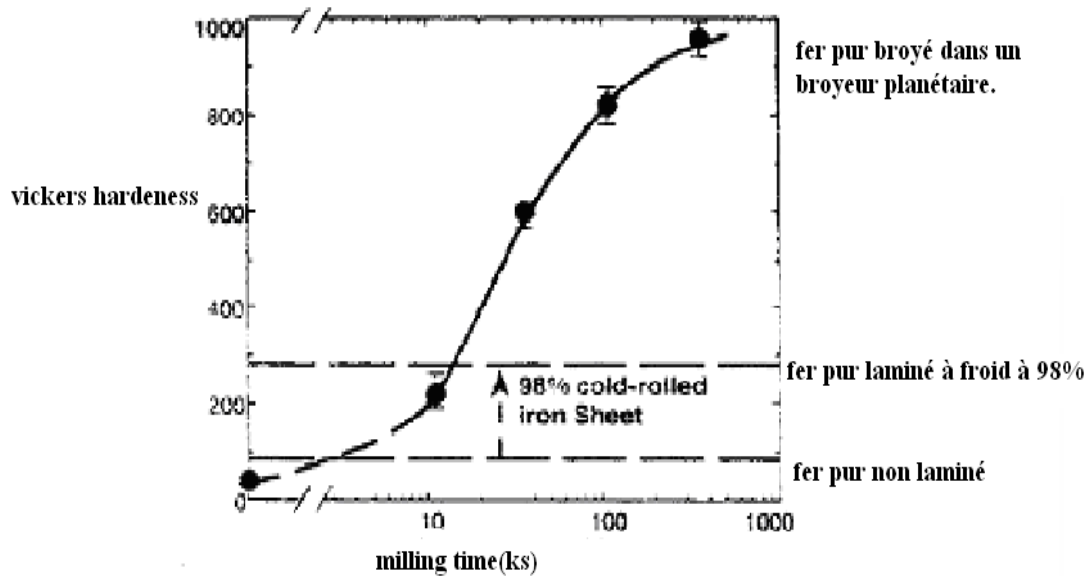


Figure 1.4 : Evolution de la dureté Vickers en fonction du temps de broyage, du fer pur broyé dans un broyeur planétaire, du fer non laminé et du fer laminé à froid [27].

Ces transformations des tailles de particules et leur enchevêtrement ont favorisé un alliage chimique et une solubilité à l'état solide à température ambiante. Sous l'impact des chocs violents répétés des billes, des contraintes mécaniques ont introduit des défauts dans la structure interne des particules (lacunes, dislocation) qui vont accroître d'une part, le phénomène de diffusion et la solubilité des éléments dans la matrice et d'autre part créer des joints de grains en grand nombre.

1.4 Les différents modèles de broyeurs

Tous les broyeurs agitent leurs billes sur la poudre dans un conteneur selon le mode choc ou/et le mode friction, il existe plusieurs modèles :

1.4.1 Le broyeur vertical à bille (attriteur)

Il fut introduit en industrie en 1922 par Szigvari. Il est largement utilisé pour réduire la taille des particules et pour traiter de grandes quantités. Ce broyeur est constitué d'un cylindre de volume égal à 4 litres, pouvant contenir jusqu'à 52100 billes [21], traversé suivant son axe par un arbre vertical rotatif où viennent se souder des bras horizontaux agissant comme des palettes. La rotation de l'axe peut aller de 250tr/mn jusqu'à 500tr/mn (fig.1.5). Le mode de ce broyage est uniquement engendré par frottement des billes sur la poudre.

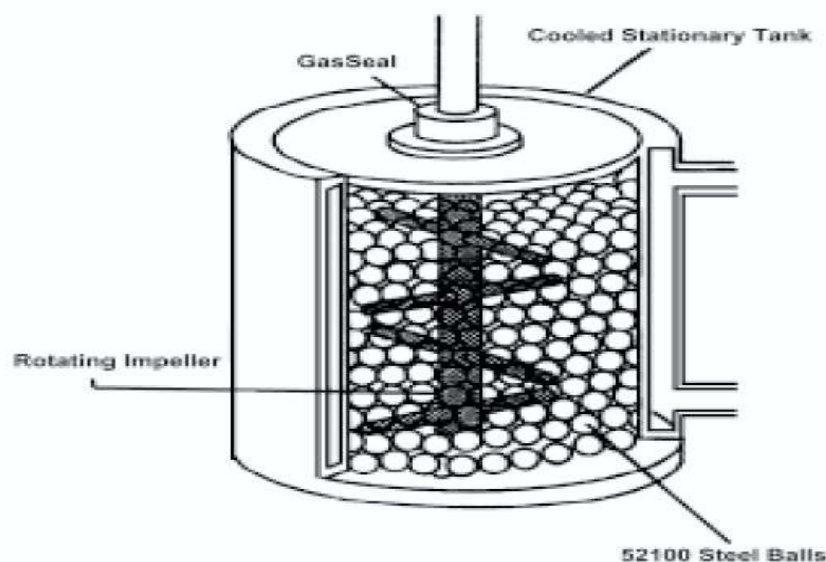
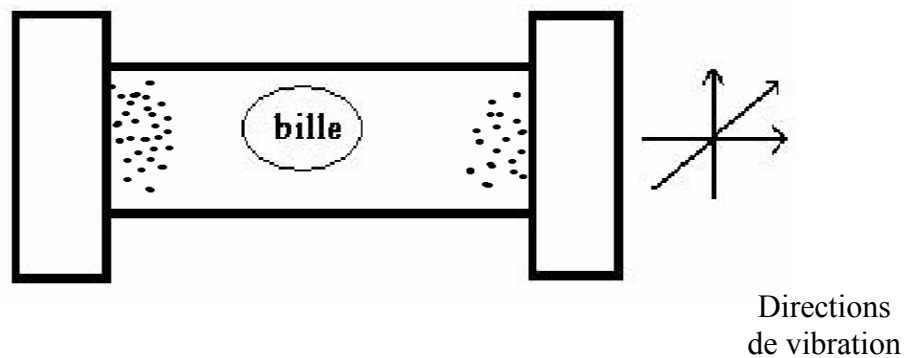


Figure 1. 5 : Schéma d'un broyeur attriteur [28]

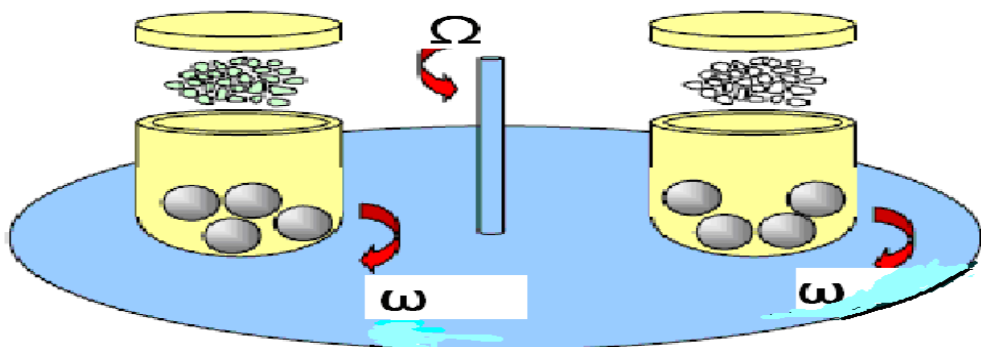
1.4.2 Le broyeur vibrant

Ce type de broyeur agit dans le mode choc des billes sur la poudre ; son principe est basé sur la vibration à une fréquence de 20Hz et dans trois directions perpendiculaires, du cylindre contenant la poudre et les billes (fig.1.6). Le broyeur le plus répandu dans cette série, est le broyeur à haute énergie SPEX 8000, pouvant broyer entre 10 et 20 g de poudre.



1.4.3 Le broyeur planétaire

C'est le plus populaire et le plus répandu dans les laboratoires à cause de ses performances, de sa simple mise en œuvre et rapidité de broyage. Il est composé d'un plateau tournant à une vitesse Ω , sur lequel sont fixées deux (ou quatre) jarres diamétralement opposées et animées d'un mouvement de rotation intrinsèque de vitesse ω opposée à celle du plateau (fig. 1.7).



La combinaison de ces deux accélérations angulaires à haute énergie permet aux billes de se frotter contre la paroi de la jarre avant d'être arrachées par la force centrifuge pour aller

frapper la paroi en un point opposé ou éventuellement d'autres billes rencontrées sur son parcours. La poudre est soumise à des chocs et des frottements violents ; on parle respectivement du mode choc et de mode friction (fig.1 .8).

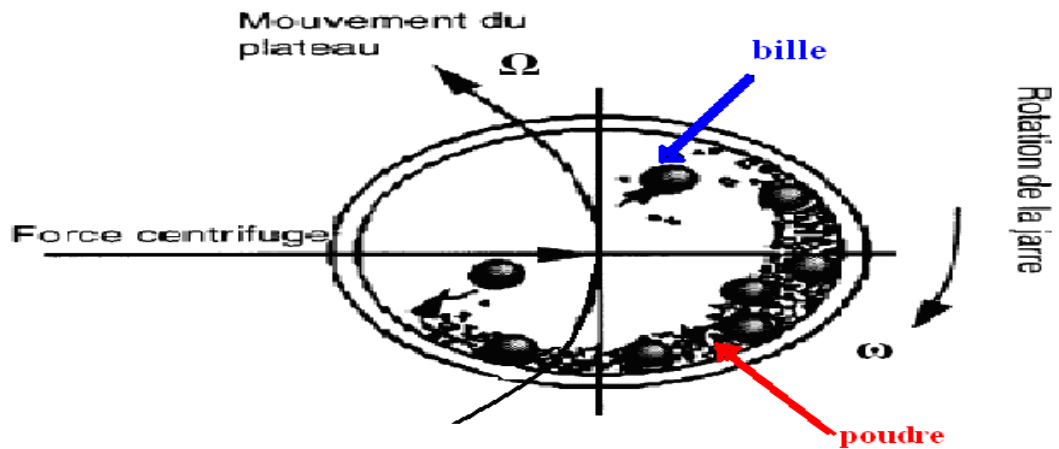


Figure1.8 : Vue en coupe d'une jarre de broyage où la trajectoire de la bille est sous l'effet des deux accélérations.

La température moyenne des jarres lors du broyage est comprise entre 50 et 120°C [29], l'élévation locale de la température peut varier entre 60 et 300°C, ce qui peut influencer négativement sur la dynamique de transition de phase. Pour cette raison, on divise la période ininterrompue du broyage en suite de cycle relativement court de broyage suivi d'un temps de pause.

Le processus de broyage à haute énergie est un processus complexe et la nature du produit final dépend étroitement de plusieurs variables qui doivent être optimisées et plus ou moins maîtrisées avant d'entamer le broyage. Parmi ces variables, on cite :

- Type de broyeur.
- Nature du matériau des jarres et des billes.
- Intensité du broyage.
- Durée du broyage.
- Nature de l'atmosphère dans les jarres.
- Rapport de la masse de bille à celle de la poudre.
- Température locale dans les jarres.

Voici un tableau contenant des caractéristiques de chaque broyeur cité ci-dessus (tab.1.1) :

Tableau 1. 1 : Comparaison entre les caractéristiques de chaque type de broyeur [30].

Type de broyeur	ATTRITEUR	PLANETAIRE	VIBRANT
Mouvement des billes	Frottement	Frottement & Choc	Choc
Vitesses des billes (m/s)	0 - 0,8	2,5 - 4	< 3,9
Energie cinétique (10^{-2} J/bille)	< 1	1- 40	< 12
Fréquence des chocs (Hz)	> 1000	100	200
Puissance de choc (W/g/bille)	< 0,001	0,01- 0,8	< 0,24
Température moyenne d'enceinte (°C)	150	50-120	60

Nous utilisons dans nos laboratoires les broyeurs planétaires de type FRITCH et RETCH. Ce dernier (RETCH PM400) est choisi afin de broyer la poudre fer –cobalt et obtenir les alliages en proportions massiques $Fe_{100-x}Co_x$ pour $x = 10, 15, 20, 25, 60$ en poids; pour un temps de broyage de 36 heures.

1.5 Les nanomatériaux

1.5.1 Définition

Plusieurs définitions sont émises afin de mieux distinguer cette nouvelle catégorie de matériaux synthétisés et manipulés à l'échelle du nanomètre. On définit un tel matériau comme un solide dont les paramètres microstructuraux (orientation cristallographique, paramètres de maille, composition chimique, densité atomique, nombre proche voisin, taille des grains...) varie considérablement à l'échelle nanométrique [30], correspondant schématiquement à l'alignement de 10 atomes d'hydrogène environ.

Le matériau nanostructuré considéré à l'état massif (bulk, en anglais) peut exhiber les mêmes propriétés physiques jusqu'aux dimensions du micromètre, mais il révèle à l'échelle du nanomètre, de nouvelles propriétés et de nouveau phénomène physique, une amélioration remarquable de certaines propriétés existantes. C'est une région de transition entre l'état atomique ou moléculaire et l'état massif [19]. Les nanomatériaux possèdent quelques caractéristiques fondamentales ; leur étude par le concours de plusieurs disciplines ainsi que leur synthèse et caractérisation a permis à une nouvelle science et une nouvelle technologie de voir le jour, appelée communément : nanoscience et nanotechnologie.

1.5.2 Caractéristiques principales des nanomatériaux

Les nanomatériaux ont en commun, quelques caractéristiques importantes parmi lesquelles :

- Le confinement

Dans cet espace réduit inférieur à 100 nm, où se répartissent des objets nanométriques (grains ou monocristaux et joints de grains, couches minces et interfaces, domaines magnétiques et parois de Bloch...), ce confinement est dit « quantique ». En effet, l'aspect quantique est prépondérant dans l'étude des phénomènes liés à ce confinement.

- Les atomes de surface

Les nanomatériaux possèdent une grande fraction d'atomes en surface par unité de volume car la surface augmente quand on réduit un matériau en poudre. Par un petit exemple (fig.1.9), on montre que la surface croit en réduisant le volume.

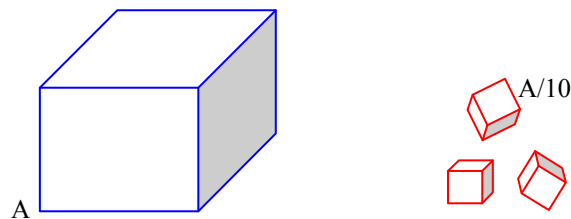


Figure1.9: Le cube d'arête A est subdivisé en 1000 cubes identiques d'arête A/10. La surface réactive du grand cube est 10 fois plus petite que la somme des surfaces des 1000 petits cubes.

Selon le modèle de la goutte ; une particule sphérique de rayon r (r est une distance interatomique) composée de N_{par} atomes (N_{par} est le nombre d'atomes au cœur de la nanoparticule) aura un nombre d'atomes en surface N_s , déterminé par le rapport $\frac{N_s}{N_{par}} = \frac{3}{r}$.

En particulier pour une particule de rayon $r = 50$ (10 nm), N_{par} est égal à 0,5 million d'atomes, et N_s représente 6% du nombre total d'atomes [31].

La figure 1.10 montre l'évolution de cette fraction d'atomes en surface et en interfaces (zones étroites d'épaisseur moyenne entre 0,5 nm et 1 nm séparant les particules) en fonction du diamètre d'une particule d'un matériau nanostructuré.

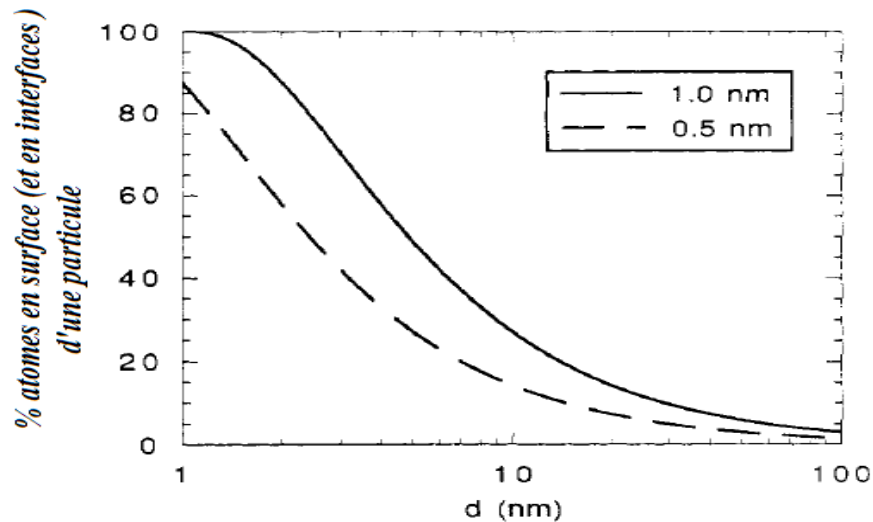


Figure 1.10 : Evolution du pourcentage d'atomes en surface et en interfaces en fonction du diamètre de la particule d'un élément nanostructuré [32].

Les atomes en surface possèdent une énergie de surface ou une tension de surface qui augmente avec la diminution de la taille, et comme ces nanomatériaux possèdent une large surface alors ils sont du point de vue thermodynamique, instables ou métastables. On dit que ce matériau a une grande *réactivité*.

- Les joints de grains et interfaces

Les joints de grains sont des régions qui séparent des grains définis comme des monocristaux. Ils présentent une composition chimique, une cristallinité ou phase autre que celles des grains environnants. Ils sont le siège des défauts et impuretés induits lors du mode d'élaboration [33]. Ils jouent un rôle crucial dans le calcul dans les phénomènes de transport, les propriétés thermiques et magnétiques.

1.5.3 Les types de nanomatériaux

Les matériaux nanostructurés sont classés d'après leurs dimensions dans l'espace et leurs utilisations, ils se répartissent en quatre grandes classes (fig. 1.11) [17,34].

- De dimension 0 : ce sont des particules ultrafines sous forme allant d'amas d'atomes (cluster) jusqu'à la nanoparticule (figure 10).
- De dimension 1 : les couches ou multicouches monocristallines.
- De dimension 2 : les couches ou multicouches polycristallines.
- De dimension 3 : les nanomatériaux massifs compacts et nanophasés.

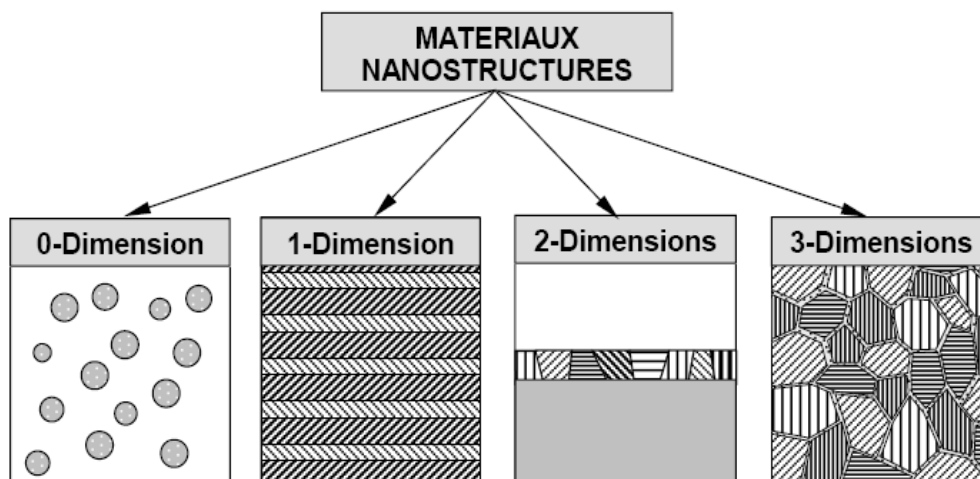


Figure 1. 11 : Les 4 grandes classes des nanomatériaux.

Il convient de donner quelques propriétés de chaque classe, pour mieux la distinguer :

- Dimension 0 : les amas d'atomes ou (cluster, en anglais) sont des particules très fines contenant moins de 10^4 atomes ou molécules, ou des nanoparticules plus grosses, contenant 10^6 atomes. Ces particules peuvent être dispersées ou diluées respectivement dans un liquide ou une matrice solide car elles sont très solubles à cause de leur taille. Ces systèmes servent de modèles d'étude de la transition de la matière de la forme d'atomes isolés puis assemblés à la forme condensée. Sous forme de nanopoudres, ils peuvent être utilisés directement comme catalyseurs. Les nanoparticules sont utilisées comme pigment dans la peinture ou en suspension en milieu liquide.
- Dimension 1 : Ces nanomatériaux sont constitués d'une couche formée d'un composé monocristallin ou d'alliage homogène, étalée sur une épaisseur nanométrique. En particulier, on parle d'un matériau multicouche, quand les couches (parfois appelées films minces) pouvant être de compositions différentes, sont superposées l'une sur l'autre et séparées désormais par des interfaces.
- Dimension 2 : la couche nanométrique de dimension 1, est formée d'un composé polycristallin, ou multicouche quand elles sont alternées. La particularité de ces films minces, c'est la présence des interfaces en grand nombre. Ils sont utilisés, par exemple, comme revêtement sur des surfaces pour leur apporter des propriétés nouvelles telles que mécanique (dureté), thermique (isolation, résistance à la chaleur), chimique (résistance à la corrosion).
- Dimension 3 : Ils sont les nanomatériaux massifs ; de la poudre micronique nanostructuré ou des matériaux nanostructurés compacts. La poudre nanostructurée est

composée de grains cristallins mono- ou polyphasés de taille inférieure à 100nm, séparés par des joints de grains possédant une phase et un arrangement différent des grains (fig.1.12). La structure du grain, sa forme, sa taille et la nature des joints de grains, leur densité et leur dimension, sont des paramètres importants pour étudier la variation des propriétés physiques. Voici la configuration d'une poudre nanostructurée à 3D :

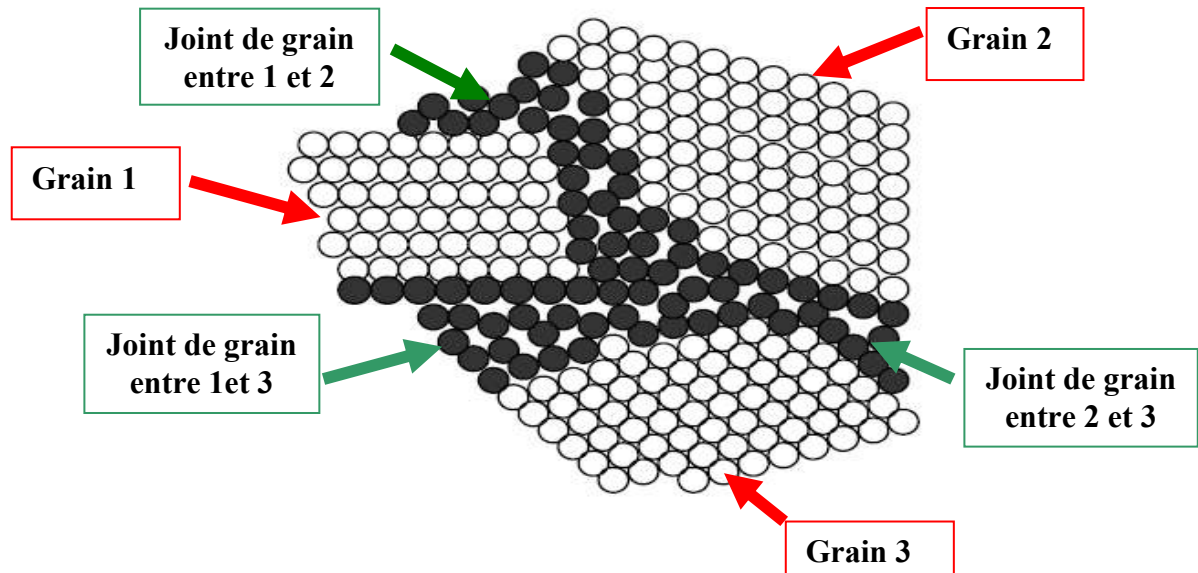


Figure1.12 : Grains cristallins et joints de grains d'ordre et de composition chimique différents.

1. 5.4 Les propriétés remarquables des nanomatériaux

L'échelle nanométrique a une implication majeure sur les propriétés physiques et chimiques des matériaux nanostructurés dont les plus remarquables et importantes sont citées comme suit :

A / Propriétés mécaniques

Les matériaux nanostructurés exhibent des caractéristiques de résistance mécanique différentes des métaux structurés conventionnellement ; ainsi on observe une baisse du module d'élasticité entre 30% et 50% par rapport au matériau structuré avec des tailles de grains conventionnelles; et une hausse de la résistance à la traction et de la dureté variant entre 2 et 10 fois de plus pour un métal nanostructuré à taille de grains (~10nm), mieux qu'un métal composé de tailles de grains (>1 μ m);enfin une augmentation de la ductilité qui se traduit par une importante plasticité [35].

L'application de couches et films nanostructurés comme revêtement de surface sur un matériau, lui procure aussi de nouvelles propriétés surfaciques telles que l'amélioration de

la résistance à la fatigue, la diminution de la friction (frottement des pièces mécaniques), l'accroissement de la résistance à la corrosion chimique humide et sèche tout en préservant les autres propriétés en volume du matériau.

Le revêtement de l'acier par un film mince de carbone ou d'azote, augmente la dureté de la surface et sa résistance à la fatigue et l'usure à des températures proches de 500°C [36].

Les matériaux nanostructurés en volume sont des matériaux qui possèdent une microstructure nanométrique complète ou partielle.

Le matériau idéal à plusieurs applications utiles, combinera une grande dureté et une importante résistance associée à une haute et bonne ductilité, la coexistence de ces propriétés est réalisée dans le nanocristallin du cobalt élaboré par électrodéposition, en le comparant au polycristallin de cobalt (traité à 800°C), il montre une amélioration de dureté de 2-3 fois et une augmentation de l'élongation à la rupture de 6%-9% par rapport au conventionnel [37].

B / Propriétés électriques

L'introduction de nanoparticules et /ou des nanotubes peut modifier fortement la conductivité électrique des matériaux réputés isolants, ainsi l'ajout de 15% de volume de nanotube de carbone dans une matrice d'alumine Al_2O_3 , la conductivité varie de 10^{-12} (S/m) à 3345 (S/m).

L'électronique a un avenir dans la réduction des dimensions des composants électroniques élémentaires à l'échelle nanométrique en utilisant des nanoparticules, et des molécules [38].

C / Propriétés magnétiques

L'étude du magnétisme à l'échelle nanométrique, ouvre la voie à d'innombrables potentiels d'application technologique [39].

Selon la valeur de la coercivité, on distingue trois catégories de matériaux magnétiques : matériaux doux, matériaux magnétiquement durs et matériaux pour l'enregistrement magnétiques (fig .1.13).

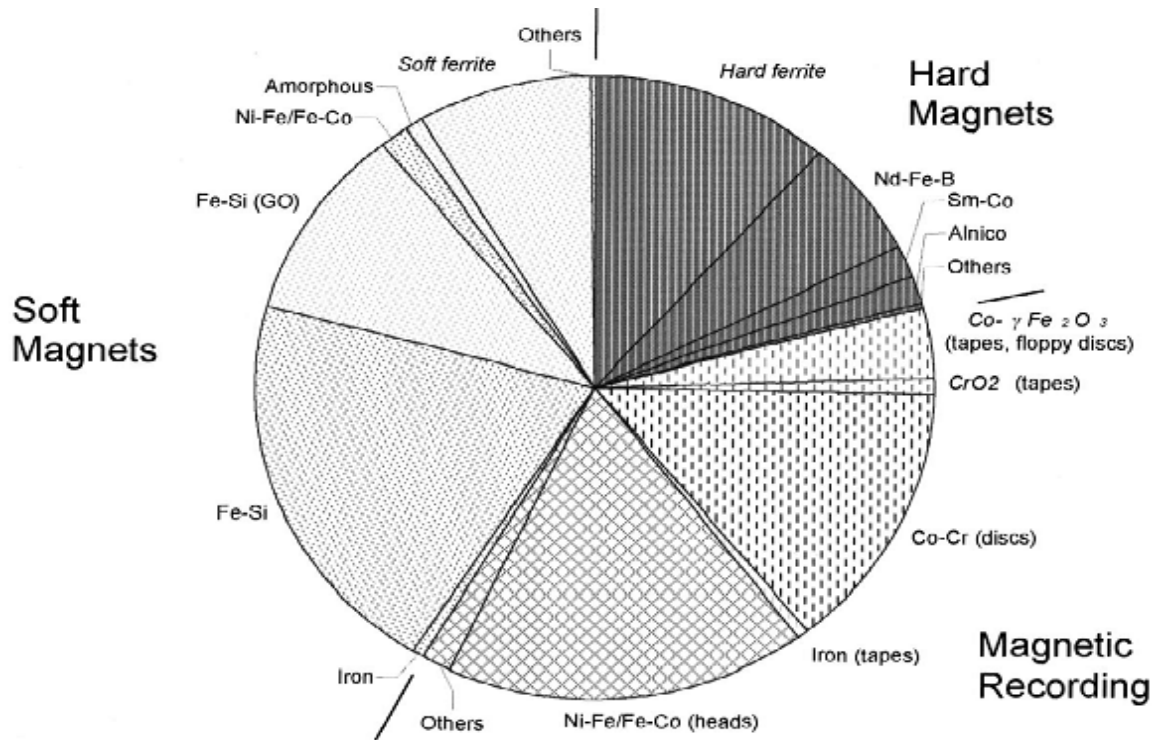


Figure 1.13: matériaux magnétiques sur le marché [40].

Les matériaux destinés à la mémorisation et au stockage de l'information doivent avoir une aimantation rémanente suffisante, dans laquelle une inversion rapide de l'aimantation et une coercivité assez élevée pour résister aux effacements dus aux effets des champs démagnétisants mais limitée afin de permettre de nouveaux enregistrements [41].

Une mémoire magnétique est constituée d'une couche composée d'un seul film ou de plusieurs films différentes d'épaisseurs de quelques μm , déposée sur un substrat (bande, disque..).

La couche est composée de l'alliage à base de CoCr avec des additions de Platine, car le Chrome réduit l'anisotropie magnétocristalline des grains Co et en ajoutant du Pt, on peut atteindre un champ coercitif faible de 0,5T [42].

L'enregistrement est devenu perpendiculaire (les moments magnétiques sont perpendiculaires à la couche magnétique) afin d'atteindre une grande densité de bits (grains magnétiques), il est commercialisé dès la fin de l'année 2005 avec une densité dépassant 250 gigabit / pouce², en améliorant davantage la capacité de stockage pour atteindre plusieurs téra bits / pouce² (1giga = 10^9 ; 1 téra = 10^{12} et 1 pouce = 2,54cm) [42].

CHAPITRE 2

ELABORATION DES POUDRES NANOSTRUCTUREES $Fe_{100-x}Co_x$

2.1 Introduction

Nous avons élaboré une série de 5 poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$ en broyant des mélanges de poudres de fer et de cobalt dans les proportions en poids suivantes : $x = 10, 15, 20, 25, 60$. Les poudres initiales à broyer sont constituées de particules ayant des tailles variant environ de un à quelques dizaines de microns. Nous allons alors rappeler quelques techniques d'élaboration des nanopoudres en insistant sur la description du broyeur que nous avons utilisé, le choix des paramètres du broyeur qui permettent d'aboutir après une durée de broyage donnée, à une solution solide, c'est-à-dire, l'obtention de phases cristallines. Nous énumérerons ensuite certaines précautions à prendre durant tout le procédé de broyage, afin d'éviter la contamination de nos échantillons.

2.2 Techniques de broyage des poudres

Le broyage consiste à réduire la taille des particules de poudres de matériaux très divers et avancés, en essayant toujours d'augmenter la puissance mécanique injectée par la conception de nouveaux broyeurs, il porte parfois le nom de "mécanosynthèse". Comme on a rappelé dans le chapitre précédant, c'est une technique simple mise en œuvre dans les années 60-70 pour réaliser des alliages à base d'aluminium renforcés par des nanoparticules d'oxydes et de carbure, puis ce procédé s'est développée rapidement en réussissant la synthèse de nouveaux matériaux surtout des phases difficilement réalisées par des procédés classiques ; ainsi les phases amorphes Co-Y et Ni-Nb sont facilement obtenues tandis que leur synthèse était difficile par la voie de la fusion /solidification rapide [43,44].

Le broyage à haute énergie permet aussi d'obtenir des transformations de phases dans l'alliage selon quatre directions d'investigation :

L'amorphisation – la mise en désordre d'un alliage ordonné- la mise en solution d'éléments immiscibles- une réaction chimique entre phases ou entre une phase et son environnement [45].

Dans les laboratoires, les broyeurs sont de type planétaire constitué d'un plateau central sur lequel sont fixés des jarres animés d'une vitesse de rotation. L'équipe du CRNA où je réalise mon travail de recherche, vient d'acquérir pour la première fois en Algérie, un broyeur planétaire de type FRITSCH pulvérisette 4 qui possède de nouvelles performances et des paramètres de fonctionnement découplés dans le but de réaliser un broyage avec des conditions modulables .

Le broyeur planétaire qui a servi à réaliser la série de nanopoudres de l'alliage $Fe_{100-x}Co_x$, est un autre broyeur planétaire de type RETSCH PM400 que nous décrivons en détail dans le paragraphe qui suit tout en comparant ses performances à la pulvérisette du CNRA.

2.3 Description du broyeur RETSCH



Figure 2.1 : Vue de dessus du broyeur PM400 de marque RETSCH

(P : plateau, S1-S4 : les quatre postes (disques porteurs), B : bol, V : ventilation, A : afficheur de commandes)

La mécanosynthèse est réalisée par divers broyeurs planétaires qui se distinguent par leurs performances, leurs options et leurs modes de broyage : mode friction et/ou mode choc. Cependant, les plus répandus sont les broyeurs de modèle RETSCH ou de modèle

FRITSCH ; deux modèles en perpétuelle concurrence sur le marché des constructeurs de broyeurs planétaires.

Le broyeur planétaire à billes PM400 de marque RETSCH (fig.2.1) appelé communément « pulvérisette » (c'est-à-dire, capable de pulvériser et de réduire un solide en poudre ou en fines parcelles); il est doté de quatre postes de broyage ou seront logées rigidement 2ou 4 bols (ou jarres).

Les bols de broyage sont disposés sur la roue solaire ou plateau du broyeur, la roue solaire tourne dans le sens contraire à celui de la rotation intrinsèque des jarres (grâce à un couplage mécanique) avec un rapport *absolu* de vitesse sélectionné et fixé par le constructeur : (1 :-1 ; 1 :-2 ; 1 :1,5) ; sachant que le signe (-) signifie que la rotation de la jarre est dans le sens opposé à celle du plateau. Dans notre cas, il s'agit du rapport absolu (1 :-1), ce qui veut dire, pour un observateur dans le repère du laboratoire en face de la machine, il comptera une rotation de la jarre durant une rotation du plateau.

Mais le mouvement est considéré *relatif* pour un observateur dans le repère fixé sur le plateau ; le rapport relatif correspondant est de (1 :-2) ; c'est-à-dire, qu'il comptera deux rotations intrinsèques de la jarre pendant que le plateau en effectue une seule (fig. 2.2).

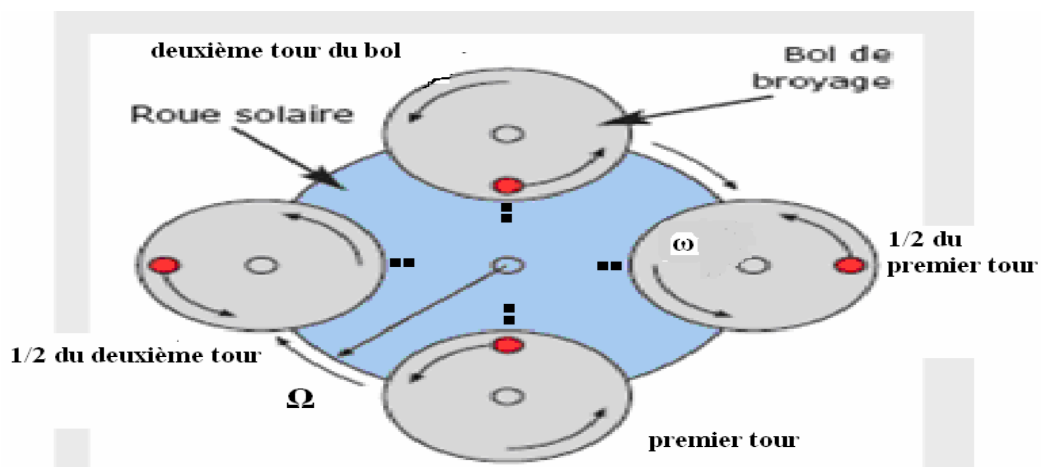


Figure 2.2 : Schéma expliquant les rotations des plateaux, dans le rapport relatif des vitesses (1 :-2) ou absolu (1 :-1)

Ce mouvement relatif des vitesses engendré par les forces de choc et de friction, aboutit à une accélération centrifuge modulable en fonction des conditions de rotation relative du plateau et des bols [46,47].

Pour expliquer ou prédire l'évolution de système pendant le broyage, de nombreux modèles physiques avec des hypothèses simplificatrices (chocs élastiques, modèle à une bille,..) ont été développés et ont permis d'établir des diagrammes dynamiques pour comprendre des

phénomènes évoluant de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique, puis appréhender l'influence de paramètres de broyage sur la cinétique des transformation de phase, et la morphologie des poudres [48].

D'après le modèle de traitement mathématique établi par ABDELLAOUI et GAFFET [47], on arrive à calculer les valeurs de la puissance des chocs (impact direct) et de l'énergie de friction (frottement latéral) en fonction des conditions de broyage à savoir : (Ω, ω, t); t est le temps de broyage (voir tab. 2.1).

Tableau 2.1: Puissance de chocs et énergie de friction calculés pour différentes conditions de broyage, à partir du modèle Abdellaoui et Gaffet, pour un temps de broyage de 36h.

Conditions de broyage Ω (tr/min) / ω (tr/min)	Puissance de Choc (W)	Puissance de Friction (%)
212 / 200	0,7	8,2
212 / 50	1,1	4,5
212 / 100	1,2	14,4
212 / 400	1,4	50,1

La cinématique des billes, de la poudre et des bols de broyage est calculée et exprimée par les grandeurs caractéristiques suivantes (la pulvérisette 5 FRITSCH est sous licence du broyeur planétaire G5) (tab. 2.2).

Tableau 2.2: Grandeurs caractéristiques du broyeur [46,49].

broyeur	Vitesse de collision des billes et de la poudre V_{\max} (m/s)	Fréquence de collision pour une bille f (Hz)	Température moyenne du broyeur ($^{\circ}\text{C}$)	Elévation locale de température ($^{\circ}\text{C}$)
G5	0,28 à 11,24	4,4 à 90,7	50 à 120	60 à 290

Avec une vitesse de rotation angulaire du plateau de diamètre 300mm, qui varie entre 30 et 400 tours/minute ;la pulvérisette PM 400 RETSCH permet un meilleur broyage, en donnant un mélange homogène et un alliage satisfaisant générant ainsi de nouveaux nanomatériaux doués de nouvelles propriétés physiques [50].

Le broyeur planétaire PM 400 RETSCH a un fonctionnement semi automatique. L'afficheur de commande permet de contrôler le programme du broyage en introduisant la vitesse de rotation, le temps de broyage et le temps de pause ; cependant il ne garde pas en mémoire le temps de broyage écoulé lors d'une coupure d'électricité.

Voici un tableau comparatif des performances et qualités de chaque broyeur planétaire (tab.2.3).

Tableau 2.3: Comparaison entre les broyeurs PM400 RETSCH et Pulvérisette 4 FRITSCH

paramètres	PM400 RETSCH	Pulvérisette 4 FRITSCH
Commande et programmation des paramètres de broyage.	Sur l'afficheur du Broyeur.	Grâce à un logiciel via un PC : affichage réel.
Mode de broyage	Impact et friction	Impact et /ou friction (modulable en variant le rapport des vitesses.)
Mouvement relatif des vitesses (bol et disque)	1 :-1 ; 1 :-2 ; 1 :-1.5	Réglage des vitesses du bol et du disque indépendamment.
Taille finale des particules	< 1µm	~ 0,1µm
Volume des bols de broyage.	12 -80 -250-500 ml	12 -80-250- 500ml
Billes et bols	6 matériaux	8 matériaux

2.4 Modes de fonctionnement d'un broyeur

Selon les valeurs de la vitesse angulaire du plateau Ω et la vitesse angulaire intrinsèque ω de la jarre, on distingue deux modes de fonctionnement limites :

a/ Le mode choc : Ce mode de rotation est réalisé quand la vitesse de rotation du plateau Ω est très élevée devant la vitesse de rotation des jarres ω ($\Omega \gg \omega$) et ce mouvement est dans le sens de la composante normale du vecteur accélération de la bille. Ce qui donne naissance à des forces d'impact ; d'où le nom de mode choc.

b/ Le mode friction : Ce mode de rotations est réalisé quand la vitesse de rotation du plateau Ω est très faible devant la vitesse de rotation intrinsèque ω des jarres ($\Omega \ll \omega$) et le mouvement est dans le sens de la composante tangentielle du vecteur accélération de la bille. Ce qui donne naissance à des forces de frottements ; d'où le nom de mode de friction.

2.5 Préparation des poudres à broyer

2.5.1 Description de la boîte à gants

A cause de la taille réduite des particules (ou grains), les matériaux en poudre exposent une très grande surface à l'air comparativement à la même masse du matériau à l'état massif. En particulier, les poudres Fe, Co ou $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ broyées, possèdent une réactivité plus grande que les matériaux respectifs à l'état massif du fait du nombre impressionnant des particules, eux-mêmes possédant des surfaces ou interfaces importantes sujettes à des réactions avec le milieu ambiant, notamment avec l'oxygène [51]. Donc, il est primordial de travailler avec prudence, sous atmosphère contrôlée dans une boîte à gants. C'est une boîte parallélépipédique en plexiglas, de dimensions 60cmx50cmx55cm ; munie d'une petite porte latérale pour introduire les objets à manipuler et de deux perçages frontaux de diamètre 15cm pour la fixation d'une paire de gants en latex (fig. 2.3). La boîte est pourvue d'une entrée de gaz reliée à une bouteille sous haute pression et une sortie raccordée à une pompe primaire, pour évacuer les gaz. La manipulation nécessite donc, une isolation du produit vis-à-vis de l'expérimentateur pour éviter l'inhalation des poudres toxiques et de l'environnement, pour protéger le matériau à élaborer de la contamination.

Pour minimiser cette contamination, on peut penser à travailler avec une boîte à gants où on a réalisé un vide secondaire. Cependant, les parois de cette enceinte ne peuvent supporter un gradient de pression si élevé par rapport à la pression atmosphérique. Il est

alors plus commode de travailler sous une atmosphère de gaz inerte. L'azote ne peut être utilisé dans ce genre d'expérience car il peut s'allier avec le fer pour donner des nitrures de fer. Dans la majorité des cas, on utilise l'argon, un gaz inerte et surtout pour son coût assez réduit par rapport à celui de l'hélium.



Figure 2. 3 : Boite à gants, raccordée à une bouteille d'argon et à une pompe primaire.

2.5.2 Pose des poudres initiales dans les jarres

On place les deux jarres remplies de billes et de poudre aux proportions pesées dans la boîte à gant. On commence à évacuer l'air contenu dans l'enceinte à l'aide d'une pompe primaire qui délivre un vide de 10^{-3} bar en quelques minutes (les gants se gonflent fortement) ; rapidement et graduellement, on introduit par l'orifice d'entrée de l'argon de façon à compenser la quantité d'argon évacuée par la pompe. Les gants se dégonflent et s'aplatissent. On règle le flux d'argon de manière à maintenir une légère dépression dans la boîte à gants par rapport à la pression atmosphérique. Les gants maintenant sont gonflés et facilitent l'introduction des mains. On a alors réalisé dans la boîte un « pompage dynamique » qui permet le maintien d'une atmosphère d'argon dans la boîte et dans les jarres. Après cela, on ferme soigneusement les deux jarres avec leurs couvercles étanches, ajustés sur les jarres avec système de serrage solide (figure 2.4).

Les jarres sont ensuite transférées dans le broyeur et fixées dans leurs postes. Une fois le broyage terminé, la jarre est transférée et ouverte dans la boîte à gants sous atmosphère

d'argon ; la poudre de l'alliage est conditionnée dans des tubes à essai en polystyrène bien scellés.

Après chaque broyage, les jarres et les billes sont systématiquement bien nettoyées.



Figure 2.4 : La jarre hermétiquement fermée avec un serrage approprié.

2.6 Broyage des poudres

2.6.1 Analyse des poudres initiales

Les poudres initiales de fer et de cobalt ayant servi à la préparation de nos échantillons, ont une pureté de 99.995% pour chacune et sont commercialisées par Goodfellow. Les figures 2.5 et 2.6 fournissent les images respectives, obtenues par un microscope électronique à balayage (MEB), de deux échantillons de poudres initiales de cobalt et de fer. La poudre de fer est composée de particules de taille micrométrique moyenne inférieure à 70 μm ; celle du cobalt est composée de particules de taille moyenne moindre, inférieure à 1 μm .

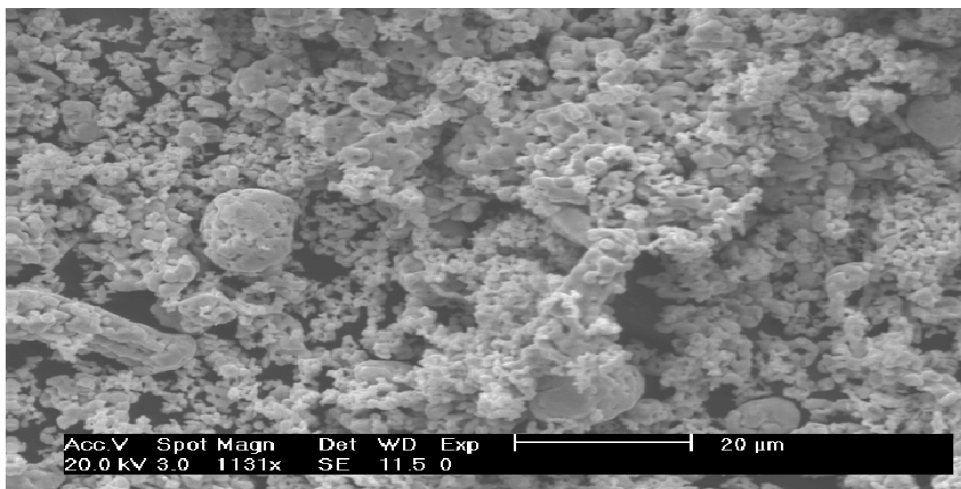


Figure 2.5 : Image de la poudre initiale de cobalt obtenue par MEB

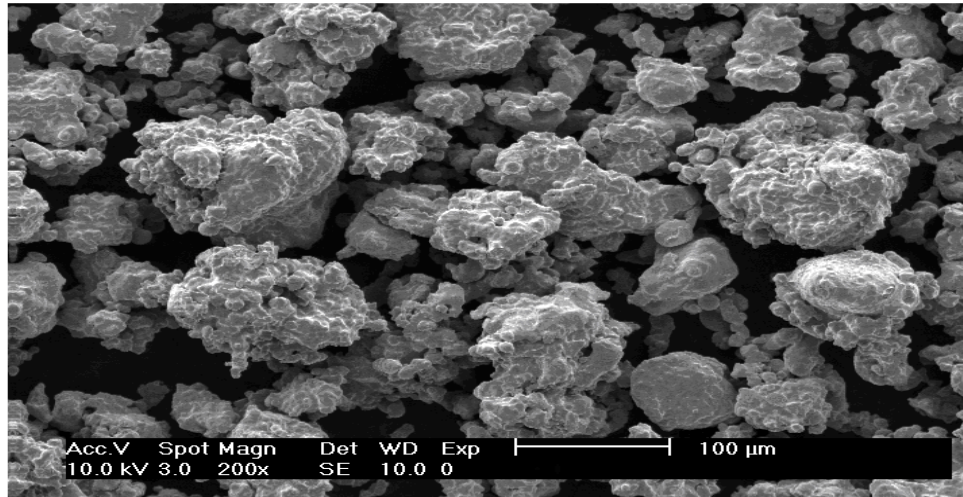


Figure 2.6 : Image de la poudre initiale de fer obtenue par MEB.

2.6.2 Conditions d'élaboration des poudres nanostructurées

La taille initiale des particules des poudres de fer et cobalt à broyer est un paramètre parmi d'autres qui définissent le choix d'un broyage optimal en lui assurant l'apport énergétique adéquat. La taille des particules de fer pur et du cobalt pur ne doivent pas dépasser 10mm. La masse totale de la poudre initiale du mélange (Fe+Co) est de 6g pour différents pourcentages ($x = 10, 15, 20, 25, 60$). La poudre du mélange et les billes sont placées au fond d'une jarre d'une capacité de 250 ml. Le rapport des masses des billes à la masse de la poudre à broyer est égal à (15 :1) ; ce qui veut dire : pour 15g de la masse des billes, on met 1g de poudre. Les bols et les billes sont en acier chromé (choisi à cause de la grande proportion en fer) (Fe 82,925% ; Cr 14,5%.Mn 1% ; Si 1% ; C 0,5%) offrant une grande résistance à l'abrasion pour un long temps de broyage (Fig. 2.7. a et b). En choisissant le matériau des jarres et des billes proche de la composition du mélange (éléments en commun), on évite ainsi, au maximum la contamination des poudres par les éléments constituant la matériau de la jarre. De plus, quand la densité du matériau des billes est grande, alors leur énergie cinétique est importante et on aura un broyage plus puissant.



Figure 2.7.a : Jarre et billes en acier chromé



Figure 2.7.b : Billes placées dans le bol.

Les conditions d'élaboration des échantillons sont résumées dans le tableau ci-dessous (tab.2.4):

Tableau 2.4 : Conditions de broyage des poudres $Fe_{100-x}Co_x$.

Vitesse de broyage du plateau en tours par minute (tr/min)	240
Vitesse de broyage de la jarre en tours par minute (tr/min)	480
Volume de la jarre en acier chromé (ml).	250
Diamètre des billes en acier chromé (mm)	20
Durée de broyage pour les 5 échantillons en heures (h)	36
Taille moyenne des poudres de fer au départ (μm)	70
Taille moyenne des poudres de cobalt au départ (μm)	1
Masse totale de la poudre mise dans une jarre (g)	6
Rapport des masses : bille/poudres	15 : 1

2.6.3 Choix des durées de broyage

Le temps de broyage de la poudre étant fixé à $t = 36$ heures, temps suffisant pour obtenir une solution solide, et aussi intermittent, c'est-à-dire, divisé en cycles de 15mn de

broyage interrompu par une pause de 15mn. La vitesse de rotation du disque solaire est de 240 tr /min et la vitesse intrinsèque des jarres est de 480 tr /min.

Une autre raison pour le choix d'un temps de marche et de pause assez court, c'est d'éviter l'usure des billes suite aux chocs puissants et aux frottements entre elles d'une part, et entre la poudre et les parois des jarres d'autre part, ce qui provoquerait une diffusion (une contamination) des constituants des billes et des jarres (le fer et le chrome) dans la matrice de l'alliage formé.

On évite les temps de broyage longs ininterrompus car il y'a risque de surélévation de la température à l'intérieur de la jarre qui pourrait modifier irréversiblement et fortement les propriétés intrinsèques du fer et du cobalt pendant la formation des phases ; pour cela on place des ventilateurs pour refroidir les jarres en rotation.

2.6.4 Effet de la température sur le broyage

Durant le broyage, les billes heurtant la poudre transfèrent une grande partie de leurs énergies cinétiques à la poudre sous forme de chaleur. Il résulte une élévation de la température localisée aux plans de cisaillement des particules. Si on a le mode friction, les cisaillements sont maintenus mais ils deviennent ponctuels s'il s'agit d'un broyage agissant par chocs.

Schwarz et al ont développé un modèle pour estimer l'élévation locale de la température [52]:

$$\Delta T = F \sqrt{\frac{\Delta t}{\pi K_0 \rho_p c_p}} \quad (2.1)$$

où F est l'énergie dissipée dans le plan de glissement au niveau des cisaillements, Δt est le temps d'application de l'énergie F, et les facteurs K_0 , ρ_p , et c_p sont respectivement la conductivité thermique, la densité et la chaleur spécifique de la poudre à broyer .

Les interactions des billes avec les parois des jarres sont responsables d'une élévation de température de ces dernières. Elles dépendent du mode de fonctionnement du broyeur, du nombre de billes en jeu, ainsi que de l'intensité du broyage.

Selon le modèle de Abdellaoui, l'intensité du broyage est la puissance injectée P, qui s'exprime en w/g et a pour valeur :

$$P = \frac{E \cdot f}{m_p} \quad (2.2)$$

$$E = \frac{1}{2} m_b V^2_{\max} \quad (2.3)$$

où f et E sont respectivement la fréquence et l'énergie d'impact, m_b et m_p les masses de la bille et de la poudre ; V_{\max} est la vitesse d'impact de la bille. f et V_{\max} dépendent des vitesses du plateau Ω et du disque porteur ω , ainsi que de leurs rayons [46].

Dans le cas du mode friction, l'énergie mise en jeu lors du broyage étant plus élevée et la température moyenne de la jarre est plus grande que lors du broyage en mode choc. Par cette formule, la température moyenne des jarres d'un broyeur planétaire varie entre 50°C et 120°C ; tandis que la température locale peut fluctuer entre 60°C et 300°C [53]. La température du broyage est un facteur déterminant dans la formation d'un alliage, son effet est pris en compte quand commencent les inter-diffusions des éléments de la poudre pour arriver à la solution solide finale [22].

Lors de la formation d'un alliage nanostructuré, il a été prouvé que la taille des grains est plus large et le taux des contraintes internes diminue quand la température du broyage (à l'intérieur de la jarre) augmente [54], de même le degré de la solubilité solide décroît beaucoup lorsque la température de broyage s'accroît [55].

2.7 Conclusion

Nous avons élaboré par mécanosynthèse une série de 5 échantillons de poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$ à partir des poudres de fer et de cobalt, composées de particules ayant une taille sensiblement micrométrique. La préparation du mélange des poudres initiales et leur broyage ont été effectués sous atmosphère d'argon. L'étape de la préparation des poudres à broyer selon les 5 pourcentages requis est l'étape la plus cruciale dans notre travail de recherche. Les paramètres du broyage optimal étaient réunis afin d'obtenir des solution solides $Fe_{100-x}Co_x$.

CHAPITRE 3

ANALYSE DES POUDRES $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

3. 1 Introduction

Les rayons X (ou RX) sont des ondes électromagnétiques découverts par W.C. Röntgen en 1895. Le spectre des RX couvre la gamme en longueurs d'onde de 0,1Å à 100Å environ. Après plusieurs essais d'expérimentation, ce fut M. Laue qui réussit en 1912 la première et fameuse expérience de diffraction des rayons X par les cristaux. Aujourd'hui, plusieurs techniques employant les rayons X se sont développées pour devenir des outils précieux et indispensables pour sonder les structures des solides. Nous citons, par exemple, en plus de la diffraction des rayons X (ou DRX), la PIXE pour le dosage des impuretés dans des matrices hôtes, l'EDAX pour la quantification des composés d'un élément, l'EXAFS, pour la recherche de l'ordre cristallin à courte distance dans un solide...

Le phénomène de diffraction des rayons X par un réseau d'atomes se produit quand la longueur d'onde du rayonnement incident est du même ordre de grandeur que le pas du réseau. C'est une technique efficace pour sonder les propriétés cristallographiques des matériaux solides, c'est-à-dire, détecter la présence relative des phases cristallines et de déceler des défauts dans les arrangements atomiques [56].

Dans ce chapitre, nous allons rappeler les principes des méthodes de diffraction des rayons X (DRX). Nous insisterons, en particulier, sur la diffraction des rayons X par un échantillon broyé en poudre, en donnant l'expression de l'intensité émise. Nous décrirons ensuite le diffractomètre utilisé pour la caractérisation de nos échantillons en donnant les conditions de travail qui ont abouti à l'enregistrement des spectres. L'analyse des spectres nous permettra d'identifier les phases cristallines présentes dans les nanopoudres $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ élaborées, d'étudier en fonction du pourcentage de cobalt dans l'alliage, l'évolution du paramètre de maille, la taille des grains et le taux des contraintes internes.

3.2 Intensité diffractée par un cristal parfait

Lorsque un rayonnement X frappe la matière, l'interaction est essentiellement réduite à la diffusion du rayonnement incident par les électrons. Le rayonnement diffusé par les noyaux est relativement beaucoup plus faible. Les mécanismes conduisant à l'obtention d'un rayonnement diffracté intense sont schématisés sur la figure 3.1. Le calcul du rayonnement diffusé débute par le calcul de l'intensité I_e du rayonnement diffusé par un électron isolé. Dans le cadre d'une diffusion cohérente (sans changement de longueur d'onde) le rayonnement incident est alors décrit par une onde électromagnétique plane et harmonique qui induit une dipôle électrique oscillant correspondant au mouvement de l'électron autour de sa position d'équilibre. La fréquence du rayonnement incident est nettement inférieure aux fréquences électroniques propres et le calcul aboutit à la fameuse formule de Thomson, corrigée par un terme de polarisation [57]. L'intensité I_a diffusée par un atome est égale à l'intensité diffusée I_e par un électron isolé, multipliée par le carré du module du facteur de forme. Le facteur de forme est une fonction de la distribution de la charge électrique autour du noyau, qui se réduit au numéro atomique, pour des faibles incidences ou à grande longueur d'onde. Le rayonnement diffusé par un électron ou un atome isolés, est isotrope et d'intensité très faible comparée à l'intensité du rayonnement incident.

Cependant, le rayonnement X diffusé par un cristal résulte de l'interférence des ondes diffusées par tous les atomes du cristal car il s'agit d'une diffusion cohérente. Le calcul de l'amplitude diffusée à trois dimensions est analogue au calcul de l'amplitude lumineuse diffractée par un réseau optique à une dimension. L'intensité diffractée par un cristal parfait est [58]:

$$I(\Delta\mathbf{k}) = I_e |F(\Delta\mathbf{k})|^2 \cdot \frac{\sin^2 \pi N_1 (\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})}{\sin^2 \pi (\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_2 (\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{b})}{\sin^2 \pi (\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{b})} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_3 (\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{c})}{\sin^2 \pi (\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{c})} \quad (3.2)$$

où $\Delta\mathbf{k}$ est le vecteur de diffusion, $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ les vecteurs de la base du réseau direct et (N_1, N_2, N_3) sont les nombres de noeuds dans les directions respectives.

L'intensité a été multipliée par le carré du module du facteur de structure $F(\Delta\mathbf{k})$, pour tenir compte des amplitudes diffractées par tous les atomes appartenant à un motif lié à un nœud du réseau, pondérées par leurs facteurs de forme respectifs.

On déduit qu'il existe des directions privilégiées dans l'espace qui donnent un rayonnement intense, correspondant aux interférences constructives. La vérification

expérimentale a été réalisée pour la première fois par M. Von Laue et ses disciples en 1912, qui mit en évidence la structure périodique à trois dimensions, des cristaux. Les directions privilégiées d'un rayonnement X diffracté intense, qui correspondent aux maxima des trois rapports de l'expression de l'intensité (3.2) pour un facteur de structure non nul, sont conditionnées par la vérification simultanée des trois équations de Laue :

$$\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{a} = q \quad \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{b} = r \quad \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{c} = s \quad \text{avec } (q, r, s) \text{ des entiers.} \quad (3.3)$$

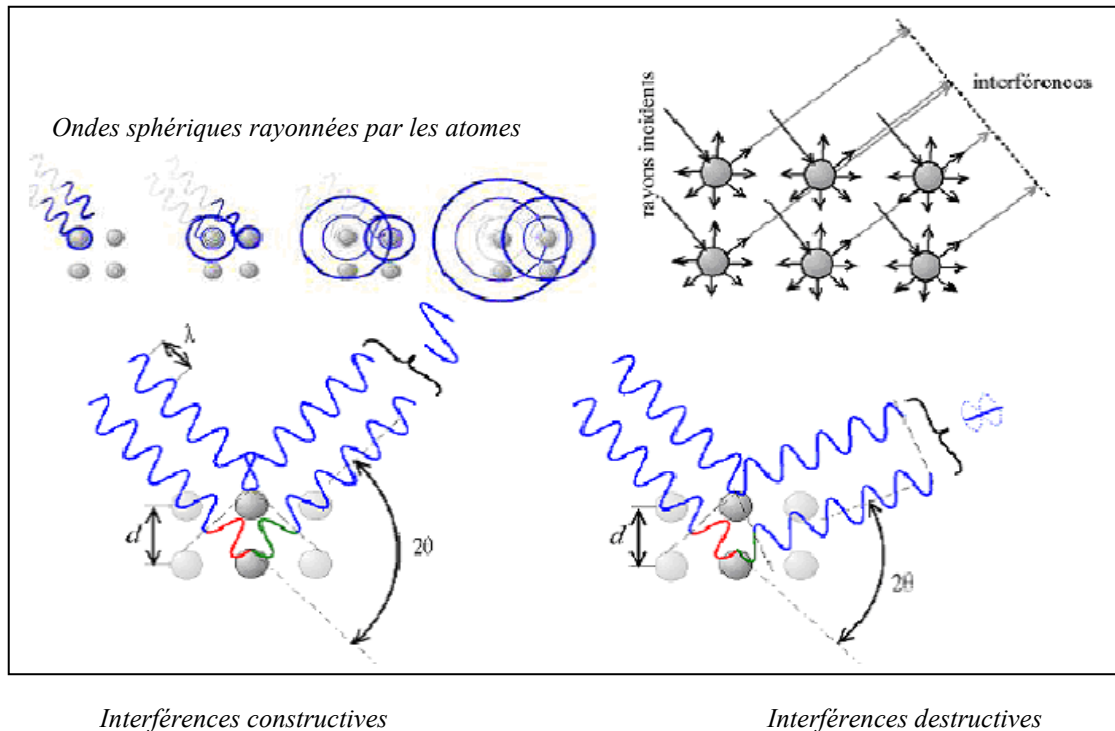


Figure 3.1 : Schéma illustrant la diffusion des RX par la matière [59].

3.3 Loi de Bragg

Le cristal est un arrangement périodique tridimensionnel de nœuds auxquels sont liés des mêmes motifs d'atomes. La plus petite cellule qui reproduit le cristal s'appelle maille et ses trois cotés (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}) définissent à partir de la même origine, les vecteurs de bases du réseau direct. Les plans parallèles passant pas des nœuds sont appelés les plans réticulaires. Chaque famille de plans réticulaires est indexée par trois nombres entiers (hkl), appelés indices de Miller, qui représentent les inverses des intersections (réduits au même dénominateur) avec les axes colinéaires aux vecteurs (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}). La distance $d=d_{hkl}$ entre deux plans voisins de la même famille est dite distance interréticulaire ; une caractéristique des plans (hkl).

A partir des équations de Laue, on peut construire un réseau de diffraction ou réseau réciproque que l'on associe à chaque réseau direct [60]. Les conditions de diffraction de Laue, exigent juste que le vecteur de transfert $\Delta \mathbf{k}$ soit un vecteur du réseau réciproque, normal aux plans réticulaires diffractants. La construction géométrique dans le réseau direct montre que ces plans réticulaires réfléchissent sélectivement les ondes planes incidentes. La condition d'interférences constructives pour un ordre n , est donnée par la loi de Bragg (fig.3.2) :

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (3.4)$$

d est la distance interréticulaire entre les plans (hkl) , θ est l'angle d'incidence et λ est la longueur d'onde.

Tout comme les conditions de Laue, la loi de Bragg est une condition nécessaire pour avoir la diffraction, mais non suffisante car il faut que le facteur de structure soit non nul.

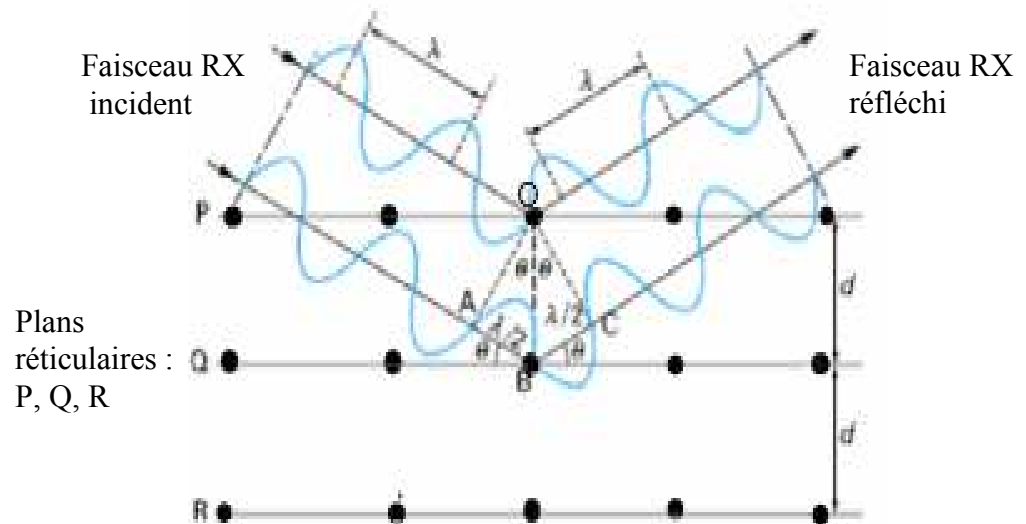


Figure 3.2 : Illustration de la loi de Bragg.

3.4 Intensité diffractée par un échantillon polycristallin

La formule (3.2) est insuffisante pour décrire l'intensité diffractée par un cristal réel, où les domaines parfaitement cristallins sont peu étendus. L'intensité diffractée autour d'un angle de Bragg présente un élargissement à cause de la contribution des intensités diffractées par tous ces domaines. Si l'échantillon à analyser est une poudre composée de

cristaux micrométriques, plusieurs plans diffractants se trouveront en position de Bragg, et contribueront à l'intensité du pic de diffraction par un facteur n_{hkl} , appelé multiplicité de la raie. On démontre dans ce cas, que l'intensité moyenne intégrée d'un pic de diffraction autour d'un angle de Bragg θ , relevée par un détecteur placé à une distance R de l'échantillon, a pour expression [58] :

$$I_{hkl} = I_0 r_e^2 \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot n_{hkl} \left[\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \left(\frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \right) \right] \frac{1}{4\pi R \sin \theta} A \cdot D \cdot \frac{V_e}{V_m^2} \quad (3.5)$$

V_e et V_m sont les volumes respectifs de l'échantillon et de la maille cristalline. L'expression entre crochets représente, le terme de polarisation multiplié par le facteur de Lorentz. A est un facteur qui tient compte de l'absorption et qui dépend de la géométrie du montage de diffraction utilisé. L'expression de l'intensité a été multipliée par un facteur D , appelée facteur de Debye, qui tient compte de la correction due à l'agitation thermique des atomes diffuseurs.

3.5 Méthodes expérimentales utilisant la diffraction des rayons X

Il existe trois principales techniques pour analyser les matériaux et qui satisfont la condition de diffraction de Bragg pour des corps solides cristallins ou amorphes [61].

3.5.1. Méthode de Laue

L'échantillon à étudier est un monocristal fixé sur une unité goniométrique intercalée entre deux plaques photographiques parallèles. Il est irradié par un faisceau de rayons X polychromatique, normal aux plaques. On enregistre sur les deux plaques des taches qui sont les traces des rayons X diffractés dans les directions privilégiées (fig.3.3). L'analyse de cette figure de diffraction permet de déduire les symétries du monocristal, ou de l'orienter. Cependant, cette technique ne permet pas de déterminer les distances réticulaires de ces plans car la longueur d'onde λ du faisceau incident reste inconnue [61].

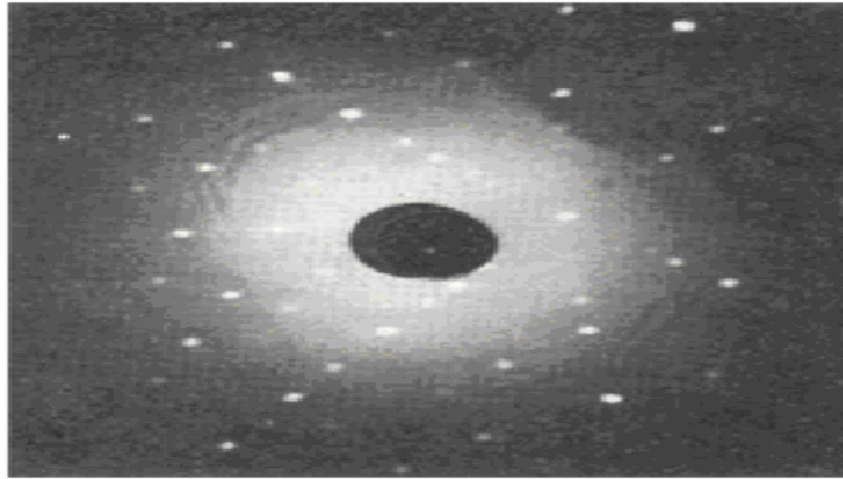


Figure 3.3 : Exemple de diagramme de Laue en réflexion d'un monocristal de fer [61].

3.5.2 Méthode du cristal tournant

Cette méthode consiste à faire tourner un monocristal autour d'un axe perpendiculaire à un faisceau incident monochromatique. Cet échantillon se trouve au centre d'une chambre cylindrique dont la surface est un film photographique qui enregistre des taches de diffraction correspondantes à la famille de plans réticulaires réalisant la condition de Bragg.

3.5.3 Méthode de Debye-Scherrer ou méthode des poudres

L'échantillon à étudier est concassé en poudre fine composée de grains de quelques dixièmes de millimètres, disposée sous la forme d'une pastille même en très faible quantité d'environ quelques μm^2 . Cette pastille doit présenter une surface plane, compacte et non soumise à des contraintes. Les grains sont en grand nombre, orientés aléatoirement de façon presque continue, permettent de couvrir les angles d'incidence appropriés pour tous les plans de Bragg. L'échantillon maintenu fixe au centre d'une chambre cylindrique ayant un rayon de l'ordre de 10cm (chambre de Debye-Scherrer), est irradié par un faisceau très fin de rayon X monochromatique. Pour une famille donnée de plans de Bragg, l'ensemble des rayons réfléchis constitue les génératrices d'un cône de révolution dont l'axe est confondu avec la direction du faisceau incident et le demi-angle au sommet est égal au double l'angle d'incidence θ . Le spectre de diffraction est constitué d'un ensemble de raies ayant des formes d'arcs laissés par les traces des rayons diffractés sur un film plaqué contre la surface latérale intérieure de la chambre (fig.3.4) [62]. Le spectre est dépouillé directement ou bien il est transformé en pics de diffraction à l'aide d'un

densimètre. On aboutit alors à la détermination des distances interéticulaires et au calcul des paramètres de maille.

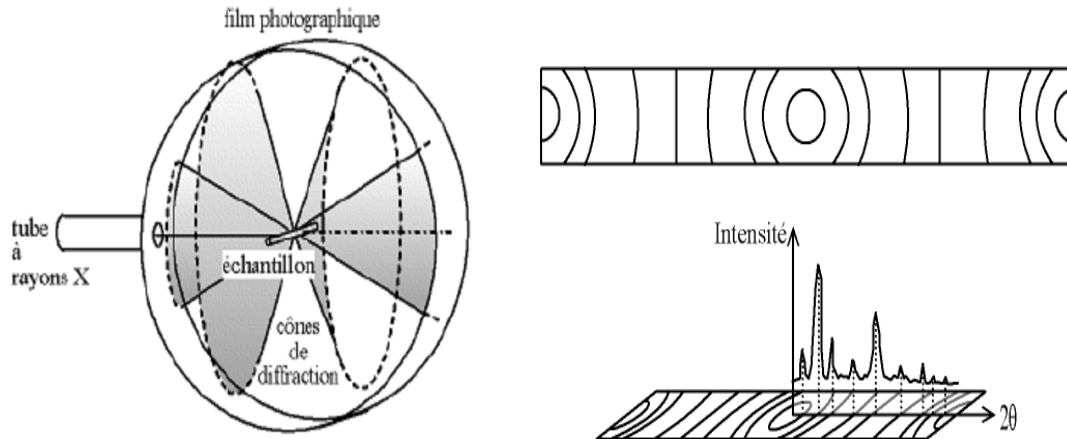


Figure 3.4 : Principe de la chambre de Debye-Scherrer.
et exemple d'identification des pics relatifs aux plans de Bragg [62]

3.6 Principe d'un diffractomètre

3. 6.1. Schéma d'un diffractomètre

Un diffractomètre conventionnel est formé d'un tube à rayons X, d'un goniomètre, d'un système de fentes et filtres, d'un détecteur et de la platine qui reçoit l'échantillon. Il existe plusieurs configurations pour mettre en relation ces différents éléments. Sur la figure 3.5, est illustrée la photo du diffractomètre de marque Philips X'Pert Pro existant au CRNA.



Figure 3 .5 : Photo du diffractomètre Philips disponible au CRNA.

Le schéma de principe du diffractomètre est représenté à la figure 3.6. On distingue sur ce schéma :

a/ le tube à rayons X : c'est un tube scellé où des électrons émis sous vide, par un filament de tungstène chauffé (cathode), sont accélérés à la sortie par une tension de quelques dizaines de kilovolts, et focalisés sur une anode massive (ou anticathode). L'anticathode est refroidie à l'eau pour évacuer la chaleur excessive causée par le bombardement des électrons (fig 3.7). Au point d'impact des électrons, on obtient l'émission de deux types de rayonnement X, soit :

- Un rayonnement à spectre continu, appelé *Bremstrahlung*, correspondant à la décélération des électrons incidents dans la matière de l'anticathode.

- Un rayonnement à spectre discret qui se superpose au rayonnement précédent. Ce rayonnement est dû à la réorganisation des électrons des atomes cibles pour combler les lacunes profondes causées dans les couches électroniques par le départ de leurs électrons, éjectés par collision avec les électrons projectiles. Ce spectre de raies est donc caractéristique de l'anticathode. Par conséquent, on fabrique de tubes à anticathode en Cu réputé pour sa raie K_{α} ($\lambda=1,5412\text{\AA}$) et utilisé pour l'analyse de la plupart des matériaux ; à anticathode en Fe ou Co pour réduire la fluorescence dans le spectre des matériaux comprenant ces éléments ; ou à anticathode en W pour l'importance de l'intensité de son spectre continu.

Le premier rayonnement a une intensité nettement faible comparativement aux intensités des raies. Dans la plupart des cas, il est considéré comme un bruit de fond.

b/ le détecteur : les détecteurs les plus utilisés sont les compteurs à scintillation ou les compteurs scellés à gaz. On utilise également des détecteurs à semi-conducteurs (du type Si(Li)) caractérisés par une très grande résolution capable d'isoler la raie K_{α} du reste du spectre. Aujourd'hui, on commercialise des diffractomètres plus performants dotés de détecteurs à localisation. Avec ces détecteurs, appelés communément « accélérateurs », on arrive à enregistrer simultanément un tronçon du spectre correspondant à un intervalle angulaire d'une dizaine de degrés environ ; ce qui réduit considérablement le temps d'enregistrement du spectre.

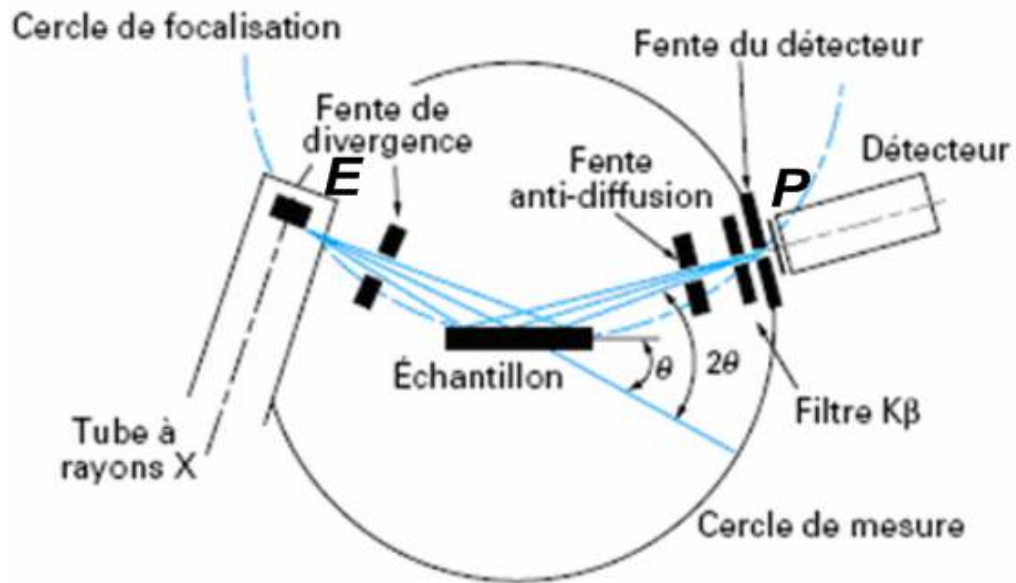


Figure 3.6 : Schéma d'un diffractomètre [61] .

3.6.2. Principe de fonctionnement

Les déplacements du tube à rayons X et du détecteur, et la rotation de la platine de l'échantillon, sont assurés par un goniomètre géré par un moteur pas-à-pas. Au cours des déplacements de ces éléments, le point d'émission E des rayons X et le point P de leur focalisation, après réflexion sur l'échantillon, décrivent toujours un cercle, appelé cercle de focalisation. Ce cercle de focalisation appartient à un plan d'incidence vertical pour la majorité des diffractomètres. Selon les types de déplacements, on distingue les modes de fonctionnement suivants :



Figure 3.7 : Photo du tube à rayons X du diffractomètre du CRNA

a/ Mode $\theta/2\theta$: c'est la géométrie de Bragg-Brentano[58] .Elle est la plus utilisée actuellement pour plusieurs avantages .En effet, elle permet de récolter le plus d'intensité car le faisceau sortant du tube est divergeant, puis il est re-convergé sur le détecteur en un point, d'autre part elle évite de faire bouger le tube à rayons X qui est la partie la plus lourde du dispositif.

Le faisceau divergent issu du tube à rayons X, est focalisé par l'échantillon grâce à ses plans réticulaires obéissant à la condition de diffraction, en faisant confondre l'image de E avec le point P. Ce rayonnement diffracté converge vers un point P situé sur le cercle de focalisation (fig.3.6).

Dans cette configuration, la source est fixe tandis que l'échantillon tourne autour de son axe avec une vitesse ω et le détecteur se déplace à une vitesse angulaire 2ω sur le cercle de focalisation.

b/ Mode θ/θ : Dans ce cas, l'échantillon reste fixe pendant que le tube à rayons X et le détecteur tournent en sens opposés sur le cercle du goniomètre, avec la même vitesse de rotation ω . Cette configuration est utilisée notamment pour la caractérisation des poudres, pour éviter la dispersion de l'échantillon.

c/ Mode $\Omega/2\theta$: pour ce mode appelé GIS (Grazing Incidence Scattering), l'angle d'incidence Ω est rasant et fixe, de l'ordre de 3° , sans donner de réflexion totale. On enregistre le spectre DRX en faisant juste déplacer de détecteur. Ce mode de fonctionnement est réalisable sur les diffractomètres performants pouvant travailler en incidence rasante pour mettre, par exemple, en évidence des plans diffractants perpendiculaires au plan du film réfléchissant.

3.7 Diagramme des phases de l'alliage $Fe_{100-x}Co_x$

L'alliage $Fe_{100-x}Co_x$ est composé de deux éléments de transitions dont les caractéristiques physiques sont très semblables (rayons atomiques, structure électronique) ; il présente un diagramme de phase riche, avec des régions de solution solide distinctes. On distingue sur ce diagramme les phases suivantes (fig.3.8) [63] :

Les phases du fer :

- la phase α ($T < 950^\circ C$) ; symétrie : cc (Im3m) ; paramètre de maille $a = 2,8665 \text{ \AA}$ à $20^\circ C$,
- la phase γ ($950^\circ C < T < 1361^\circ C$) ; symétrie cfc (Fm3m), paramètre de maille $a = 3,6660 \text{ \AA}$ à $1167^\circ C$.

- la phase δ ($T > 1361^\circ\text{C}$) ; symétrie cc (Im 3 m) ; paramètre de maille : $a = 2,9378 \text{ \AA}$ à 1481°C

Les phases du cobalt :

- la phase α ($T > 410^\circ\text{C}$) ; (Fm3 m) ; paramètre de maille $a = 3,5446 \text{ \AA}$ symétrie cfc.

- la phase ε ($T < 410^\circ\text{C}$) ; symétrie hc (P63/mmc) ; paramètres de mailles $a = 2,5071 \text{ \AA}$ et $c = 4,0695 \text{ \AA}$.

Le diagramme de phase de cet alliage montre l'existence de trois régions de solutions solides ; en effet, à température supérieure à 1000°C le fer γ et le cobalt α forment une solution solide complète cfc ou phase γ . Cette phase s'étend jusqu'à une température ambiante pour un pourcentage très riche en cobalt variant entre 85 % et 95%.

Pour $T < 900^\circ\text{C}$ et pour un pourcentage du cobalt allant de 0 jusqu'à 78% ; le cobalt est dissout dans le fer α en donnant naissance à la phase désordonnée de type A2 appelée phase cubique centrée (bcc) nommée phase α . En descendant au dessous de 730°C avec un pourcentage de cobalt compris entre 25 % et 70%, la solution solide est ordonnée, cubique centrée de type B2 (analogue à la structure CsCl) dont les atomes du centre sont ceux du fer. Cette phase est désignée par la phase α' .

La transformation ordre-désordre est une transition rapide jouant un rôle dans la détermination des propriétés magnétique et mécanique de l'alliage fer-cobalt [45].

Dans la zone riche en cobalt ($>95\%$) et à température ambiante, le fer diffuse dans la matrice de cobalt et se dissout dans la phase ε du cobalt (fig 3.8).

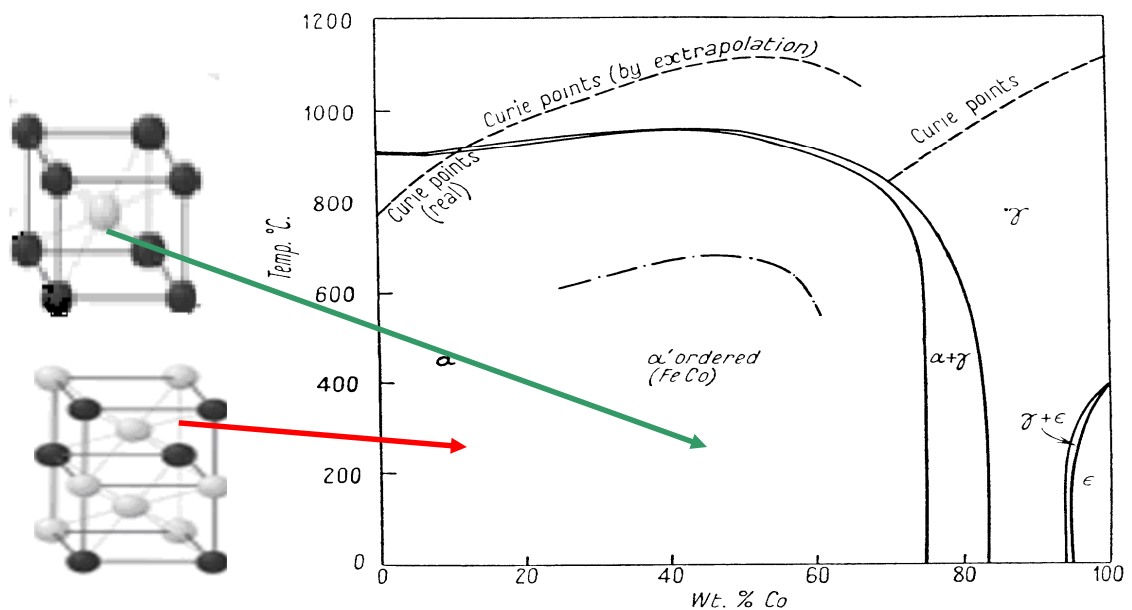


Figure 3.8 : Diagramme d'équilibre des phases de l'alliage Fe_{100-x}Co_x [63].

3.8 Enregistrement des spectres

3.8.1. Conditions de travail

Pour étudier l'évolution de la structure cristalline des poudres $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ en fonction de la teneur du cobalt pour cinq pourcentages : $x=10, 15, 20, 25$ et 60 , nous avons utilisé un diffractomètre de marque Philips X'Pert Pro travaillant en mode $\theta-\theta$. La tension accélératrice varie entre 40kV et 50kV avec un courant électronique correspondant variant entre 20mA et 40mA . Le tube à rayons X est pourvu d'une cathode en Cu, émettant un doublet intense K_α de longueur d'onde moyenne $\lambda=1,5418\text{\AA}$. La raie K_β est éliminée à l'aide d'un filtre en nickel. Les spectres sont enregistrés dans un intervalle angulaire $40^\circ < 2\theta < 120^\circ$, avec un pas angulaire égal à 0.02° . Le nombre de coups est de 4000 et le comptage par point est de $0,5\text{s}$ avec un temps d'acquisition moyen égal à une heure. La poudre est étalée sur un porte-échantillon en forme de disque de profondeur de quelques millimètres. Elle est compactée afin d'être à fleur avec le bord métallique du porte-échantillon. Au cours de l'enregistrement, le disque (ou spinner) effectue une rotation lente autour de sa normale (fig 3.9)



Figure 3 .9 : Photo illustrant le *spinner* du diffractomètre

3.8.2 Les spectres

Le spectre est la courbe donnant l'intensité en nombre de coups par seconde du faisceau de rayons X diffracté en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau incident. Pour comparer les spectres, les intensités des raies enregistrées ont été relativement

normalisées à l'intensité du pic le plus prononcé, dont l'intensité a été prise égale à 100% en unité arbitraire. Les pics intenses de chaque spectre devenus pareils, on peut mesurer et estimer les variations relatives en intensité et en position angulaire dans une échelle unique. Les spectres ont été ensuite dépouillés avec les logiciels X'Pert HighScore et Origin7.5. La figure 3.10 donne les spectres DRX normalisés de nos échantillons intercalés entre les spectres DRX du fer α (ou bcc) et du cobalt qui présente une coexistence des deux phases γ (ou fcc) et la phase ε (ou hcp). A rappeler qu'on a enregistré aussi les spectres DRX des poudres initiales du fer et du cobalt disponibles au laboratoire dans les mêmes conditions.

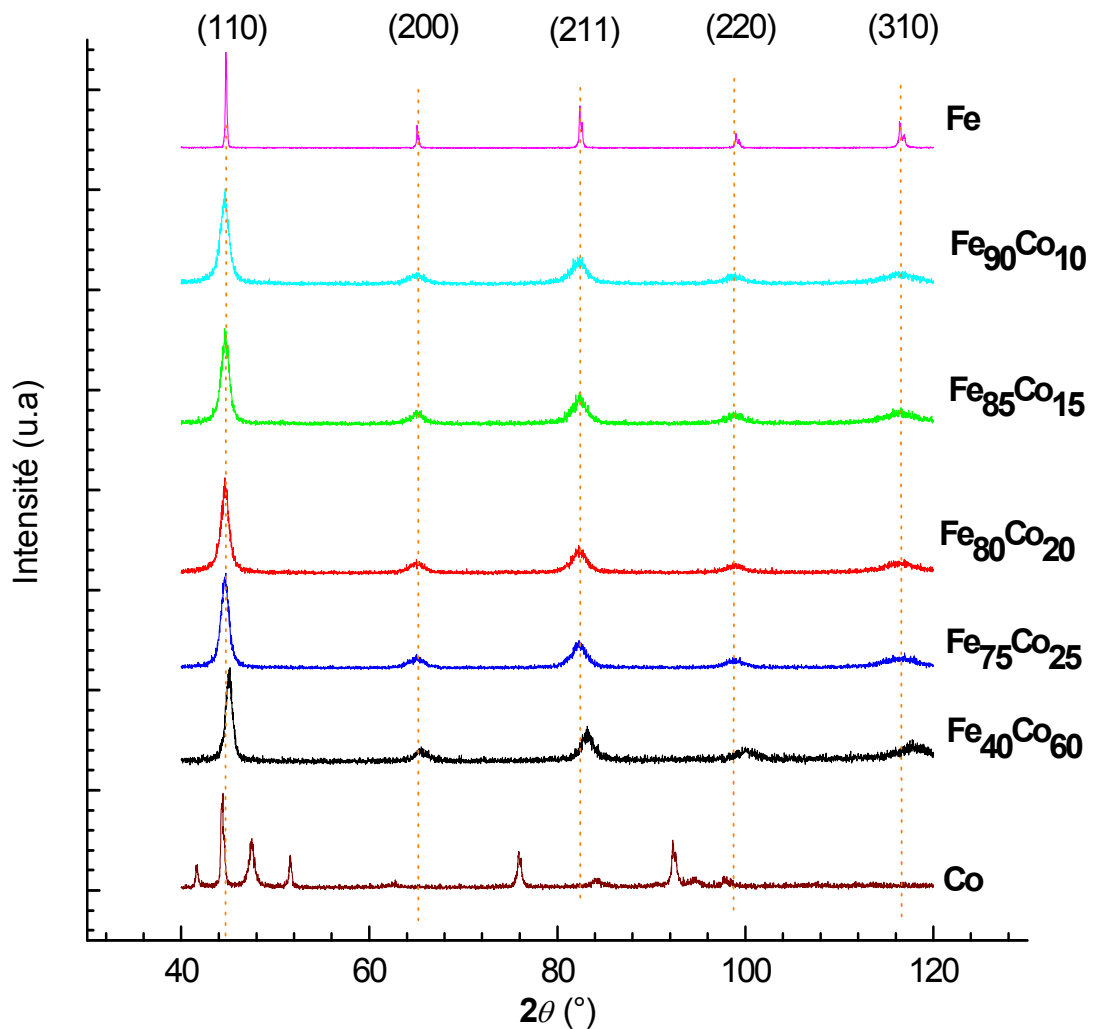


Figure 3.10 : Spectre DRX normalisés des poudres Fe_{100-x}Co_x.

Les spectres DRX des quatre premiers échantillons $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 10, 15, 20$ et 25) montrent des pics ayant des positions angulaires très proches de celles des pics du fer α [64] ; soit : $2\theta = 44.712^\circ$; $2\theta = 65.082^\circ$; $2\theta = 82.416^\circ$; $2\theta = 99.057^\circ$ et $2\theta = 116.539^\circ$.

Ces différents pics présentent également des élargissements presque identiques en gardant le même rapport relatif d'intensité.

Pour l'échantillon $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$, nous avons observé le même élargissement des pics mais avec une translation des pics vers les grands angles.

3.8.3 Simulation et modélisation du profil des raies de diffraction

Le profil des raies de diffraction a été simulé en utilisant le logiciel X'Pert HighScore. Le but de cette simulation consiste en l'étude des formes de raies et la détermination de leurs positions angulaires respectives. Chaque raie est caractérisée par les paramètres intrinsèques uniques suivants : intensité maximale (hauteur H du pic), intensité intégrale (aire A de la raie), position du pic 2θ , largeur à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum). La simulation d'une raie revient donc à déterminer son profil théorique qui présente le meilleur ajustement sur le profil expérimental, en optimisant les paramètres précédents de la raie à l'aide de la méthode des moindres carrés [58]. La simulation n'est meilleure que si le nombre de coups comptés par pic de diffraction est suffisamment élevé [65].

Pour le rayonnement X incident, il reste la raie K_α qui est la superposition de deux raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ dont le rapport en intensité est 0,5. Le programme considère d'abord, la réflexion de la raie $K_{\alpha 1}$ et simule son profil en identifiant ses paramètres caractéristiques, ensuite il introduit la raie $K_{\alpha 2}$ en tenant compte de son intensité et de celle du bruit de fond. Le logiciel X'pert HighScore utilise la décomposition de la raie à l'aide de la fonction Pseudo-Voigt choisie, qui est une combinaison linéaire d'un profil lorentzien $L(2\theta, H)$ et d'un profil gaussien $G(2\theta, H)$, soit:

$$\text{PV}(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta, H) + (1-\eta) \cdot G(2\theta, H) \quad (3.6)$$

Les deux profils ont la même hauteur H et sont centrés sur 2θ . η est appelé facteur de Lorentz qui indique la contribution de chaque raie [66]. Par exemple, pour la simulation du pic de l'échantillon $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$, situé au voisinage de $2\theta = 45^\circ$, on arrête les calculs quand l'écart entre les points calculés et expérimentaux est inférieur à la marge d'erreur

tolérée ; valeur affichée par le logiciel. Le logiciel donne également les trois courbes : celle du profil expérimental (en rouge), celle du profil simulé (en bleu) et celle du profil du bruit de fond (en vert) (fig. 3.11).

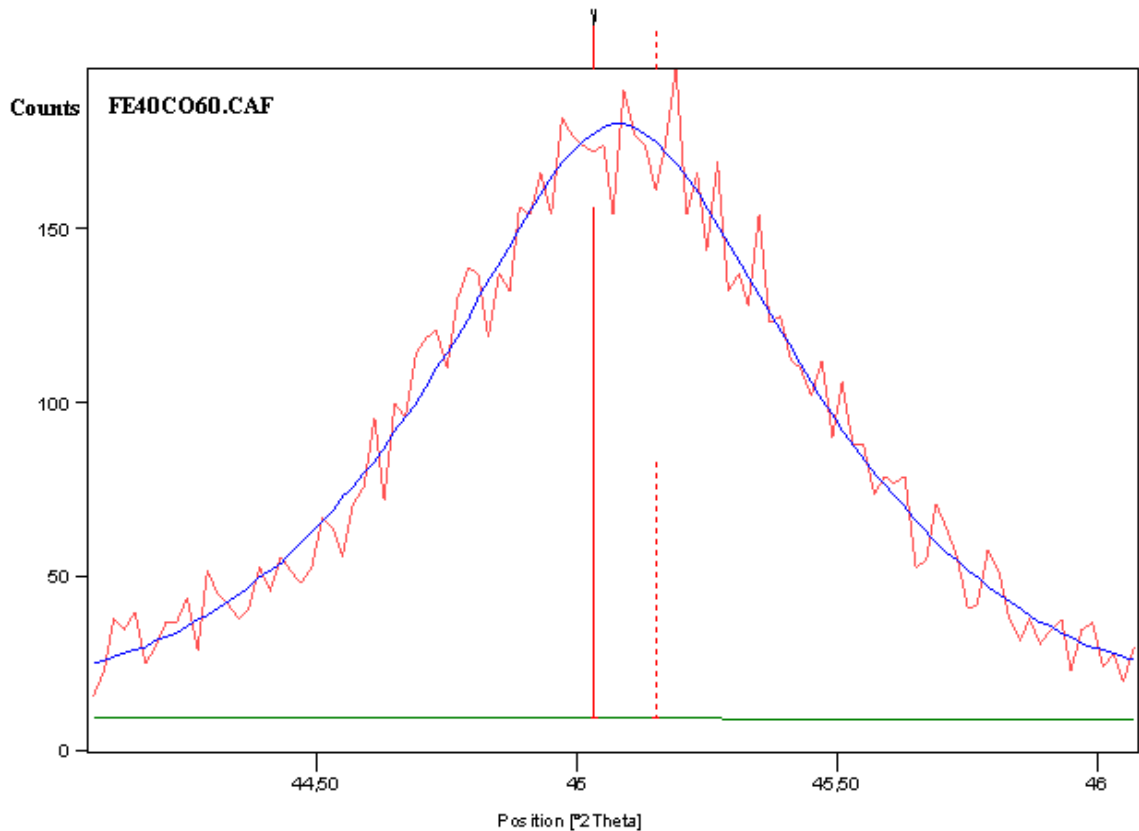


Figure 3.11 : Simulation du pic $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$
(profil expérimental (en rouge), simulé (en bleu) et le bruit de fond (en vert))

Le tableau 3.1 rassemble un exemple des résultats de la simulation avec le logiciel XPert HighScore du spectre DRX de l'échantillon $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$.

Tableau 3.1 : Positions (2θ), largeur à mi-hauteur, distance interréticulaire et intensité relative des pics DRX de $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$.

Pic	2θ (°)	Height (cts)	FWHM (°)	d-spacing (Å)	Rel. Int. (%)
1	45,0434	149,94	0,8090	2,01105	100,00
2	65,4794	17,57	1,6739	1,42431	11,72
3	83,0874	36,67	1,2402	1,16150	24,46
4	99,9368	14,52	1,7121	1,00602	9,68
5	117,7235	20,09	1,6305	0,89996	13,40

3.8.4 Identification des plans diffractants

Les résultats de la simulation du spectre DRX nous amènent à identifier les phases présentes dans l'échantillon en exploitant les paramètres déduits pour chaque pic. Pour cela, il faut indexer les pics de diffraction, c'est-à-dire, identifier les plans de Bragg (hkl) en déterminant au préalable la distance interréticulaire correspondante d_{hkl} . d_{hkl} est évaluée par le logiciel en exploitant la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

où $\lambda=1,5418\text{\AA}$ est la longueur d'onde moyenne du doublet $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$.

Le spectre de diffraction obtenu pour chaque échantillon nous donne une liste de pics définis respectivement par une position 2θ , une intensité relative I_{hkl} et une distance réticulaire d_{hkl}

Le travail consiste à comparer pour la raie Cu(K_{α}), cette liste de ces paramètres : 2θ (ou d_{hkl}) et I_{hkl} de la phase inconnue avec les mêmes données relatives aux phases des mêmes matériaux, répertoriées dans des fichiers JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standard). Une fiche JCPDS donne, pour la longueur d'onde de la raie K_{α} utilisée, les différents paramètres de la maille et le groupe de symétrie, puis elle relate la méthode d'élaboration de la poudre en se référant aux auteurs responsables de l'identification de cette phase [64].

En utilisant les données des fiches JCPDS de l'alliage FeCo [67], nous avons indexé les plans diffractants pour chaque pic (fig 3.10). En outre, nous concluons que :

Les 5 échantillons $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ possèdent les mêmes familles de plans diffractants d'indices (hkl)= (110), (200), (211), (220) et (310) tout en respectant l'ordre des intensités relatives des pics. Les différentes phases répertoriées Fe-Co possèdent une structure cristalline cubique (bcc, fcc). Chaque système cubique possède un groupe de symétrie indiqué sur la fiche et qui décrit la phase correspondante. Pour chaque phase Fe-Co, on trouve soit le groupe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (cubique simple) correspondant à plusieurs alliages tels que l'alliage Co_3Fe_7 , soit le groupe $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ (cubique centré) correspondant à l'alliage Co_7Fe_3 .

3.9 Evolution du paramètre de maille en fonction du pourcentage de cobalt

Dans le cas d'une structure cubique, le paramètre de maille a de l'échantillon $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ est relié aux indices de Miller (h, k, l) et à la distance interréticulaire d_{hkl} par l'équation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.7)$$

Le paramètre de maille a a été calculé pour tous les échantillons de la série $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$. Pour cela, la distance réticulaire d_{hkl} étant déterminée par la loi de Bragg ($d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$) et calculée directement par le logiciel en lui donnant juste la valeur de l'angle de réflexion 2θ (Tab. 3.1) ; on préfère calculer une seule valeur du paramètre de maille a correspondant au pic le plus intense du spectre, à savoir l'angle 2θ avoisinant 45° avec les indices de Miller correspondants (1, 1, 0) valable pour tous les spectres (d'après les fiches).

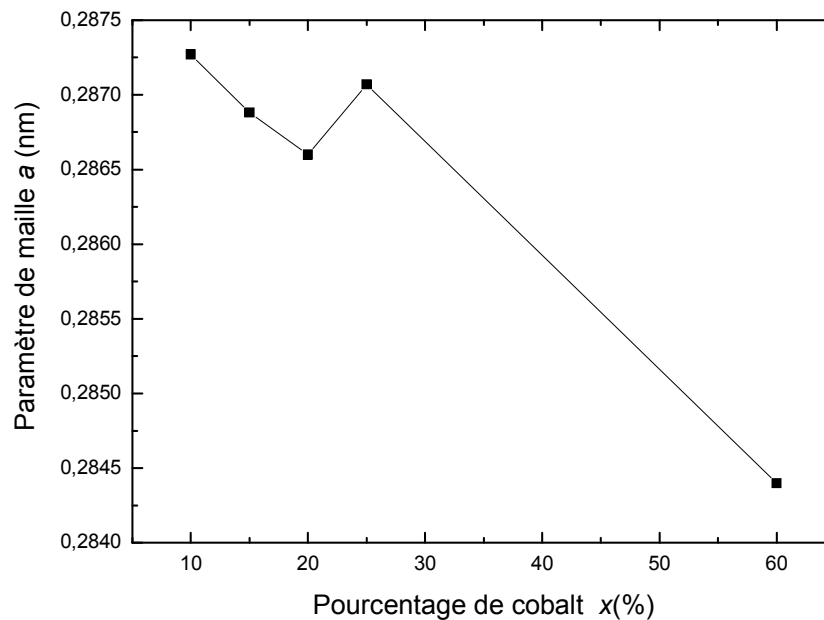


Figure 3.12 : Evolution du paramètre de maille a en fonction du pourcentage x de cobalt pour $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$.

Concernant l'erreur sur le paramètre de maille a , en utilisant la loi de Bragg et la formule (3.7) donnant l'expression de a , on aboutit par différentiation à :

$$\Delta a = \frac{a \Delta \theta}{\text{tg} \theta} \quad \text{où} \quad \Delta \theta = 0,02^\circ \text{ (pas)} \quad (3.8)$$

Par exemple, pour $a = 2,8440 \text{ \AA}$ dans le cas de l'échantillon $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$, on trouve $\Delta a = 0,0024 \text{ \AA}$, soit une erreur relative $\frac{\Delta a}{a}$ de l'ordre de 0,08 % sur la mesure.

La figure 3.12 montre que le paramètre de maille a diminue de façon rapide avec l'augmentation du pourcentage de cobalt. Sa valeur décroît linéairement de $0,28727\text{nm} \pm 0,00024\text{nm}$ pour $x=10$ jusqu'à $0,28660\text{nm} \pm 0,00024\text{nm}$ pour $x=20$. Ensuite a augmente rapidement jusqu'à $0,28707\text{nm} \pm 0,00024\text{nm}$ pour $x=25$; puis sa valeur décroît encore jusqu'à $0,28440\text{nm} \pm 0,00024\text{nm}$ pour $x=60$.

Le même comportement de a en fonction de x est signalé dans la littérature. En effet, il est prouvé que les propriétés physiques (magnétique, mécanique..) sont intimement liées avec la structure des nanomatériaux (paramètre de maille, taille des grains..). Le système Fe-Co possède la plus grande aimantation à saturation parmi les alliages magnétiques et de plus ce maximum est atteint dans l'intervalle $x = 20-35$, ce qui laisse prévoir des changements notables des paramètres de la structure dans ce domaine de composition. Les auteurs CHERMAHINI et al [13] ont élaboré les deux alliages $\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10}$ et $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ avec un broyeur planétaire FRITSCH à une vitesse de rotation de 400 tr/min et ce pour plusieurs temps de broyage, particulièrement pour le temps de 35 heures où ils ont trouvé respectivement les paramètres de mailles a égaux à 0,2873 nm et 0,2866 nm, c'est-à-dire, que a décroît quand x augmente aussi.

En particulier, NISHIZAWA et al [68] en élaborant l'alliage FeCo pour différentes compositions, ils ont utilisé deux traitements thermiques après le processus d'élaboration, en recourant au refroidissement lent et à une trempe depuis 750° , les auteurs ont trouvé que le paramètre de maille est égal à 0,28667nm pour une composition en cobalt variant entre 0 et 20%, ensuite le paramètre décroît rapidement quand cette composition augmente et atteint la valeur 0,28420nm pour une composition égale à 70% en cobalt.

ZELANAKOVA et al [12] ayant fabriqué l'alliage $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ par broyage à haute énergie à l'aide d'un broyeur planétaire RETCH PM 400 ; après 30h de broyage, ils ont également observé que le paramètre de maille décroît fortement lorsque la teneur en cobalt augmente. En effet, le paramètre diminue de $a=0,28665\text{nm}$ jusqu'à $a=0,28545\text{nm}$, lorsque le pourcentage en cobalt augmente de $x=30$ jusqu'à $x=50$, puis le paramètre croît de façon monotone jusqu'à la $a=0,28575\text{nm}$ correspondant à $x= 60$. La même évolution de a en fonction de x figure dans le travail de ZENG et al [69] qui ont réalisé l'alliage $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ et $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ par broyage à haute énergie à l'aide d'un Spex 8000 pendant 10 heures de broyage sous atmosphère d'argon ; ils ont trouvé que lorsque x augmente de 30 à 50 alors le paramètre de maille a diminue de 0,2861nm jusqu'à 0,2857 nm.

A titre de comparaison, MOUMENI et al [14] ont étudié l'alliage $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ élaboré par mécanosynthèse avec un broyeur planétaire de type FRITCH pulvérisette7, ils ont déduit un paramètre de maille égal à 0,2861 nm après 36h de broyage.

D'un autre côté, MANCIER et al [70] ont élaboré l'alliage $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}$ grâce à une électrochimie assistée par ultrasons, et ils ont trouvé un paramètre de maille égale à 0,2864 nm.

A rappeler que le paramètre de maille de l'alliage $\text{Fe}(\text{Co})$ à l'état massif pour la structure α (bcc) est égal à $0,28236 \text{ nm} \pm 0,00006 \text{ nm}$ et pour la structure α' (bcc ordonnée) il vaut $0,28250 \text{ nm} \pm 0,00006 \text{ nm}$ [5].

3.10 Taille moyenne des grains et contraintes résiduelles

3.10.1 Profil de la raie de diffraction

Le profil enregistré de la raie de diffraction X est bien représenté par le produit de convolution d'une fonction instrumentale et d'un profil lié à la microstructure de l'échantillon. La fonction instrumentale est une convolution de fonctions élémentaires liées à l'aberration apportée par chaque élément composant le diffractomètre [3]. La microstructure de l'échantillon est déterminée par deux aspects distincts : la taille des cristallites (ou taille des grains) et l'effet des micro-contraintes provenant du mode d'élaboration de l'échantillon.

La largeur $\Delta(2\theta)$ de la raie de diffraction enregistrée est reliée à la largeur instrumentale $\Delta_i(2\theta)$, à la largeur due à la taille des cristallites $\Delta_g(2\theta)$ et à celle due aux micro-contraintes $\Delta_c(2\theta)$ par :

$$\Delta(2\theta)^2 = \Delta_i(2\theta)^2 + \Delta_g(2\theta)^2 + \Delta_c(2\theta)^2 \quad (3.9)$$

La contribution expérimentale peut être mesurée en enregistrant le spectre d'un monocristal parfait par exemple le silicium, avec de grosses cristallites et exempt de contraintes. Elle vaut $\Delta_i(2\theta)=0,015^\circ$. L'évaluation des autres contributions permet de déduire la taille des grains et le taux des contraintes.

3.10.2 Détermination de la taille des grains par la méthode Scherrer

Une cristallite est un cristal de petite taille, formé par un empilement fini de N plans réticulaires parallèles (hkl) dans l'espace réel et dont l'épaisseur est égale à $D = N \cdot d_{hkl}$. Sa représentation en réseau réciproque est un volume centré autour du nœud et allongé suivant la normale des plans (hkl), appelé domaine de diffraction [71]. Le grain est un ensemble de

ces cristallites identiques (ou différentes), parfois appelés domaines diffractants qui sont orientés aléatoirement (fig 3.13)

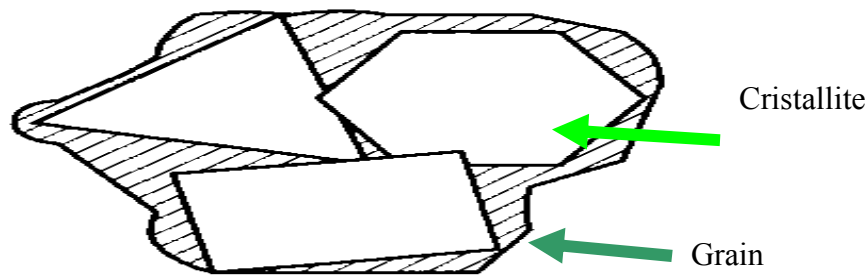


Figure 3.13 : Schéma d'un grain avec des cristallites.

La réflexion sélective ne se fait pas exactement aux valeurs exactes de θ , mais une tolérance limitée est permise pour un angle d'incidence $(\theta + \xi)$ dans lequel ξ est très petit devant θ ; θ vérifie la loi de Bragg.

L'intensité réfléchie I par les N plans se calcule de la même manière que l'intensité diffractée à l'infini par un réseau optique plan. Si ϕ est le déphasage entre les ondes réfléchies par deux plans successifs, on obtient :

$$I = I_0 \frac{\sin^2 N \frac{\phi}{2}}{\sin^2 \frac{\phi}{2}} \approx N^2 I_0 \left[\frac{\sin^2 \chi}{\chi^2} \right] \quad \text{avec} \quad \chi = N \frac{\phi}{2} \quad (3.10)$$

L'approximation est justifiée car ϕ est très faible devant l'unité. En effet :

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2d \cdot \sin(\theta + \xi) \approx \frac{2\pi}{\lambda} [\lambda + 2d \cdot \xi \cos \theta] \equiv \frac{4\pi}{\lambda} d \cdot \xi \cos \theta \ll 1 \quad (3.11)$$

La largeur à mi-hauteur $\Delta\theta_g$ (au lieu de $\Delta\xi$) est :

$$\Delta\theta_g = 0,22 \frac{\lambda}{D \cdot \cos \theta} \quad (3.12)$$

où $D = Nd$ est la taille de la cristallite perpendiculairement à ses plans diffractants, supposés régulièrement espacés d'une distance d . Si une légère déviation angulaire s'ajoute à la sélection de réflexion pour l'incidence θ ; c'est-à-dire, pour l'incidence $(\theta + \xi)$, la réflexion sera positionnée à $2(\theta + \xi)$ et la largeur angulaire (en radians) déduite est :

$$\Delta_G \theta = 0,89 \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (3.13)$$

Cette relation s'appelle formule de Scherrer qui donne une première approximation de l'élargissement de la raie de diffraction due à la contribution de la taille finie de la

cristallite ou du domaine diffractant. Plusieurs corrections ont été apportées à cette formule, qui est établie pour tenir compte de plusieurs cristallites identiques, distribuées aléatoirement et désormais calculée par rapport à un matériau connu appelé matériau standard. La taille moyenne déduite pour ces cristallites, est :

$$\langle D \rangle (nm) = \kappa \frac{\lambda(nm)}{\Delta_g(2\theta)(rd) \cdot \cos \theta} \quad (3.14)$$

$\Delta_g(2\theta)$ désigne la largeur intégrale vraie, sensiblement égale à la racine carrée de la différence des carrés de la largeur intégrale observée $\Delta_{obs}(2\theta)$ sur le pic de diffraction, et de la largeur intégrale $\Delta_i(2\theta)$ de la contribution instrumentale .

κ est un coefficient qui dépend de la forme de la cristallite ($\kappa=0,89$ pour les sphères ; $\kappa=0,83$ à $0,91$ pour les cubes ; $\kappa=0,73$ à $1,01$ pour les tétraèdres) [65].

Si l'élargissement du pic de diffraction est dû au seul effet de taille des cristallites, il est dit homogène et son profil est lorentzien. En différenciant la relation (3.14), nous déduisons l'erreur relative commise sur la taille de la cristallite, soit :

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta \beta}{\beta} + \operatorname{tg} \theta \cdot \Delta \theta \quad \text{avec } \Delta \theta \approx 0,02^\circ (\text{pas}) \text{ et } \Delta \beta = \Delta_i(2\theta) \approx 0,015^\circ \quad (3.15)$$

Les différentes tailles des grains pour chaque alliage $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ sont déterminées à l'aide du logiciel X'Pert HighScore qui comprend un algorithme basé sur l'emploi de la formule de Scherrer. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3 .2.

Tableau 3. 2 : Tailles moyennes des grains déduites pour les 5 échantillons.

<i>Echant.</i>	$\Delta\theta_{obs}$ (°)	$\Delta\theta_i$ (°)	2θ (°)	$\Delta\theta_s$ (°)	$\langle D \rangle \pm \Delta D$ (nm)
Fe ₄₀ Co ₆₀	0,809	0,015	45,043	0,8088	10,64 ± 0,67
Fe ₇₅ Co ₂₅	0,974	0,015	44,6021	0,9738	8,82 ± 0,64
Fe ₈₀ Co ₂₀	0,905	0,015	44,6784	0,9048	9,50 ± 0,65
Fe ₈₅ Co ₁₅	0,989	0,015	44,6341	0,9888	8,70 ± 0,64
Fe ₉₀ Co ₁₀	1,102	0,015	44,5693	1,1019	7,80 ± 0,62

La figure 3.14 montre que la taille moyenne des grains $\langle D \rangle$ augmente en fonction du pourcentage x en cobalt. Une légère diminution est trouvée autour de $x=20$, mais difficile à estimer à cause de la précision de la méthode. Par la même méthode de calcul de la taille des grains, ZENG et al [69] cités précédemment, ont obtenu une taille égale à 10 nm pour l'alliage Fe₇₀Co₃₀ et à 9 nm pour l'alliage Fe₅₀Co₅₀.

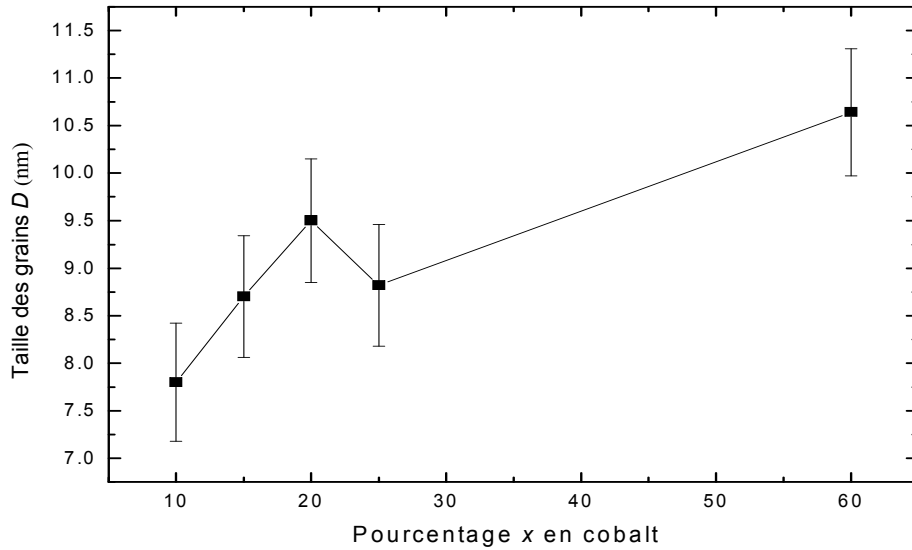


Figure 3.14 : Evolution de la taille des grains D en fonction du pourcentage x de cobalt .

3.10.3 Effets des contraintes

Quand une contrainte est appliquée au cristal, elle engendre une déformation $\varepsilon = \Delta d / d$ où d est la distance interréticulaire. Ces microdéformations sont dues principalement au mode d'élaboration de l'échantillon, principalement à la diffusion des atomes du cobalt dans la matrice du fer en substitution, ce qui crée toujours une distorsion ou des contraintes internes au niveau de cette maille. Cette altération de la distance interréticulaire engendre un élargissement $\Delta\theta_c$ de chaque pic de diffraction. La différentiation de la loi de Bragg conduit à (3.16) :

$$\Delta_c(2\theta) = 4\varepsilon \cdot \operatorname{tg}\theta \quad (3.16)$$

Cependant, l'effet des contraintes est à traiter avec la méthode Williamson-Hall et le profil de la raie a été simulé par une pseudo-voigt ; la lorentzienne correspond à un élargissement homogène engendré par l'effet de taille ; la gaussienne correspond à un élargissement inhomogène qui est dû à l'effet des micro-contraintes. On déduit de la simulation, les largeurs respectives de chaque pic de diffraction (diminuées de la contribution expérimentale) et évaluer la taille des grains et la déformation. On peut négliger l'effet des contraintes si la forme des pics est presque lorentzienne et déduire juste la taille des grains.

La méthode de Williamson-Hall est plus rationnelle, de part son diagramme permet le calcul conjoint de la taille apparente des cristallites et du taux de déformation du réseau cristallin en superposant ces deux effets. Cette méthode s'appuie sur le fait que le carré de la largeur totale intégrale $\Delta(2\theta)^2$ des pics de diffraction est égal à la somme des carrés des trois contributions : instrumentale et celles dues à l'effet de taille et des microcontraintes, soit :

$$\Delta(2\theta)^2 = \Delta_i(2\theta)^2 + \Delta_g(2\theta)^2 + \Delta_c(2\theta)^2$$

Si on néglige la contribution instrumentale et en appliquant (3.13) et (3.15), on peut expliciter $\Delta(2\theta)^2$ comme suit :

$$\Delta(2\theta)^2 = \left(\frac{\kappa\lambda}{D \cos \theta}\right)^2 + (4\varepsilon \cdot \operatorname{tg} \theta)^2 \quad (\text{a}) \quad \text{ou bien} \quad \frac{\Delta(2\theta)^2}{\operatorname{tg}^2 \theta} = \left(\frac{\kappa\lambda}{D}\right)^2 \cdot \frac{1}{\sin^2 \theta} + (4\varepsilon)^2 \quad (\text{b}) \quad (3.17)$$

Le graphe de $\Delta(2\theta)^2/\operatorname{tg}^2 \theta$ en fonction de $1/\sin^2 \theta$ est une droite dont la pente permet d'évaluer la taille des grains D pour un coefficient κ donné et l'ordonnée à l'origine détermine la déformation ε . Les calculs ont été effectués en analysant le spectre DRX pour le doublet K_α et ensuite pour la raie $K_{\alpha 1}$ seule.

A / Pour le doublet K_α

Les graphes montrant l'évolution de D et ε en fonction du pourcentage x en cobalt (en prenant $\kappa=1$) sont montrés sur les figures 3.15 a et b. Chaque point du graphe est déduit de la régression linéaire de $\Delta(2\theta)^2/\operatorname{tg}^2 \theta$ en fonction de $1/\sin^2 \theta$. La méthode devient plus précise quand le nombre de pics observés est plus grand.

La courbe 3.15.a. montre que la taille des grains D augmente rapidement de $9,59 \text{ nm} \pm 2,22 \text{ nm}$ jusqu'à $15,26 \pm 5,59 \text{ nm}$ quand le pourcentage x en cobalt croit de 10 à 20 %. Ensuite elle décroît en atteignant $10,66 \text{ nm} \pm 1,89 \text{ nm}$ pour le pourcentage de cobalt valant 25 %. Après, D croit d'une façon monotone jusqu'à $13,36 \text{ nm} \pm 1,64 \text{ nm}$ quand x augmente jusqu'à 60 %.

De même pour le taux moyen des contraintes ε présente une évolution un peu différente en fonction du pourcentage x en cobalt. En effet, le taux ε augmente de 0,60% jusqu'à 0,71 % quand x varie de 10 à 20 % de cobalt. Puis il diminue en atteignant 0,41 % de contraintes lorsque x augmente de 20 % à 60 %.

Diverses évolutions ont été révélées par plusieurs auteurs (cités au § 10) sur le même alliage préparé par mécanosynthèse. En particulier, A.Zelenakova et al [12] ont trouvé pour l'alliage en nanopoudre : $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ ($x = 30, 45, 50, 60$) broyé pendant 30h, que $\langle D \rangle$

décroit de 11 nm jusqu'à 8,6nm lorsque x varie de 30 à 45 pour devenir constant pour x croissant. Le taux moyen de contraintes $\langle \varepsilon \rangle$ reste aussi constant en fonction de la composition x en cobalt et varie dans l'intervalle [0,4% -0,6 %].

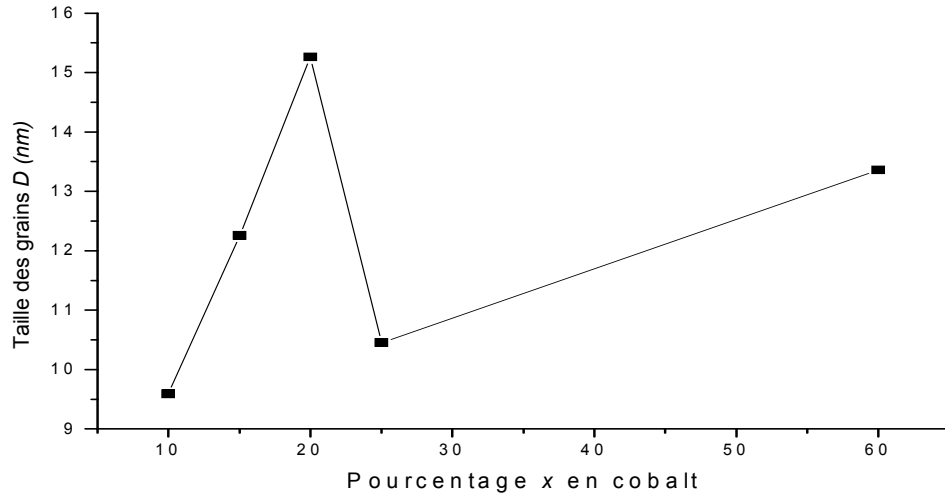


Figure 3.15 a : Evolution de la taille des grains D en fonction du pourcentage x de cobalt pour $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$.

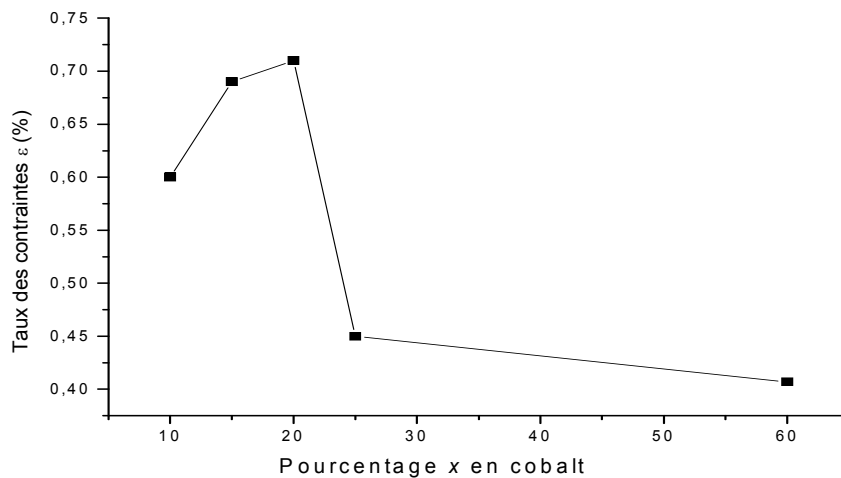


Figure 3.15 b : Evolution du taux des contraintes ε en fonction du pourcentage x de cobalt pour $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$.

CHERMAHINI et al [9] qui ont étudié l'alliage $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ ($x=100, 90, 65, 50$ et 25) réalisé par un broyeur planétaire FRITCH à 400tr/min et pour différents temps t de broyage ($t = 0, 3, 8, 20, 35, 45$ heures). En considérant le temps de 35 heures de broyage, ils ont trouvé que la taille moyenne des grains $\langle D \rangle$ reste constante ayant une valeur comprise entre 12 nm et 15nm, pour les pourcentages élevés. Quant à $\langle \varepsilon \rangle$, il n'est pas pratiquement affecté

par la variation de la composition de cobalt et il garde une valeur dans l'intervalle [1.05%, 1.25%].

MOUMENII et al [14], on trouvé des valeurs proches des nôtres $\langle D \rangle = 12$ nm et $\langle \varepsilon \rangle$ avoisinant 0,2 % pour l'alliage $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ ($x = 50$ %) obtenu par un broyage à haute énergie dépassant 36 h à l'aide d'un broyeur FRITCH (pulvérisette 7) tournant à 400 tours par minute.

B/ Pour $K_{\alpha 1}$ seule

Les largeurs des pics doivent être calculées uniquement pour la raie $K_{\alpha 1}$. Aussi, le logiciel X'Pert HighScore permet de décomposer les contributions relatives des deux raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ au spectre DRX. La figure 3.16 donne le résultat de cette décomposition avec le profil de raie du doublet K_{α} . Pour chaque raie individuelle, on peut lire la position angulaire 2θ et la largeur à mi-hauteur.

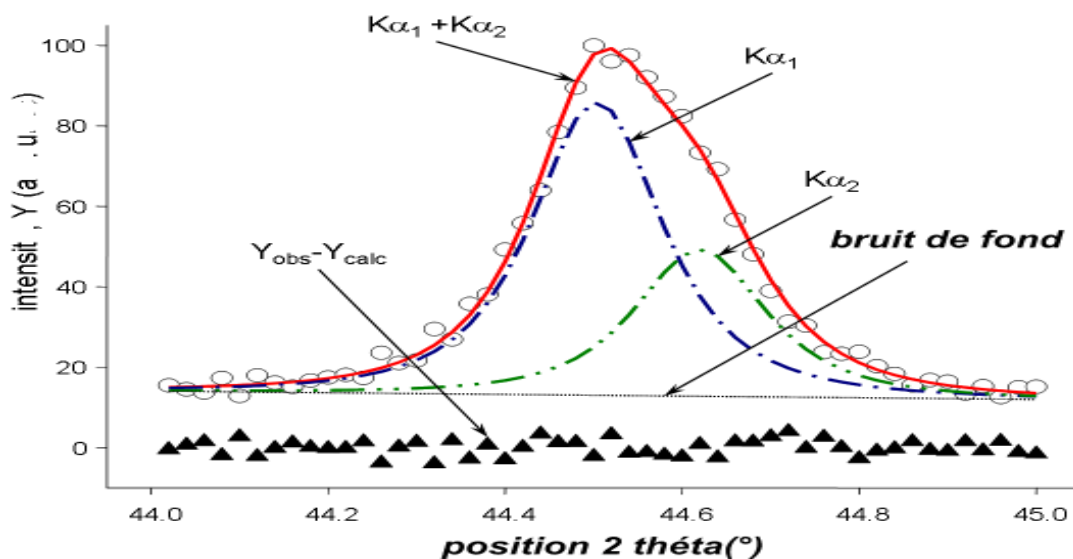


Figure 3.16: Décomposition d'un pic de diffraction relatif au doublet K_{α} .

Pour déterminer les profils de simulation des pics DRX, on élimine analytiquement la contribution de la raie $K_{\alpha 2}$ en utilisant la méthode de RATCHINGER du logiciel X'Pert plus de Philips [65]. Cette méthode considère que le rapport en intensité ($K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1}$) est égal à 0,5 pour tous les pics de diffraction.

Cependant en éliminant la contribution de $K_{\alpha 2}$, l'intensité des raies de diffraction des rayons X diminue beaucoup, surtout pour les grands angles (le maximum était aux environs de 200 coups, maintenant il est réduit à 150 coups); ce qui nous donne des profils de raies difficilement ajustables avec les fonctions pseudo-Voigt car l'intensité est très faible rendant quelques pics proches du bruit de fond.

Les graphes présentant l'évolution de D et ε en fonction du pourcentage x en cobalt pour les nano poudres $Fe_{100-x}Co_x$ sont donnés par la fig 3.17 a et b.

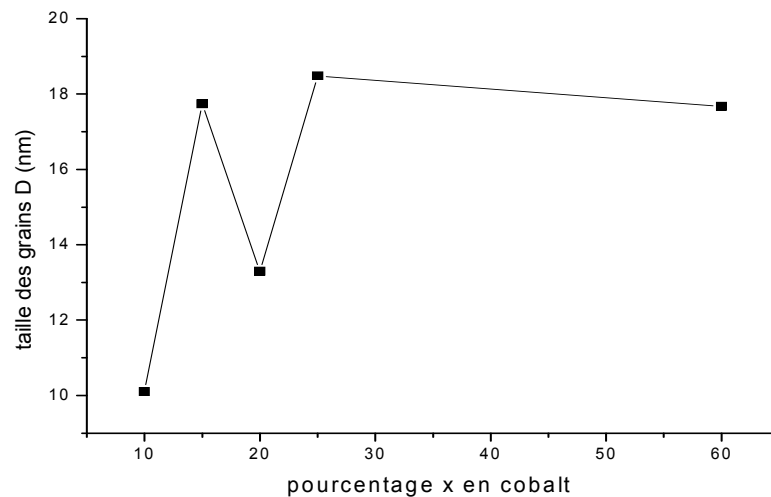


Figure 3.17 a : évolution de la taille des grains D en fonction du pourcentage x de cobalt.

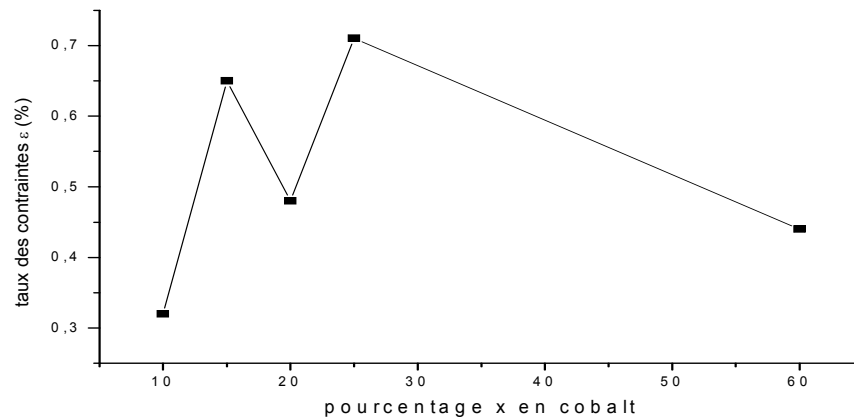


Figure 3.17. b : évolution du taux des contraintes ε en fonction du pourcentage x de cobalt.

Etant donné que les profils des pics sont difficilement ajustables, il existe alors une grande incertitude dans l'estimation des tailles de grains et du taux des contraintes par cette méthode ; cependant l'évolution de la taille des grains D est un peu différente de celle calculée par Williamson-Hall (a) : c'est-à-dire D augmente d'une façon monotone dans le

domaine des pourcentage x [10%-25%], puis il reste constant quand x augmente de 25 à 60%.

La même allure est révélée dans l'évolution du taux des contraintes ε en fonction de x , sauf que ce taux diminue lentement lorsque x croit de 25 à 60%.

Maintenant comparons les tailles des grains évaluées dans les trois cas : D.S., W-H a et b (tableau 3.3).

Tableau 3.3 : Comparaison des différentes tailles des grains obtenues par les méthodes : D.S, W-H a et b

Echantillon	< D > ± Δ D (nm)	< D > ± Δ D (nm)	< D > ± Δ D (nm)
	Scherrer	par Williamson-Hall a	par Williamson-Hall b
Fe ₄₀ Co ₆₀	10,64 ± 0,67	13,36 ± 1,64	17,67 ± 2,57
Fe ₇₅ Co ₂₅	8,82 ± 0,64	10,66 ± 1,89	18,48 ± 4,50
Fe ₈₀ Co ₂₀	9,50 ± 0,65	15,26 ± 5,59	13,29 ± 4,07
Fe ₈₅ Co ₁₅	8,70 ± 0,64	12,26 ± 1,57	17,74 ± 3,02
Fe ₉₀ Co ₁₀	7,80 ± 0,62	9,59 ± 2,22	10,10 ± 2,30

3.11 Conclusion

D'après les spectres DRX des poudres nanostructurées Fe_{100-x}Co_x ($x = 10, 15, 20, 25$ et 60), ils montrent clairement que les pics caractéristiques du cobalt (phase bcc et hcp) et les pics spécifiques du fer ont complètement disparu après 36 heures de broyage. Ce qui signifie que les atomes du cobalt ont diffusé dans la matrice du fer (en substitution), et qu'il y'a eu lieu la formation de la solution solide du fer et du cobalt et que l'alliage Fe (Co) a été parfaitement élaboré par la mécanosynthèse.

La taille des grains D augmente d'une façon monotone lorsque la composition x en cobalt augmente. Elle varie dans l'intervalle [7,8 nm – 10,64 nm] en employant la méthode de Scherrer. Et en utilisant la méthode de Williamson-Hall, on trouve que D varie dans le domaine [9,59 nm – 15,26 nm].

Le taux des contraintes ε diminue lorsque le pourcentage x en cobalt augmente ; il varie dans l'intervalle [0,71% – 0,41%].

CHAPITRE 4

ANALYSE DES POUDRES NANOSTRUCTUREES $Fe_{100-x}Co_x$ PAR MEB-EDX

4.1 Introduction

Au cours du broyage des poudres micrométriques initiales de fer et cobalt, les particules de ces éléments se déforment, se brisent et se soudent entre elles avec une diffusion d'atomes pour former l'alliage final. Nous allons, en une première étape, décrire la morphologie des nanoparticules $Fe_{100-x}Co_x$ élaborées, par une observation directe en détection d'électrons secondaires à l'aide d'un microscope à balayage. Dans une deuxième étape, nous procéderons à la microanalyse par EDX de nos échantillons pour la quantification des éléments «Fe» et «Co» et éventuellement détecter la présence d'impuretés provenant du milieu ambiant ou du broyeur lui-même.

Du point de vue fondamental, ces deux techniques d'analyse sont basées sur l'interaction d'un faisceau d'électron accéléré avec la matière. Lors de cette interaction, il se produit :

- des interactions élastiques donnant des électrons rétrodiffusés très déviés et d'énergie comparable à celle des électrons incidents,
- des interactions inélastiques donnant des électrons secondaires arrachés par les électrons précédents et d'énergie égale à quelques dizaines d'électron-volts. On détecte également sous ultravide des électrons Auger, d'énergie encore plus faible. L'interaction inélastique engendre également l'émission de rayons X et de photons lumineux.

Ces rayonnements proviennent de zones plus ou profondes dans le volume d'interaction ou *poire* (figure 4.1). La taille de ce volume dépend de l'énergie cinétique des électrons incidents ; elle de l'ordre de $1\mu m^3$ quand cette énergie vaut 20 keV [72].

Du point de vue caractérisation de l'échantillon, les électrons rétrodiffusés ou secondaires sont exploités dans le principe du microscope à balayage (MEB) pour synthétiser l'image d'une petite aire de l'échantillon. La détection des rayons X (ou éventuellement les électrons Auger) à l'aide d'un montage annexe couplé au MEB, servent

à la microanalyse de l'échantillon. Nous détaillerons dans ce qui suit ces deux principales fonctions du MEB en discutant les résultats trouvés.

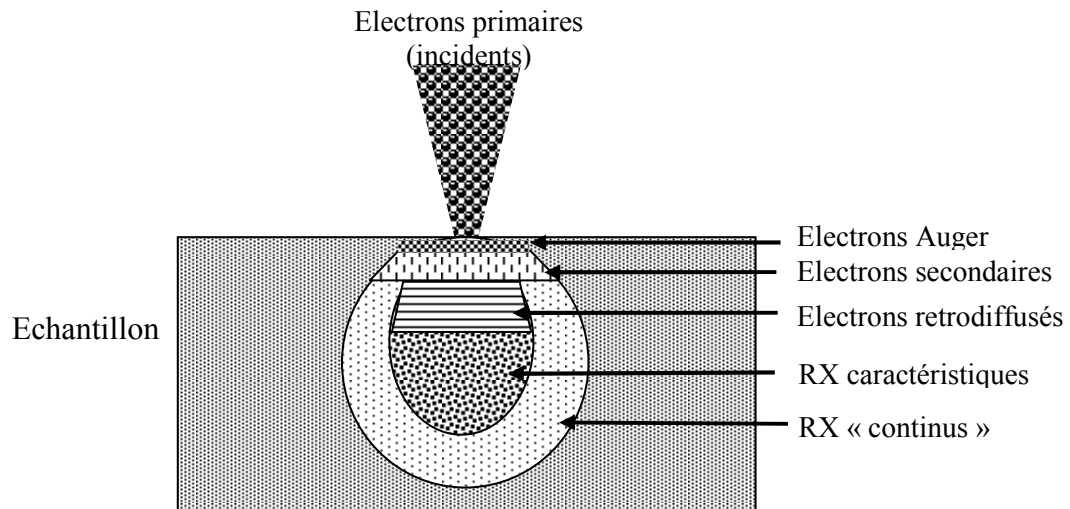


Figure 4.1: Poire d'interaction du faisceau d'électrons incident avec la matière et les domaines d'émission des divers rayonnements.

4.2 Principe du microscope électronique à balayage (MEB)

Le schéma décrivant le principe de fonctionnement d'un microscope à balayage est représenté sur la figure 4.2. On distingue :

- a/ Une colonne : un faisceau électronique monocinétique, très fin et d'énergie réglable, est émis par un canon à électrons (C) situé en haut de la colonne. Il est ensuite focalisé à l'aide de lentilles électro-magnétiques (L1,2) de distances focales ajustables, sur la surface d'un échantillon (E) placé dans une chambre prolongeant le bas de la colonne. Un groupe de pompage assure un vide au moins secondaire ($\sim 1\mu\text{Torr}$) dans la colonne et la chambre de l'échantillon. Dans les anciens appareils, l'échantillon doit être conducteur (ou bien revêtu d'un dépôt très mince d'or, par exemple) pour éviter l'accumulation de la charge électrique car elle va repousser les électrons incidents. Par contre, sur les appareils récents, cette difficulté est surmontée à l'aide d'un mode de fonctionnement environnemental évitant la déshydratation éventuelle des échantillons. Sous l'effet de deux bobines de déflexion B_x et B_y , d'axes transverses par rapport au faisceau électronique, le point d'impact des électrons balaye une surface de l'ordre de $(1/10.\text{mm})^2$ quand ces bobines sont alimentées respectivement par des courants électriques en dents de scie et en escalier. Les électrons rétrodiffusés ou les électrons secondaires qui seront collectés par

des détecteurs appropriés placés à l'intérieur de la chambre de l'échantillon servent à synthétiser l'image de la surface balayée de l'échantillon.

- b/ Un tube cathodique : les déviations X et Y du faisceau électronique dans le tube cathodique, sont synchronisées avec les déflexions du faisceau électronique au voisinage de l'échantillon. L'intensité du faisceau électronique du tube et par suite la brillance du spot sur l'écran d'observation, sont pilotées par le courant délivré par le détecteur qui collecte les électrons rétrodiffusés ou secondaires. L'amplitude de ce courant est proportionnelle au nombre d'électrons recueillis qui dépend de la topographie de l'échantillon. Par conséquent, le spot se déplace sur l'écran d'observation et trame une image homothétique de la surface balayée de l'échantillon dont le grossissement est environ mille fois plus grand que celui d'un microscope optique ordinaire. L'image peut être visualisée en mode BE si les électrons rétrodiffusés par l'échantillon qui sont collectés ou en mode SE si les électrons secondaires qui sont collectés.

-c/ Généralement, au microscope à balayage sont couplés d'autres détecteurs servant pour la microanalyse que nous décrivons dans les paragraphes subséquents.

-d/ Le dispositif est piloté par un PC pour la saisie et l'analyse des données de la microanalyse et l'enregistrement des images données par le MEB.

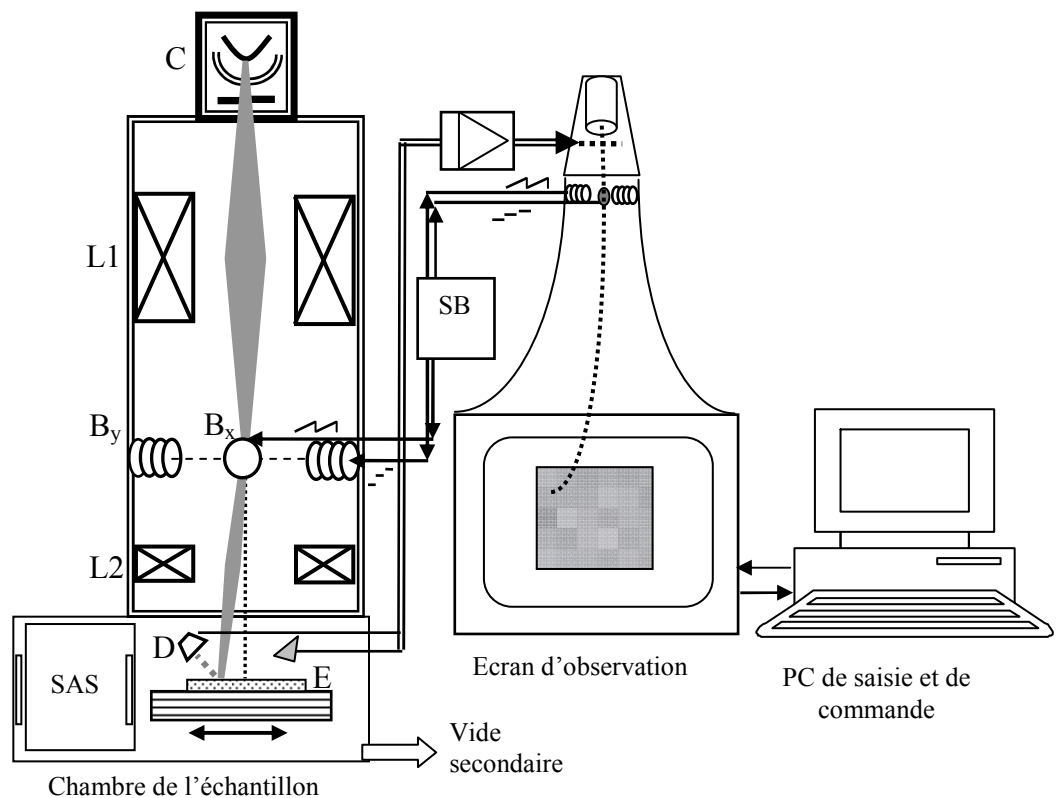
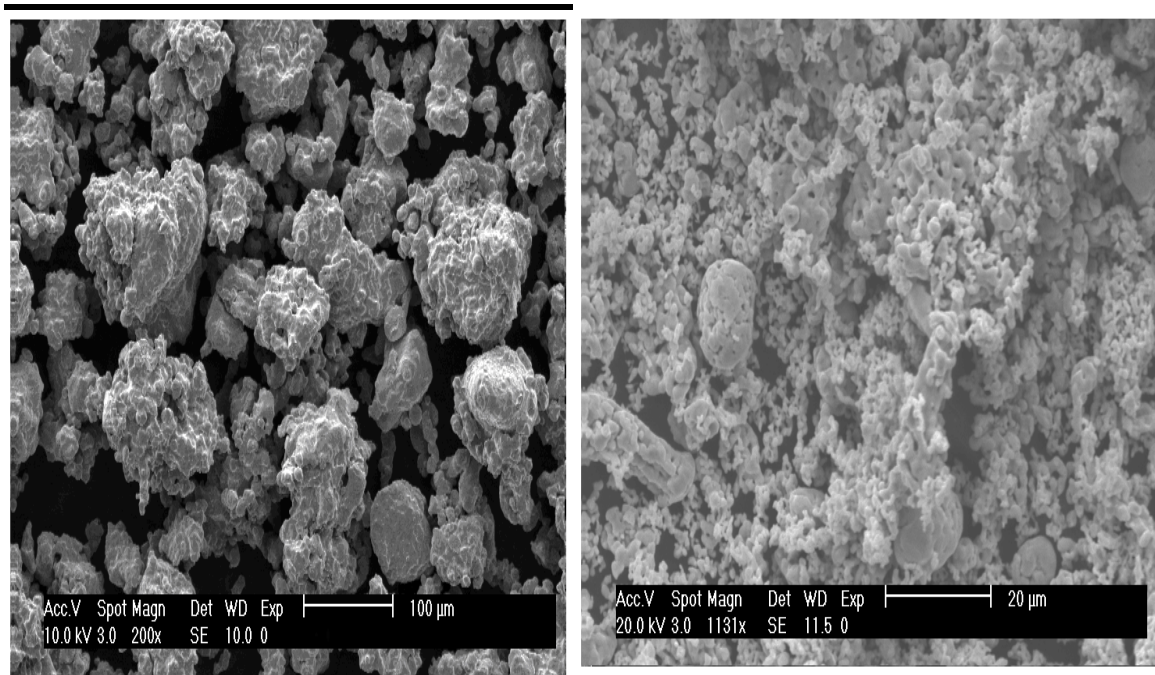


Figure 4.2 : Schéma de principe d'un MEB

4.3 Présentation des micrographies des poudres nanostructurées $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$

Nous avons utilisé un microscope à balayage de marque : PHILIPS XL 30 FEG ESEM avec un vide secondaire de 10^{-5} mbar dans la chambre d'échantillon permettant ainsi de placer la poudre sur le porte-échantillon sans préparation préalable. La tension accélératrice est réglable dans un intervalle de 10 keV jusqu'à 30 keV. Les images sont observées en mode SE (Secondary Electron ; c'est-à-dire électrons secondaires). Présentons d'abord les images des poudres pures de fer et du cobalt initiales, non broyées.



(a) Micrographie MEB de la poudre initiale Fe pur.

(b) Micrographie MEB de la poudre initiale Co pur.

Figure 4.3: micrographie MEB des poudres initiales de fer et cobalt.

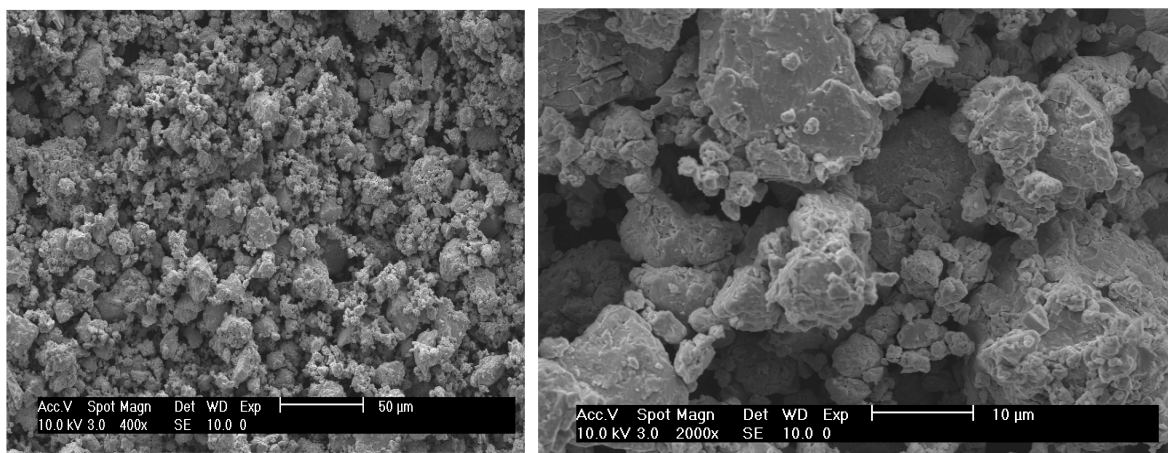


Figure 4.4 : Micrographie MEB de la poudre nanostructurée $\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10}$. broyée pendant 36 heures et pour deux résolutions.

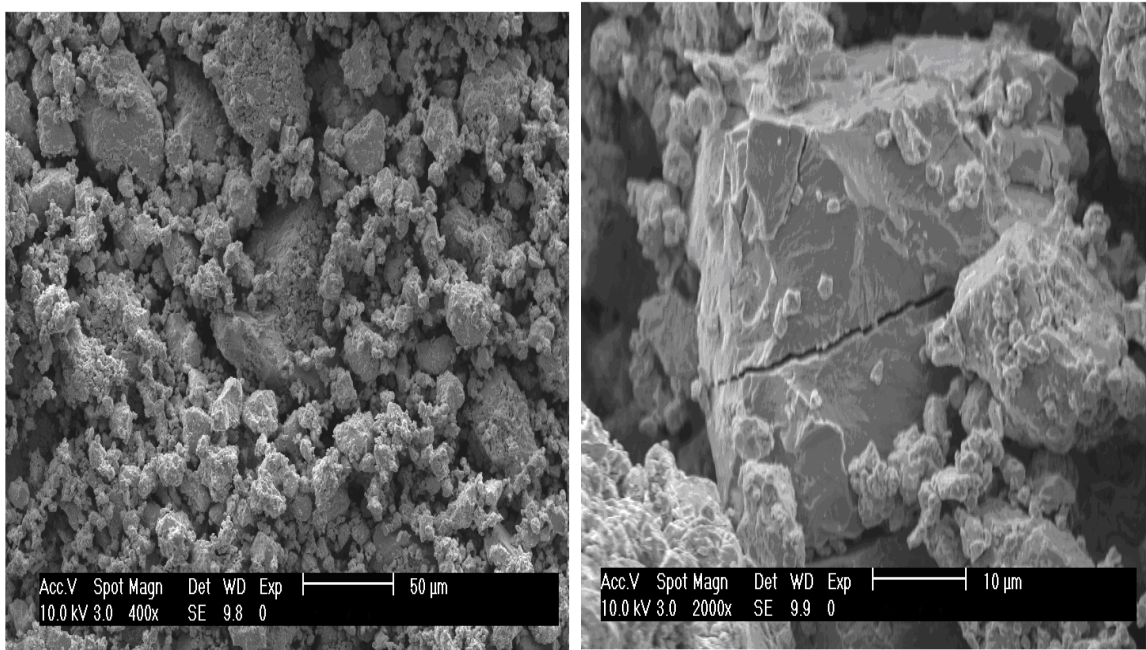


Figure 4.5 : Micrographie MEB de la poudre nanostructurée Fe₈₅Co₁₅ broyée pendant 36 heures et pour deux résolutions.

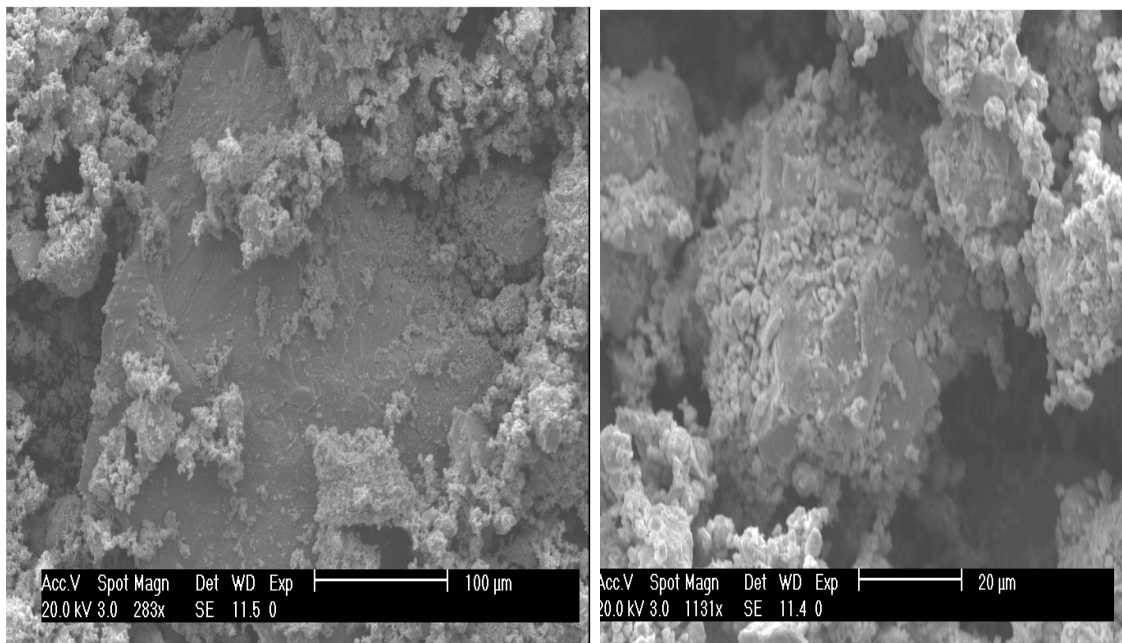


Figure 4.6 : Micrographie MEB de la poudre nanostructurée Fe₈₀Co₂₀ Broyée pendant 36 heures et pour deux résolutions.

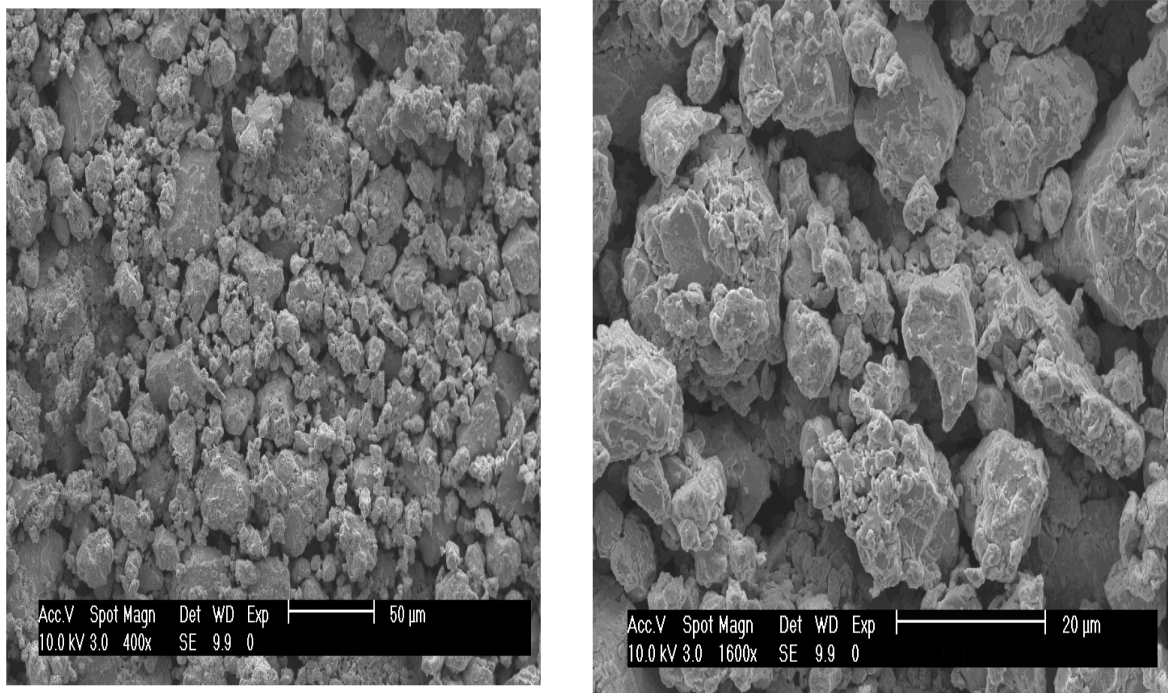


Figure 4.7 : Micrographie MEB de la poudre nanostructurée $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}$

Broyée pendant 36 heures et pour deux résolutions.

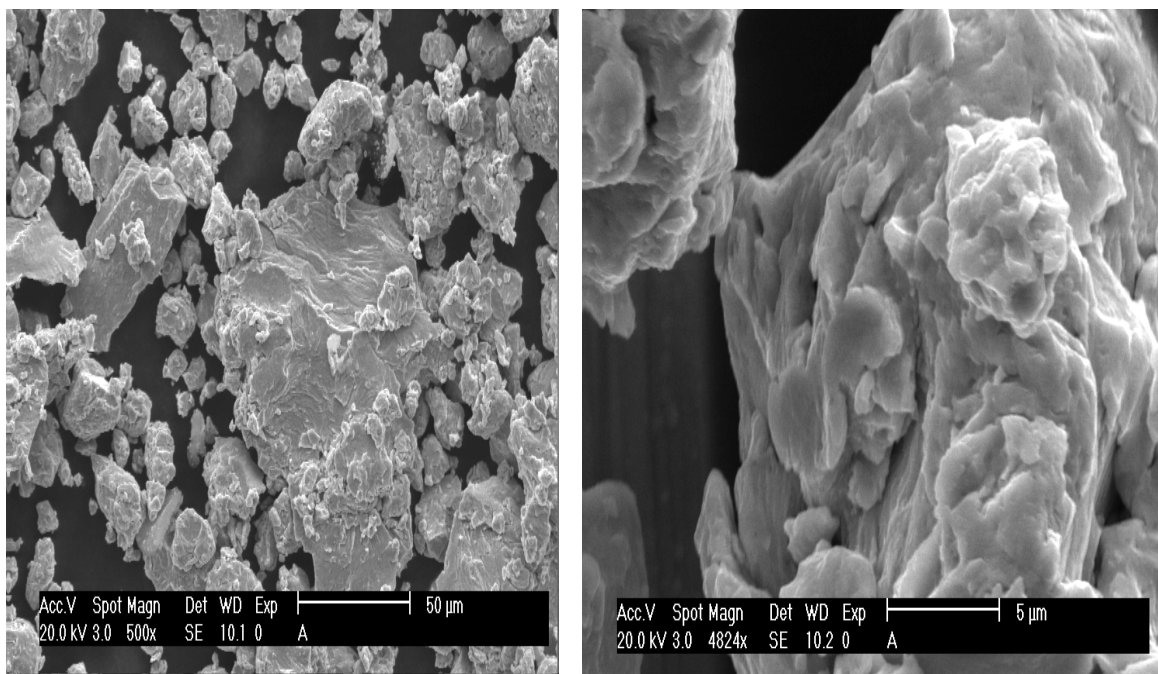


Figure 4.8 : Micrographie MEB de la poudre nanostructurée $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$

broyée pendant 36 heures et pour deux résolutions.

4.4 Morphologie et cartographie des poudres nanostructurées $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$

Les différentes micrographies observées montrent la présence de particules de morphologie quasi similaire dans chaque échantillon avec les différentes résolutions, c'est à dire que ces particules composites sont relativement homogènes en formes arrondies et affînées, ce qui correspond à un stade stable dans le processus du broyage à haute énergie [14].

Les particules présentent des phénomènes de fracture et de soudure caractéristiques de la mécanosynthèse (figure 4.9). Elles possèdent une structure en lamelles formées de superpositions de couches de Co et de Fe typiques des matériaux ductiles ou fragiles élaborés par broyage à haute énergie.

En analysant les tailles de différentes particules (les particules grosses, moyennes et petites); on l'estime à 30 μm . En rappelant que la particule (elle-même constituée de petites autres particules) est définie comme un ensemble formée de grains ou de cristallites. Sa taille est de l'ordre de quelques microns (observable directement sur la micrographie MEB) tandis que celle des grains est égale à quelques nanomètres (inobservable sur la micrographie MEB mais déterminée indirectement par la DRX).

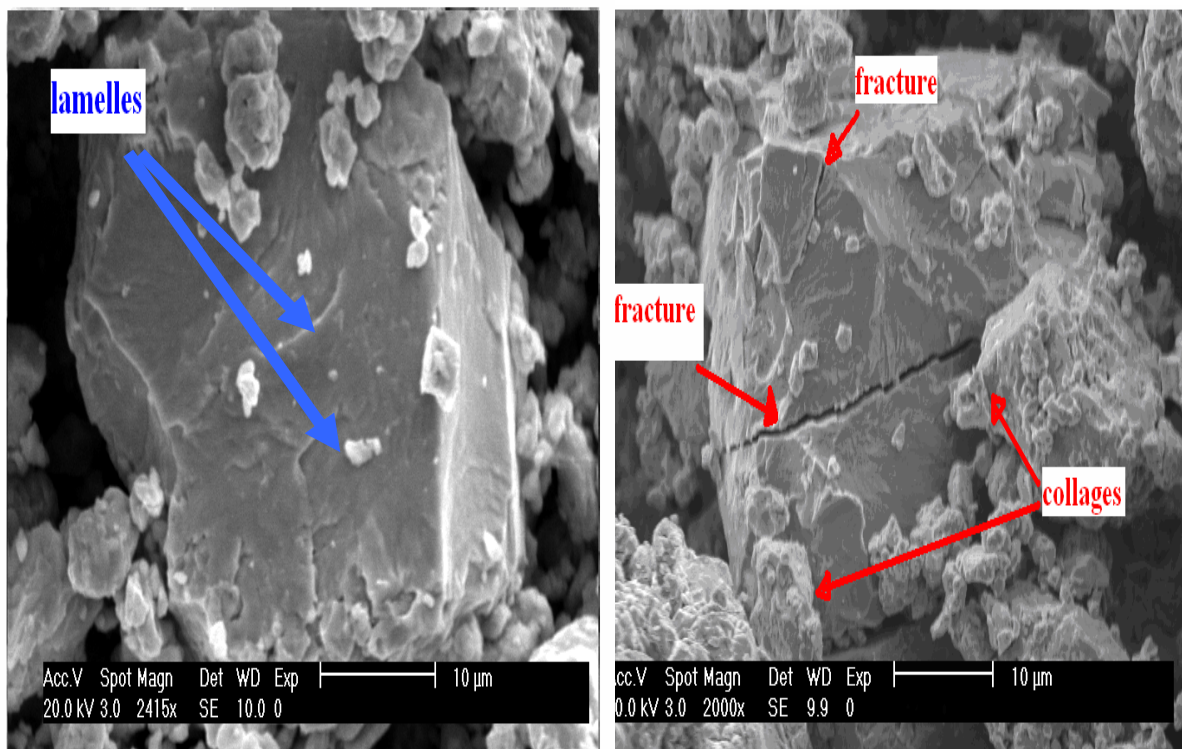


Figure 4.9 : micrographie MEB de la poudre nanostructurée $\text{Fe}_{85}\text{Co}_{15}$ montrant la structure en lamelles , les fractures et les soudures (collages) sur 2 différentes particules.

4.5 Comportement mécanique de l'alliage durant le broyage

Le comportement de l'alliage durant le broyage est décrit par les déformations et les ruptures que vont subir les particules du matériau. Les formes des particules finales dépendent des propriétés mécaniques des matériaux et des conditions de broyage. Nous rappelons dans ce qui suit les types de comportements mécaniques d'un matériau soumis à des contraintes.

4.5.1. Déformation et rupture d'un matériau sous contrainte

Le broyage est un processus alterné entre fracture, déformation plastique, soudure et collage. Il est intéressant d'énumérer brièvement les propriétés mécaniques d'un métal pour mieux expliquer l'origine de ces manifestations mécaniques au niveau microscopique. Quand un matériau métallique est soumis à une contrainte, il réagit par trois comportements liés l'un à l'autre [73] : la déformation élastique, la déformation plastique et la rupture. L'apparition de ces manifestations est liée à la durée de l'application de la contrainte et à son intensité.

- Déformation élastique : les déformations qui disparaissent après la suppression de la contrainte sont dites élastiques. C'est un processus réversible et linéaire décrit par la loi de Hooke qui se produit dans le cas d'une contrainte faible et brève. L'étude de la structure cristalline du corps montre que la déformation élastique n'engendre que des faibles distorsions du réseau cristallin.

- Déformation plastique : les déformations plastiques sont des déformations permanentes ou résiduelles qui subsistent après suppression de la contrainte. C'est un processus irréversible, non linéaire qui s'observe dans le cas d'une contrainte intense ou une durée d'application assez étendue. Sur le plan atomique, cette déformation correspond à un glissement des plans cristallographiques dans des directions privilégiées. Les défauts ou impuretés bloquent ces dislocations.

- La rupture : elle a lieu quand l'effort augmente, la déformation plastique croît et s'estompe à l'instant de la rupture. On distingue deux sortes de rupture :

- la rupture ductile : un matériau est ductile si son allongement à la rupture est important. La rupture ductile se manifeste autour des particules (précipités inclusions) présentes dans le métal. Avec la croissance de la déformation, la surface proche des particules se décolle en laissant apparaître des microgravités. Pendant le broyage à haute

énergie, les cristallites deviennent plates en forme de lamelles, signe de la déformation plastique.

- la rupture fragile : un matériau est fragile lorsque l'allongement à la rupture est faible. La rupture se produit pratiquement sans passer par une déformation plastique. Elle se présente sous deux aspects :

- le clivage qui se réalise dans une cristallite par séparation le long d'un plan du réseau cristallin ; la cassure est très plate avec, parfois des reliefs et des marches traduisant la séparation avec d'autres plans voisins. Dans un matériau cristallin, le clivage donne naissance à des facettes bien visibles.

- la séparation entre cristallites en se décollant les unes des autres au niveau de leur joint, suite à la présence d'impuretés et d'un désordre local. Au cours du broyage, les cristallites se cassent facilement et la poudre devient fine [45].

4. 5.2. Comportement mécanique d'un alliage durant le broyage

Au début du broyage, les particules ductiles sont aplaties par le choc des billes pendant que les particules fragiles ou intermétalliques sont fragmentées. Le processus de fragmentation est atténué par la présence accrue des particules ductiles qui vont finir par les piéger par collage [22]. Les particules fragmentées se localisent dans les espaces étroits situés entre les lamelles des particules ductiles devenant de plus en plus dures et raffinées avec le broyage.

L'espace inter-lamellaire se rétrécit, laissant les particules fragiles se disperser uniformément dans cette nouvelle particule composite ; et si le métal fragile n'est pas soluble alors l'alliage n'aura pas lieu. Mais s'il est soluble à ce moment là, les éléments s'allient chimiquement laissant apparaître une phase homogène.

4.6 Analyse des poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$ par dispersion d'énergie (EDX)

4.6.1 Principe de l'EDX

Nous avons indiqué au paragraphe 1 que L'EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) est une technique de microanalyse couplée au microscope électronique à balayage. La figure 1 montre que la zone d'émission des rayons X qui localise le domaine exploré, est relativement profonde par rapport à celles des autres rayonnements. Cette

profondeur R dépend de l'énergie des électrons incidents et de la nature du matériau à analyser. Elle est estimée à :

$$R = P (E_0^{1,68} - E_c^{1,68}) \quad (4.1)$$

où E_0 est l'énergie incidente, E_c l'énergie seuil d'émission des raies X, et P est estimé à 10^{-2} pour les éléments de masse atomique moyenne [74].

Le principe de l'EDX consiste à collecter ces photons X produits par l'interaction du faisceau d'électrons primaires avec l'échantillon. Pour ce, on utilise un détecteur Si(Li) caractérisé par une grande résolution. C'est un cristal de Si dopé avec Li, refroidi avec son préamplificateur à l'azote liquide (fig. 4.10. a et b). Le détecteur est relié à un analyseur multicanaux (MCA) qui permet le comptage des photons X en fonction de leur énergie. Cependant le comptage et l'énergie sont altérés par des effets perturbateurs que nous rappellerons plus bas. Du point de vue pratique, pour exciter les séries des RX (de K jusqu'à M), le faisceau électronique incident doit avoir une énergie égale au triple de la plus grande énergie de ces séries, soit 30keV environ [75].

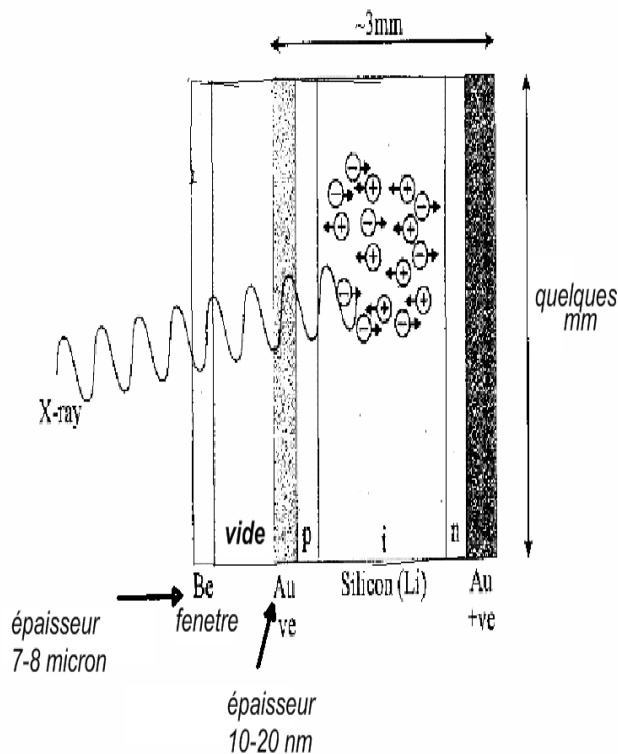


Figure 4.10.a : Schéma du détecteur Si(Li)

Figure 4.10.b : Dispositif de refroidissement à N_2 liquide.

4.6.2. Effets perturbateurs

a/ Effet de la matrice

L'analyse quantitative a pour but de déterminer la concentration (fraction de masse) C_A d'un élément A présent dans un échantillon contenant des éléments en concentrations respectives C_j ($j=A, B, C\dots$). La matrice est l'ensemble des éléments autre l'élément considéré A [71]. L'approximation linéaire formulée par Castaing consiste à supposer que le seul mécanisme de production du rayonnement X dans le matériau A vient uniquement de l'impact des électrons incidents, que l'absorption des rayons X est la même dans A que dans un échantillon témoin T contenant l'élément A à une concentration connue $C(T)$ et émettant une intensité $I(T)$; alors le rapport des concentrations de l'élément A est égale au rapport des intensités émises :

$$\frac{C_A}{C(T)} = \frac{I_A}{I(T)} \quad (4.2)$$

Cependant la matrice joue un rôle majeur dans le calcul exact de la concentration, en prenant en compte d'autres effets tels que :

b/ Effet de l'absorption

Un certain nombre de photons X caractéristiques directs émis à l'intérieur du matériau A empruntant le chemin de sortie vers le détecteur, sont absorbés dans la matrice en créant des ionisations (par effet photoélectrique). L'absorption dépend de la composition et suit une loi exponentielle $\exp(-\mu \rho x)$ où μ est le coefficient d'absorption de l'échantillon, ρ est la densité volumique de l'échantillon et x est la distance parcourue par les photons X caractéristiques.

c/ effet de la fluorescence

Les atomes lourds ainsi ionisés émettent des photons X caractéristiques primaires peuvent ioniser des atomes moins lourds en créent de nouveaux photons secondaires X (de fluorescence) d'énergie légèrement inférieure aux photons X primaires créés directement par l'impact des électrons incidents (effet nul dans un élément standard pur) ; l'intensité mesurée est l'addition des intensités primaires et secondaires après absorption.

4.6.3 Quantification

Par combinaison de ces effets liés à la matrice, l'intensité mesurée d'une raie caractéristique d'un élément A devient [71] :

$$\frac{C_A}{C(T)} = K_Z K_A K_F \cdot \frac{I_A}{I(T)} \quad (4.3)$$

Où I_A est l'intensité mesurée sur un standard de l'élément pur A, C_A la concentration de l'élément A dans le volume analysé, K_Z le facteur de correction lié au pouvoir de pénétration de l'électron dans un matériau de numéro atomique moyen Z, K_A le facteur de correction d'absorption de photons X et K_F le facteur de correction de fluorescence.

L'analyse du spectre des rayons X est réalisée à l'aide d'un logiciel « ZAF » qui tient compte des effets perturbateurs, en mémorisant les formes de raies et les paramètres relatifs aux échantillons standards, en supposant aussi que les éléments mesurés représentent tous les éléments présents dans le volume d'interaction et que la somme des concentrations est égale à 100%. On peut alors faire une analyse qualitative en déterminant tous les éléments (à partir du carbone : $Z = 6$) qui peuvent être présents dans l'échantillon après identification des longueurs d'onde des raies X émises. On peut faire également une analyse quantitative en mesurant les intensités de ces raies afin de déduire les pourcentages atomiques (ou massique) de tous les éléments présents [76].

4.7 Résultats de la quantification

4.7.1 Exemple de spectre EDX

La poudre est placée sur le porte échantillon (forme circulaire de diamètre 1,5 cm) qui est couvert d'un ruban adhésif afin d'éviter que la poudre se déverse sur les cotés. Le vide maintenu dans la chambre est un vide secondaire de 10^{-5} mbar. La tension accélératrice varie entre 10 et 30 keV, mais notre tension de travail est fixée à 20 keV pour donner au faisceau d'électrons sonde une énergie cinétique capable d'exciter les raies des séries (K à M). La taille du faisceau ou du spot est réglée à l'aide d'un diaphragme, elle est en général égale à 3,0. Le spectromètre EDX est maintenu sous basses températures et on attend qu'il se stabilise pour commencer l'acquisition des spectres.

La première base de cette analyse est l'identification de l'énergie et l'intensité relative des raies K, L, M en utilisant des marqueurs qui apparaissent à l'écran du moniteur du MEB.

L'intensité calculée comme étant la surface nette du pic, c'est-à-dire la surface à partir de la ligne du bruit de fond du spectre.

Le spectromètre est déjà étalonné, en convertissant le nombre de canal en énergie pour éviter le superposition des pics des raies K_x , L_y et M_z . Par exemple la raie K_α de l'élément de numéro atomique Z ne doit pas se recouper avec l'énergie de la raie K_β de l'élément de numéro atomique $(Z-1)$ dans le domaine variant de 1 à 9 kV. Les raies L et M des éléments lourds ne doivent pas se chevaucher avec les raies K des éléments légers dans l'intervalle 1 à 5 kV [75]. Il est préférable de connaître en avance la majorité des éléments constituant le matériau à analyser afin de les identifier rapidement et trouver les énergies des pics inconnus restants en surmontant le risque que des spectres soient superposés (voir tableau 4.2).

Tableau 4. 1: Diagramme des énergies correspondantes aux raies K, L, M des éléments de $Z=1$ jusqu'à $Z=28$ (en particulier la raie K_α du fer, du cobalt et du chrome).

Element	Atomic Number Z	Relative Atomic Mass A_r	$K_{\alpha 1}$		$L_{\alpha 1}$		$M_{\alpha 1}$	
			E (keV)	λ (nm)	E (keV)	λ (nm)	E (keV)	λ (nm)
			(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Hydrogen	1	1.0						
Helium	2	4.0						
Lithium	3	6.9	0.05					
Beryllium	4	9.0	0.11	11.40				
Boron	5	10.8	0.18	6.76				
Carbon	6	12.0	0.28	4.47				
Nitrogen	7	14.0	0.39	3.16				
Oxygen	8	16.0	0.52	2.36				
Fluorine	9	19.0	0.68	1.83				
Neon	10	20.2	0.85	1.46				
Sodium	11	23.0	1.04	1.19				
Magnesium	12	24.3	1.25	0.99				
Aluminium	13	27.0	1.49	0.83				
Silicon	14	28.1	1.74	0.71				
Phosphorus	15	31.0	2.01	0.61				
Sulphur	16	32.1	2.31	0.54				
Chlorine	17	35.5	2.62	0.47				
Argon	18	39.9	2.96	0.42				
Potassium	19	39.1	3.31	0.37				
Calcium	20	40.1	3.69	0.34	0.34	3.63		
Scandium	21	45.0	4.09	0.30	0.39	3.13		
Titanium	22	47.9	4.51	0.27	0.45	2.74		
Vanadium	23	50.9	4.95	0.25	0.51	2.42		
Chromium	24	52.0	5.41	0.23	0.57	2.16		
Manganese	25	54.9	5.90	0.21	0.64	1.94		
Iron	26	55.8	6.40	0.19	0.70	1.76		
Cobalt	27	58.9	6.93	0.18	0.77	1.60		
Nickel	28	58.7	7.48	0.17	0.85	1.46		

La figure 4.11 donne un exemple de spectre EDX enregistré de l'échantillon $Fe_{80}Co_{20}$ avec les résultats de la quantification. L'ordonnée représente le nombre de coups (équivalent à l'intensité) et l'abscisse représente les énergies des raies émises.

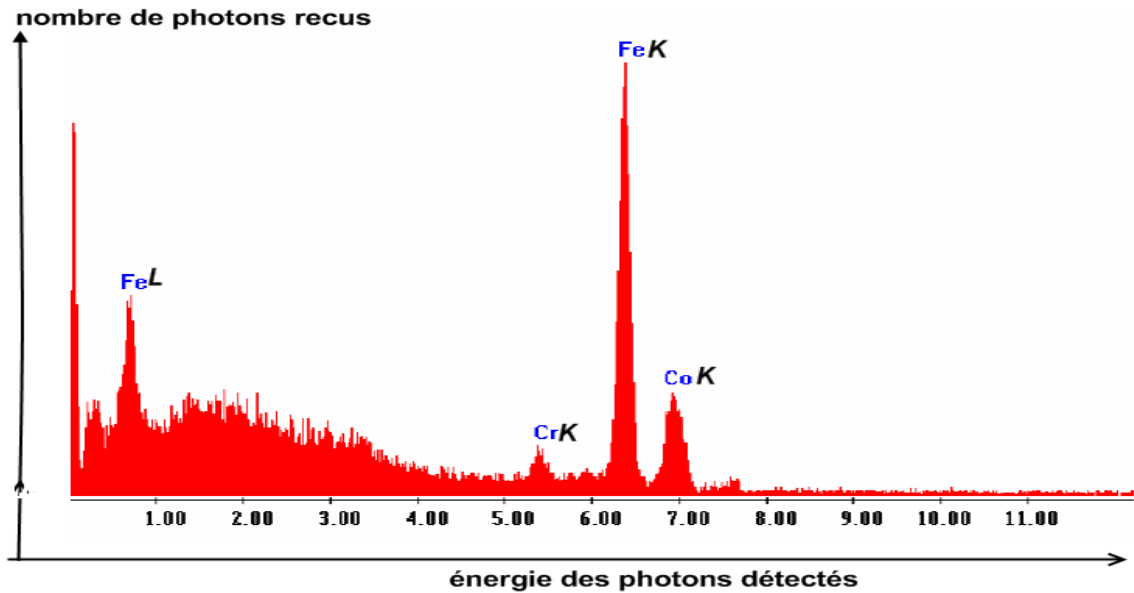


Figure 4.11 : Spectre EDX de l'échantillon $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$.

Les résultats correspondant de la quantification fournis par le logiciel ZAF sont arrangés selon l'exemple suivant :

D:\USR\F80C20-4.spc

Label : Analyse particule photo Fe80Co20

Acquisition Time : 23:58:33

Date:12-Jul-2008

Elem Wt % At %

CrK 3.10 3.36

FeK 75.98 76.65

CoK 20.92 20.00

Total : 100.00 100.00

kV: 20.00 Tilt: 0.70 Take-off: 35.58 Tc: 100.0

Det Type: UTW, Sapphire Res: 131.26 Lsec: 60

4.7.2 Résultat de la quantification

Nous avons procédé au relevé de la quantification en points le faisceau électronique sonde en 8 points différents pour chaque échantillon. L'évolution de la proportion des deux éléments principaux (fer, cobalt) présents dans l'échantillon, en ces différents points de la surface des particules et même sur des points pris sur une seule particule montre que l'échantillon est globalement homogène. Les moyennes arithmétiques des diverses quantifications sont rassemblées dans le tableau 4.1. ; sachant que l'erreur commise correspond à l'écart entre les valeurs extrêmes. Ces résultats montre que la composition

chimique moyenne est stable et proche de la composition nominale des concentrations initiales

Tableau 4.2 : Résultats de la quantification des poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$.

Echantillon	Pourcentage moyen de Fe	Pourcentage moyen de Co	Pourcentage moyen de Cr	Rapport des concentrations	
				initiales	finale
$Fe_{90}Co_{10}$	$84.62 \pm 1.02\%$	$12.48 \pm 1.03\%$	$2.88 \pm 0.55\%$	0,11	0,14
$Fe_{85}Co_{15}$	$82.99 \pm 1 \%$	$13.84 \pm 0.62 \%$	$3.10 \pm 0.35 \%$	0,176	0,166
$Fe_{80}Co_{20}$	$77.37 \pm 0.88 \%$	$19.57 \pm 1.14 \%$	3.08 ± 0.25	0,250	0,253
$Fe_{75}Co_{25}$	$74.28 \pm 0.96 \%$	$22.87 \pm 0.79 \%$	$2.84 \pm 0.35 \%$	0,33	0,31
$Fe_{40}Co_{60}$	$36.09 \pm 1.70 \%$	$61.39 \pm 1.73 \%$	$2.52 \pm 0.36 \%$	0,66	0,59

4.7.3. Présence des impuretés

Les résultats de la quantification (Tableau 4.2) montre que les alliages élaborés par mécanosynthèse ont été contaminés le chrome. En effet, le chrome est présent en grande quantité dans l'alliage dont sont fabriquées les billes de broyage et les jarres. Sa répartition est homogène et presque invariable à travers les 5 échantillons analysés. La microanalyse par EDX n'a pas décelé la présence de la contamination par l'oxygène ou par le carbone ou par d'autres contaminants provenant du milieu ambiant; ce qui a été le fruit de nos précautions prises au cours de la manipulation des poudres.

Le broyage a été très intense et a duré une période de 36 heures pour chaque échantillon (alternée entre temps de broyage et temps de pause), et du fait de l'accumulation de ces périodes et l'intensité des chocs entre billes et la poudre, subissant ainsi l'effet d'usure et d'abrasion (rappelons que les billes et les jarres étaient continuellement sollicitées avant notre broyage) alors, quelques atomes de chrome (en moyenne $2.88 \pm 0.32 \%$) se sont alliés avec les atomes de la surface très réactive et avec les joints de grains présents dans la poudre broyée. Le prolongement de la durée de broyage et une intensité trop élevée augmentent le risque de contamination par le chrome (fig. 4.12) et le carbone [33].

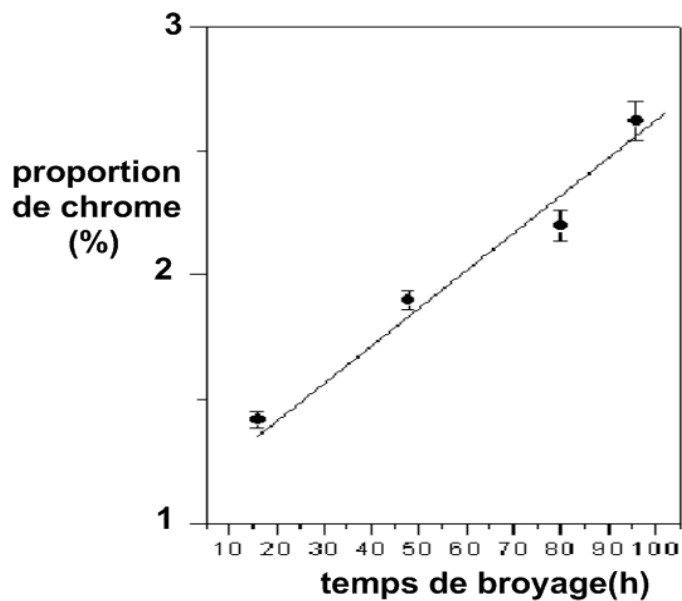


Figure 4.12 : Contamination par le chrome en fonction de la durée de broyage.

4.8 Conclusion

Le microscope électronique à balayage est un puissant outil d'investigation de l'état des particules, surtout l'état de la surface (topographie). En effet, les micrographies MEB des 5 alliages nanostructurées ont révélé des particules relativement homogènes en formes arrondies et affines. Elles présentent une structure en lamelles formées de superpositions de couches Co et Fe spécifiques des matériaux ductiles ou fragiles élaborés par broyage à haute énergie. Elles montrent aussi le phénomène de fractures et de soudures qui sont caractéristiques de la mécanosynthèse. L'analyse par EDX a donné des proportions des éléments principaux (fer, cobalt) presque identiques à celles confectionnées avant le broyage avec une déviation de 1 % du standard. Les spectres EDX ont démontré que les éléments présents dans les échantillons se sont bien mélangés et ont formé un alliage. On note aussi, que le chrome présent dans les billes et les jarres de broyages (déjà assez usées par d'innombrables broyages précédents) a contaminé nos poudres broyées mais en petite proportion au alentour de 2.88 %.

CHAPITRE 5

SPECTROSCOPIE MOSSBAUER DES POUDRES NANOSTRUCTUREES $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$

5.1 Introduction

La spectroscopie Mössbauer est une technique d'observation nucléaire très fine, non destructive qui vient compléter notre étude du système FeCo. Elle consiste en une émission et absorption résonnante de photons γ , sans recul, qui se réalisent dans les solides. Les raies observées ont un élargissement naturel très fin et une sélectivité de l'ordre de 10^{-13} . Par suite, la moindre perturbation autour des noyaux émetteur ou récepteur fait disparaître l'absorption. De ce fait l'effet Mössbauer se restreint au solide exploitant les transitions nucléaires de quelques isotopes : ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{129}I , ^{131}Ir , ^{197}Au ,... Un spectromètre Mössbauer comprend juste une source radioactive et un détecteur et éventuellement un cryostat et un moyen pour produire un champ magnétique appliqué et surtout des logiciels pour la simulation des spectres. Cette spectrométrie donne des renseignements locaux sur les noyaux qu'elle affecte, sur leur état de vibration, la densité électronique locale et le moment magnétique effectif [77], sur les atomes proches voisins de l'atome sondé et sur les types de sites présents, par conséquent nous pouvons décrire l'ordre à courte distance.

Dans ce chapitre, nous allons exposer le principe de la spectroscopie Mössbauer en mode transmission utilisant l'isotope ^{57}Fe , présenter le dispositif expérimental utilisé pour l'analyse de nos échantillons.

Après, nous détaillerons l'étape de l'enregistrement du spectre des poudres nanostructurées $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ ensuite nous passerons à l'étude des spectres et leur analyse à l'aide du logiciel "Recoil" qui nous aidera à interpréter les spectres et leur évolution en fonction de la teneur en cobalt pour pouvoir dégager les paramètres hyperfins de chaque alliage, les phases coexistantes et les différents sites dévoilant ainsi la nature de l'ordre à courte distance tout en confrontant nos résultats avec ceux obtenus par la diffraction X et l'observation par le MEB-EDX .

5.2 Absorption résonnante

5.2.1 Emission et Absorption résonnante

L'émission-absorption résonnante consiste à faire passer un système quantique de l'état fondamental d'énergie E_f à un état excité d'énergie E_e (fig.5.1), en lui faisant absorber un photon d'énergie $h\nu$ émis par un système identique qui vient de subir la transition inverse [78].

Depuis 1929, le phénomène de résonance a été rencontré aussi en physique nucléaire, où le noyau est radioactif, il suffit de remplacer les niveaux atomiques (électroniques) par des niveaux nucléaires et le rayonnement optique par un rayonnement γ [79]. En effet, si on prend un noyau radioactif émetteur se trouvant dans l'état (instable) excité E_e suite à une décroissance radioactive antérieure, il va atteindre un état stable (niveau fondamental) E_f en perdant de l'énergie sous forme de rayonnement γ . Il y aura résonance si ce rayonnement γ émis sera absorbé par un autre noyau radioactif identique et provoquera la transition opposée de l'état E_f vers l'état instable E_e . Cependant il existe trois effets qui entravent la manifestation de la résonance nucléaire et la rendent impossible à se produire.

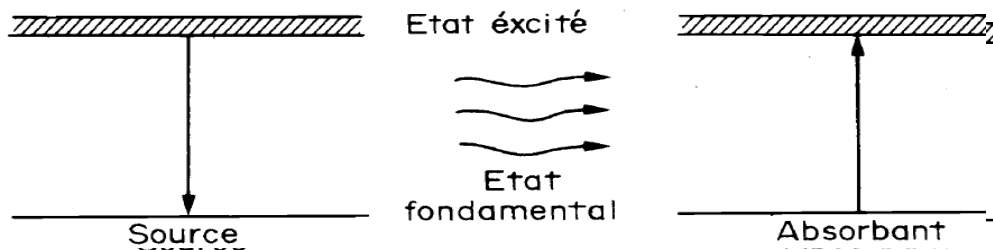


Figure 5.1: Schéma du principe de la résonance.

5.2.2 Effet de recul

Les atomes libres ou faiblement liés, subissent un effet de recul lors d'une émission ou d'une absorption d'un photon γ ce qui diminue fortement la résonance gamma [77].

Après la transition nucléaire, le photon γ émis avant de sortir du noyau possède une énergie E_0 et une quantité de mouvement nulle ; le noyau de masse M (supposé presque au repos) a une énergie et une quantité de mouvement nulles. En quittant le noyau, le photon

est d'énergie E et de quantité de mouvement $p = \frac{E}{c}$ tandis que le noyau recule avec une vitesse v (effet analogue au recul du canon en tirant un boulet) (fig.5.2.a). Le même effet se produit en absorption : une fraction de l'énergie du photon γ incident sert au recul du noyau absorbeur (fig. 5.2.b).

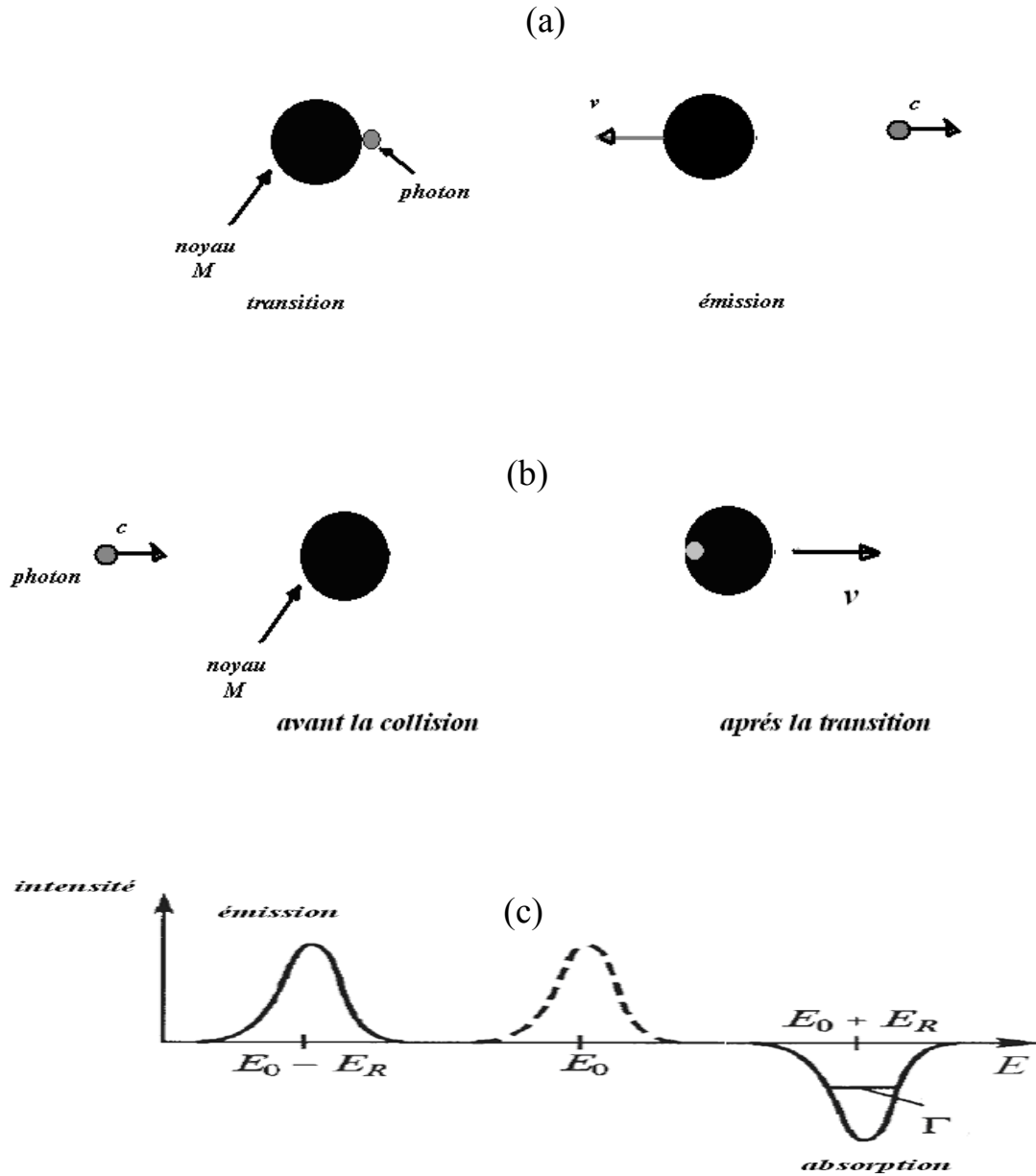


Figure 5.2: Schémas illustrant l'effet de recul :

(a) : émission - (b) : absorption - (c) : déplacement des raies.

Les lois de conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système (noyau-photon) avant et après émission (respectivement après absorption) montre que le noyau acquiert une énergie de recul égale à :

$$E_R \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (5.1)$$

Le photon γ émis aura donc une énergie $E=E_0-E_R$ alors que pour avoir absorption, le photon doit avoir une énergie $E=E_0+E_R$ pour être absorbé (fig.5.2.c)

5.2.3. Elargissement naturel de la raie

Le niveau d'énergie excité E concerné par la transition a une durée de vie τ finie. Une conséquence de la relation d'incertitude de Heisenberg, est que ce niveau d'énergie ne peut être défini qu'avec une incertitude ΔE vérifiant : $\Delta E \cdot \tau \sim \hbar$. Chaque noyau de l'atome source se trouvant dans l'état excité va donc émettre un photon d'énergie $\hbar\omega$ comprise entre $E-\Delta E$ et $E+\Delta E$. Les photons émis ont des fréquences inégales et contribuent à l'élargissement de la raie : c'est l'élargissement naturel. Les noyaux émetteurs ont la même probabilité d'émission et l'élargissement est homogène donnant à la raie un profil lorentzien de la forme :

$$I(E) = \frac{I_0}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\hbar\Gamma}{2}\right)^2} \quad (5.2)$$

Pour l'isotope ^{57}Fe , la largeur à mi-hauteur est : $\hbar\Gamma \sim 10^{-8}\text{eV}$. En particulier, le niveau fondamental avec durée de vie infinie, a un élargissement nul [80].

Pour les transitions électroniques, l'écart $2E_R$ entre les deux raies d'émission et d'absorption représente pratiquement un centième de la largeur de la raie. L'effet de recul ne présente pas un inconvénient significatif pour la réalisation de l'absorption résonnante. Au contraire, pour les transitions nucléaires, cet écart $2E_R \sim 10^{-3}\text{eV}$, rend impossible la réalisation de l'absorption résonnante pour des raies ayant un élargissement naturel lorentzien, très étroit.

5. 2.4 Elargissement par effet Doppler

Dans une analyse plus détaillée du phénomène de l'émission ou de l'absorption, on doit tenir compte du mouvement de l'atome émetteur (ou récepteur) à cause de l'agitation thermique. Ce mouvement peut être provoqué extérieurement par un opérateur. L'énergie du photon émis ou celle nécessaire pour l'absorption est modifiée, en plus de l'effet de recul, par effet Doppler. Les vitesses des atomes impliqués sont réparties de façon isotrope en conformité avec la loi de distribution de Maxwell, qui est une gaussienne. Par conséquent, on obtient un étalement supplémentaire des raies donnant à la raie globale un profil gaussien, enveloppe de toutes les raies individuelles lorentziennes. La largeur à mi-hauteur de ce profil Doppler dépend de la température T comme suit [81]:

$$\Delta E_D = 4\sqrt{E_R k_B T \ln 2} \quad (5.3)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

On peut adopter comme critère pour produire la résonance entre l'émission et l'absorption

de photon la condition : $\frac{\hbar \Gamma}{2E_R} \gg 1$, c'est-à-dire, l'énergie de recul doit être inférieure à la demi

largeur de la raie émise[82]. L'effet Doppler peut provoquer effectivement l'absorption résonnante (fig.5.3).

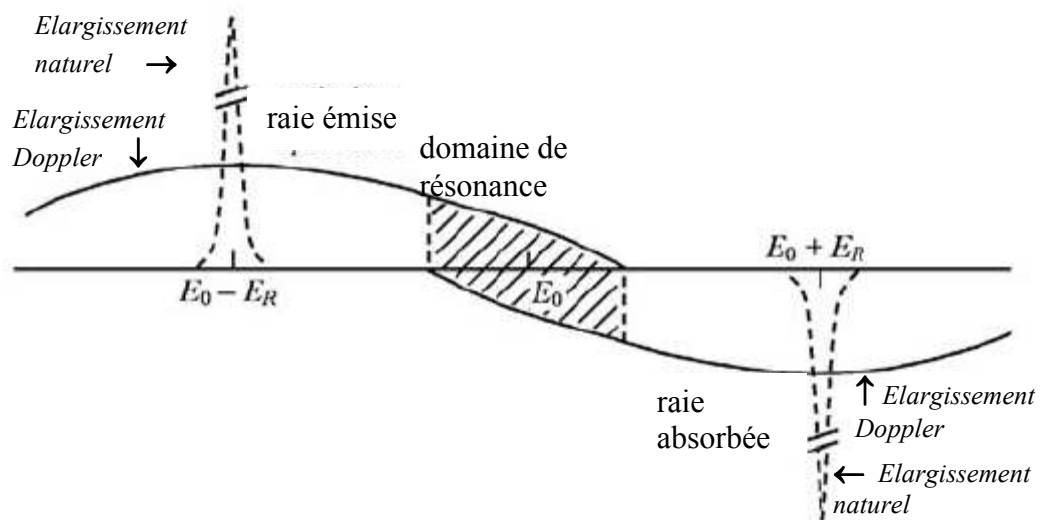


Figure 5.3: Schéma montrant le recouvrement partiel des raies « Doppler » d'émission et d'absorption des photons γ en présence simultanée de l'effet du recul.

Pour clore ce paragraphe, le tableau.5.1 donne une comparaison entre les grandeurs caractérisant l'émission et l'absorption résonnante, liées à une transition nucléaire de l'isotope $^{57}\text{Fe}(I=3/2 \rightarrow I=1/2)$ donnant des photons γ et la transition électronique $\text{Na}(2\text{P} \rightarrow 2\text{S})$ donnant une lumière jaune. Le phénomène de résonance, avec moins de chance de se produire dans le premier cas, se réalise sans difficulté dans le deuxième cas.

Tableau 5.1: Comparaison entre les grandeurs liées aux transitions nucléaires et électroniques respectivement produites par ^{57}Fe et Na .

	E_γ (eV)	Γ (eV)	E_R (eV)	$\frac{\Gamma}{2E_R}$	RESONANCE
L'isotope ^{57}Fe	$14,4 \times 10^3$	$4,65 \times 10^{-9}$	$1,95 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-6}$	Recouvrement très faible des 2 spectres, donc moins de chances d'observer une résonance.
L'atome de sodium Na	2,1	$4,39 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-10}$	$2,2 \times 10^2$	Recouvrement presque total, la résonance est toujours observée.

5.3 Principe de la spectroscopie Mössbauer

5.3.1 Compensation de l'énergie de recul

Pour que le phénomène d'absorption résonnante soit observé, il faut que l'énergie de recul de l'atome libre soit compensée par une autre énergie supplémentaire. Pour ce faire, on exploite l'effet doppler de deux manières différentes :

a/ Rapprocher la source du récepteur avec une vitesse w ajustable et dans le sens du rayonnement. L'énergie E_0 du photon émis s'accroît alors de $\Delta E = E_0 \frac{w}{c}$. Expérimentalement, la source est fixée à l'extrémité d'un rotateur dont on ajuste la vitesse angulaire de façon à avoir : $E_0 \frac{w}{c} = 2 E_R$ et réaliser ainsi la résonance avec certaines fluctuations.

b/ On augmente la température de la source et de l'absorbeur de façon à élargir les raies respectives par effet doppler et élargir leur zone de recouvrement (fig. 5.3). L'échauffement est des fois considérable.

5.3.2 Découverte de l'effet Mössbauer

En 1958, Rudolph Mössbauer a étudié l'absorption résonnante de la transition à 129keV du noyau ^{191}Ir irradié par ^{191}Os . Après vérification de la ligne de base de son montage, il a constaté que le refroidissement simultané de la source et de l'absorbant jusqu'à la température de l'azote liquide, fait augmenter considérablement la résonance, au lieu de la faire disparaître contrairement aux prévisions du paragraphe précédent car l'élargissement Doppler se rétrécit [83]. C'est l'effet de l'absorption résonnante sans recul : Effet Mössbauer. En effet, les atomes émetteurs et absorbeurs, n'étaient pas libres mais rigidement liés à un cristal qui absorbait en grande partie, la quantité de mouvement et l'énergie de recul. La comparaison de la raie d'absorption avec celle d'un cristal de platine de même épaisseur a permis d'évaluer la raie $\Delta E = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{eV}$, avec une très grande résolution $\Delta E/E = 3,5 \cdot 10^{-11}$ (fig. 5.4) [82].

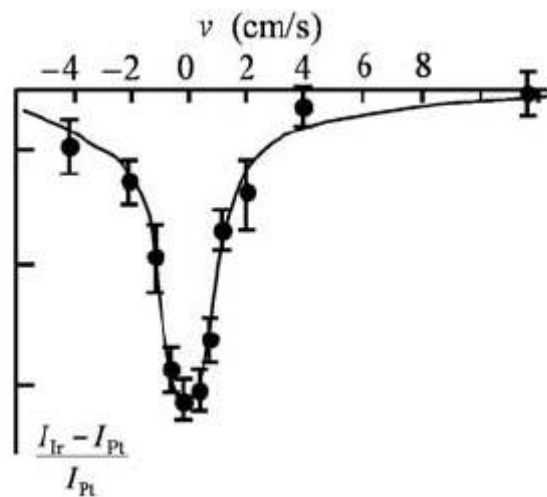


Figure 5.4: Spectre d'absorption résonnante de la transition γ (129keV) du ^{191}Ir [81].

En réalité seul une proportion (notée f) des atomes du cristal, appelée *fraction résonnante* ou *facteur de Lamb-Mössbauer*, qui participent à l'effet Mössbauer. Cette fraction d'atomes est considérée comme rigidement liée au cristal et ne subit pratiquement aucun recul. Autrement dit, ces atomes effectuent des transitions à zéro phonon lors de l'émission ou de l'absorption. Le reste $(1-f)$ des atomes se partagent l'énergie de recul E_R pour effectuer des vibrations. Le calcul de f nécessite un traitement quantique qui aboutit à :

$$f = \exp(-K \langle x^2 \rangle) \quad (5.5)$$

K est le nombre d'onde et $\langle x^2 \rangle$ est la valeur quadratique moyenne de la projection du déplacement de l'atome dans la direction du vecteur d'onde \mathbf{K} . Si les modes de vibrations des solides sont bien décrits par le modèle de Debye, l'expression obtenue pour f est [84] :

$$f = \left[-\frac{3E_R}{2k_B\theta_D} \left(1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D} \frac{y dy}{e^y - 1} \right) \right] \quad (5.6)$$

On déduit que l'observation de l'effet Mössbauer, exige une valeur de f pas être très faible. Ceci nécessite une énergie de recul faible (ou bien énergie de transition pas trop élevée), une faible température T par rapport à la température de Debye θ_D et les amplitudes de vibrations atomiques très petites par rapport à la longueur d'onde.

Par conséquent, l'effet Mössbauer ne peut être observé dans les gaz et liquides. Cependant, il est observable dans les solides cristallins, amorphes, solutions gelées [85].

5.3.3 Principe de la spectroscopie Mössbauer

La forme du spectre d'absorption résonnante caractérise les propriétés du système étudié. Le spectre Mössbauer est la représentation graphique de la relation du nombre (compté) de photons γ transmis à travers un absorbant en fonction de l'énergie des photons γ émis. La largeur minimale à mi-hauteur de la raie Mössbauer est une somme des largeurs naturelles du niveau excité des noyaux émetteur et absorbeur, soit $\Gamma_s + \Gamma_a$.

Pour balayer toute la raie d'absorption, généralement la source est animée d'un mouvement de va-et-vient à la vitesse v dans la direction d'émission des photons γ émis. L'énergie E des photons γ variera dans l'intervalle $[-(v/c) E, + (v/c) E]$. La vitesse maximale v_{max} doit être choisie de façon à couvrir toute la largeur de la raie. Elle équivaut à 10mm/s dans le cas de l'isotope ^{57}Fe . De ce fait le spectre Mössbauer est enregistré en fonction des valeurs de la vitesse de déplacement de la source.

5.4 Interaction du noyau avec son environnement

Les niveaux nucléaires de l'atome absorbeur entre lesquels s'établit la transition à étudier, sont perturbés par des interactions hyperfines entre le noyau et son environnement. Cette perturbation donne lieu à une levée de dégénérescence ou à une translation de ces niveaux. On distingue les interactions de type électrique et les interactions de type magnétique.

5.4.1 Interactions électriques

On s'intéresse à l'interaction électrostatique entre le noyau et la densité de charge électronique qui l'entoure. Le noyau est considéré comme une charge électrique de densité $\rho_n(\mathbf{r})$ répartie autour de l'origine « O » dans un très petit volume τ , soumise au potentiel électronique $V(\mathbf{r})$. En développant le potentiel $V(\mathbf{r})$ au deuxième ordre autour de l'origine ($\mathbf{r}=\mathbf{0}$), l'énergie électrostatique s'écrit :

$$E = \int_{\tau} \rho_n V(\mathbf{r}) \cdot d\tau \approx \int_{\tau} \rho_n \left[V(\mathbf{0}) + \frac{1}{1!} \sum_{i=1}^3 x_i \cdot \frac{\partial V}{\partial x_i} \Big|_0 + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^3 x_i x_j \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_0 + \dots \right] d\tau \quad (5.7)$$

Le terme d'ordre zéro de (5.7) engendre un déplacement global de tous les niveaux et ne donne aucun effet sur le spectre Mössbauer. Le terme dipolaire d'ordre un, s'annule pour un choix d'origine. Le terme d'ordre trois, est séparé entre les termes diagonaux et non diagonaux, soit :

$$\begin{aligned} E &\cong E^{(4)} = \frac{1}{6} \int_{\tau} d\tau \cdot \rho_n \sum_{i,j=1}^3 \left[r^2 \delta_{ij} + (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \right] V_{ij}^{(0)} \quad (a) \\ E &\cong E^{(4)} = \frac{1}{6} \Delta V^{(0)} \int_{\tau} d\tau \cdot \rho_n r^2 + \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij}^{(0)} Q_{ij} \quad (b) \end{aligned} \quad (5.8)$$

Ces termes vont modifier le spectre d'absorption comme suit :

a/ Effet de taille ou déplacement isomérique

En remplaçant le laplacien $\Delta V^{(0)}$ dans (5.8.b) en fonction de la densité de charge électronique $-\left|\psi(0)\right|^2 Z(-e)$ à l'aide de l'équation de Poisson et l'intégrale par $Ze\langle r \rangle^2$, on obtient un terme isotrope :

$$E_1^{(4)} = \frac{1}{6\epsilon_0} \left|\psi(0)\right|^2 (Ze)^2 \langle r \rangle^2; \quad \Psi(0) \text{ est la fonction d'onde du noyau à l'origine} \quad (5.9)$$

$\langle r \rangle^2$ est le rayon moyen du noyau qui dépend de la fonction d'onde décrivant son état (fondamental « s » ou excité « e »). L'énergie du photon γ dépend des états des noyaux source « s » et absorbeur « a » et son énergie sera déplacée d'une quantité δ appelée *déplacement isomérique (ou effet de taille)*, donnée par :

$$\begin{aligned} \delta &= \delta E_a - \delta E_s = \frac{(Ze)^2}{6\epsilon_0} \left[\left|\psi_a(0)\right|^2 - \left|\psi_s(0)\right|^2 \right] \left(\langle r_e \rangle^2 - \langle r_f \rangle^2 \right) \\ &\approx S(Z) \frac{(Ze)^2}{5\epsilon_0} \left[\left|\psi_a(0)\right|^2 - \left|\psi_s(0)\right|^2 \right] \overline{R\Delta R} \end{aligned} \quad (5.10)$$

\bar{R} est la moyenne du rayon effectif nucléaire entre les états excité et fondamental. $S(Z)$ est un terme correctif pour les noyaux lourds et vaut $S(Z) = 1,32$ pour l'isotope ^{57}Fe . Cet effet de taille résulte donc d'un déplacement des niveaux d'énergie nucléaire mis en jeu dans l'absorption résonnante entre la source et l'absorbant. Expérimentalement, il est toujours donné par rapport à un échantillon de référence. Pour le fer, on utilise une feuille cristalline de fer à température ambiante. Un calcul rigoureux conduit à une correction relativiste du second ordre de δ , engendrée par effet Doppler à cause des vibrations des atomes résonnants.

b/ Effet quadripolaire

Dans l'expression du deuxième terme de (5.8.b), $V_{ij}^{(0)}$ sont les dérivées secondes du potentiel, c'est-à-dire, ils définissent un tenseur symétrique « gradient de champ » d'ordre 2. Q_{ij} est également tenseur d'ordre 2, qui détermine l'écartement de la distribution de charge par rapport à la forme sphérique. Si la direction du spin est l'axe de symétrie « Oz », Q_{ij} conduit à la définition du moment quadripolaire du noyau :

$$eQ = \int_{\tau} \rho_n (3z^2 - r^2) d\tau \quad (5.11)$$

Le deuxième terme de (5.8.b) décrit l'interaction du moment quadripolaire électrique du noyau avec le gradient du champ électrique dû à la dissymétrie du nuage électronique entourant le noyau. Il traduit alors l'effet de forme du noyau.

On écrit habituellement l'expression de l'hamiltonien correspondant à cette énergie dans le repère propre (OXYZ) du tenseur de gradient de champ. L'énergie correspondante d'un état de spin $|I, I_z\rangle$ est dans ce cas de la forme[78]:

$$E_Q = \frac{eQ V_{zz}}{4I(2I-1)} (3m_I^2 - I(I+1)) \left(1 + \frac{\eta}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.12)$$

V_{ZZ} est la composante la plus grande du gradient de champ électrique et

$\eta = \frac{V_{XX}^{(0)} - V_{YY}^{(0)}}{V_{ZZ}^{(0)}}$ est un paramètre d'asymétrie, en supposant $V_{XX} > V_{YY}$. Il y aura donc une

levée partielle de dégénérescence en fonction de I . Dans la cas de la transition ($I=3/2 \rightarrow I=1/2$) de l'isotope ^{57}Fe , seul l'état excité ($I=3/2$) sera dédoublé. En considérant une symétrie axiale des V_{ii} ($\eta=0$), la raie unique devient un doublet séparé en énergie d'une quantité appelée « *séparation quadripolaire* » :

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \quad (5.13)$$

Cette séparation est liée à la symétrie de l'environnement et la structure locale au voisinage de l'atome absorbant ; la nature de l'état des impuretés et des défauts.

5.4.2 Interactions magnétiques

Un noyau de spin I (donné en unité \hbar), a un moment magnétique nucléaire $\boldsymbol{\mu} = g_N \mu_N \mathbf{I}$ où g_N est le facteur de Lande nucléaire et $\mu_N = \hbar e / 2m_N$ est le magnéton de Bohr nucléaire : $\mu_N = 0,505038 \cdot 10^{-26} \text{Am}^2$. Quand ce noyau est placé dans un champ magnétique \mathbf{B} , il acquiert une énergie Zeeman [84,86]:

$$E_m = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{B} = -g_N \mu_N m_I B \quad (5.14)$$

en choisissant la direction de \mathbf{B} comme axe de quantification.

Pour un noyau lié à un cristal, le champ magnétique B est la superposition de plusieurs contributions, en plus du champ magnétique extérieur B_0 , soit :

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{hf} \quad \text{avec} \quad \mathbf{B}_{hf} = \mathbf{B}_l + \mathbf{B}_d + \mathbf{B}_c$$

Les contributions au champ hyperfin \mathbf{B}_{hf} sont inhérentes au matériau lui-même :

- \mathbf{B}_l : contribution des moments magnétiques orbitaux des électrons de l'atome,
- \mathbf{B}_d : contribution des moments magnétiques de spin des électrons des atomes environnants,
- \mathbf{B}_c : contribution de contact de Fermi des électrons s célibataires de l'atome. Ces électrons se couplent différemment selon l'orientation de leurs spin avec une couche incomplète de l'atome (ex : la couche 3d des métaux de transition).

La levée de dégénérescence est ici totale car la correction apportée par cette interaction magnétique hyperfine est proportionnelle au nombre quantique magnétique m_I . Pour l'isotope ^{57}Fe , le niveau de l'état excité ($I=3/2$) éclate en quatre sous-niveaux et le niveau de l'état fondamental en deux sous-niveaux, donnant lieu à six transitions nucléaires (fig.5.5).

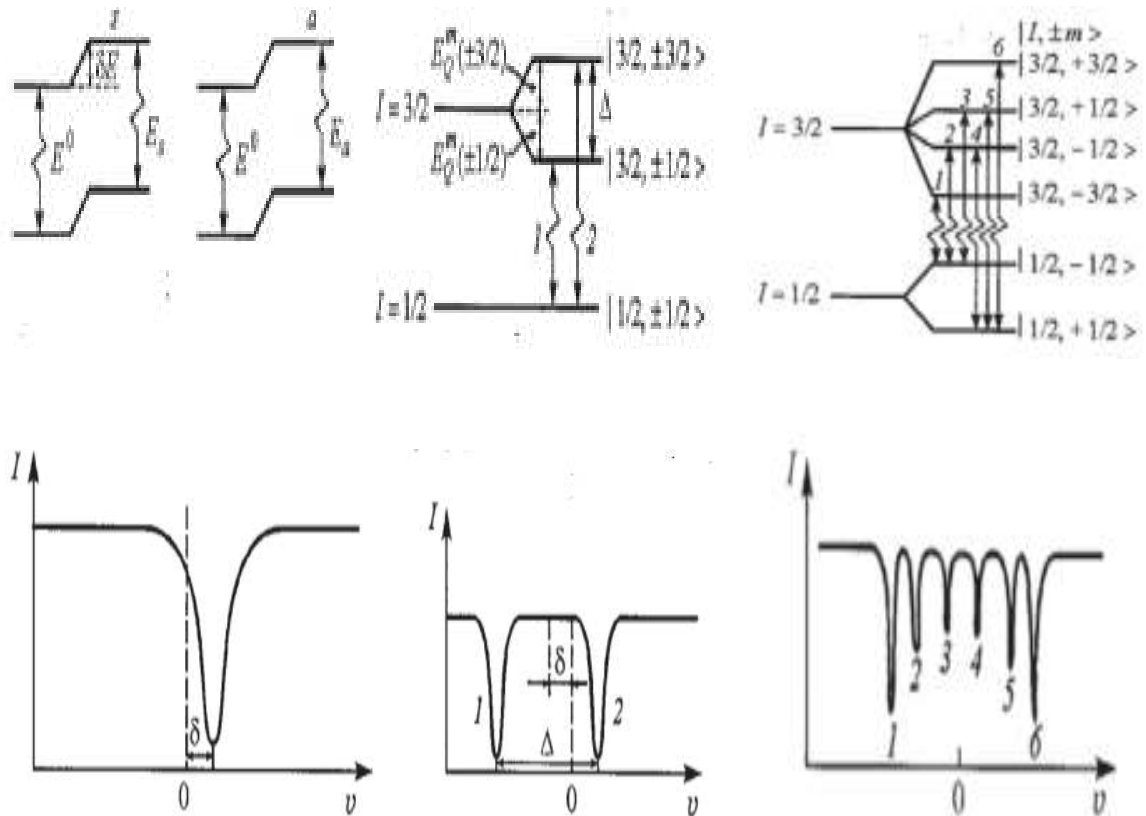


Figure 5.5 : Premiers niveaux d'énergie de ^{57}Fe et influence des interactions hyperfines sur le spectre Mössbauer.

5.4.3. Interactions électriques et magnétiques simultanées

Quand on tient compte des deux interactions électrique et magnétique simultanément qui ont lieu entre le noyau et la distribution de charge qui l'entoure, la recherche des valeurs propres de l'hamiltonien décrivant l'état du noyau, devient complexe. Néanmoins, dans le cas où la direction du champ magnétique s'écarte d'un angle θ par rapport à l'axe de symétrie axiale ($\eta=0$) du gradient de champ électrique, les corrections apportées aux niveaux d'énergie nucléaire s'ajoutent à condition de multiplier le terme électrique par un facteur directionnel $(3\cos^2\theta-1)/2$. En plus du déplacement isomérique, la correction dans ce cas a pour expression [78] :

$$E = -g_N \mu_N m_I B + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} (3m_I^2 - I(I+1)) \cdot \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \quad (5.15)$$

La lecture de cette formule indique que la contribution électrique varie avec l'orientation du champ magnétique, s'annule pour $\theta \approx 54.73^\circ$ et devient négative pour des angles supérieurs à cette valeur.

La spectrométrie Mössbauer fournit directement une valeur de ce champ magnétique hyperfin. Comme elle peut nous renseigner sur l'orientation de ce champ par rapport au noyau, sur l'ordre magnétique et la structure des systèmes magnétiquement ordonnés, surtout elle peut aussi analyser et étudier les changements de phases.

5.5 Dispositif expérimental

Pour l'analyse de nos échantillons, nous avons utilisé un spectromètre Mössbauer utilisant l'isotope ^{57}Fe , de type Wissel fonctionnant en mode transmission. Ce mode consiste à détecter le rayonnement γ émis par l'échantillon après l'absorption résonnante. Le schéma du montage est représenté sur la figure 5.6. L'échantillon est intercalé entre une source de ^{57}Co et un détecteur, suivi d'une chaîne électronique de commande et d'un micro-ordinateur équipé d'une carte pour l'acquisition des spectres. La source et l'échantillon sont placés à température ambiante.

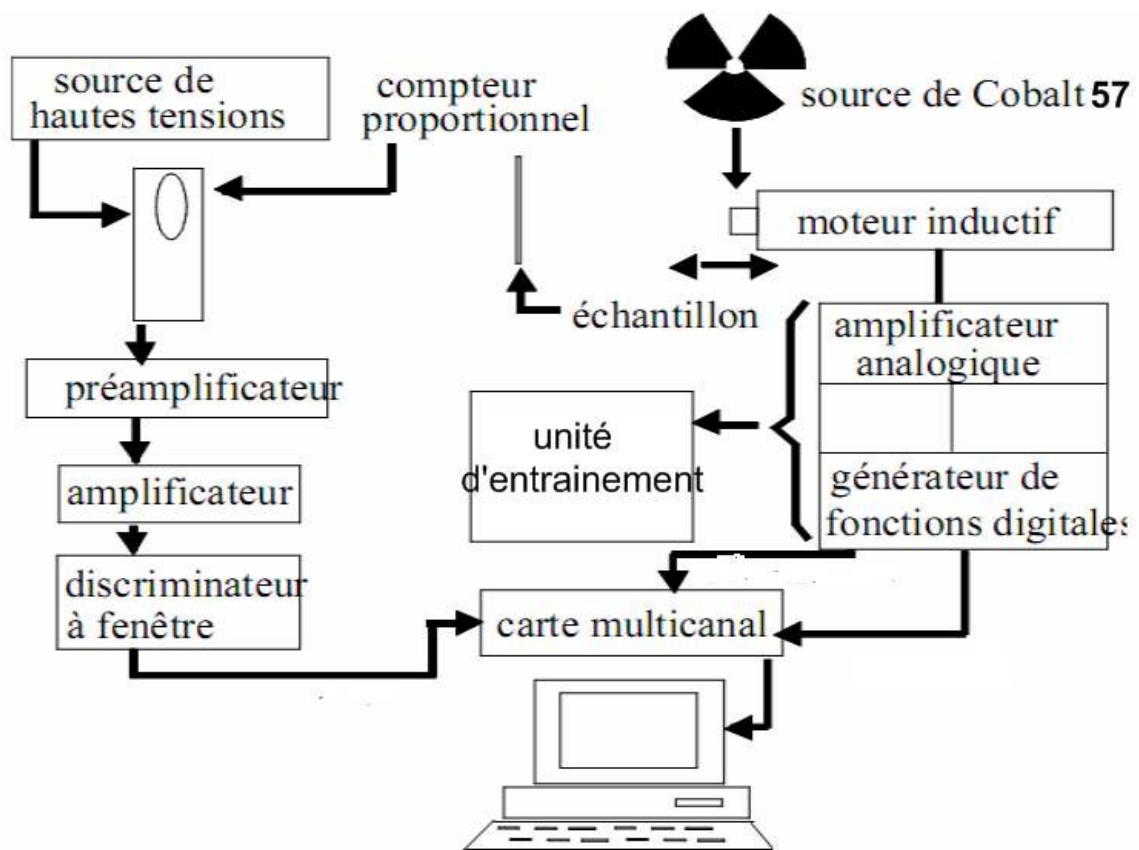


Figure 5.6 : Schéma de principe d'un spectromètre Mössbauer.

5.5.1 Source de radiation Mössbauer

Notre source du laboratoire est constituée d'un isotope ^{57}Co , diffusé dans une matrice métallique de Rhodium, à symétrie cubique. Elle délivre un rayonnement monochromatique et rectiligne, possédant un facteur de Lamb-Mössbauer $f=0,78$ à température ambiante et une largeur de raie proche de la largeur naturelle. L'activité initiale de la source varie entre (10mCi-50mCi). La source est dans sa 2^{ème} année de service, ce qui signifie que son activité est de 25 mCi. Moins l'activité de la source est, plus le temps d'acquisition des spectres est long et dépasse un jour ou plus. La surface qui délivre ce rayonnement est appelée "surface active" et vaut soit 0,5mm X 0,5mm (ou 1mm X 1mm). Le ^{57}Co est le parent radioactif du ^{57}Fe , qui après capture électronique et passage par différents états excités avec émission de photons γ (fig. 5.7), donne l'isotope stable ^{57}Fe . C'est la transition γ d'énergie 14,4keV qui est utilisée dans la spectroscopie Mössbauer.

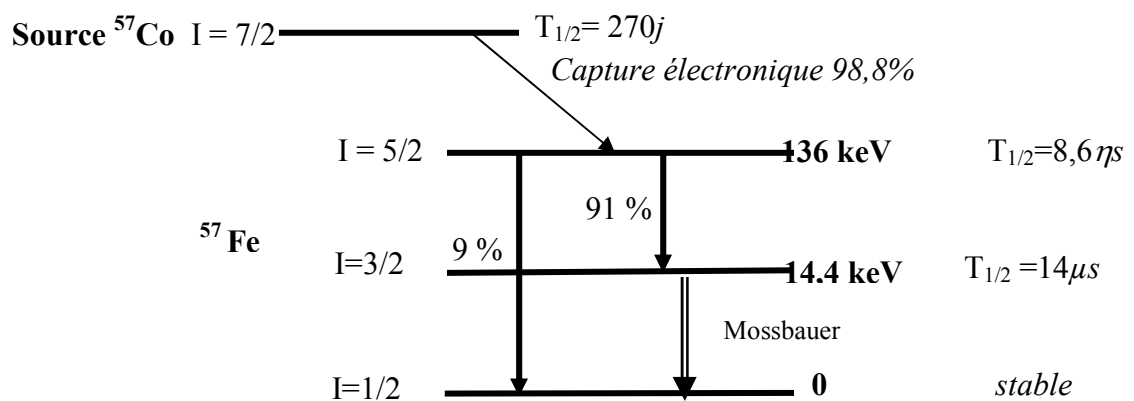


Figure 5.7 : Schéma de désintégration nucléaire de l'isotope instable ^{57}Co vers ^{57}Fe délivrant la raie γ Mössbauer 14,4 keV.

5.5.2 L'échantillon : l'absorbeur

L'épaisseur de l'échantillon absorbeur à analyser est l'un des plus importants paramètres pour l'obtention des spectres Mössbauer de bonne qualité mais qui demeure difficilement calculable. En mode de transmission, le spectre enregistré comprend une partie d'absorption non résonnante et une partie d'absorption résonnante, l'épaisseur est calculée de sorte qu'on puisse avoir un rapport « signal sur bruit » à l'enregistrement, le plus grand possible. En effet, si l'échantillon est trop mince, alors il y'aura de moins en moins

de noyaux Mössbauer résonnants, ce qui donne une intensité faible et un large bruit. Si l'absorbeur est épais, l'absorption non résonnante dominera celle qui est résonnante. Sa valeur optimale est soit $1/\mu_e$ soit $2/\mu_e$ où μ_e est le coefficient massique d'absorption électronique [82]. Donc, il est nécessaire d'utiliser des absorbants minces et uniformes. Dans le cas du ^{57}Fe , l'épaisseur optimale de l'échantillon à étudier est de $25\mu\text{m}$, qui pour les poudres, correspond à une masse surfacique de l'ordre de 40 mg/cm^2 . Pour les poudres, il est important d'éliminer toute orientation préférentielle des microcristaux et ce dans le but de prévenir tout effet de texture qui complique davantage les spectres.

Quant à la préparation de l'échantillon, pour augmenter la masse de la matière, nous avons additionné à 40mg de la poudre nanostructurée $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ un peu de sucre et des gouttes de benzène. L'échantillon est rendu sous forme de pâte qui sera étalée sur une feuille d'aluminium, plaquée contre le porte-échantillon. La source l'échantillon et le détecteur sont bien alignés et l'ensemble est isolé de l'extérieur avec un blindage de plomb pour stopper d'éventuels rayonnement γ divergents.

5.5.3 Détecteur proportionnel à gaz

Le détecteur est un compteur de type proportionnel scellé et protégé par un cylindre en plomb présentant une fenêtre en béryllium de 1,2cm de diamètre en face de la source, rempli de gaz Kr-CO₂ sous une pression de 1atm. Ce type de détecteur repose sur le phénomène d'ionisation des molécules d'un gaz, accélérées par un champ électrique. Il est polarisé positivement à travers un préamplificateur qui est alimenté (1,7kV) à son tour par le biais d'un générateur de tension positive. Une fois polarisé, le signal énergie du préamplificateur est directement connecté à un amplificateur.

5.6 Enregistrement des spectres

5.6.1 Fonctionnement du spectromètre et sélection de la raie Mössbauer

Nous avons utilisé un spectromètre Mössbauer fonctionnant à accélération constante (vitesse linéaire de la source). Les photons émis par la source sont modulés en énergie et ceux transmis par l'absorbeur sont détectés et analysés. Le transducteur imprime à la source une variation continue de vitesse entre deux valeurs extrêmes ($+v_{\text{max}}$ et $-v_{\text{max}}$) selon une loi temporelle linéaire. Le transducteur est constitué de deux bobines (type haut parleur) : une bobine motrice alimentée par l'unité d'entraînement et une autre pour le

contrôle du mouvement par contre-réaction. L'unité d'entraînement est pilotée par un générateur basse fréquence (GBF) qui reçoit le signal de départ d'une horloge transmettant avec synchronisme un signal d'avance d'adresse à l'amplificateur multicanaux (MCA). Le GBF délivre un signal triangulaire de fréquence réglable entre 5 et 50Hz. Le domaine des vitesses est discrétisé en un nombre N d'intervalles Δv contigus, égal au nombre de canaux qui dépend de la résolution du MCA ($N=2^8, 2^9, 2^{10}$).

Pendant une durée Δt , le MCA reçoit de l'analyseur monocanal MO, un nombre n_i d'impulsions égal au nombre de photons détectés correspondant à la vitesse v_i , qu'il affecte au canal ouvert « i ». Le spectre est alors enregistré sous forme de tableau de N canaux contenant respectivement les nombres n_i et les vitesses correspondantes v_i .

La carte d'acquisition des spectres Mössbauer est du type CMCA-550 gérée par un logiciel sous Windows. Cette carte permet de faire une collection des spectres selon trois modes: mode PHA (pulse high analysis), mode MCS (multiple canal scaling) et mode MCS window. Le mode MCS window nouvellement incorporé dans le mode d'acquisition permet de se passer du sélecteur monocanal qui est généralement associé au mode MCS classique [87].

En mode PHA, les pulses de même hauteur et d'énergie E_i sont affectés au canal « i » pendant que tous les canaux sont ouverts. Il permet donc d'enregistrer l'intégralité du spectre d'une source immobile (sans modulation de l'énergie) et éventuellement en omettant l'échantillon. Le spectre de la source ^{57}Co utilisée comprend en plus des raies X (6,3 keV ; 7,1 keV), la raie γ (14,4 keV : raie Mössbauer) et la raie γ (123 keV) (fig. 5.8).

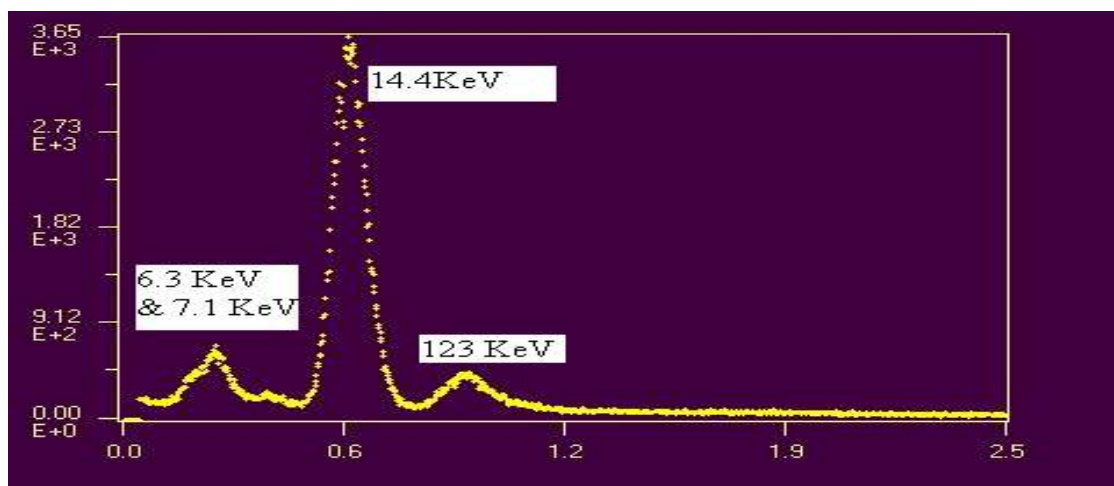


Figure 5.8 : Spectre de la source de ^{57}Co .

On procède ensuite à la sélection de la raie Mössbauer et ignorer les autres raies, en choisissant l'intervalle aux environs de $[520\text{mV}, 720\text{mV}]$. La première acquisition consiste en une vérification de la symétrie de la courbe et du domaine d'énergie sélectionné. Nous passerons ensuite en mode MCS Window pour l'acquisition du spectre de l'échantillon sur $N=1024$ canaux ; un choix imposé par le logiciel de simulation des spectres Mössbauer. Pour enregistrer un spectre on doit balayer la raie des milliers de fois pour avoir une bonne statistique.

5.6.2 Etalonnage du spectromètre Mössbauer

L'étalonnage consiste donc à déterminer la relation entre le numéro de canal et la vitesse de la source en mm/s. Dans notre cas, l'étalonnage a été réalisé en enregistrant le spectre d'un standard de Fe- α métallique d'épaisseur $25\mu\text{m}$. En réalité, un spectre Mössbauer expérimental est composé de deux sextuplets qui sont l'image miroir l'un de l'autre puisque sur une période, la source possède deux fois la même vitesse mais à deux distances différentes de l'échantillon. Pour le standard de fer, la position des raies est théoriquement connue et la différence entre les raies extrêmes qui est de $10,6246\text{ mm/s}$, correspond à une valeur du champ hyperfin égale à 33 T . Aussi, la valeur du déplacement isomérique δ est nulle dans le cas du Fe standard.

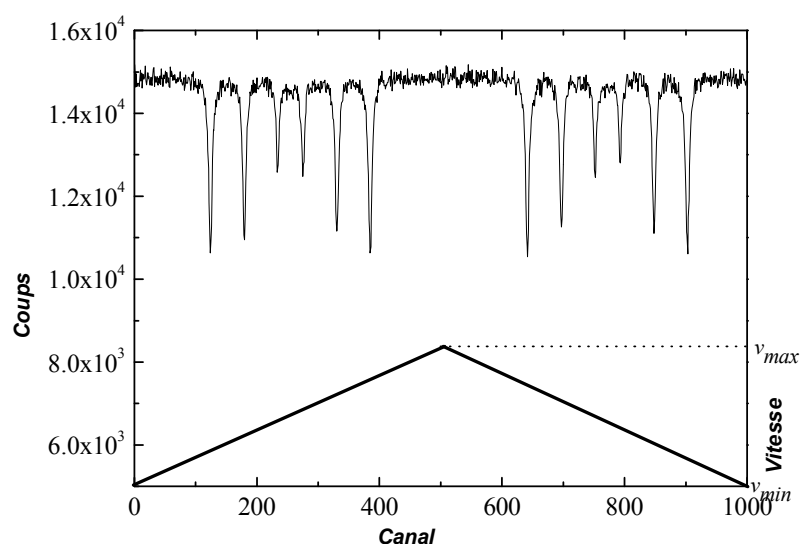


Figure 5.9: Spectre expérimental du standard de Fe et graphe de la vitesse

Le traitement du spectre d'étalonnage se fait au moyen du logiciel MOSMOD [88] qui simule le spectre expérimental et donne le graphe de la vitesse à accélération constante (signal triangulaire) de la source sur toute la gamme d'acquisition (fig. 5.8). Ceci nous permet d'une part de s'assurer que le mouvement de la source se fait de la même manière pendant le cycle aller et retour et aussi d'avoir les valeurs des deux droites qui, en réalité, correspondent à la valeur du canal en mm/s. Un spectre correct doit présenter des valeurs identiques pour les deux droites.

5.7 Analyse des spectres Mössbauer

Avant d'être analysé, un spectre Mössbauer doit contenir un seul sextet. Pour cela une opération de plie des deux sextuplets du spectre expérimental est nécessaire. Celle-ci se fait à l'aide d'un logiciel commercialisé « Recoil » [89] et consiste à symétriser les deux sextuplets l'un sur l'autre par rapport au canal milieu (fold spectrum) en prenant comme référence le spectre du standard de fer calibré. L'ajustement (ou *fit*) du spectre théorique sur le spectre plié est effectué à l'aide du logiciel Recoil, exploitant la méthode des moindres carrés. La simulation est bonne quand la valeur de la variance réduite χ^2 est proche de l'unité.

En général, les paramètres hyperfins extraits d'un spectre Mössbauer analysé sont :

le déplacement isomérique CS (mm/s), l'éclatement quadripolaire Q (mm/s), la largeur à mi-hauteur FWHM (mm/s) de la raie, le champ magnétique hyperfin H_{hf} (Tesla) et la population du site qui donne une valeur de la contribution en pourcent au spectre.

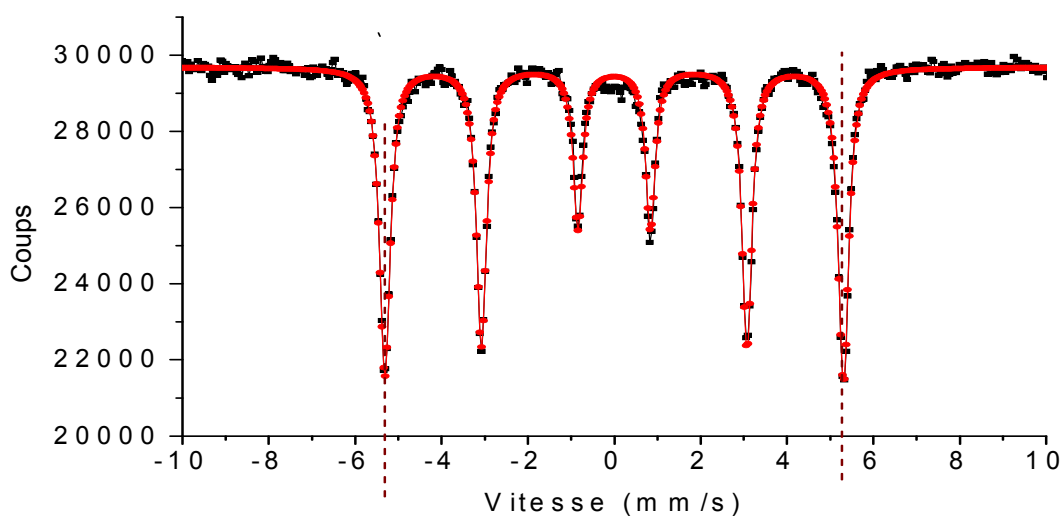


Figure 5.10 : Spectre Mössbauer du standard de α -Fe simulé par le logiciel Recoil.

En fait, un spectre à analyser peut contenir un ou plusieurs sites. Chaque site représente un environnement particulier de l'atome de fer. Il existe deux méthodes pour l'analyse d'un spectre Mössbauer et l'extraction des paramètres hyperfins. La première est une analyse des sites par des lorentziennes (lorentzian site analysis) alors que la seconde dite méthode de *fit* basée sur la fonction Voigt (Voigt based fitting method ou *VBF*) permet d'avoir les valeurs moyennes des paramètres hyperfins avec leurs distributions correspondantes. Un exemple d'ajustement, à l'aide du logiciel Recoil, du spectre Mössbauer correspondant au standard de α -Fe est montré sur la figure 5.9.

Pour le standard α -Fe, les paramètres hyperfins calculés sont : $\langle CS \rangle = 0$, $\langle \epsilon \rangle = 0$, $\langle H_h \rangle = 32.98$ T, $FWHM = 0.012$ $mm.s^{-1}$

Dans le cas des alliages à base des nanopoudres FeCo, il est préférable d'ajuster les spectres Mössbauer par la méthode *VBF* qui donne entre autre une distribution du champ hyperfin (HFD : hyperfine field distribution) propre à chacun des sites (environnements) présents dans l'échantillon.

5.8 Enregistrement des spectres des poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$

Nous avons enregistré les spectres Mössbauer des 5 poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$. Le but est de suivre l'évolution de la formation de l'alliage en fonction du pourcentage x de cobalt.

Les spectres Mössbauer obtenus ont été simulés avec le logiciel Recoil en utilisant en premier étape, la méthode (lorentzian site analysis) et en deuxième étape la méthode (*VBF-HFD*).

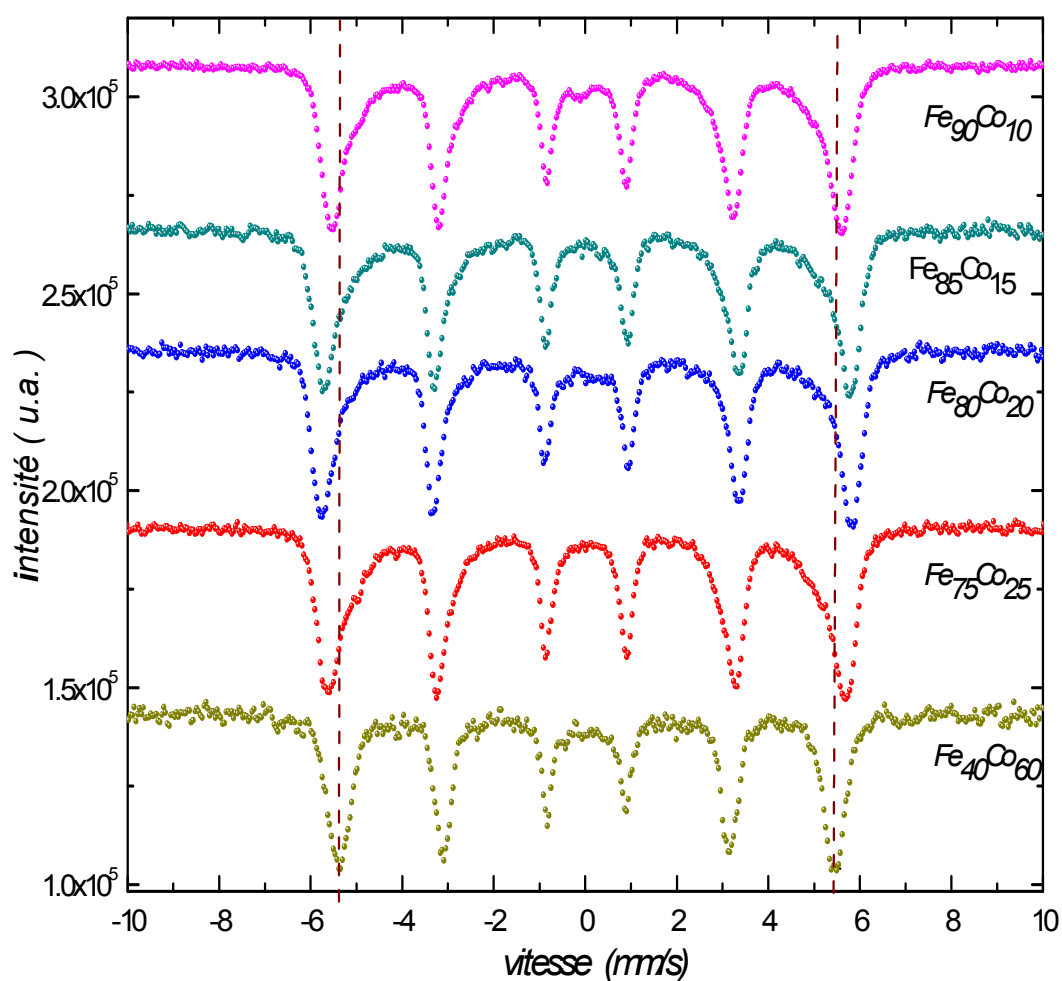


Figure 5.11 : Spectres Mössbauer normalisés des poudres nanostructurées $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$.

La figure 5.11 montre les spectres obtenus à température ambiante, qui sont normalisés par rapport à une seule raie externe d'un spectre quelconque grâce au logiciel Origin [90]. Les valeurs des paramètres hyperfins extraites à partir du fit (par les deux méthodes) des spectres sont réunis dans des tableaux T.5.2.

5.9 Simulation des spectres par la méthode « Lorentzian site analysis »

Cette méthode permet d'analyser l'ensemble des raies qui composent un spectre Mössbauer avec une fonction lorentzienne (the Lorentzian multiplet analysis). Elle peut

simuler un singulet, un doublet et un sextuplet correspondant à un site paramagnétique avec ou sans éclatement quadripolaire, à des sites avec un champ magnétique hyperfin et un déplacement quadripolaire. L'application de cette méthode repose sur les conditions suivantes:

- les interactions hyperfines sont statiques.
- la forme des raies s'apprête aisément à l'œil, à une simulation par un profil lorentzien, et exclut les échantillons ayant une épaisseur épaisse ou des spectres où l'élargissement des raies n'est pas homogène [89]. Voici le tableau 5.2 contenant les paramètres hyperfins des poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$, obtenus après simulation.

Tableau 5.2 : Paramètres hyperfins des poudres $Fe_{100-x}Co_x$ (obtenus par la méthode «lorentzian site analysis»).

Echanti.	Sites	Population (%)	Déplacement isomérique CS ($\pm 0,0005\text{mm/s}$)	Champ hyperfin $H_{\text{hf}}(\pm 0,02\text{T})$	HWHM raies 3 et 4 $w_3(\pm 0,002\text{mm/})$
$Fe_{40}Co_{60}$	Sextet 1	66	0,0277	34,04	0,127
	Sextet 2	34	0,040	32,57	0,72
$Fe_{75}Co_{25}$	Sextet 1	22,0	0,0281	35,79	0,101
	Sextet 2	40,7	0,0280	31,40	0,298
	Sextet 3	37,3	0,0255	34,41	0,133
$Fe_{80}Co_{20}$	Sextet 1	26,2	0,0302	36,48	0,111
	Sextet 2	30,1	0,0310	31,48	0,820
	Sextet 3	43,7	0,0324	35,17	0,133
$Fe_{85}Co_{15}$	Singulet	2,8	0,210	-----	0,540
	Sextet 1	17,0	0,0358	36,53	0,112
	Sextet 2	39,1	0,0210	32,22	0,168
	Sextet 3	41,1	0,0355	35,27	0,143
$Fe_{90}Co_{10}$	Singulet	2,38	-0,0610	-----	0,264
	Sextet 1	21,1	0,0303	35,33	0,125
	Sextet 2	36,8	0,0345	30,95	0,242
	Sextet 3	39,8	0,0222	34,02	0,133

Pour les 5 spectres Mössbauer, les raies externes présentent un élargissement dépendant du pourcentage x de cobalt. Cet élargissement des raies externes augmente de 5.61711mm/s jusqu'à 5,85888 mm/s quand x croit de 10 jusqu'à 20, ensuite il diminue rapidement pour atteindre 5,49622mm/s lorsque x augmente jusqu'à 60 (fig.5.12).

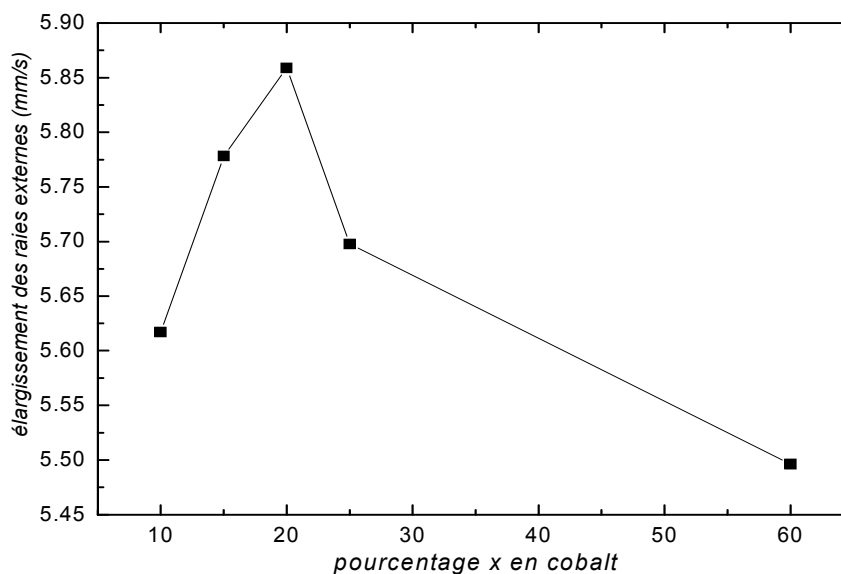


Figure 5.12: Evolution de l'élargissement externe des raies en fonction du pourcentage x de cobalt.

Les valeurs du champ hyperfin H_{hf} sont calculées à partir d'un environnement local défini par des paramètres propres à chaque site.

Le spectre simulé par la méthode d'analyse lorentzienne multiple, montre la présence de deux sextets dans l'échantillon $Fe_{40}Co_{60}$. Pour le restant des échantillons, on note la présence de trois sextuplés différents qui sont caractéristiques des alliages ferromagnétiques désordonnés [91]. Les premiers sextets possèdent une valeur de champ magnétique hyperfin égale à 34,04T (avec une intensité de 66%) pour l'échantillon $Fe_{40}Co_{60}$ et des valeurs de champ égales à 35,79T ; 36,48T ; 36,53T ; et 35,33T avec des intensités respectives 22% ; 26,2% ; 17% ; 21,1% correspondant respectivement aux échantillons $Fe_{75}Co_{25}$; $Fe_{80}Co_{20}$; $Fe_{85}Co_{15}$ et $Fe_{90}Co_{10}$.

Les deuxièmes sextets (intermédiaires) du spectre ont une valeur du champ hyperfin valant 32,57T avec une intensité de 34 % pour l'échantillon $Fe_{40}Co_{60}$ et des valeurs de H_{hf} égales à 31,40T ; 31,48T ; 32,22T ; 30,95T avec des intensités 40,7% ; 30,1% ; 39,1% ; 36,8% correspondant respectivement aux échantillons $Fe_{75}Co_{25}$; $Fe_{80}Co_{20}$; $Fe_{85}Co_{15}$ et $Fe_{90}Co_{10}$.

Pour les troisièmes sextets, le champ hyperfin a une valeur de 34,41T avec une intensité de 37,3% pour l'échantillon $Fe_{75}Co_{25}$ et pour les échantillons $Fe_{80}Co_{20}$, $Fe_{85}Co_{15}$ et $Fe_{90}Co_{10}$, ils ont respectivement des champs hyperfins égaux à 35,17T(43,7%) ; 35,27T(41,1%) ; 34,02T(39,8%).

On note la présence d'un singulet dans les échantillons $\text{Fe}_{85}\text{Co}_{15}$ et $\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10}$ respectivement avec des intensités de 2,8% et 2,38%. Sachant que ce site singulet montre la présence d'une phase paramagnétique riche en fer.

On remarque aussi l'absence du sextet typique de α -Fer absolu ($H_{hf} = 33\text{T}$ à 100%), ce qui signifie que le α -Fer a réagi complètement et s'est allié au cobalt en donnant naissance à une solution solide. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus par DRX et EDX.

Si on considère l'élargissement w_3 relatif au pic3 (et pic4) donné par la simulation du spectre par les 3 sextets, on constate que l'élargissement du sextet 1 diminue d'une manière monotone de la valeur de 0,125 mm/s jusqu'à 0,101mm/s correspondant à une croissance du pourcentage en cobalt : $x = 10, 15, 20$ et 25.

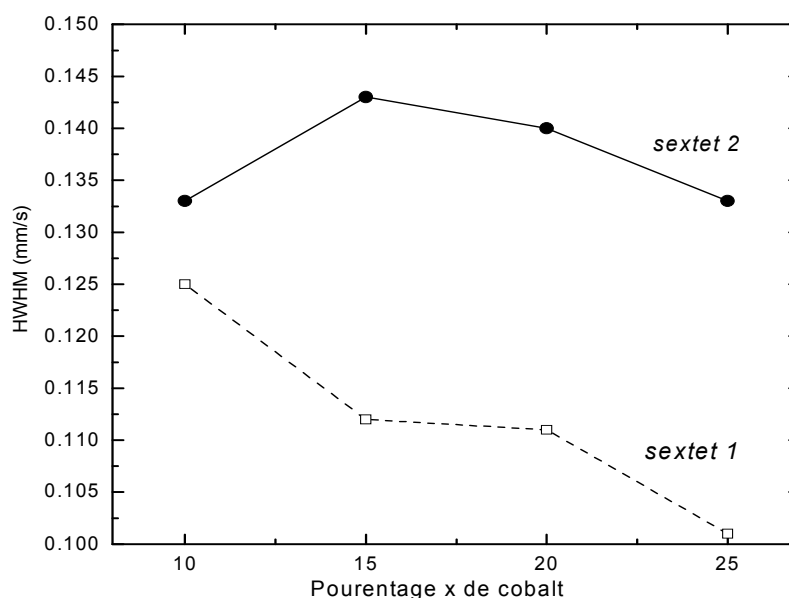


Figure 5.13 : Evolution de la largeur à mi-hauteur (w_3) en fonction de x pour les deux sextets.

De même, l'évolution de l'élargissement dans le sextet 3 est une décroissance monotone en fonction de l'augmentation de x (fig. 5.13). Cette diminution de l'élargissement est attribuée à la baisse de la densité des joints de grains, à l'augmentation de la taille des grains et à la diminution des microcontraintes [92]. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus par la diffraction des rayons X.

Le champ magnétique hyperfin H_{hf} obtenu par la simulation du sextet 1 augmente de la valeur de 35,33 T (pour $x=10$) jusqu'à un maximum de 36,53T (pour $x=15, 20$) puis, il diminue d'une façon monotone pour atteindre 34,04T (pour $x=60$). A partir de là, le site ou

environnement local des noyaux du fer sondé à travers les différents échantillons, possède un champ magnétique hyperfin moyen $\langle H_{hf} \rangle$ égal à 35,63T avec une intensité moyenne estimée à 30,46%. La même allure de l'évolution H_{hf} déduit du sextet 3 en fonction de x , est similaire sauf que le maximum atteint ici est de 35,27T (pour $x= 15, 20$).

De ce résultat, la valeur moyenne de $\langle H_{hf} \rangle$ est estimée à 34,71T avec une intensité moyenne de 40,47%.

De même pour le sextet 2, le maximum de la courbe de H_{hf} en fonction de x , est de 32,22T (pour $x = 15 ; 20$), ce qui nous donnera un site présent dans chaque échantillon doté d'un champ magnétique hyperfin moyen $\langle H_{hf} \rangle$ égal à 31,72T avec une intensité égale à 36,14% (fig. 5.14).

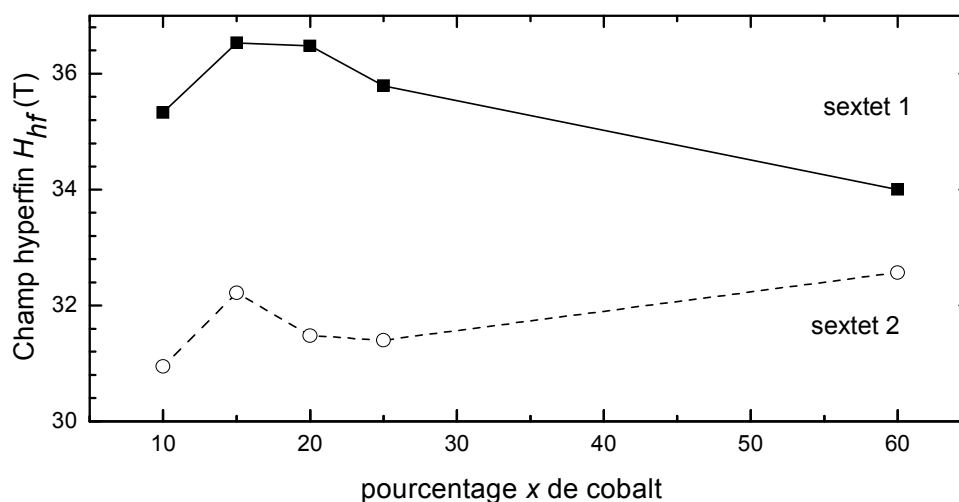


Figure 5.14 : Evolution du champ hyperfin H_{hf} en fonction de x , évalué dans les deux sextets existants dans chaque spectre de poudre analysé.

Les sextet 1 et 3 ayant pour valeurs moyennes $\langle H_{hf} \rangle$ égales respectivement à 35,63T (avec une intensité moyenne de 30,46 %) et 34,71T (avec une intensité moyenne de 40,47%), ils sont attribués à l'existence de la phase désordonnée α -bcc de l'alliage FeCo, en solution solide, atteignant une valeur moyenne du champ magnétique hyperfin égale à 35T ; résultat trouvé et confirmé par les travaux de ZELENKOVA et al [12] qui ont élaboré l'alliage en poudre $Fe_{100-x}Co_x$ ($x = 30, 45, 50$ et 60) par broyage pendant 30h à l'aide du broyeur planétaire RETSCH PM400 tournant à 180 tr/min, ils ont observé que l'évolution de l'élargissement des raies externes a la même allure que celui de nos échantillons et que

tous les spectres Mössbauer ont été simulés par un sextuplet unique ce qui leur suggère que c'est la solution solide relativement homogène, c'est-à-dire, la phase désordonnée bcc Fe-Co, réalisée avec un champ hyperfin magnétique moyen de l'ordre de 35T. En notant que le pourcentage $x = 30$ présente une valeur maximale du champ hyperfin ; soit une valeur de 36,16T.

Selon les travaux de SORESCU et al [15], qui ont étudié l'alliage $Fe_{50}Co_{50}$ préparé par mécanosynthèse grâce à un broyeur planétaire de type Spex 8000 pour différents temps de broyage ($t = 2h, 10h, 15h, 35h$ et $50h$), ils ont simulé les spectres Mössbauer par la méthode (Lorentzian sites analysis) et ont utilisé deux sextets, l'un étroit avec une valeur du champ hyperfin autour de 33T attribué aux particules résiduelles du fer pur en phase bcc et l'autre sextet, large avec un champ hyperfin augmentant de 33,5T (pour un temps supérieur à 15h) jusqu'à 36,46T (pour un temps dépassant 35h) attribué à la phase désordonnée bcc-FeCo.

Cependant le sextet 2 possédant un champ magnétique hyperfin moyen plus faible égal à 31,72T (pour une intensité moyenne de 36,14 %) a été attribué aux joints de grains ou aux interfaces, comme l'a suggéré LIANG et al [93] qui ont étudié le système suivant :

$(Fe_{1-x}Co_x)_{86} Hf_7 B_6 Cu_1$ élaboré par fusion à arc pour ($x = 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6$ et $0,8$) ; ils ont trouvé une valeur du champ hyperfin comprise entre 28T et 31,4T mais avec une intensité décroissante de 11% à 6%.

Voici ci-dessous les 5 spectres Mössbauer simulés par cette méthode montrant les différents sites (figure 5.15).

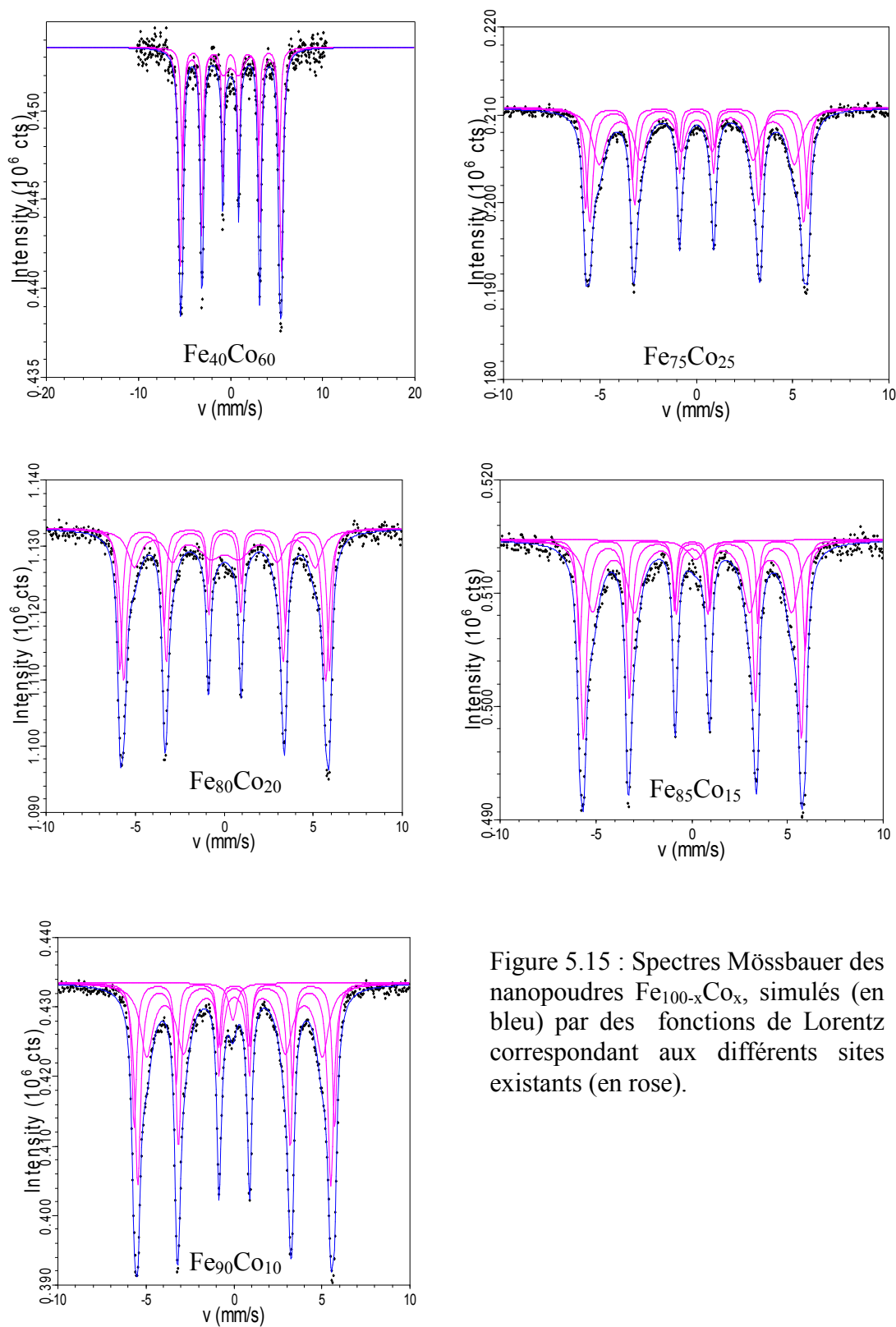


Figure 5.15 : Spectres Mössbauer des nanopoudres Fe_{100-x}Co_x, simulés (en bleu) par des fonctions de Lorentz correspondant aux différents sites existants (en rose).

5.10 Simulation des spectres par la méthode (VBF-HFD)

La méthode Voigt-based fitting (VBF) fournit un moyen sûr d'obtenir une distribution des valeurs hyperfines pour des sites considérés comme : multiples et généralisés au niveau d'un spectre. On prend en compte uniquement deux types de sites généralisés : paramagnétiques avec une distribution des éclatements quadripolaires (QSD : quadrupole splitting distribution) et magnétiques (HFD : hyperfin field distribution) avec une distribution des champs magnétiques hyperfins.

Les premiers paramètres de la distribution hyperfine sont représentés par une somme de fonctions composantes gaussiennes et peuvent prendre alors n'importe quelle forme.

Les seconds paramètres hyperfins sont dépendants et couplés aux premiers ; tel que le déplacement isomérique δ total qui est égal à :

$\delta = \delta_0 + \delta_1 z$, ou δ_0 et δ_1 sont les déplacements isomériques primaire et secondaire d'un spectre analysé, z est l'éclatement magnétique de Zeeman [89,86].

Les différents paramètres hyperfins des spectres Mössbauer analysés sont inscrits dans le tableau 5.3 et les spectres Mössbauer simulés avec la distribution des champs hyperfins correspondants sont présentés à la fin.

Tableau 5.3 : Paramètres hyperfins des poudres nanostructurées $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ obtenus par la méthode VBF.

Echant.	Sites	Composants	Intensité relative (%)	Déplacement isomérique moyen $\langle CS \rangle$ ($\pm 0,0005\text{mm/s}$)	Champ hyperfin moyen $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ ($\pm 0,02\text{T}$)	Largeur à mi-hauteur des raies HWHM $\pm 0,002\text{mm/s}$
$\text{Fe}_{60}\text{Co}_{40}$	Sextet1	Compos.1	91,11	0,0309	33,56	0,133
		Compos.2	6,5		4,25	
		Compos.3	2,38		26,5	
$\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}$	Sextet1	Compos.1	90	0,0280	35,20	0,126
	Sextet2	Compos.2	9,9	0,0290	12,3	
		Compos.1	25,11		27,39	
		Compos.2	75,8		32,10	
$\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$	Sextet1	Compos.1	55,83	0,0330	35,09	0,115
		Compos.2	21,7		21,2	
		Compos.3	22,4		32,71	

Fe ₈₅ Co ₁₅	Sextet1	Compos.1	89,25	0,0365	35,81	0,119
		Compos.2	10,5		11,8	
	Sextet2	Compos.1	28,58	0,0250	28,02	
		Compos.2	71,41		32,91	
Fe ₉₀ Co ₁₀	Singulet	2,53	0,1050	0,135
	Sextet1	Compos.1	9,05	0,0420	36,04	
		Compos.2	26,84		24,55	
		Compos.3	43,69		31,32	
		Compos.4	20		35,18	
	Sextet2	Compos.1	100	0,0220	34,30	

Nous avons remarqué que la forme et l'asymétrie des spectres ont changé, c'est-à-dire, il apparaît un élargissement des raies d'absorption en les comparant à celle du α -Fe et l'asymétrie des raies par rapport au centre a plusieurs types. En effet, la largeur des raies des spectres diminue de 0,135 mm/s (pour $x = 10$) jusqu'à 0,119 mm/s (pour $x = 25$) en dessinant une décroissance en crêtes (succession des points minimum et maximum), ce que montre la figure 5.16. A partir du pourcentage $x = 25\%$ de cobalt, la largeur des raies augmente d'une façon monotone jusqu'à la valeur de 0,133 mm/s (correspondant à $x = 60\%$ de cobalt).

On a simulé les échantillons Fe₄₀Co₆₀ et Fe₂₅Co₇₅ avec un seul sextet mais avec différentes composantes (au nombre de 3 pour chaque sextet); et avec seulement deux sextets pour les échantillons Fe₈₀Co₂₀; Fe₈₅Co₁₅ et Fe₉₀Co₁₀.

On a détecté un site singulet pour l'échantillon Fe₉₀Co₁₀ avec une intensité relative de 2,53%, preuve d'existence d'une phase paramagnétique riche en fer mais de contribution faible.

Les premiers sextets, à travers leurs composantes à forte contribution, nous constatons que la valeur du champ magnétique hyperfin moyen $\langle H_{hf} \rangle$ donnée avec l'intensité de la raie d'absorption (permettant une estimation relative de la composante en population) sont rassemblés dans le tableau 5.4.

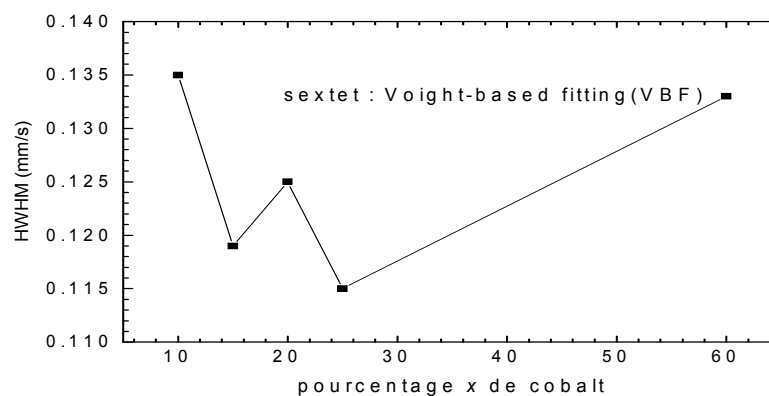


Figure 5.16 : Evolution de la largeur à mi-hauteur HWHM en fonction du pourcentage x de cobalt.

Nous remarquons que le champ magnétique hyperfin moyen $\langle H_{hf} \rangle$ augmente jusqu'à 35,81T (pour $x=15$) pour l'échantillon riche en fer puis décroît d'une façon monotone jusqu'à la valeur 33,56T (pour $x=60$) pour l'échantillon pauvre en fer (fig. 5.17). Donc si on fait une moyenne des valeurs du champ hyperfin, on obtiendra $\langle H_{hf} \rangle = 34,97 \text{ T} \approx 35\text{T}$. Cette valeur du champ magnétique hyperfin moyen existant dans les différents sites (environnement) entourant le noyau du fer sondé par Mössbauer (c'est-à-dire 35T), est caractéristique de la formation de la solution solide dans sa phase α -bcc FeCo désordonnée, très citée dans la littérature.

Tableau 5.4 : Composantes à forte contribution dans chaque sextuplet des poudres nanostructurées $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$.

Echantillon	$\langle H_{hf} \rangle$ ($\pm 0,02\text{T}$)	$\langle \text{CS} \rangle$ ($\pm 0,0005\text{mm/s}$)	Intensité relative (aire%)
$\text{Fe}_{40}\text{Co}_{60}$	33,56	0,0309	91,11
$\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}$	35,20	0,0280	90
$\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$	35,09	0,0330	55,83
$\text{Fe}_{85}\text{Co}_{15}$	35,81	0,0365	89,25
$\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10}$	35,18	0,0420	20

En effet, le travail qui fait référence dans l'étude du système FeCo est celui de BRUNING et al [94], qui ont élaboré l'alliage $\text{Fe}_y\text{Co}_{100-y}$ pour les valeurs de y (100, 80, 60, 50, 40 et 30) ; élaboré avec un broyeur planétaire FRITCH pulverisette 5 à différents temps de broyage variant entre 1h et 64h selon la poudre.

Ils ont remarqué, après un temps de broyage dépassant 16h que le champ hyperfin moyen $\langle H_{hf} \rangle$ diminue de la valeur de 36,04T jusqu'à 34,02T lorsque le pourcentage y en cobalt diminue aussi de 80 à 30 ; qui correspond à x variant de 20 à 70 pour nos échantillons ; ce qui conforte nos résultats déjà trouvés.

De même, le déplacement isomérique est dans l'intervalle de [0,027mm/s ; 0,036mm/s] ; les auteurs y ont conclu que la solution cristalline désordonnée FeCo est formée par la diffusion des atomes de Co dans la phase α -Fe parallèlement à l'augmentation du champ hyperfin (supérieur à 33T).

MOUMENI et al [14] ont étudié le composé $Fe_{50}Co_{50}$ broyé par un FRITSCH pulverisette7 à 400 tr/min durant différents temps de broyage ($t = 1h, 6h, 12h, 40h$); les auteurs ont obtenu un champ magnétique hyperfin moyen de 35 T (contribution de 90%) indiquant que la solution bcc-FeCo désordonnée est formée par la dominance de la diffusion du Co en Fe.

Après 40h de broyage, ils ont observé un champ hyperfin inférieur à 33T (avec une faible contribution de 11%) qu'ils ont attribué à la phase bcc-Fe dans lequel il ne s'agit pas du fer pur mais du fer entouré par du cobalt.

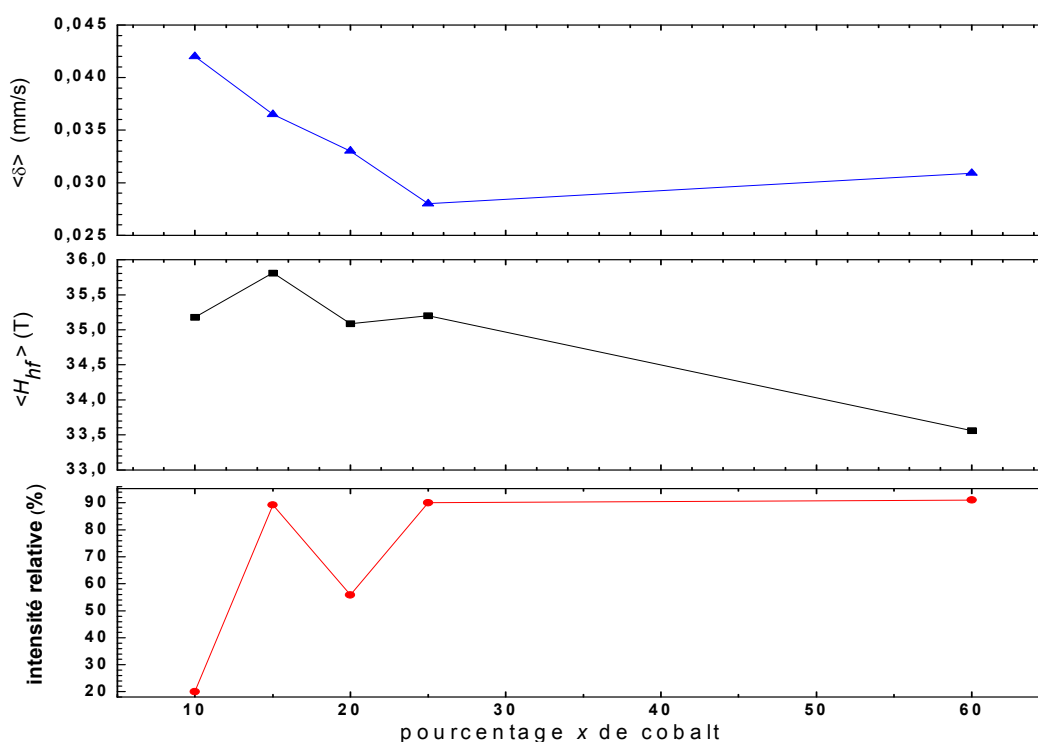


Figure 5.17 : Evolution du déplacement isomérique δ , du champ hyperfin $\langle H_{hf} \rangle$ et de l'intensité relative (population) issus des premiers sextuplets en fonction du pourcentage x de cobalt.

Les seconds sextets, avec la composante en forte contribution et en prenant en compte aussi les autres composantes (pour les échantillons à un seul sextuplet), ils nous fournissent des valeurs moyennes du champ hyperfin moyen tirées de la distribution gaussienne, des déplacements isomériques moyens et des intensités relatives pour chaque composante montrant sa contribution relative au sein du site (Tab.5.5.)

On observe que le champ magnétique hyperfin moyen est plus faible, il augmente légèrement de la valeur de 31,32 T jusqu'à 32,91T (correspondant à la variation de x de 10 à 15) où l'échantillon est riche en fer, ensuite le champ $\langle H_{hf} \rangle$ diminue d'une façon monotone jusqu'à atteindre la valeur de 26,5 T (pour $x = 60$) dans lequel l'échantillon est pauvre en fer (fig. 5.18). En recourant à la moyenne des différentes valeurs du champ hyperfin, on arrive à une valeur moyenne égale à $\langle H_{hf} \rangle_{moy} = 31,11T$.

Tableau 5.5 : paramètres hyperfins issus des 2^{eme} sextuplets analysés par VBF.

Echantillon	$\langle H_{hf} \rangle$ ($\pm 0,02T$)	$\langle CS \rangle$ ($\pm 0,0005mm/s$)	Intensité relative (aire%)
Fe ₄₀ Co ₆₀	26,5	0,0309	2,38
Fe ₇₅ Co ₂₅	32,10	0,0290	75,8
Fe ₈₀ Co ₂₀	32,71	0,0330	22,4
Fe ₈₅ Co ₁₅	32,91	0,0250	71,41
Fe ₉₀ Co ₁₀	31,32	0,0420	43,69

Cette valeur du champ magnétique hyperfin (au dessous de 33T) semble susciter plusieurs interprétations physiques. En effet, d'après LIANG et al [93] qui ont étudié le système (Fe_{1-x}Co_x)₈₆Hf₇B₆Cu₁, ils ont suggéré que cette valeur est attribuée aux atomes de fer présents dans les joints de grains et les interfaces ou à la présence d'atomes non ferromagnétiques comme B et Hf etc...

Ayant étudié le système similaire comme le FeNi, cette valeur du champ est expliquée par la présence de la phase (cfc) FeNi comme l'ont proposé beaucoup d'auteurs.

BRUNING et al [94], ont détecté la présence d'un champ hyperfin de valeur 30T qu'ils ont observé dans les échantillons riches en fer et dans le composé Fe₄₀Co₆₀ broyé à haute énergie, ce qui les amènent à l'associer à la présence des atomes du chrome dans la poudre qui fournissent le même champ hyperfin dans l'alliage Fe₈₀Cr₂₀, qui présente une composition similaire à celle des bols de broyage.

Dans notre cas, les échantillons $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ sont contaminés par le chrome en quantité avoisinant 3% et détecté par l'EDX (chapitre IV) ; ce qui explique peut être la présence de ce champ hyperfin.

Dans l'échantillon $\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10}$, il existe un sextet dont les raies externes sont déformées et présentent un petit pic supplémentaire (fig.5.19).

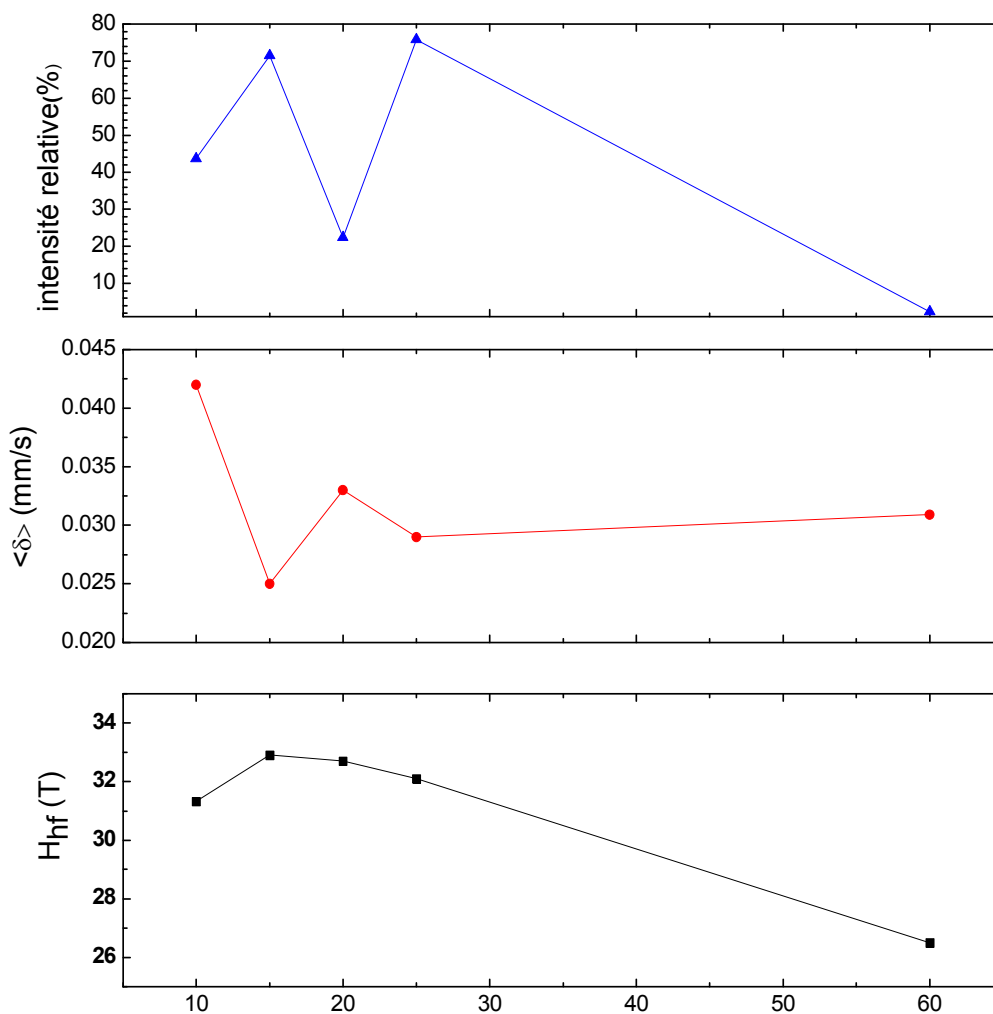


Figure 5.18 : Evolution du champ hyperfin moyen, du déplacement isomérique et de l'intensité.

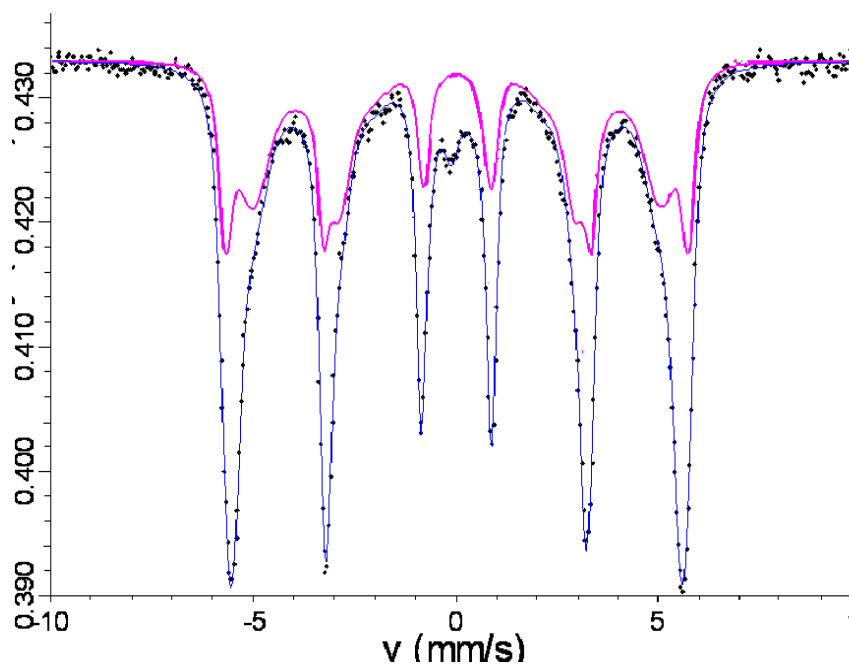


Figure 5.19 : Sextet du site 2 (rose) présentant des modifications causées par la présence du chrome dans l'échantillon $\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10}$.

Cette allure du pic externe ressemble au spectre du FeCr à plusieurs compositions du chrome (fig. 5.20).

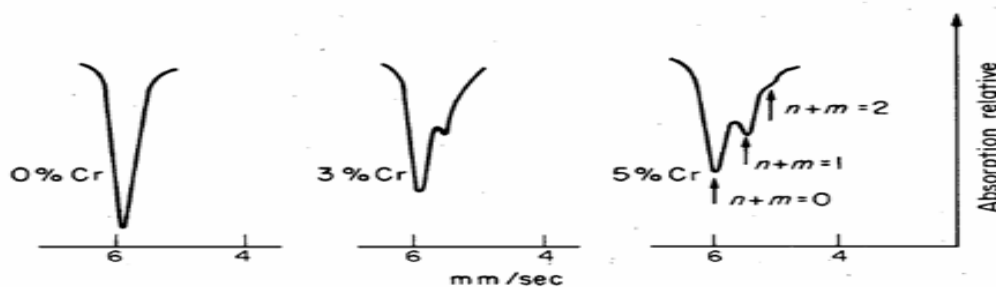


Figure 5.20 : Pic externe de basse énergie de l'alliage FeCr pour différents pourcentages du Cr [78].

La figure 5.21 donne les spectres Mössbauer des échantillons $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ simulés montrant les différents sites avec la distribution du champ hyperfin :

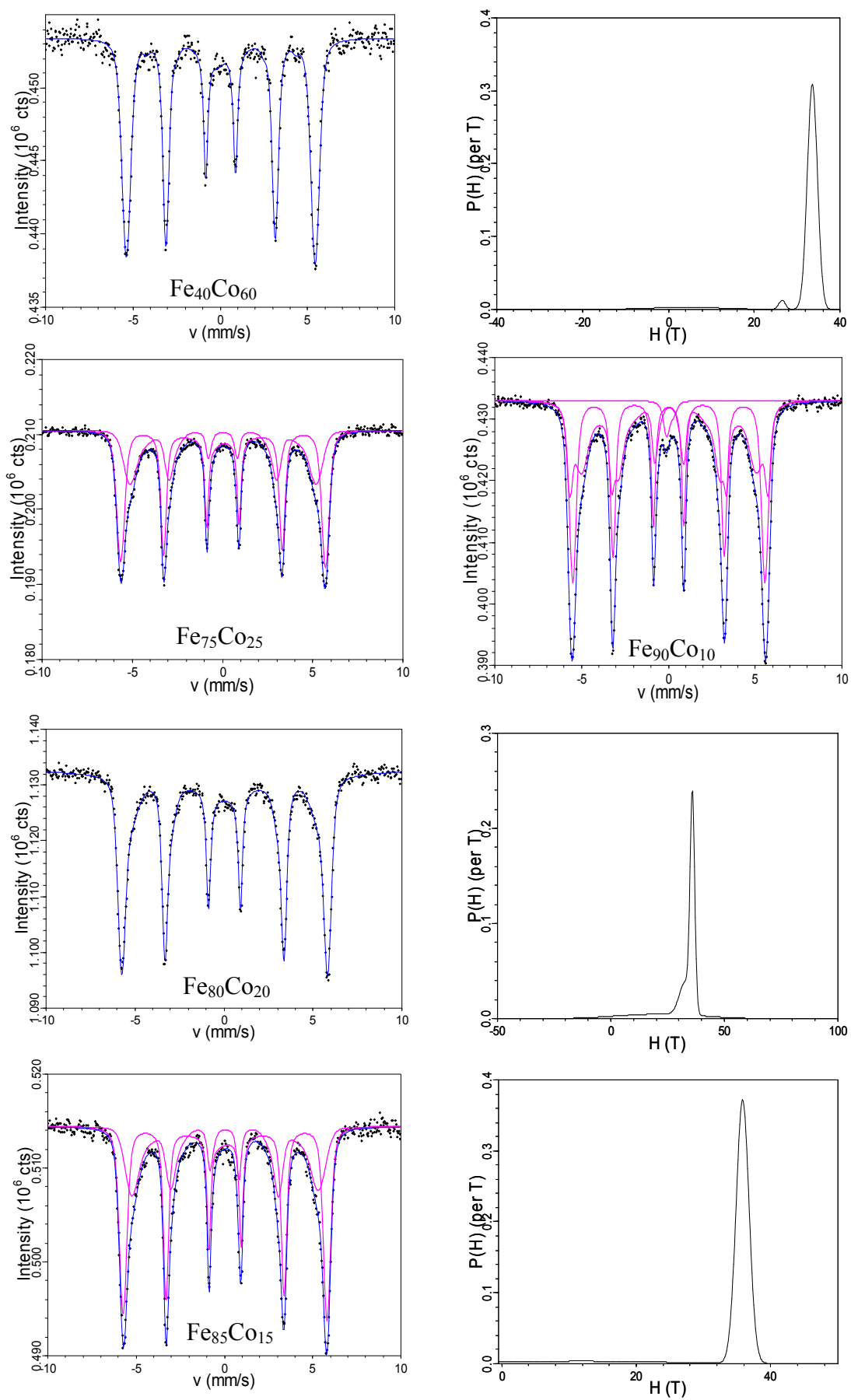


Figure 5.21 : Spectres Mössbauer des nanopoudres Fe_{100-x}Co_x : expérimentaux en noir ; simulés en bleu et différents sites en rose ; avec les distributions du champ hyperfin correspondantes.

5.11 Conclusion

Nous avons étudié l'effet du pourcentage x de cobalt sur les propriétés hyperfines et magnétiques des poudres alliages nanostructurées $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$ élaborées par broyage à haute énergie au moyen d'un broyeur planétaire de type RETSCH PM 400 pendant 36 heures.

L'interprétation des spectres Mössbauer confirme la phase alliage α bcc FeCo désordonnée est complètement formée et présente dans les cinq échantillons, puisque les spectres ont été simulés avec un sextuplet présentant un champ hyperfin moyen égal à 35T.

Le deuxième sextuplet avec un champ hyperfin moyen plus faible valant 31T a été détecté dans les spectres et associé aux joints de grains.

Pour les valeurs de champ hyperfin moyen encore plus faibles entre 28T et 30T détecté dans les composantes à faible population est attribué à la présence des atomes impuretés dans les sites environnant le fer.

Il faut noter aussi que l'analyse par la VBF-HFD est plus précise et détecte des champs hyperfins très faibles.

CONCLUSION

Nous avons étudié les propriétés structurales, microstructurales, hyperfines des poudres nanostructurées $Fe_{100-x}Co_x$ élaborées par mécanosynthèse. La série de 5 échantillons a été préparée par broyage mécanique à haute énergie (mécanosynthèse) à partir des éléments purs de Fe et Co, pour des compositions en cobalt de (10 %,15% ,20% ,25% ,60%) et pour un temps de broyage de 36 h. La formation de l'alliage ainsi et les différentes propriétés physiques ont été étudiées en fonction du pourcentage en cobalt en utilisant différentes techniques expérimentales (DRX , MEB, EDX, spectroscopie Mössbauer).

Nous avons montré à partir des spectres (DRX), que les composés $Fe_{100-x}Co_x$ sont des solutions solides Fe(Co) de structure cubique centrée (cc) complètement formées. En effet , tous les pics de diffraction caractéristiques de Fe et Co ont totalement disparu laissant la place aux pics de diffraction de l'alliage Co(Fe) , suite à la dissolution de tous les atomes du Co dans la matrice de Fe. Dans le système $Fe_{100-x}Co_x$, nous avons aussi montré que lorsque le pourcentage x en cobalt augmente, le paramètre de maille diminue pour atteindre 0,28440 nm (au dessus de la valeur du massif). La taille des grains augmente de 7,80 nm à 10,64 nm lorsque x augmente. Le taux des contraintes diminue de 0,60 % à 0,41% quand x augmente.

Les micrographies prises par MEB nous ont permis de constater la similitude de la morphologie dans les 5 poudres broyées pendant 36 h, la taille moyenne des particules est de 30 μm . Elles ont révélé les phénomènes de fracture, de soudure et de collage qui sont caractéristiques du broyage à haute énergie.

L'analyse EDX des éléments Fe et Co pour les différentes compositions en cobalt, ont confirmé les résultats trouvés par DRX pour ce qui est de l'évolution de la structure des alliages avec le pourcentage en cobalt et le mixage de ces éléments.

On note la présence de l'élément Cr (2,88 %) dans nos alliages à cause de l'intensité et de la durée du broyage.

L'interprétation des spectres Mössbauer confirme que la phase alliage α bcc FeCo désordonnée est complètement formée et présente dans les cinq échantillons, puisque les spectres ont été simulés avec un sextuplet présentant un champ hyperfin moyen égal à 35T.

Le deuxième sextuplet avec un champ hyperfin moyen plus faible valant 31T a été détecté dans les spectres et associé aux joints de grains.

Pour les valeurs de champ hyperfin moyen encore plus faibles entre 28T et 30T détecté dans les composantes à faible population est attribué à la présence des atomes impuretés dans les sites environnant le fer.

Pour la suite de ce travail, nous proposons d'étudier d'autres compositions supplémentaires en cobalt x ($x = 30, 35, 40, 45, 50, 55$) afin de mieux suivre l'évolution de la structure, de la microstructure et des paramètres hyperfins des alliages $\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x$. Il serait encore plus utile de suivre l'évolution de l'alliage (pour une composition donnée) en fonction du temps de broyage.

L'étude des paramètres magnétiques tels que l'aimantation à saturation, le champ coercitif en fonction du pourcentage x de cobalt serait intéressant pour approfondir la recherche sur la poudre nanostructurée Fe(Co).

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry (spectromètre dispersif en énergie)

MEB : Microscope Electronique à balayage

PVD : Physical Vapor Deposition (évaporation par voie physique)

MBE : Molecular Beam Epitaxy (épitaxie par jet moléculaire)

CVD : Chemical Vapor Deposition(évaporation par voie chimique)

DRX : Diffraction des Rayons X

α : Phase ordonnée cubique centré (bcc) de l'alliage Fe(Co)

α' : Phase désordonnée cubique centré (bcc) de l'alliage Fe(Co)

VBF : Voight Based fitting (simulation par des fonctions Voight)

HFD : Hyperfin Field Distribution (distribution du champ hyperfin)

REFERENCES

1. Costa, P., "Nanomatériaux : structure et élaboration" , traité Matériaux métalliques, Techniques de l'Ingénieur, Paris, (1994), 1-11.
2. Costa, P., "Nanomatériaux : propriétés et applications" , traité Matériaux métalliques, Techniques de l'Ingénieur, Paris, (1994), 1-17.
3. Shokrollahi, H., "The magnetic and structural properties of the most important alloys of iron produced by mechanical alloying", *Materials and Design*, V.30, (April 2009), 3374-3387.
4. Herzer, G., "Nanocrystalline soft magnetic alloys, a handbook of Magnetic Materials", Elsevier Ltd, (1997), V.10, 415-462.
5. Sourmail, T., "Near equiatomic FeCo alloys: Constitution, mechanical and magnetic properties", *Progress in Materials Science*, V.50, (2005), 816-880.
6. Couderchon, G., "Alliages fer-nickel et fer-cobalt : propriétés magnétiques", traité Génie électrique, Techniques de l'Ingénieur, Paris, (1994), 1-24.
7. Gangopadhyay, S., Yang, Y., Hadjipanayis, G.C., Papaefthymiou, V., Sorensen, C.M. and Klabunde, K.J., "Magnetic and structural properties of vapor-deposited Fe-Co alloy particles", *Journal of Applied Physics*, V.76, n°10, (November 1994), 6319-6321.
8. Lancok, A., Fendrych, F., Migliarni, M., Kohout, J. and Klementova, M., "Study of hyperfine interactions in Fe-Co nanocomposite films by Mössbauer spectroscopy and NMR", *Journal of Non-Crystalline Solids*, V.35, n°4, (October 2008), 5255-5257.
9. Delshad Chermahini, M., Zandrahimi, M., Shokrollahi, H. and Sharafi, S., "The effect of milling time and composition on microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe-Co alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, V.47, n° 7, (November 2008), 45-50.

10. Tjong, S.C., Chen, H., “Nanocrystalline materials and coatings”, *Materials Science and Engineering*, V.45, (August 2004), 1-88.
11. Kuhrt, C. and Schultz, L., “Formation and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed FeCo”, *Journal of Applied Physics*, V.71, n° 4, (1992), 1896-1900.
12. Zelenakova, A., Oleksakova, D., Degmova, J., Kovac, J., Kollar, P., Kusy, M. and Sovak, P., “Structural and magnetic properties of mechanically alloyed FeCo powders”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V.31, n° 6, (March 2007), 519-522.
13. Delshad chermahini, M. and Shokrollahi, H., “Milling and subsequent thermal annealing effects on the microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe₉₀Co₁₀ and Fe₆₅Co₃₅ powders”, *Journal of Alloys and Compounds*, V.4, n° 80, (February 2009), 161-166.
14. Moumeni, H., Alleg, S. and Greneche, J.M., “Structural properties of Fe₅₀Co₅₀ nanostructured powder prepared by mechanical alloying”, *Journal of Alloys and Compounds*, V.386, n° 1-2, (January 2005), 12-19.
15. Sorescu, M. and Grabias, A., “Structural and magnetic properties of Fe₅₀Co₅₀ system”, *Intermetallics*, V.10, n° 4, (April 2002), 317-321.
16. Deshpandey, D.V. and Bunshah, R.F., “In thin film process II”, S.J.L.Vossen and W.Kern, San Diego, (1991).
17. Afsset, “les nanomatériaux : les effets sur la santé de l’homme et sur l’environnement”, Rapport du groupe d’experts, (Juillet 2006), www.afsset.fr.
18. Herman, M.A. and Sitter, H., “Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status”, Springer-Verlag, Berlin, (1989).
19. Cao, G., “Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications”, Imperial College Press, London, (2004), 425 p.
20. Pierre, A.C., “Introduction to sol-gel processing”, Kluwer, Norwell, (1998).

21. A.Pathak, A.and Paramanik,P., “Nanoparticles of oxides through chemical route(nanomaterials)”, D.Chakravorty , ,(2000).
22. Suryanarayana,C., “Mechanical alloying and milling ”, Progress in Materials Science ,V. 46,n° 1-2,(January 2001) ,1-184.
23. Suryanarayana,C., “ Mechanical alloying ”, Permagon Materials series,V.2 , (1999), 49-85.
24. Gusev,A.I. and Rempel ,A.A., “ Nanocrystalline Materials ”, Cambridge International Science Publishing ,Yekaterinburg ,(2004), 52-59.
25. Gaffet,E., Bernard,F., Niepce,J.C., Charlot, F., Gras,C., Le Caër,G., Guichard,J.L., Delcroix,P., Mocellin, A.and Tillement,O., “Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis ”, J. Mater. Chem, V.9, (1999) , 305-314
26. Lee, P.Y., Yang , J.L. and Lin, H.M., Journal of Materials Science , V.33,(1998), 235-244.
27. Kimura,Y. and Takari,S.,“Microstructural changes during annealing of workhardened mechanically milled metallic powders ”, Materials Transactions of JIM ,V.36 ,n° 2, (1995), 289-296
28. Sherif el-Eskandarany,M., “ Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials”, Noyes publications, New York , (2001).
29. Gaffet, E., Abdellaoui, M. and Malhouroux-Gaffet, N., “ Formation of nanostructural materials induced by mechanical processings”, Materials Transactions of JIM,V.36 , n° 2, (1995), 198-209.
30. Guérault,H., “ Propriétés structurales et magnétiques de poudres de fluorures nanostructurées MF₃(M=Fe ,Ga) obtenus par broyage mécanique”,Thèse de l’université du Maine, (2001).
31. Wantelet et coll, M., “ Les nanotechnologies ,2^{ème} Ed ”, Dunod ,Paris ,(2006),245 p.
32. Edelstein,A.S.and Cammarata,R.C., “ Nanomaterials : Synthesis, Properties and Applications ”, IOP Publishing Ltd, London,(1996), chap.9.

33. Grafoute, M., " Etude des propriétés structurales et modélisations de poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage mécanique ", Thèse de l'université du Maine, (2004).
34. Siegel, R.W., " Nanostructured materials-mind over matter-", Nanostructured Materials, V.3, n° 1-6, (1993), 1-18.
35. Gleiter, H., " Nanocrystalline materials ", Progress in materials Science, V.33, n° 4, (1989), 223-315.
36. Koch, C.C., Ovid'ko, A.I., Seal, S. and Vprek, S., " Structural nanocrystalline materials: fundamentals and application", Cambridge University Press, Cambridge, (2007), 362 p.
37. Karimpoor, A., Erb, U., Aust, K.T. and Palumbo, G., " High strength nanocrystalline cobalt with high tensile ductility ", Scripta materialia, V.49, n° 7, (June 2003), 651-656.
38. CNRS, " Les nanosciences ", Délégation de l'information scientifique et technique (Sept 2005).
39. Heinrich, B. and Bland, J.A.C., " Ultrathin magnetic structures ", Springer, Berlin, (1994).
40. Coey, J.M.D., " Magnetic materials ", Journal of Alloys and Compounds, V.326, n° 1-2, (August 2001), 2-6.
41. Jiles, D.C., "Recent advances and future directions in magnetic materials", Acta materialia, V.51, n° 19, (November 2003), 5907-5939.
42. Pfeiler, W., " Alloys physics: A comprehensive reference", WILEY-VCH, Weinheim, (2007).
43. Ermakov, A.E., Yurchikov, Y.Y. and Barinov, V.A., Physics Metal Metallogr, V.6, n° 52 (1981), 50-58.
44. Koch, C.C., Cavin, O.B., McKamey, C.G. and Scarbrough, J.O., " Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying ", Applied Physics Letters, V.43, (1983), 1017-1019.

45. Galdeano,S.,“ Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe,Co) dans une matrice de cuivre ”, Thèse de l'université de Paris7 ,(2001).
46. Abdellaoui, M.and Gaffet, E., “ A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ball-milled Ni₁₀Zr₇ ”,Journal of Alloys and Compounds,V.209,n° 1-2, (July 1994) ,351-361.
47. Abdellaoui, M. and Gaffet, E., “ The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill : mathematical treatment ”, Acta Metallurgica et Materialia,V.43, n° 3, (March1995) ,1087-1098.
48. Girot,T., Colin,S.B., Devaux, X.and Le Caer,G., “ Mécanosynthèse de TiO₂ II et analyse du broyage ”, Matériaux, (2002).
49. Chen,Y., “Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse ”, Thèse de l'université d'Orsay, rapport CEA R-5620(1992).
50. Renseignements sur le site officiel : www.retsch.de
51. Andrieu,S. et Muller,P., “ Les surfaces solides : concepts et méthodes”, CNRS Editions,Paris,(2005),507 p.
52. Schwarz,R.B. and Koch,C.C., “ Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics”, Applied Physics Letters,V. 49,n° 3, (1986) ,146-148.
53. Eckert,J., Schultz,L.and Urban,K., “ Formation of quasicristals by mechanical alloying”, Applied Physics Letters, V.55 ,(1988) ,117-119.
54. Hong,L.B., Bansal,C.and Fultz,B., “Steady state grain size and thermal stability of nanophase Ni₃Fe and Fe₃X (X=Si,Zn,Sn) synthesized by ball milling at elevated temperature”, Nanostructured Materials ,V.4,n° 8,(1994), 949-956.
55. Qin,Y.,L.Chen,L. and Shen,H., “ in-situ X-ray diffraction examination of nanocrystalline Ag₃₇Cu₆₃ powders synthesized by mechanical alloying ”,Journal of Alloys and Compounds,V. 256,n° 1-2,(July 1997), 230-233.

56. Authier,A., “ Optique cristalline-diffraction par les cristaux ”, Encyclopédie Universalis France S.A, (2007).
57. Hopschied,F,“ Génie des procédés : méthodes spectrométriques d’analyse et de caractérisation, diffraction X ”, centre Spin, école des mines de Saint Etienne.
58. Guinebretière,R., “ X-ray diffraction by polycrystalline materials ”, ISTE Ltd, London ,(2007) , 20- 96.
59. Angot,E., “Etude par diffraction et absorption des rayons X de l’amorphisation sous pression dans les matériaux analogues de la silice”,Stage de master, DSM ENS ,Lyon, (2007).
60. Kittel,C., “ Introduction à la physique de l’état solide, 5^{ème} Ed ”, Dunod, Paris,(1983),579 p .
61. Parnière,P., “ Métallographie par les méthodes de diffraction”, Traité Matériaux Métalliques ,Techniques de l’Ingénieur ,Paris, (1994), 1-22.
62. Broll,N., “ Caractérisation des solides cristallisés par diffraction X ”, Traité Analyse et Caractérisation, Techniques de l’Ingénieur, Paris, (1994).
63. Hoselitz,K., “ Ferromagnetic properties of metals and alloys ”, The Clarendon Press, Oxford,(1952),312 p.
64. JCPDS card N° 06-0696.
65. X-Pert plus Software for crystallography, Phillips analytical, 1999.
66. “fonction de Voigt ”, Article de Wikipédia, L’encyclopédie libre, (2008).
67. JCPDS card N° 50-0795 ; JCPDS card N°44-1433 ; JCPDS card N°49-1567 ; JCPDS card N°48-1816.
68. Nishizawa,T. and Ishida,K., “The Co-Fe (cobalt-iron) system.” Bull. All. Ph. Diag. 5 (3) (1984), 250-259.

69. Zeng, Q., Baker, I., McCreary, V. and Yan, Z., “ Soft ferromagnetism in nanostructured mechanical alloying FeCo-based powders”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 318 (2007) ,28-39.
70. Mancier, V., Delplancke, J.L., Delwiche, J., Hubin-Franklin, M.J., Piquier, C., Rebouh, L. and Grandjean, F., “Morphologic, magnetic, and Mössbauer spectral properties of Fe₇₅Co₂₅ nanoparticles prepared by ultrasound-assisted electrochemistry ” , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 281 (2004), 27-35.
71. Eberhart , J.P., “ Analyse structurale et chimique des matériaux ”, Dunod, Paris ,(1997).
72. Ohring, M., “The materials sciences of thin films”, Academic Press, Inc., Harcourt Brace Jovanovitch Publisher (N.Y.) ,(1992) ,chap 3.
73. Murry, G., “Aide mémoire: Métallurgie ; métaux – alliages – propriétés ” , Dunod , Paris , (2004), 327 p.
74. Goodhew, P.J., Humphreys, J. and Beanland, R., “Electron microscopy and analysis”, Taylor et Francis , London ,(2001).
75. ASM Handbook Committee, “ Materials characterisation volume 10”, Metals Handbook, USA ,(1986).
76. Souami, N. et Sahel, D., “ Notions et applications sur le microscope électronique à balayage environnemental ESEM XL 30 FEG”, Rapport interne, CRNA d'Alger, (Décembre 2004).
77. Eymery, J.P. et Teillet, J., “Spectrométrie Mössbauer”, *Traité Analyse et Caractérisation, Techniques de l'Ingénieur* , Paris, (1994) ,1-21.
78. Janot, C., “ L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique ”, Mason et Cie, Paris, (1972).
79. Kuhn, W., “Scattering of thorium C; γ -radiation by radium G and ordinary lead ”, *Philosophical Magazine*, V.8, (1929) ,625-636.

80. Chpolski,E., “ physique atomique; 2^{ème} tome ”, Editions Mir,Moscou,(1978),chap 9.
81. Verma,H.R., “ Atomic and nuclear-analytical methods:XRF,Mössbauer,XPS,NAA and Ion-Beam spectroscopic techniques”, Springer VBH ,(2007) ,177-212.
82. Chen,Y.L.and Yang, D.P., “Mössbauer effect in lattice dynamics: Experimental techniques and applications ”, Wiley verlag Gmbh and Co , Weinheim, (2007),405 p.
83. Mössbauer,R.L., “ The discovery of the Mössbauer effect ”, J.C.Baltzer AG, Science publishers. hyperfines interactions 126, (2000),1-12 .
84. Gonser,U., “Mössbauer spectroscopy”, Springer ,Verlag Berlin Heidelberg ,(1975) ,237 p.
85. Tranter,G., Holmes ,J.and Lindow, J., “Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry ,volume (1-3) ”,Academic Press ,London ,(2000), 2581 p.
86. Heyde,K., “Basic ideas and concepts in nuclear physics: an introductory approach”, IOP publishing Ltd ,Bristol, (1999), p 22.
87. Guittoum,A “ Etude des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des nanoparticules FeNi ”, Thèse doctorat es sciences, Université Ferhat Abbas, Sétif, (2008).
88. Mosmod : Mössbauer spectral analysis software .
89. Recoil :Mössbauer spectral analysis software for windows version 1.0, University of Ottawa.
90. OriginPro 7.5 software of workspace.
91. Pekala,M., Oleszake,D., Jartych,E.and Zurawicz,J.K., “ Stuctural and magnetic study of cristalline Fe₈₀Ni₂₀ alloys with nanometer-sized grains”,Journal of Non-Crystalline Solids,V.250-252,part 2,1,(August 1999),757-761.
92. Hamzaoui, R., Elkedim,O., Gaffet, E. and Greneche,J.M., “ Structure ,magnetic and Mössbauer studies of mechanically alloyed Fe-20wt .%Ni powders”, Journal of Alloys and Compounds,V.417,n° 1-2,(June 2006),32-38.

93. Liang,X.B., Kulik,T., Ferenc,J., Erenc-Sedziak,T., Xu,B.S., Grabias,A. and Kopcewicz,M., “Mössbauer study on amorphous and nanocrystalline $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{86}\text{Hf}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ alloys”,*Materials Characterisation*, 58 (2007), 143-147.
94. Brunning,R., Samwer,K., Kurht,C.and Schultz,L., “ The mixing of iron and cobalt during mechanical alloying ”, *Journal of Applied Physics*,V.72, n° 7,(1992) ,2978-2983.

