

Année 2001

N° attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

**UNIVERSITE PARIS 7 – DENIS DIDEROT
UFR DE PHYSIQUE**

THESE

pour l'obtention du Diplôme de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 7
SPECIALITE : Sciences des Matériaux**

présentée et soutenue publiquement par

Sophie GALDEANO

le 10 décembre 2001

Titre :

**Influence des conditions de broyage sur la
distribution de nanoparticules magnétiques (Fe,Co)
dans une matrice de cuivre**

JURY :

M. Laurent CHAFFRON

M. Daniel FRUCHART

M. Gérard LE CAËR

M. Jean-Claude LEVY

Melle Marie-Hélène MATHON

M. Charles-Henri de NOVION

Rapporteur

Rapporteur

Co-directrice de thèse

Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS), en étroite collaboration avec le Service de Recherche de Métallurgie Physique (CEA). Je tiens à remercier Charles-Henri de Novion pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour avoir encadré cette thèse. Il l'a fait avec beaucoup d'enthousiasme et y a consacré une partie précieuse de son temps, et je l'en remercie.

Je remercie également Gérard Le Caër et Daniel Fruchart qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce manuscrit, ainsi que Jean-Claude Lévy, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Marie-Hélène Mathon et à Laurent Chaffron qui, en me proposant cette étude, m'ont accordé leur confiance. Je remercie chaleureusement Marie-Hélène Mathon qui, grâce à son dynamisme et à sa joie de vivre, a rendu ce travail fort agréable. Nos fréquentes discussions et son investissement au niveau expérimental auront été très instructifs et motivants. Je remercie aussi Laurent Chaffron, sans qui je n'aurais pu mener à bien la fabrication des échantillons, et qui a permis, par sa bonne humeur, de rendre la collaboration très sympathique.

Des collaborations extérieures ont fortement enrichi ce travail. Je remercie sincèrement Eric Vincent, qui m'a permis d'accéder aussi souvent que je le souhaitais au SQUID du SPEC, et qui a toujours répondu avec beaucoup d'enthousiasme à mes nombreuses questions. J'exprime toute ma reconnaissance à Agnès Traverse, qui a toujours été très optimiste quant aux résultats d'EXAFS et sans qui les expériences n'auraient pas vu le jour. Son aide pour le traitement des données a été très précieuse, et je l'en remercie. Je remercie enfin chaleureusement Gilles André, qui m'a encadrée avec beaucoup de sérénité et de bonne humeur pour les expériences de diffraction.

Je n'oublie pas Alain Lapp et Jean-Baptiste Plancher, qui ont contribué à la bonne réussite des expériences de DNPA, Sylvie Poissonnet et Hervé Martin, qui ont réalisé les expériences de microsonde et les observations par MEB, et Olivier Leseigneur, qui m'a grandement aidée pour la mise en forme des échantillons.

Enfin, un grand merci à Emmanuel pour le soutien et le réconfort qu'il m'a apportés, ainsi qu'aux thésards (Gaël, Oliver, Aziz, Paula, Pascal, Gilles, Natacha, Frédéric, Nathalie, Laurence, Cécile, Stéphane, Pascale, Florence, Naïma, Samuel, Guillaume, Anna, Adele), stagiaires (Paul, David), post-docs (Vincent, Béatrice, Eric, Pierre, Trong-Duc), et autres membres du laboratoires (je n'oublie pas les Chantal's) qui ont permis, par leur gentillesse et leurs encouragements, que mon séjour de trois ans soit très agréable.

Table des matières

Introduction.....	7
Chapitre 1 - Etude bibliographique.....	9
1.1 Le broyage à haute énergie.....	9
1.1.1 Principe.....	11
1.1.2 Conditions expérimentales du broyage.....	14
1.1.2.1 Le broyeur	15
1.1.2.2 L'intensité de broyage	17
1.1.3 Modifications structurales induites par le broyage et effets des conditions de broyage.....	21
1.1.3.1 Cas de métaux purs.....	21
1.1.3.2 Amorphisation : cas du système $Ni_{10}Zr_7$	22
1.1.3.3 Mise en désordre d'un alliage ordonné : cas du système FeAl.....	23
1.1.3.4 Mise en solution solide d'éléments immiscibles : systèmes Cu-Ag et Cu-Fe...	24
1.1.3.5 Effet de l'intensité de broyage.....	25
1.1.3.6 Broyage réactif.....	25
1.1.3.7 Conclusion	26
1.1.4 Théorie	27
1.1.4.1 Modèles thermodynamiques.....	27
1.1.4.2 Modèles dynamiques en champ moyen.....	28
1.1.4.3 Modèles atomiques, simulations numériques	30
1.2 Les systèmes étudiés.....	33
1.2.1 Les éléments purs : le cuivre, le fer et le cobalt.....	33
1.2.2 Les systèmes binaires Cu-Fe et Cu-Co.....	36
1.2.2.1 Le système Cu-Fe.....	36
1.2.2.2 Le système Cu-Co.....	44
1.2.3 Le système ternaire Cu(Fe-Co)	47
1.2.3.1 Le système binaire Fe-Co.....	48

1.2.3.2 Le système $Cu_y(Fe_{1-x}Co_x)_{100-y}$	51
1.2.3.3 Magnétorésistance géante	53
1.3 Conclusion.....	56
Chapitre 2 - Les échantillons et les techniques expérimentales.....	57
2.1 La préparation des échantillons	57
2.1.1 Le broyeur	57
2.1.2 La synthèse.....	59
2.1.2.1 Les composés binaires.....	59
2.1.2.2 Le composé ternaire.....	60
2.1.2.3 Recuits post broyage.....	60
2.1.3 Caractérisation des poudres.....	61
2.1.3.1 Microscopie électronique à balayage.....	61
2.1.3.2 Microanalyse par sonde électronique.....	61
2.1.3.3 Analyses thermodifférentielle et thermogravimétrique (ATD/ ATG).....	62
2.2 Etude par diffusion neutronique.....	63
2.2.1 Interaction neutrons/matière.....	63
2.2.2 Diffraction neutronique sur poudre.....	65
2.2.2.1 Principe	65
2.2.2.2 Procédure.....	69
2.2.2.3 Analyse des résultats	71
2.2.3 Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA).....	73
2.2.3.1 Principe	73
2.2.3.2 Procédure expérimentale.....	76
2.2.3.3 Traitement des données	79
2.3 Mesures d'aimantation.....	85
2.3.1 Magnétisme	85
2.3.2 Dispositif expérimental.....	90
2.3.3 Méthode d'analyse des résultats	93
2.4 Les mesures d'absorption de rayons X.....	96
2.4.1 Principe.....	96
2.4.2 Procédure expérimentale.....	98
2.4.3 Traitement des données	100
Chapitre 3 - Etude des composés binaires Cu-Fe et Cu-Co.....	105
3.1 Le composé $Cu_{88}Fe_{12}$	105
3.1.1 Caractérisation des poudres.....	105

3.1.1.1 Microscopie électronique à balayage.....	106
3.1.1.2 Analyse par microsonde électronique.....	106
3.1.1.3 Analyse thermique.....	107
3.1.1.4 Conclusion sur la caractérisation des poudres.....	108
3.1.2 Diffraction.....	108
3.1.3 DNPA	110
3.1.4 Mesures d'aimantation.....	113
3.1.5 EXAFS.....	116
3.1.6 Conclusion.....	120
3.2 Le composé $Cu_{72}Co_{28}$	120
3.2.1 Caractérisation des poudres.....	120
3.2.1.1 Microscopie électronique à balayage.....	120
3.2.1.2 Analyse par microsonde électronique.....	121
3.2.1.3 Analyse thermique.....	121
3.2.1.4 Conclusion sur la caractérisation des poudres.....	122
3.2.2 Diffraction.....	122
3.2.3 DNPA	123
3.2.4 Mesures d'aimantation.....	125
3.2.5 EXAFS.....	128
3.2.6 Conclusion.....	130
3.3 Variation des conditions de broyage.....	130
3.3.1 Durée du broyage.....	130
3.3.1.1 Broyage court (4 jours).....	131
3.3.1.2 Broyage long (2 semaines).....	132
3.3.1.3 Conclusion sur la durée du broyage.....	132
3.3.2 Effets de l'intensité de broyage.....	133
3.3.2.1 Sur le composé $Cu_{88}Fe_{12}$	133
3.3.2.2 Sur le composé $Cu_{72}Co_{28}$	135
3.3.2.3 Conclusion.....	138
3.4 Comportement sous recuit.....	138
3.4.1 Composé $Cu_{88}Fe_{12}$	138
3.4.1.1 Diffraction.....	138
3.4.1.2 DNPA.....	139
3.4.1.3 Conclusion.....	141
3.4.2 Composé $Cu_{72}Co_{28}$	141

3.4.2.1	Diffraction.....	141
3.4.2.2	DNPA.....	142
3.4.2.3	Conclusion.....	144
3.5	Conclusion générale.....	144
Chapitre 4 - Etude du composé ternaire brut de broyage.....		147
4.1	Broyage à 30°C avec une intensité de 1000 m/s ²	147
4.1.1	Caractérisation des poudres.....	147
4.1.1.1	Microscopie électronique à balayage.....	148
4.1.1.2	Analyse par microsonde électronique.....	148
4.1.1.3	Analyse thermique.....	150
4.1.1.4	Conclusion sur la caractérisation des poudres.....	151
4.1.2	Diffraction.....	151
4.1.2.1	Analyse structurale.....	151
4.1.2.2	Analyse spécifique des microdéformations.....	152
4.1.2	DNPA.....	156
4.1.3	Mesures d'aimantation.....	157
4.1.4	EXAFS.....	159
4.1.5	Conclusion.....	162
4.2	Influence des conditions de broyage sur l'état final.....	163
4.2.1	Caractérisation des poudres.....	163
4.2.1.1	Microscopie électronique à balayage.....	164
4.2.1.2	Analyse par microsonde électronique.....	165
4.2.1.3	Analyse thermique.....	168
4.2.1.4	Conclusion sur la caractérisation des poudres.....	168
4.2.2	Diffraction.....	170
4.2.3	DNPA.....	171
4.2.4	Mesures d'aimantation.....	174
4.2.5	EXAFS.....	177
4.2.6	Conclusion.....	178
4.3	Etude d'un broyage réalisé en une seule étape.....	180
4.3.1	Diffraction.....	180
4.3.2	DNPA.....	180
4.3.3	Mesures d'aimantation.....	182
4.3.4	EXAFS.....	183
4.4	Conclusion générale.....	185

Chapitre 5 - Evolution de la nanostructure du composé ternaire sous recuit à 500°C	187
5.1 Cas d'un recuit réalisé après un broyage à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s ²	187
5.1.1 Caractérisation des poudres.....	187
5.1.2 Diffraction.....	189
5.1.2.1 Analyse structurale.....	189
5.1.2.2 Analyse spécifique des microdéformations.....	192
5.1.3 DNPA	194
5.1.4 Mesures d'aimantation.....	198
5.1.5 EXAFS.....	199
5.1.6 Conclusion.....	202
5.2 Influence des conditions de broyage sur les états recuits.....	203
5.2.1 Diffraction.....	203
5.2.2 DNPA	204
5.2.3 Mesures d'aimantation.....	207
5.2.4 EXAFS.....	209
5.2.5 Conclusion.....	211
5.3 Etude d'un broyage réalisé en une seule étape.....	211
5.3.1 Diffraction.....	211
5.3.2 DNPA	213
5.3.3 EXAFS.....	214
5.3.4 Conclusion.....	215
5.4 Conclusion générale.....	215
Conclusion.....	217
Références bibliographiques	221
Annexe A.....	231
Annexe B.....	233
Annexe C.....	235
Annexe D	237
Annexe E.....	239
Annexe F.....	241

Introduction

Depuis une trentaine d'années, les matériaux nanostructurés (ou nanomatériaux) connaissent un intérêt grandissant, en raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition, en raison de la taille nanométrique des cristallites et du volume important d'interfaces (jusqu'à 50 %), qui confèrent au matériau des propriétés physico-chimiques particulières et ouvrent des champs d'application nouvelles. Parallèlement, le développement de nouveaux procédés de synthèse de ces nanomatériaux, tels que le broyage à haute énergie, a connu un véritable essor. En effet, sous l'action de chocs répétés, les solides broyés peuvent développer une structure d'équilibre métastable dépendant, outre de la composition du matériau, de la température et de l'intensité de la sollicitation. Notamment, appliqué aux matériaux magnétiques, le broyage à haute énergie permet l'élaboration de matériaux constitués de très fines particules magnétiques (de l'ordre du nanomètre) insérées dans une matrice non magnétique nanométrique (cristallites de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres). Ce type de nanostructure confère au matériau des propriétés de magnéto-résistance géante, qui dépendent étroitement de la taille des particules magnétiques et de leur répartition spatiale. Dans ce cadre, le composé ternaire $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ possède la composition optimale pour que les particules soient indépendantes et favorisent une magnéto-résistance élevée.

Le broyage à haute énergie permet, dans le système $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$, à la fois de mettre en solution solide une partie des éléments magnétiques, non miscibles dans le cuivre, et de former de très fines particules magnétiques, dont la répartition spatiale pourra être affinée après traitement thermique. La variation des "conditions de broyage" (température et intensité) pourrait également permettre d'induire des modifications significatives sur la nanostructure du composé $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$, donc, indirectement sur la valeur de sa magnéto-résistance. Ce type d'étude visant à préciser l'influence des conditions de broyage sur la nanostructure de matériaux hétérogènes à magnéto-résistance géante est originale : à notre connaissance, seuls les travaux de J. Xu *et al* sur $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$ [Xu 99] ont déjà abordé le sujet.

La synthèse du composé $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ nécessite deux étapes. La première étape consiste à élaborer séparément deux solutions solides (métastables) fortement sursaturées de composition $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ à partir de poudres élémentaires d'éléments non miscibles. Ceci est possible grâce aux mouvements forcés des atomes induits par la sollicitation intense reçue par la poudre pendant le broyage. La deuxième étape consiste en un co-broyage, supposé réactif, de ces deux systèmes binaires, afin d'engendrer la formation de très fines particules, stables thermodynamiquement, de composition $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$. L'intérêt d'une synthèse en deux étapes est de fabriquer les particules magnétiques les plus fines possibles.

La finalité de l'étude est de comprendre les corrélations existant entre la répartition spatiale des atomes magnétiques dans la matrice de cuivre et les conditions de broyage, ainsi que ses conséquences sur l'évolution de la précipitation sous recuit post-broyage. L'association de plusieurs techniques expérimentales de caractérisation a permis d'apporter une description précise, à la fois de la matrice et des particules magnétiques : diffraction neutronique sur poudre, diffusion de neutrons aux petits angles sous champ magnétique saturant, mesures d'aimantation, spectroscopie d'absorption de rayons X.

Ce manuscrit s'articule en cinq chapitres. Le premier présente une étude bibliographique assez générale sur le broyage à haute énergie, puis s'intéresse aux propriétés cristallographiques et physiques des trois systèmes étudiés : les binaires Cu-Fe et Cu-Co, et le ternaire Cu-Fe-Co. L'intérêt et la description des différentes techniques expérimentales de caractérisation utilisées sont détaillés dans le deuxième chapitre. Soulignons en particulier l'originalité de l'utilisation de la diffusion de neutrons aux petits angles sous champ magnétique. Les trois derniers chapitres portent sur les résultats obtenus, *primo*, sur les composés binaires, *secundo*, sur le composé ternaire brut de broyage, *tertio*, sur le composé ternaire recuit.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Ce chapitre s'articule en deux parties : la première concerne le broyage à haute énergie et, en particulier, les paramètres qui le gouvernent ; elle donne un aperçu des modèles qui expliquent son fonctionnement. La deuxième partie est consacrée aux propriétés cristallographiques et magnétiques des matériaux étudiés.

1.1 Le broyage à haute énergie ⁽¹⁾

Contrairement au broyage classique utilisé depuis la Préhistoire pour réduire en poudre des matériaux, le broyage à haute énergie permet de synthétiser, à température ambiante, des matériaux organisés à l'échelle nanométrique, difficiles, voire impossibles à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion-solidification. Cette nouvelle méthode de synthèse a été développée par J. Benjamin dans les années 60 afin de disperser de très fines particules d'oxydes (O.D.S. = Oxide Dispersion Strengthening) dans une matrice métallique, dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques [Benjamin 70]. A partir des années 80, le broyage à haute énergie connaît un véritable essor. On découvre en effet qu'il permet de synthétiser toutes sortes de matériaux : des alliages amorphes [Koch 83] [Hellstern 87], des solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique [Schwarz 85], des composés quasicristallins [Shechtman 84] [Eckert 88], des alliages métalliques désordonnés [Bakker 92].

Deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie : on parle de mécanosynthèse ("mechanical alloying" en anglais), quand les poudres initiales ont une composition différente de celle(s) d'arrivée, et de "mechanical milling", dans le cas contraire.

(1) L'auteur appelle à faire référence à l'article de [Suryanarayana 01].

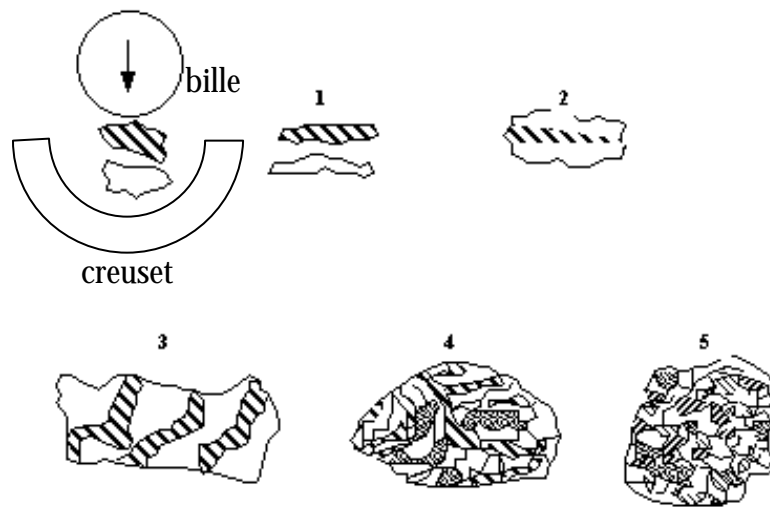


Figure 1.1 - Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures, collages [Gaffet 98].

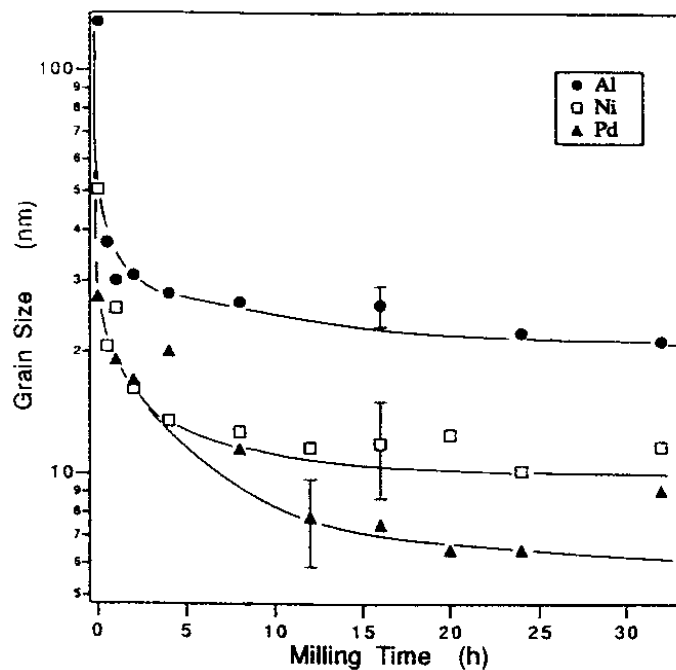


Figure 1.2- Evolution, en fonction du temps de broyage, de la taille des domaines diffractants (déterminée par diffraction de rayons X), assimilée à la taille moyenne des grains de poudre d'aluminium, de nickel ou de palladium purs, broyés dans un agitateur SPEX à l'ambiante [Eckert 92]. La masse totale des billes est quatre fois celle de la poudre.

1.1.1 Principe

Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une enceinte étanche. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. C'est le rapport des fréquences de fracture et de collage qui fixe la taille finale des agrégats de poudre. Ces trois phénomènes sont à l'origine de l'obtention d'une structure nanocristalline (Figure 1.1). La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels...), ainsi que des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocations. Les dislocations se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison afin de former des sous-joints, et donc des sous-grains [Fecht 92] [Valdrè 99]. On parle alors de polygonalisation des grains. Comme le montre la Figure 1.2, la taille des sous-grains diminue au cours du temps de broyage. Or, la contrainte minimale σ_p nécessaire pour déformer plastiquement un matériau peut s'écrire [Hellstern 89] :

$$\sigma_p = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (\text{loi de Hall-Petch})$$

où σ_0 et k sont des constantes dépendant du matériau, et d la taille des (sous)-grains. Lors du broyage, la contrainte de déformation plastique σ_p augmente au fur et à mesure de la diminution de d . Lorsque σ_p devient supérieure à la contrainte appliquée lors des chocs, cette dernière est alors insuffisante pour plastifier le matériau : la taille des sous-grains atteint alors une valeur limite, comprise usuellement entre 6 et 30 nm (Figure 1.2). Cette valeur limite dépend de la nature du matériau broyé [Bonetti 98] ; en particulier, pour un métal pur, on observe qu'elle est une fonction monotone de la température de fusion (Figure 1.3) [Eckert 92]. Au cours du broyage, quand la taille limite de (sous)-grains est atteinte, de nouvelles interfaces (sous-joints) ne peuvent plus se former. Pour les temps plus longs, le broyage entraîne alors une désorientation des (sous)-grains les uns par rapport aux autres par flux diffusionnel d'atomes le long des interfaces cristallines.

Sous broyage, le taux de déformation plastique augmente énormément [Del Bianco 97], ce qui entraîne, d'une part, une augmentation considérable de la dureté du matériau avec le temps de broyage (Figure 1.4) [Kimura 95] [Ziller 00] et, d'autre part, un stockage important d'énergie (de l'ordre de 1 à quelques dizaines de kJ/mol), qui ne pourra être libérée que lors de recuits post-broyage [Fecht 90]. Lorsque la taille limite de grains est

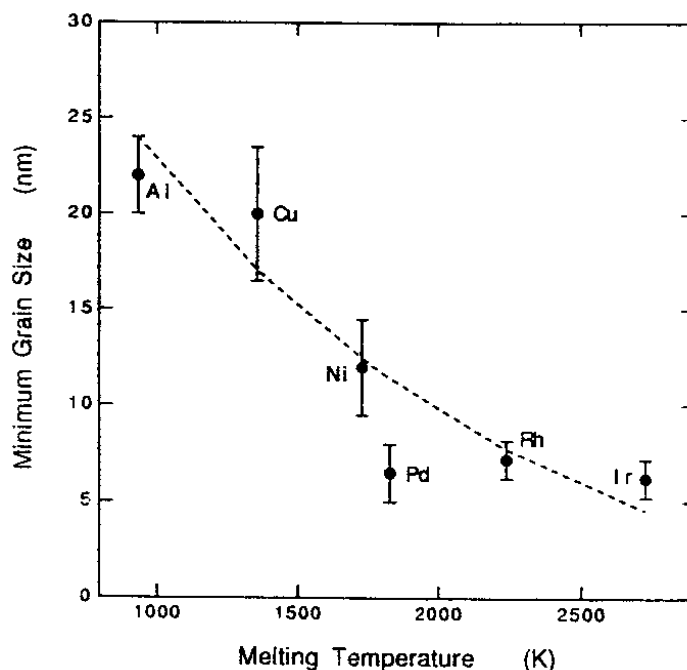


Figure 1.3 - Variation, avec la température de fusion, de la taille des domaines diffractants (déterminée par diffraction de rayons X), assimilée à la taille limite moyenne des grains de poudre d'éléments purs broyés dans un SPEX à l'ambiante, avec un rapport masse de billes sur masse de poudre de 4 (Al, Cu, Ni, Pd) ou de 6 (Rh, Ir) [Eckert 92].

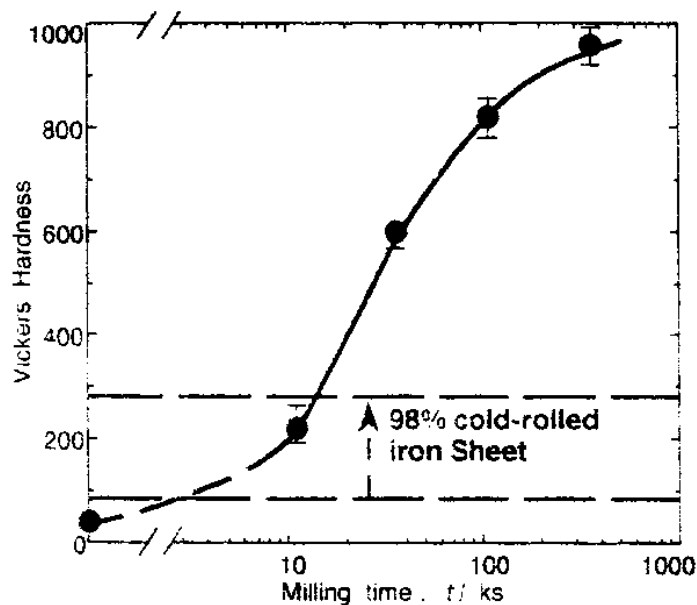


Figure 1.4 - Evolution, en fonction du temps de broyage (exprimé en ks), de la dureté Vickers du fer pur broyé dans un broyeur planétaire à température ambiante dans des conditions non précisées. Le point correspondant à la dureté la plus élevée a été mesuré après 100 h de broyage. Les lignes tiretées permettent de comparer avec la dureté Vickers d'une feuille de fer pur non laminée (ligne tiretée la plus basse) ou laminée à froid à 98% (ligne tiretée la plus haute) [Kimura 95].

atteinte, le taux de déformations diminue légèrement du fait des recombinaisons des dislocations lors de la phase de désorientation des (sous)-grains les uns par rapport aux autres, puis se stabilise (Figure 1.5) [Kimura 95] [Zhao 01] [Goodrich 96].

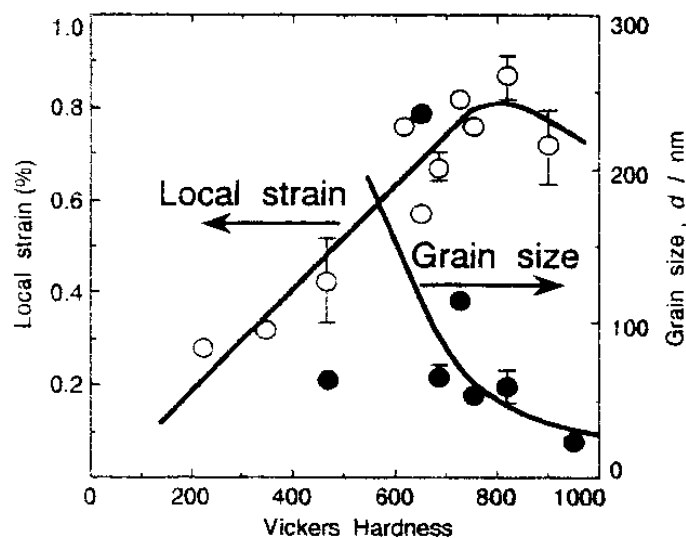


Figure 1.5 - Evolution, en fonction de la dureté Vickers, et donc du temps de broyage, de la taille limite des domaines diffractants de la poudre, assimilée à la taille moyenne des grains, et du taux de déformations (déterminés par la méthode de Hall (cf. paragraphe 4.2.1.2.1) à partir de spectres de diffraction de rayons X) du fer pur broyé dans un broyeur planétaire à température ambiante dans des conditions non précisées [Kimura 95].

Après un certain temps de broyage, le matériau atteint un état dit "stationnaire", caractérisé par des propriétés structurales (taille de grains, paramètre d'ordre à courte ou longue distance, concentration d'éléments en solution, taux de matériau amorphisé...) qui ne varient plus. Celles-ci, ainsi que le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire, dépendent de la composition chimique du matériau et des conditions expérimentales du broyage. L'état stationnaire semble ne pas dépendre de l'état initial du composé broyé. En effet, deux études portant sur les systèmes Fe-Cu, obtenu par broyage à partir des poudres élémentaires [Xu 99], et Fe-Al, broyé à partir de la solution solide ordonnée [Pochet 97], ont montré qu'en broyant un état initial E_1 à une température T_1 et avec une intensité de broyage I_1 , un état stationnaire E_2 est atteint. A partir de cet état E_2 , un autre état stationnaire E_3 peut être atteint avec un nouveau broyage réalisé à une température T_2 et avec une intensité I_2 . Ce nouvel état peut être obtenu également en partant directement de l'état E_1 broyé à la température T_2 et avec l'intensité I_2 (Figure 1.6).

Par ailleurs, le comportement d'un matériau sous broyage dépend de ses propriétés mécaniques. Celles-ci peuvent évoluer au cours du broyage, et entraîner alors un changement des conditions de broyage pouvant induire de nouvelles transformations de phases cycliques. Lorsqu'un matériau est fragile, les grains se fracturent facilement et la poudre devient fine. S'il est ductile, les grains s'aplatissent pour adopter une structure lamellaire qui s'affine au cours du temps, mais la poudre reste grossière. Dans les deux cas, la structure finale de la poudre est similaire : elle est constituée d'agglomérats de sous-grains nanométriques fortement désorientés les uns par rapport aux autres.

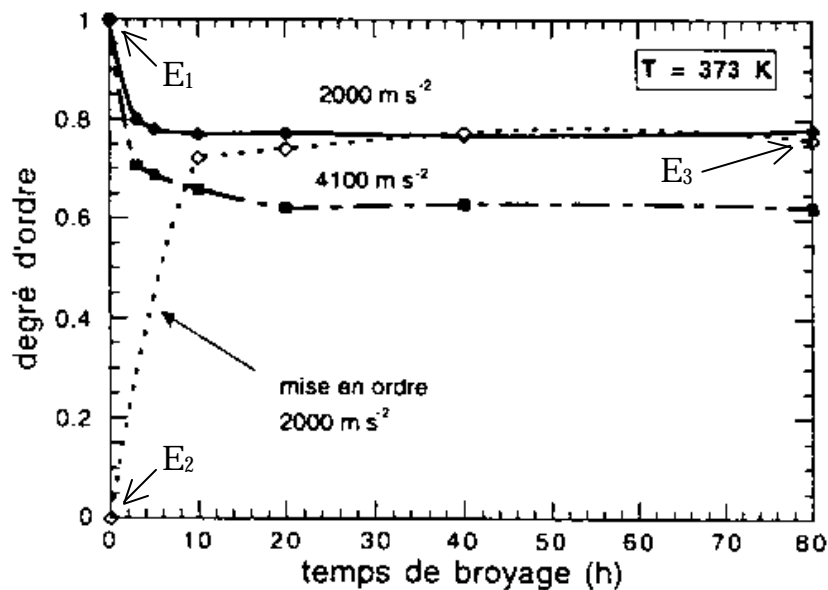


Figure 1.6 - Variation, en fonction du temps de broyage, du degré d'ordre à longue distance dans le composé intermétallique FeAl broyé à 100°C dans le broyeur à vibrations verticales Pulverisette 0 à partir de poudre de la solution solide totalement ordonnée (état E_1) et avec différentes intensités de broyage I (ronds et carrés noirs). Avec $I = 2000 \text{ m/s}^2$, le composé atteint un état E_3 . Les losanges blancs correspondent au broyage, à 100°C et avec une intensité de 2000 m/s^2 , d'un état E_2 désordonné. L'état stationnaire atteint est l'état E_3 . L'état E_2 désordonné est lui-même le résultat d'un broyage de l'état E_1 à température ambiante et avec une intensité inférieure ou égale à 4100 m/s^2 [Pochet 96].

1.1.2 Conditions expérimentales du broyage

Ce paragraphe introduit tout d'abord les paramètres importants du broyage : le broyeur (gamme d'énergie, taille et nombre des billes, durée du broyage, etc...), puis l'intensité de broyage. Il se termine par un aperçu des effets de la température de broyage et de l'intensité de broyage sur différents systèmes.

1.1.2.1 Le broyeur

Le broyage agit par chocs et/ou par frottement des billes sur la poudre, suivant le type de broyeur utilisé. Lors du contact des billes avec la poudre, la majeure partie de l'énergie cinétique des billes transférée à la poudre se transforme aussitôt en chaleur. On assiste donc à une élévation locale de température à l'endroit des cisaillements : ils sont entretenus lorsque le broyage agit par frottement, ponctuels lorsque le broyage agit par chocs. Schwarz *et al* ont proposé une formulation pour estimer cette élévation locale de température [Schwarz 86] :

$$\Delta T = F \sqrt{\frac{\Delta t}{\rho_b K_0 \rho_p c_p}} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

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

Les interactions billes/creuset sont également à l'origine d'une élévation de température de ces derniers. Elles dépendent du mode d'action du broyeur, du nombre de billes présentes dans le creuset, ainsi que de "l'intensité de broyage" (définie paragraphe 1.1.2.2). Lors d'un broyage par frottements, l'énergie mise en jeu lors du broyage étant plus élevée, la température moyenne du creuset est plus élevée que lors d'un broyage par chocs.

Les trois types de broyeur de laboratoire (ils permettent de fabriquer au maximum quelques dizaines de grammes) les plus courants sont :

- le broyeur planétaire, dans lequel une dizaine de billes de 1 ou 2 cm de diamètre sont placées avec la poudre dans une enceinte, solidaire d'un disque qui tourne en sens opposé à elle (Figure 1.7a). Le broyage agit soit par chocs, soit par frottements. Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est comprise entre 50°C et 120°C, suivant la vitesse des billes ; l'élévation locale de température est comprise entre 60 et 300°C [Eckert 88]. Pour éviter que l'échauffement soit trop important, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos. L'état stationnaire est stabilisé après 24 h à 100 h de broyage, suivant les matériaux broyés.

• l'attriteur, dans lequel plus de 1000 billes de 0,2 à 1 cm de diamètre sont maintenues avec la poudre dans un caisson vertical et sont agitées par des éléments fixés à l'axe, qui tourne (Figure 1.7b). Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre. La température moyenne du creuset peut atteindre 150°C [Kimura 89]. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de quelques heures.

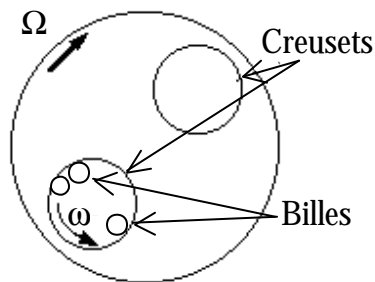


Figure 1.7a - Schéma d'un broyeur planétaire (vue de dessus)

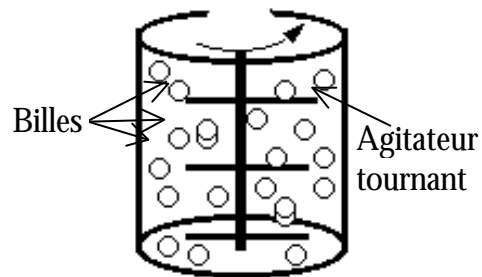


Figure 1.7b - Schéma d'un broyeur à attrition

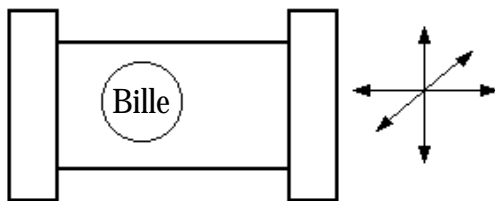


Figure 1.7c - Schéma d'un agitateur SPEX.

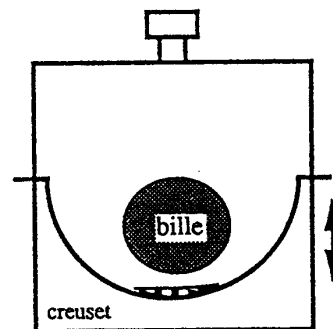


Figure 1.7d - Schéma d'un broyeur à vibrations verticales

• les broyeurs à vibrations, dans lesquels le broyage agit uniquement par choc des billes sur la poudre :

- l'agitateur SPEX, dans lequel six billes de 1 cm de diamètre sont agitées avec la poudre dans trois directions perpendiculaires les unes aux autres (Figure 1.7c). Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est de l'ordre de 60°C [Koch 89]. L'élévation locale de température peut atteindre 200°C [Chen 92]. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de 24 h.

- le broyeur à vibrations verticales, dans lequel une unique bille de 2 à 7 cm de diamètre vient frapper la poudre verticalement, grâce à l'entretien des oscillations verticales du socle du broyeur par un électroaimant (Figure 1.7d). Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est de l'ordre de 30°C. L'élévation locale de température ne dépasse pas 10°C [Chen 92]. La durée moyenne des broyages est de l'ordre d'une semaine.

Les billes et les creusets utilisés sont le plus souvent en acier, plus rarement en carbure de tungstène (additionné d'un faible pourcentage de cobalt pour pouvoir le fritter). Pendant le broyage, il est inévitable que des petits morceaux de bille se détachent, provoquant une contamination, qui est plus ou moins importante selon le type de broyeur utilisé. Ainsi, A.Y. Yermakov *et al*, en broyant du cuivre et du cobalt dans un broyeur planétaire, avec un creuset et des billes en acier, ont détecté jusqu'à 11% at. de fer après seulement 16h de broyage [Yermakov 96], alors que Y. Chen, en broyant du nickel et du zirconium dans un broyeur à vibrations verticales, a détecté une contamination en fer inférieure à 1% après 200h [Chen 92]. Dans les articles cités par la suite, lorsque le matériau de broyage n'est pas précisé, il s'agit, par défaut, de l'acier.

L'enceinte des broyeurs est généralement sous argon ou sous vide secondaire, entre autres pour empêcher des réactions, telles que l'oxydation, de se produire. De cette façon, le taux d'oxygène après broyage est très faible. Toutefois, certains broyages sont réalisés sous atmosphère gazeuse non neutre (O₂, N₂, H₂, etc...) afin de faire réagir le matériau avec celle-ci ; on parle alors de "broyage réactif" (cf. paragraphe 1.1.3.6).

Comme le montreront les paragraphes 1.1.2.2 et 1.1.3, la nature de l'état stationnaire est, en première approximation, déterminée par deux paramètres : la température de broyage et "l'intensité de broyage". La température moyenne de l'enceinte du broyeur est réglée en la chauffant, ou en la refroidissant à l'eau, à l'air comprimé ou à l'azote liquide. L'intensité traduit l'énergie ou la quantité de mouvement transmise par les billes à la poudre, et va être définie plus précisément ci-dessous.

1.1.2.2 L'intensité de broyage

L'intensité de broyage a été définie grâce à des études paramétriques réalisées sur deux types de broyeurs "instrumentés" (afin de pouvoir régler l'intensité de broyage), dans le cas où le broyage n'agit que par chocs. (Dans le cas où il agit par frottements, la cinématique du système est beaucoup plus compliquée.) Il s'agit, d'une part, de deux broyeurs planétaires, les "Pulverisette 5" et "Pulverisette 7", qui ont été rebaptisées G5 et G7 après avoir été instrumentées [Gaffet 92], d'autre part, d'un broyeur à vibrations verticales, la "Pulverisette 0" [Chen 92], que l'on nommera par la suite P0, et qui fut également instrumentée. Ces trois broyeurs ont donc été légèrement modifiés, entre autres en étant reliés à des boîtiers électroniques, afin de pouvoir maîtriser tous les paramètres nécessaires au calcul de l'intensité de broyage. Pour G5 et G7 (qui diffèrent uniquement par le diamètre des creusets), on règle

les vitesses de rotation du creuset et du disque. Pour P0, c'est l'amplitude de vibration du creuset.

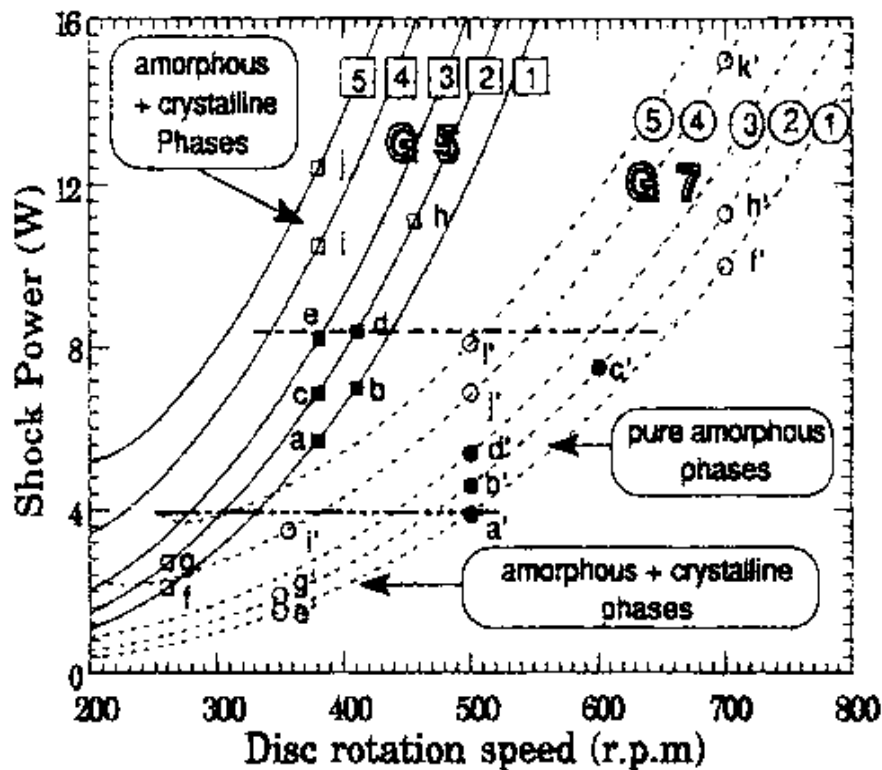


Figure 1.8 - Diagramme de phases dynamique de l'alliage $Ni_{10}Zr_7$ broyé dans G5 (lignes continues, symboles carrés) et G7 (pointillés, symboles ronds) à température ambiante à partir de films minces d'alliage cristallin, en fonction de la puissance injectée P. Les lignes continues et en pointillés sont numérotées de 1 à 5 et représentent la puissance injectée, en fonction de W, pour une valeur donnée de w (qui augmente de 150 tr/min pour les courbes numéro 1 à 600 tr/min pour les courbes numéro 5). Les domaines d'existence des phases (symboles vides : biphasé amorphe + cristallin ; symboles pleins : amorphe pur) ne dépendent que de la puissance injectée, et pas des vitesses de rotation [Abdellaoui 94]

Dans le cas des broyeurs planétaires G5 et G7, M. Abdellaoui *et al* ont proposé comme grandeur représentative d'une intensité de broyage la puissance injectée P, qui s'exprime en W/g [Abdellaoui 94] :

$$P = \frac{E f}{m_p} \quad \text{avec} \quad E = \frac{1}{2} M_b V_{\max}^2$$

où f et E sont respectivement la fréquence et l'énergie d'impact, et 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 de

rotation de l'enceinte Ω et du disque ω , ainsi que de leurs rayons respectifs. En effet, une étude systématique réalisée sur l'alliage $Ni_{10}Zr_7$, qui forme une solution solide cristalline à l'équilibre thermodynamique, mais peut s'amorphiser sous broyage, a permis de montrer que les domaines d'existence des différentes phases obtenues après broyage dans G5 et G7 à température (nominale) donnée ne dépendent bien que de la puissance injectée définie ci-dessus (Figure 1.8).

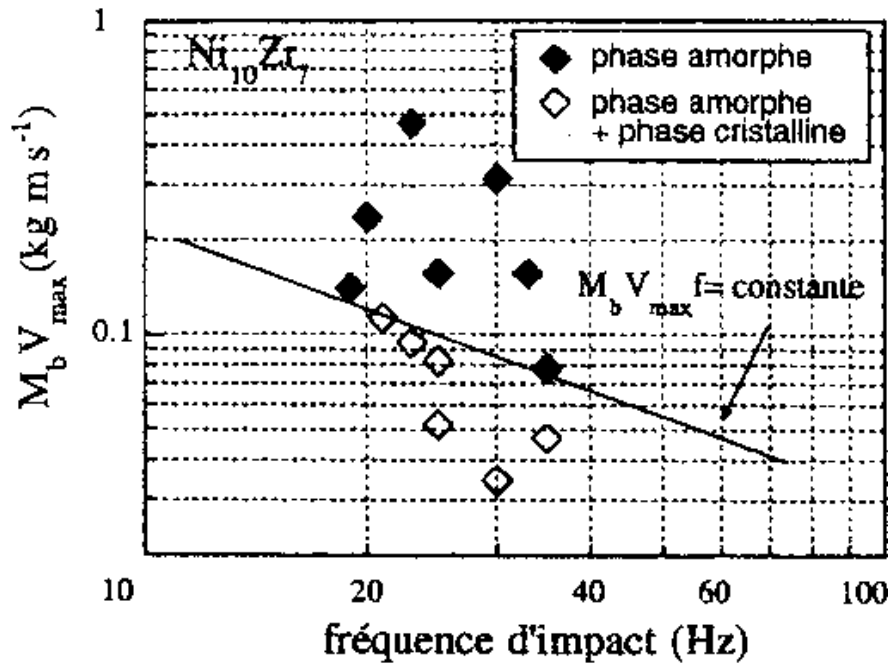


Figure 1.9 - Diagramme de phases dynamique de l'alliage $Ni_{10}Zr_7$ broyé dans P0 à température ambiante à partir d'une poudre de la solution solide cristalline, en fonction de la quantité de mouvement de la bille $M_b V_{max}$ et de la fréquence d'impact f (échelle log-log). La droite tracée sur le graphe correspond à une valeur constante du produit de $M_b V_{max}$ par f pour une masse donnée de poudre, donc à une valeur constante de l'intensité de broyage ($I = 560\ m/s^2$). Au-dessus de cette intensité, l'alliage est complètement amorphe ; en dessous, il est biphasé (amorphe + cristallin) [Chen 92]. La différence de comportement par rapport à la Figure 1.8 (broyeur planétaire pour lequel on observe une deuxième transformation à haute puissance injectée) est discutée dans le paragraphe 1.1.3.2.

Dans le cas du broyeur vibrant P0, la grandeur représentative choisie est "l'intensité de broyage" I , qui sera justifiée théoriquement dans le paragraphe 1.1.4, et s'exprime en m/s^2 [Chen 93] :

$$I = \frac{M_b V_{max} f}{m_p} \quad (\text{Eq. 1.2}) \quad \text{avec} \quad V_{max} = 2p A f_{enceinte}$$

où A et f_{enceinte} sont respectivement l'amplitude et la fréquence de vibration de l'enceinte (50 Hz). La fréquence f des impacts, qui dépend de la vitesse de la bille, est mesurée. L'intensité de broyage a la dimension d'une accélération, et correspond à la quantité de mouvement transmise par la bille à l'unité de masse de poudre par unité de temps. Cette définition a également été déduite d'une étude systématique de l'amorphisation du système $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$, broyé dans la Pulverisette 0, montrant que la séparation des différentes phases obtenues dans l'état stationnaire dépend uniquement de I pour une température donnée (Figure 1.9).

Le Tableau 1.1 récapitule les vitesses et les fréquences de collisions bille/poudre, ainsi que les élévations de température du creuset pour différents broyeurs. Notons que, compte tenu des différences importantes de cinématiques et de modes de broyage (chocs et/ou friction) entre les différents broyeurs existants, il est très difficile de comparer les gammes d'intensité accessibles avec chaque broyeur.

Broyeurs	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 ($^{\circ}\text{C}$)	Élévation locale de température ⁽¹⁾ ($^{\circ}\text{C}$)
attriteur	0,01 à 0,8	/ ⁽²⁾	150	< 1 pour une bille
SPEX	$\leq 3,9$	200	60	< 200
P0	0,16 à 0,47	19,0 à 35,0	< 35	< 10
G5	0,28 à 11,24	4,5 à 90,7	50 à 120	60 à 290
G7	0,24 à 6,58	5,0 à 92,4	50 à < 100	60 à < 250

Tableau 1.1- Comparaison entre les grandeurs caractéristiques des différents broyeurs [Abdellaoui 94]
[Chen 92].

Récemment, T. Ziller a suggéré que la fréquence pertinente à considérer doit être la fréquence d'impact f_i subie par une particule donnée, et non pas celle subie par la masse totale de poudre [Ziller 00] :

$$f_i = f \frac{V_t}{V_T}$$

⁽¹⁾ calculée par Y. Chen grâce à l'équation 1.1.

⁽²⁾ Le broyage agissant uniquement par frottements dans l'attriteur, les billes et la poudre sont continuellement en contact. Cette grandeur n'a donc pas de sens.

où V_T est le volume total de poudre et V_t le volume de poudre piégé lors d'un choc. Toutefois, il est assez délicat d'estimer cette dernière quantité (V_t). Aussi n'utiliserons-nous pas cette relation dans l'estimation de l'intensité de broyage.

Dans le cadre de cette thèse, c'est le broyeur à vibrations verticales P0, qui a été choisi. En effet, tout d'abord, il fait partie du petit nombre de broyeurs qui ont été instrumentés, ce qui est indispensable pour maîtriser l'intensité de broyage. De plus, la gamme d'intensité accessible avec ce broyeur est tout à fait satisfaisante (1000 à 4500 m/s²). Ensuite, la température s'élève très peu lors du broyage, ce qui permet de mieux maîtriser ce paramètre. Enfin, la contamination par la bille de broyage est très faible, ce qui permet de ne pas altérer les propriétés, entre autres magnétiques, du matériau.

1.1.3 Modifications structurales induites par le broyage et effets des conditions de broyage

Outre la diminution de taille des domaines diffractants, le broyage à haute énergie permet également de modifier des cinétiques de transformations de phases ou de stabiliser des états métastables non prévus par les diagrammes d'équilibre thermodynamique. Quatre grands types de transformations de phases peuvent ainsi se produire dans un alliage sous broyage : (i) l'amorphisation, (ii) la mise en désordre d'un alliage ordonné (par exemple structure B2 vers A2), (iii) la mise en solution solide d'éléments immiscibles, (iv) une réaction chimique entre phases ou entre une phase et son environnement. Ce paragraphe présente différents exemples permettant d'illustrer les évolutions structurales qui se produisent sous broyage, incluant les effets des conditions de broyage (température et intensité de broyage).

1.1.3.1 Cas de métaux purs

J. Huang *et al* ont étudié, par diffraction de rayons X et microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM), du cuivre pur broyé à température ambiante dans un broyeur à vibrations (rapport masse de billes sur masse de poudre de 4) [Huang 96]. Ils ont montré que les grains obtenus, de l'ordre de 2 μ m de diamètre, sont constitués de sous-grains de tailles (déduites grâce à la formule de Scherrer) comprises entre 10 et 100 nm, qui contiennent un taux important de m \acute cles, introduits pendant le broyage. A. Harris *et al* ont également étudié du cuivre pur broyé (SPEX, rapport masse de billes sur masse de poudre de 10) [Harris 93]. Ils ont constaté, par microscopie optique et microscopie électronique à balayage, que le cuivre forme des sphères creuses, de plusieurs millimètres de diamètre et

d'épaisseur inférieure ou de l'ordre du millimètre, qui contiennent elles-mêmes des billes creuses. Ils ont mis en évidence que les parois de ces différentes billes sont très poreuses.

J. Huang *et al* ont étudié [Huang 96 bis], par diffraction de rayons X et HRTEM, l'effet de l'intensité de broyage sur du cobalt pur broyé dans un broyeur planétaire (rapport masse de billes sur masse de poudre égal à 10, 20 ou 80 et fréquence de chocs égale à 0,9 ou 1,6 Hz). Pour $M_b/m_p = 10$ et $f = 0,9$ Hz, le cobalt est monphasé, de structure hc après broyage. Lorsque l'intensité augmente ($M_b/m_p = 20$ et $f = 1,6$ Hz), une partie du cobalt devient de structure cfc. Enfin, lorsque l'intensité augmente beaucoup ($M_b/m_p = 80$ et $f = 1,6$ Hz), le cobalt est entièrement cfc après broyage. Toutefois, l'importante contamination en fer (qui atteint 8 %) peut faciliter l'adoption de la structure cfc.

D. Goodrich *et al* ont étudié, par diffraction de rayons X, le fer pur broyé dans P0 à différentes températures de broyage avec une intensité d'environ 1000 m/s^2 [Goodrich 96]. Ils ont déterminé, grâce à la méthode de Hall-Williamson (voir paragraphe 4.1.2.2.1) une taille moyenne de domaines diffractants et un taux moyen de déformations. Ils ont alors montré que, lorsque la température de broyage s'accroît de l'ambiante à 160°C , la taille des domaines diffractants de l'état stationnaire augmente (de 23 nm à 30 nm), et, parallèlement, le taux de déformations diminue (de $\sim 0,57\%$ à $\sim 0,43\%$). Il existe donc une corrélation forte entre la restauration et la température T de broyage : plus T augmente, moins l'état stationnaire contient de défauts.

1.1.3.2 Amorphisation : cas du système $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$

Ce système a été étudié par de nombreuses équipes, dont Y. Chen *et al*, qui ont montré, par diffraction de rayons X, que l'intermétallique $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ s'amorphise partiellement quand elle est broyée dans P0 à température ambiante, avec une intensité inférieure à 560 m/s^2 , et complètement pour une intensité supérieure (observé jusqu'à $I = 2170 \text{ m/s}^2$) [Chen 93]. Ainsi, plus l'intensité augmente, plus le système s'éloigne de son état d'équilibre. Ils ont également montré que, lorsque la température de broyage augmente, la cinétique d'amorphisation ralentit, et le pourcentage de phase amorphe formée à l'état stationnaire diminue [Chen 92]. Quand la température augmente, le système se rapproche donc de son état d'équilibre.

M. Abdellaoui *et al* ont observé, par diffraction de rayons X, le même comportement en broyant des rubans de $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ dans G5 ou G7 à température ambiante : pour une

puissance injectée très petite ($P < 4$ W), une phase amorphe et une phase cristalline coexistent [Abdellaoui 94]. Au-dessus, le composé s'amorphise totalement. Mais, lorsque la puissance injectée dépasse 8,2 W, le système redevient biphasé. Or, lorsque la puissance injectée augmente dans ce type de broyeurs, la température moyenne du creuset augmente également (jusqu'à 120°C). Il est donc fort probable que cette deuxième transformation soit due à l'élévation de température, qui incite le système à tendre de nouveau vers un état d'équilibre.

1.1.3.3 Mise en désordre d'un alliage ordonné : cas du système FeAl

P. Pochet *et al* ont montré, par diffraction de rayons X, que le composé ordonné FeAl, broyé dans P0 à température ambiante, se désordonne d'autant plus que l'intensité de broyage est élevée [Pochet 96]. Par ailleurs, quelle que soit la valeur de l'intensité, lorsqu'on augmente la température de broyage à intensité constante, le degré d'ordre à longue distance de l'état stationnaire augmente (Figure 1.10). Donc, comme dans le cas du système Ni-Zr, le système Fe-Al s'éloigne de son état d'équilibre quand l'intensité augmente, mais s'en rapproche quand la température augmente.

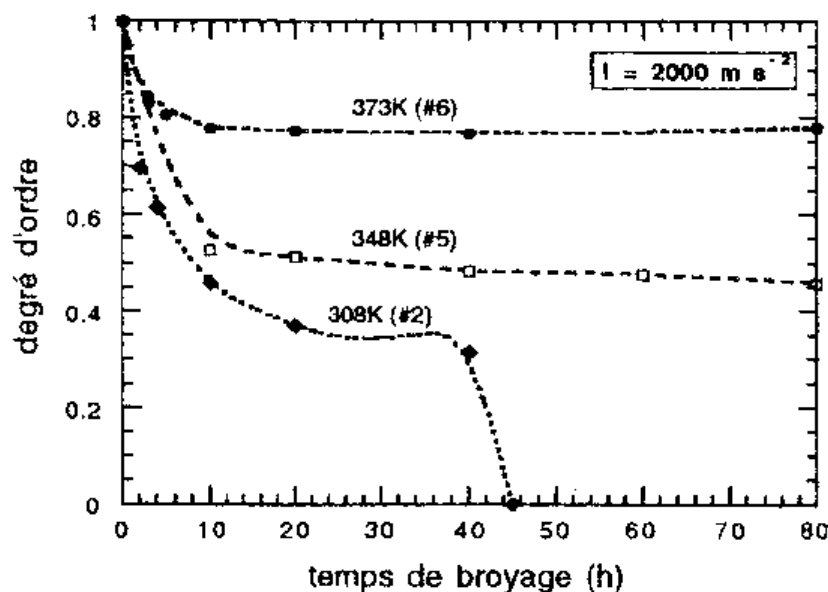


Figure 1.10 - Effet de la température de broyage sur le degré d'ordre à longue distance dans le composé intermétallique FeAl broyé à partir de la solution solide à 2000 m/s² dans P0 [Pochet 96]. Les plateaux observés pour les broyages réalisés à 348 K et 373 K correspondent aux états stationnaires (en prolongeant la durée du broyage, le degré d'ordre ne varie pas).

Par ailleurs, la taille des domaines diffractants de l'état stationnaire, estimée par la formule de Scherrer à partir des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction X (donc en négligeant les microdéformations), augmente avec la température de broyage, à intensité constante (2000 m/s^2) : elle est de l'ordre de 7 nm quand le broyage est réalisé à 75°C , et de 13 nm à 250°C [Pochet 97]. En effet, la diffusion des défauts (ponctuels et dislocations) étant facilitée quand la température augmente, les sous-joints se regroupent pour permettre la croissance des grains. En revanche, la taille de ces derniers ne varie pas de façon significative quand l'intensité de broyage augmente.

1.1.3.4 Mise en solution solide d'éléments immiscibles : systèmes Cu-Ag et Cu-Fe

F. Wu *et al* ont étudié le comportement d'un mélange équiatomique (50-50) de poudres élémentaires de cuivre et d'argent, broyé dans un SPEX à différentes températures avec une intensité constante (rapport masse des billes sur masse de poudre égal à 5,6) [Wu 01]. Ils ont montré, par des expériences de sonde atomique tomographique, que, lorsque le broyage est réalisé à basse température (-190°C) ou à une température proche de l'ambiante (40°C), une solution solide $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$ est obtenue. Le système est alors très loin de son état d'équilibre, l'effet de l'intensité l'emporte donc sur celui de la température. Mais, plus la température de broyage augmente, plus la fraction d'atomes répartis aléatoirement diminue (elle n'est que de 70% à température ambiante). Lorsque le broyage est réalisé à 180°C , l'alliage se décompose en deux phases respectivement riches (80 à 90%) en cuivre ou en argent, prévues par le diagramme d'équilibre thermodynamique.

Plusieurs travaux portent sur le système Cu-Fe. Ils sont exposés dans le paragraphe 1.2.2.1.1. Une étude est toutefois développée ici, car elle montre un effet des conditions de broyage sur la structure : J. Xu *et al* ont étudié, par diffraction de rayons X et spectrométrie Mössbauer, le comportement d'un mélange équiatomique de poudres élémentaires de cuivre et de fer broyé dans P0 à différentes températures avec une intensité de 790 m/s^2 [Xu 99]. Lorsque la température de broyage est inférieure à 150°C , le matériau obtenu comprend majoritairement une solution solide $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ cubique à faces centrées (cfc), avec une phase résiduelle de fer cfc ($\sim 2\%$). Lorsqu'elle est comprise entre 150°C et 200°C , la fraction de fer cfc augmente, et une phase de fer cubique centrée (cc) apparaît. Enfin, lorsque la température de broyage est supérieure à 200°C , le matériau obtenu est biphasé : il est composé d'une phase riche en cuivre cfc et d'une phase riche en fer cc. Il y a donc compétition entre l'effet de l'intensité de broyage, qui permet une mise en solution solide sous l'effet de chocs

balistiques, et l'effet de la température de broyage, qui favorise la mobilité atomique, donc le retour vers une phase d'équilibre.

1.1.3.5 Effet de l'intensité de broyage

K. Wolski a étudié l'effet de l'intensité de broyage sur le système Fe-Al ($\text{Fe}_{60}\text{Al}_{40}$) broyé à partir des poudres élémentaires dans le broyeur planétaire P7 à température ambiante [Wolski 96]. Il a montré, par analyse des résultats de diffraction de rayons X à l'aide de la méthode de Warren-Averback, que, lorsque la vitesse de rotation des creusets (égale à celle du disque) augmente entre 200 et 400 tr/min (rapport masse des billes sur masse de poudre constant et égal à 50), ce qui revient à augmenter la puissance injectée, la taille des domaines diffractants diminue (de 22 à 15 nm) et le taux de déformations augmente (de 0,2 % à 1,1 %).

1.1.3.6 Broyage réactif

Lorsqu'une réaction chimique se produit sous broyage entre un solide et un gaz, entre un solide et un liquide, ou entre deux solides, on dit que le broyage est réactif. Dans les trois cas, le composé final synthétisé est généralement stable thermodynamiquement. L'avantage majeur de cette technique est que la réaction se produit à une température beaucoup plus faible (souvent la température ambiante) que la température d'équilibre thermodynamique. Les réactions ont lieu grâce à la création constante de surfaces fraîches, extrêmement réactives. Une réaction solide-gaz peut se produire lorsqu'un matériau est broyé sous une atmosphère gazeuse non neutre, telle que O_2 [Puttaswany 99], N_2 [Eskandarany 94] ou H_2 [Batteazzi 92]. Dans les cas où certaines oxydations très exothermiques entrent en jeu, l'enceinte du broyeur peut atteindre la température de combustion du composé en cours de formation, et celui-ci peut alors finir sa synthèse presque instantanément [Schaffer 90] [Pallone 00]. Une réaction solide-liquide peut se produire lorsqu'un matériau est broyé avec un liquide, tel que de l'azote liquide [Perez 96]. Une réaction liquide-gaz a également été observée dans le cas du broyage d'un lingot de gallium, au dessus de sa température de fusion, à 100°C, avec de l'ammonium, dans un broyeur planétaire avec un rapport masse de billes sur masse de poudre de 80 : le composé GaN est obtenu [Millet 95]. Enfin, une réaction solide-solide peut se produire entre deux poudres : G.B. Schaffer *et al* [Schaffer 90] ont broyé de la poudre de CuO avec de la poudre de différents éléments purs (Al, Ca, Mg, Ti, Mn, Fe ou Ni) dans un SPEX 8000, sous argon, à température ambiante avec une intensité constante (rapport masse des billes sur masse de poudre égal à 1). Des expériences de diffraction des rayons X ont permis de montrer que, après broyage, deux phases coexistent : d'une part, du

cuire pur, d'autre part, les oxydes respectivement Al_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , MnO , Fe_3O_4 et NiO . De même, N. Lorrain *et al*, en broyant les poudres Ag_2O et Ag_3Sn dans un broyeur planétaire sous vide, à température ambiante, ont fabriqué le matériau composite Ag-SnO_2 [Lorrain 99]. Il a été montré, par diffraction de rayons X, que sa formation est accélérée lorsque l'intensité de broyage augmente (Figure 1.11) [Chaffron 93].

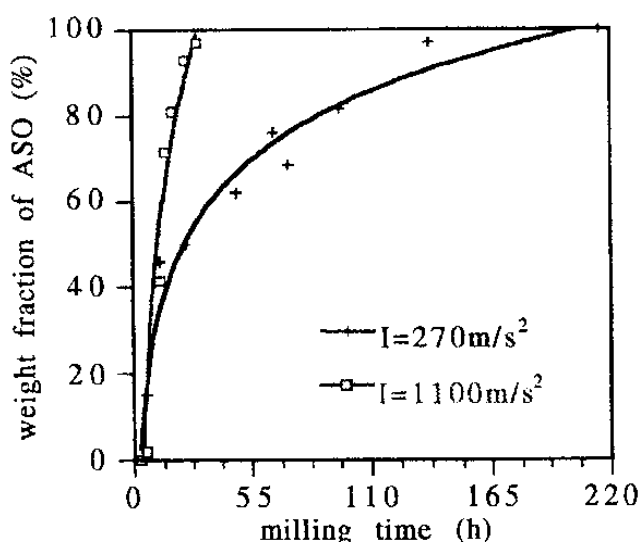


Figure 1.11 - Effet de "l'intensité de broyage", en fonction du temps de broyage, sur le taux de formation du composite $\text{Ag}(\text{SnO}_2)$ (ASO) (dédit d'expériences de diffraction de rayons X) élaboré dans un broyeur planétaire à partir des poudres de Ag_2O et de Ag_3Sn à température ambiante [Chaffron 93].

Ce paragraphe a donc montré qu'il est assez aisé de réaliser des réactions chimiques sous broyage. Dans le cas de nos composés, facilement oxydables, des précautions, telles que travail sous boîte à gants et broyage sous vide, ont donc été prises afin d'éviter au maximum tout risque de contamination.

1.1.3.7 Conclusion

Le broyage à haute énergie permet donc de stabiliser des phases métastables non prévues par le diagramme d'équilibre de phases thermodynamique : amorphes, alliages désordonnés ou encore solutions solides d'éléments immiscibles. De plus, le broyage peut également être le lieu de réactions chimiques telles que l'oxydation, la réduction, etc.... D'une part, la proportion de phase métastable et/ou son degré d'ordre dans l'état stationnaire, ainsi que la cinétique pour atteindre l'état stationnaire, dépendent des conditions de broyage (température et intensité) : plus l'intensité de broyage augmente, plus (et plus vite) le système peut s'éloigner de son état d'équilibre grâce aux chocs balistiques, donc plus l'amorphisation,

la mise en désordre ou la mise en solution solide sont faciles ; en revanche, plus la température de broyage augmente, plus le système tend vers son état d'équilibre grâce à l'augmentation de la mobilité atomique, et plus les phases métastables sont difficiles à former. D'autre part, la nanostructure même des matériaux formés par broyage à haute énergie est influencée par les conditions de broyage. En effet, plus l'intensité de broyage augmente, plus la taille des domaines diffractants diminue et le taux de déformations augmente. En revanche, lorsque la température de broyage augmente, le comportement inverse est observé. En conclusion, l'état stationnaire obtenu après broyage résulte donc d'une compétition entre l'intensité de broyage et la température de broyage.

1.1.4 Théorie

1.1.4.1 Modèles thermodynamiques

Plusieurs équipes ont avancé des explications pour comprendre les mécanismes d'obtention des états stationnaires stabilisés par broyage à haute énergie. Prenons l'exemple des solutions solides métastables d'éléments immiscibles, telles que rencontrées dans les systèmes Cu-Fe et Cu-Co qui sont au centre de ce travail, et dont l'enthalpie de formation (chaleur de mélange) à partir des métaux purs est positive. Pour qu'elles puissent se former sous broyage à partir de poudres élémentaires, il faut que certaines forces entrent en jeu afin que l'énergie libre de la solution solide devienne inférieure à celle du système biphasé au-delà d'un certain temps de broyage.

Un certain nombre d'auteurs ont proposé des modèles basés sur des arguments purement thermodynamiques. La solution solide apparaissant quand la taille des grains (qui diminue au cours du broyage (cf. paragraphe 1.1.1)) est devenue très petite, typiquement de l'ordre de 5 à 20 nm, J. Eckert *et al*, C. Gente *et al* et E. Ma *et al* ont proposé que la force motrice à l'origine de la mise en solution est l'enthalpie d'interfaces et/ou de joints de grains, stockée au cours du broyage [Eckert 93] [Gente 93] [Ma 93]. Ce mécanisme rencontre une difficulté en ce que la taille des domaines diffractants de la solution solide obtenue est proche de celle des grains de poudres élémentaires du mélange biphasé broyé. Ce n'est donc *a priori* que la contribution chimique de cette enthalpie d'interface (c'est-à-dire l'enthalpie des interfaces hétérogènes telles que Cu-Fe ou Cu-Co) qui peut jouer un rôle. Un modèle simple montre que cette enthalpie chimique d'interfaces augmente rapidement quand la taille des grains de poudres élémentaires (par exemple Cu, Fe, Co) décroît en-dessous de 10 nm, mais qu'elle n'égalise l'enthalpie de mélange que pour des tailles très petites (2 nm pour Cu-Fe et Cu-Co). Pour expliquer que la mise en solution s'effectue pour des tailles de grains un peu

plus élevée, d'autres contributions ont été évoquées (interaction élastique entre les dislocations accumulées par le broyage dans une particule A, et un atome B [Eckert 93], enthalpie d'origine élastique résultant des interfaces cohérentes entre composants élémentaires [Bai 01]). De plus, E. Ma *et al* ont montré qu'il fallait tenir compte de l'enthalpie magnétique pour bien rendre compte des limites entre domaines cc et cfc dans la solution solide métastable Cu-Fe (accord de l'expérience avec des calculs semi-empiriques de type CALPHAD) [Ma 93].

D'autres mécanismes plus exotiques ont également été invoqués : le rôle des impuretés telles que l'oxygène [Yavari 92] ou la diffusion superficielle induite par la pression capillaire au voisinage des interfaces à petit rayon de courbure [Yavari 92 bis].

1.1.4.2 Modèles dynamiques en champ moyen

Néanmoins, tous ces modèles sont assez frustes en ce qu'ils prévoient simplement une instabilité du système biphasé vers la solution solide quand la taille des grains de poudre, qui décroît au cours du broyage, atteint une valeur critique ; ils ne peuvent prévoir des états stationnaires biphasés ou partiellement ordonnés tels qu'observés dans certains systèmes ou par simulation numérique. Il a été clairement montré que les transformations de phases se produisant sous broyage (leur cinétique, la nature de l'état stationnaire, la compétition entre l'intensité et la température de broyage) doivent être analysés du point de vue de la théorie des équilibres dynamiques (théorie des alliages forcés [Martin 94]) développée initialement pour décrire le comportement des matériaux sous irradiation. Le broyage à haute énergie et l'irradiation ont en effet de fortes similitudes : d'une part, ils permettent tous les deux de stabiliser des phases hors équilibre thermodynamique [Martin 88] ; d'autre part, les régimes stationnaires atteints dépendent dans les deux cas de deux paramètres : la température et un paramètre "forçant" qui est proportionnel au flux, sous irradiation, et qui dépend de l'intensité, sous broyage. La théorie des alliages forcés revient à considérer la compétition qui a lieu entre les deux mécanismes suivants :

- d'une part, l'endommagement qui a lieu pendant les chocs des billes contre la poudre, au cours duquel on assiste à des déplacements forcés d'atomes. Ce mécanisme éloigne le système de son état d'équilibre thermodynamique et tend à l'homogénéiser afin de former un "mélange balistique" ;
- d'autre part, une restauration thermique entre les chocs, favorisée par les nombreux défauts accumulés, pendant laquelle le système revient vers son état d'équilibre thermodynamique.

Pour modéliser la transition ordre-désordre sous broyage d'un système tel que Fe-Al (cf. paragraphe 1.1.3.3), P. Pochet a utilisé le modèle d'alliage forcé utilisé pour décrire les diagrammes de phase dynamiques sous irradiation homogène [Pochet 97]. Dans le cas du broyage à haute énergie, ce modèle est très simplificateur, car il néglige l'aspect doublement hétérogène du problème, les sauts atomiques induits par le broyage étant fortement localisés dans le temps (à chaque cisaillement) et dans l'espace (au voisinage de chaque plan de glissement actif).

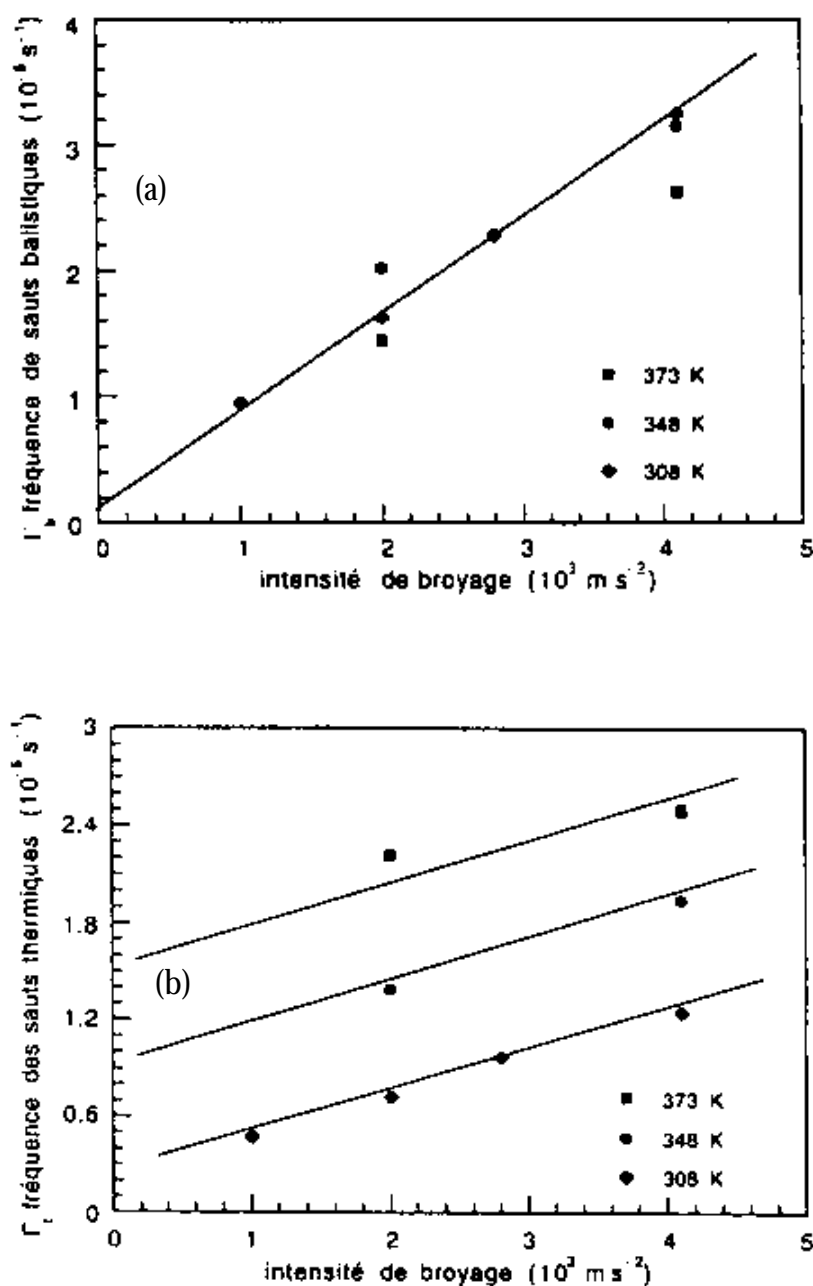


Figure 1.12 - Variation, en fonction de l'intensité de broyage, de la fréquence des sauts balistiques (a) et thermiques (b) déterminées en ajustant les simulations aux courbes de cinétique de broyage obtenues sur le système FeAl broyé dans PO à différentes températures [Pochet 97].

Ce modèle repose sur la présence de deux fréquences distinctes pour les sauts atomiques ; la fréquence totale est alors la somme d'une fréquence thermiquement activée Γ^{th} (sauts lacunaires) et d'une fréquence dite "balistique" Γ^{bal} (sauts forcés par les cisaillements). L'alliage est traité dans un modèle de champ moyen (Bragg-Williams) qui permet de décrire l'évolution du degré d'ordre S en fonction du temps $dS/dt = f(S)$, où la fonction $f(S)$ dépend du paramètre "forçant" $\gamma = \Gamma^{\text{bal}}/\Gamma^{\text{th}}$ et de la température réduite T/T_c (où T_c est la température critique d'ordre-désordre à l'équilibre thermodynamique).

L'ajustement du modèle aux courbes expérimentales $dS/dt = f(S)$ permet de déduire le couple $(\Gamma^{\text{bal}}, \Gamma^{\text{th}})$ pour chaque expérience de broyage caractérisée par une température T et une intensité I . P. Pochet a ainsi montré que la fréquence des sauts balistiques est proportionnelle à l'intensité de broyage I définie dans le paragraphe 1.1.2.2, avec un coefficient indépendant de la température (Figure 1.12a), ce qui est en accord avec l'idée que le désordre induit par les chocs a lieu dans des bandes de cisaillement dont la densité croît avec I . D'autre part, la fréquence des sauts thermiquement activés dépend linéairement de l'intensité (Figure 1.12b) :

$$G^{\text{th}} = A^{\text{th}} I + B^{\text{th}}(T)$$

où $B^{\text{th}}(T) = \Gamma^{\text{th}} C_v^0$ correspond aux sauts dus aux lacunes thermiques et le terme $A^{\text{th}} I$ aux lacunes créées dans les bandes de cisaillement avec un taux proportionnel à I , et éliminées par diffusion aux joints de grains.

Ce modèle simple a permis à P. Pochet de reproduire semi-quantitativement la transition ordre-désordre dans FeAl sous broyage, en particulier la dépendance de l'état stationnaire avec T et I , l'existence d'un plateau quasi-stationnaire dans certaines conditions (Figure 1.10), et le passage d'une transition du deuxième ordre à une transition du premier ordre sous broyage.

1.1.4.3 Modèles atomiques, simulations numériques

Pour mieux comprendre le comportement sous broyage au niveau atomique, des simulations de type Monte Carlo cinétiques ont été développées sur des systèmes $A_x B_{1-x}$ présentant une transition ordre-désordre (par exemple FeAl [Pochet 97]) ou une lacune de miscibilité (par exemple Cu-Co [Bellon 95]). Ces simulations sont faites sur un cristal rigide, de taille raisonnable (10 à 20 nm, simulant correctement un cristallite), avec des conditions aux limites périodiques, de composition équiatomique ($x = 0,5$), où les atomes sont liés par des interactions de paires ($\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB}$ et ϵ_{AB}). Le cristal est soumis à deux mécanismes agissant en parallèle : des cisaillements le long des plans et directions de glissement, de localisation et

de fréquence aléatoires (mais avec une fréquence moyenne imposée) ; et des échanges atomiques avec les lacunes par sauts thermiquement activés. Ces simulations ont confirmé qu'on atteint bien un même état stationnaire quel que soit l'état de départ, ordonné ou désordonné, et que le degré d'ordre de l'état stationnaire est défini par deux paramètres : la température et la fréquence moyenne de cisaillement (directement liée à l'intensité de broyage).

En revanche, la microstructure de l'état stationnaire et le chemin cinétique pour l'atteindre (existence ou non d'un plateau métastable, mise en désordre progressive d'un domaine monovariant ou fractionnement en domaines multivariants, etc...) sont très sensibles à d'autres degrés de liberté : le modèle de cisaillement (système de glissement impliqué, degré de dissociation des dislocations, superdislocations crantées, etc...), la concentration instantanée des lacunes de déformation plastique, la taille des cristallites, etc... En général, les microstructures d'état stationnaire trouvées sont fortement hétérogènes en état d'ordre.

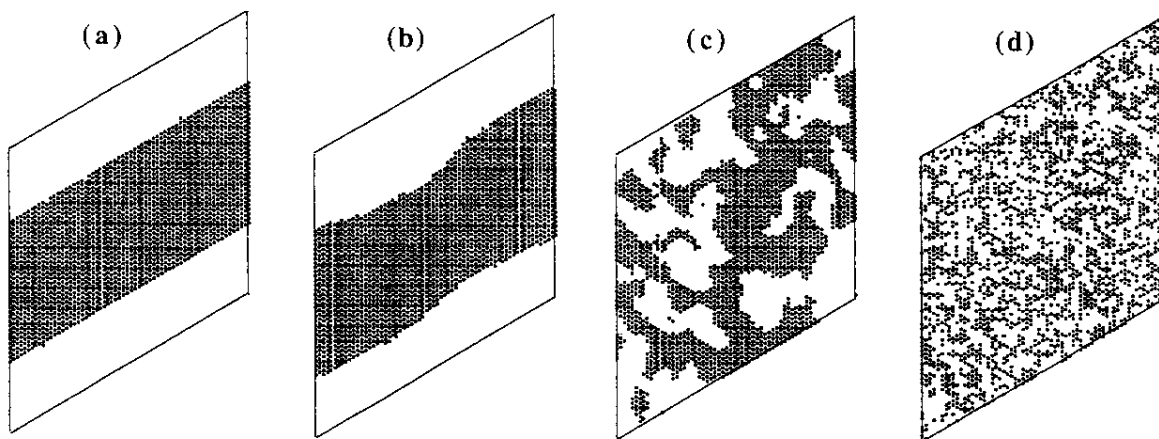


Figure 1.13 - Illustration de l'augmentation de la rugosité des interfaces dans un cristal A_xB_{1-x} à chaleur de mélange positive quand on augmente la fréquence de cisaillement à température constante, ou qu'on diminue la température à fréquence de cisaillement constante (de gauche à droite) [Martin 97] (résultats de simulations Monte Carlo sur un cristal de structure cubique à faces centrées initialement biphasé).

La Figure 1.13 montre l'évolution de la microstructure de l'état stationnaire d'un cristal $A_{0,5}B_{0,5}$ à chaleur de mélange positive (paramètres physiques ajustés sur Cu-Co) à 400 K en accroissant la fréquence de cisaillement imposée. L'état de départ est une bicouche AB démixée (Figure 1.13a). A faible fréquence de cisaillement (Figure 1.13b et Figure 1.13c), on maintient un système macroscopiquement biphasé (A et B presque purs) avec une interface abrupte, mais une microstructure de plus en plus "affinée". A fréquence de cisaillement élevée (Figure 1.13d), le mélange atomique s'accroît, les interfaces épaississent et acquièrent un

caractère rugueux. A fréquence de cisaillement infinie, le système se transforme en une solution solide. Cette description semble supportée par une étude de microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) sur $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$ après différentes durées de broyage [Huang 98].

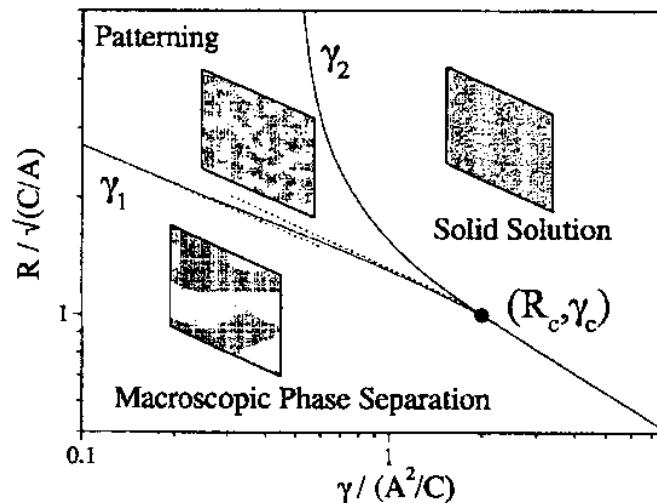


Figure 1.14 - Diagramme de phases d'un système $A_{50}B_{50}$ à chaleur de mélange positive en fonction du paramètre forçant g et du domaine de portée R de l'échange balistique [Enrique 00]. Les lignes en pointillés sont les asymptotes de la courbe g_1 . Les figures insérées dans les zones délimitées par les courbes g_1 et g_2 représentent les résultats des simulations Monte Carlo. A et C sont des constantes telles que $R_c = \sqrt{C/A}$, R_c étant le point où les courbes g_1 et g_2 se rejoignent.

Dans le cas des systèmes à démixtion, ces simulations numériques suggèrent qu'une séparation de phases "mésoscopique" (avec des tailles caractéristiques inférieures à 10 nm) existe dans l'état stationnaire, dans un certain créneau de température et de fréquence de cisaillement. Ce point a été étudié plus en détail par Enrique *et al* [Enrique 00]. Ces auteurs montrent que l'apparition d'une séparation de phase mésoscopique dépend du paramètre forçant γ (rapport des fréquences de sauts balistiques et de sauts thermiquement activés) et du domaine de portée R de l'échange balistique (Figure 1.14). On distingue trois parties dans un diagramme de phases en fonction de R et γ : lorsque R et γ sont grands, l'état stationnaire forme une solution solide ; lorsque R est petit, il y a séparation de phases macroscopique ; et lorsque γ est petit et R grand, la situation est intermédiaire avec une séparation de phases mésoscopique ("patterning", en anglais).

1.2 Les systèmes étudiés

Ce paragraphe rappelle les propriétés physiques et structurales, tout d'abord des différents éléments purs utilisés pour élaborer les échantillons, puis des deux systèmes binaires broyés riches en cuivre à enthalpie de formation positive Cu-Fe et Cu-Co, enfin, du système ternaire Cu(Fe-Co). Leur comportement sous recuit est également considéré.

1.2.1 Les éléments purs : le cuivre, le fer et le cobalt

Les caractéristiques structurales du cuivre, du fer et du cobalt sont rassemblées dans le Tableau 1.2. Les abréviations cfc, cc, hc sont utilisées respectivement pour "cubique à faces centrées", "cubique centrée" et "hexagonale compacte".

Les phases du fer sont :

- α (pour $T < 1223$ K) : cc ($Im\bar{3}m$), $a = 2,8665$ Å à 293 K.
- γ (entre 1223 K et 1634 K) : cfc ($Fm\bar{3}m$), $a = 3,6660$ Å à 1440 K.
- δ (pour $T > 1634$ K) : cc ($Im\bar{3}m$) $a = 2,9378$ Å à 1753 K.

Les phases du cobalt sont :

- α (pour $T > 683$ K) : cfc ($Fm\bar{3}m$), $a = 3,5446$ Å.
- ϵ (pour $T < 683$ K) : hc ($P6_3/mmc$), $a = 2,5071$ Å et $c = 4,0695$ Å.

	Cuivre	Fer	Cobalt
Structure cristalline (groupe d'espace) Paramètres de maille	cfc ($Fm\bar{3}m$) $a = 3,6148$ Å à 298 K	<ul style="list-style-type: none"> • $T \leq 910^\circ\text{C}$, α • $910^\circ\text{C} \leq T \leq 1390^\circ\text{C}$, γ • $1390^\circ\text{C} \leq T \leq 1535^\circ\text{C}$, δ 	$\alpha + \epsilon$
Volume atomique à 20°C et 1 bar	11,81 Å ³	11,78 Å ³ (Fe α)	α : 11,13 Å ³ ϵ : 11,08 Å ³
Masse atomique à 20°C et 1 bar	63,546 g/mol	55,847 g/mol (Fe α)	58,9332 g/mol
Densité à 20°C et 1 bar	8,96 g/cm ³	7,87 g/cm ³ (Fe α)	8,90 g/cm ³

Tableau 1.2- Caractéristiques structurales du cuivre, du fer et du cobalt [Pearson 85] [Poerschke 91] [LB n°III-25].

Dans les conditions normales de pression et de température, le cuivre et le fer sont monophasés, de structures respectives cfc et cc. En revanche, les deux phases cfc et hc du cobalt étant compactes, et donc d'énergies très voisines, la phase cfc de haute température

peut être facilement (totalement ou partiellement) retenue à température ambiante, par exemple dans des films minces obtenus par trempe.

Les données thermodynamiques du cuivre sont rassemblées dans le Tableau 1.3. Elles permettent, entre autres, de déduire la concentration de lacunes à l'équilibre C_V^0 (Tableau 1.4).

Température de fusion	1084°C
Enthalpie de formation des lacunes ΔH_V^f	1,28 eV
Enthalpie de migration des lacunes ΔH_V^m	0,70 eV

Tableau 1.3 - Caractéristiques thermodynamiques du cuivre ($1 \text{ eV} = 96,52 \text{ kJ/mol} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) [LB n°III-25]. Les enthalpies de formation et de migration des lacunes ont été déterminées expérimentalement respectivement par annihilation de positions et par variation de la résistivité pendant recuit après irradiation par des protons.

Température	C_V^0
20°C	$1,0 \cdot 10^{-22}$
200°C	$2,4 \cdot 10^{-14}$
500°C	$4,6 \cdot 10^{-9}$

Tableau 1.4 - Concentrations de lacunes à l'équilibre thermodynamique dans le cuivre pur, à différentes températures. Elles ont été calculées à partir des données du Tableau 1.3.

Dans le Tableau 1.5 sont rassemblées les coefficients d'autodiffusion du cuivre et ceux de diffusion du fer et du cobalt dans le cuivre.

	Cuivre	Fer	Cobalt
D_0 ($\times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$)	0,35	1,36	1,69
Q (eV)	2,11	2,26	2,34
D ($\times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$)	A 500°C : $6,3 \cdot 10^{-15}$ A 200°C : $1,2 \cdot 10^{-23}$ A 20°C : $1,9 \cdot 10^{-38}$	A 500°C : $2,6 \cdot 10^{-15}$ A 200°C : $1,2 \cdot 10^{-24}$ A 20°C : $2,0 \cdot 10^{-39}$	A 500°C : $9,7 \cdot 10^{-16}$ A 200°C : $2,1 \cdot 10^{-25}$ A 20°C : $1,0 \cdot 10^{-40}$

Tableau 1.5 – Facteurs préexponentiels D_0 et enthalpies d'activation Q calculés à partir des coefficients de diffusion thermique D du cuivre, du fer et du cobalt dans le cuivre, à différentes températures [LB n°III-26].

Quelques propriétés physiques du cuivre, du fer et du cobalt sont rassemblées dans le Tableau 1.6. T_C est la température de Curie, μ_B est le magnéton de Bohr ($9,27 \cdot 10^{-21}$ dans le système d'unités CGS ou $9,27 \cdot 10^{-24}$ dans celui MKSA). A température ambiante, le cuivre n'est pas magnétique, tandis que le fer et le cobalt sont ferromagnétiques. Le cobalt cfc a un moment ferromagnétique légèrement plus élevé que le cobalt hc [Berkowitz 92].

	Cuivre	Fer	Cobalt
Résistivité électrique à 20°C et 1 bar	1,67 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	9,71 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	6,24 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$
Magnétisme	Faiblement diamagnétique	A $T_C = 771^\circ\text{C}$, transition ferromagnétique / paramagnétique	A $T_C = 1121^\circ\text{C}$, transition ferromagnétique / paramagnétique
Moment magnétique à 20°C	$\mu = 0,0 \mu_B$	$\mu_{\text{ferro}} = 2,22 \mu_B$	$\mu_{\text{ferro}} = 1,72 \mu_B$ (hc) $\mu_{\text{ferro}} = 1,85 \mu_B$ (cfc)
Moment magnétique à $T > T_C$	$\mu = 0,0 \mu_B$	$\mu_{\text{para}} = 3,15 \mu_B$	$\mu_{\text{para}} = 3,13 \mu_B$

Tableau 1.6 - Propriétés physiques du cuivre, du fer et du cobalt [Cullity 72] [Poerschke 91] [Lynch 74].

Les valeurs des moments ferromagnétiques données dans le Tableau 1.6 sont valables pour les matériaux massifs. Dans le cas de nanoparticules de fer ou de cobalt, le moment ferromagnétique par atome augmente lorsque la taille des particules devient inférieure à environ 2,5 nm. En effet, le moment ferromagnétique d'un atome situé en surface d'une particule magnétique est généralement plus élevé que dans le matériau massif, du fait de la coordinence plus faible, qui force les électrons à s'attarder plus longtemps sur ces atomes avant de sauter sur un site voisin. Lorsque les particules sont très petites, cet effet de surface n'est plus négligeable, et le moment ferromagnétique moyen augmente. Dans le cas du fer, pour $D \leq 3$ nm, le moment ferromagnétique par atome est égal à $3 \mu_B$; dans le cas du cobalt, pour $D \leq 1$ nm, le moment ferromagnétique par atome est égal à $2,2 \mu_B$ [Heer 00].

1.2.2 Les systèmes binaires Cu-Fe et Cu-Co

Ce paragraphe présente les propriétés structurales et magnétiques des systèmes binaires Cu-Fe et Cu-Co à l'équilibre thermodynamique et après broyage à haute énergie.

1.2.2.1 Le système Cu-Fe

1.2.2.1.1 Propriétés structurales

Matériau massif

Le diagramme de phases thermodynamique du système Cu-Fe (Figure 1.15) présente une importante lacune de miscibilité. En effet, la solubilité du fer dans le cuivre est de 2,8% at. à 1025°C, de 1,0 % at. à 800°C, de 0,6 % at. à 700°C et de $1,5 \cdot 10^{-5}$ % at. à 200°C. Celle du cuivre dans le fer est de 0,8 % at. à 800°C et de 0,3 % at. à 700°C [Hansen 58]. L'enthalpie de formation calculée de la solution solide $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}$ est alors positive. Elle dépend de la quantité de fer : pour $x = 50\%$, $\Delta H_f = + 19 \text{ kJ/mol}$; pour $x = 25\%$ ou 75% , $\Delta H_f = + 13 \text{ kJ/mol}$ [De Boer 88].

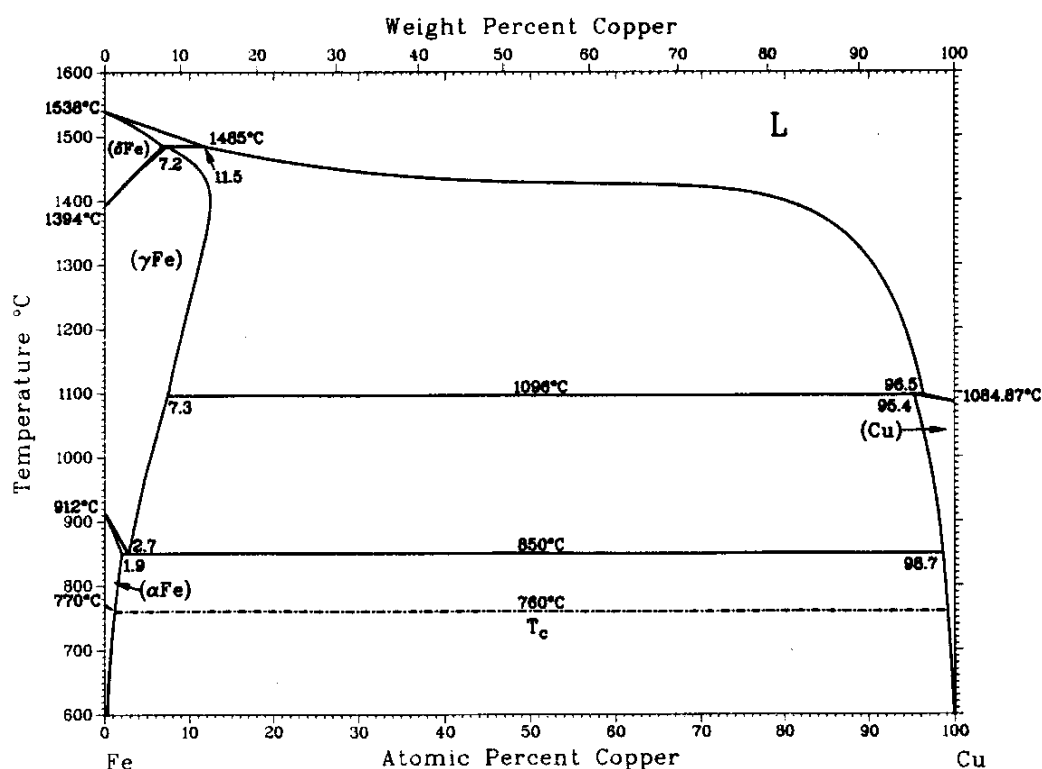


Figure 1.15- Diagramme de phases du système Cu-Fe à l'équilibre thermodynamique [Massalski 90].

Dans la lacune de miscibilité, la solution solide initialement homogène va se décomposer suivant deux modes possibles : soit par germination et croissance de précipités

(zone métastable), soit par décomposition spinodale (zone instable). A partir de la température critique T_C (pour laquelle le mélange $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$ est homogène), il est possible de déduire la courbe décrivant les compositions c_s délimitant les zones de métastabilité et d'instabilité, dite courbe "spinodale". En extrapolant le diagramme d'équilibre thermodynamique décrit à partir des données issues d'observations par MET sur des échantillons trempés à partir de différentes températures [Hasebe 80], T_C a pu être estimée supérieure ou de l'ordre de 2500 K. La valeur de c_s à 30°C, 200°C et 500°C est respectivement de 3,1 %, 5,0 % et 8,4 %. Un teneur de 12 % de fer place donc le composé $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ dans la zone instable de la lacune de miscibilité en dessous de 500°C. Par conséquent, pour des températures inférieures ou de l'ordre de 500°C, le système va subir un phénomène de décomposition spinodale.

Matériau broyé

Si, dans les alliages massifs, le fer et le cuivre sont pratiquement complètement démixés à température ambiante, des solutions solides métastables dans un beaucoup plus grand domaine de concentrations ont pu être obtenues par diverses techniques "hors équilibre" : trempe à partir de la phase liquide, dépôt en phase gazeuse par évaporation ou pulvérisation cathodique et (plus récemment) par broyage à haute énergie. Le comportement du matériau Cu-Fe, obtenu par broyage à haute énergie d'un mélange de poudres élémentaires de cuivre et de fer, a été étudié principalement par diffraction de rayons X : une seule phase est visible dans l'état stationnaire quand $[\text{Fe}] \leq 60$ % (structure cfc) ou $[\text{Fe}] \geq 75-80$ % (structure cc), mais le composé est biphasé pour les compositions intermédiaires (une phase riche en cuivre cfc + une phase riche en fer cc) (auteurs cités sur la Figure 1.16 + [Hong 98] [Schilling 99] [Eckert 92 bis] [Wei 97] [Bove 00] [Huang 97] [Li 95] [Cardellini 98]). Le paramètre de maille, déduit de la position des pics de diffraction, augmente de façon assez importante par rapport à celui du cuivre pur lorsque la structure stationnaire est cfc, ou par rapport à celle du fer pur lorsque celle-ci est cc (Figure 1.16). Ce phénomène est également observé dans les films minces de solutions solides métastables de Cu-Fe obtenus par pulvérisation cathodique, mais de façon moins marquée (au maximum, $\Delta a/a$ vaut + 0,4 %) [Sumiyama 84]. Il est la preuve d'une mise en solution solide du soluté dans la matrice. Par ailleurs, d'après ces travaux, pour la composition $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, le composé broyé est monophasé cfc, et l'augmentation relative du paramètre de maille de la matrice par rapport à celui du cuivre pur est d'environ + 0,3 %. On remarque la cohérence remarquable des résultats obtenus malgré la différence des conditions de broyage.

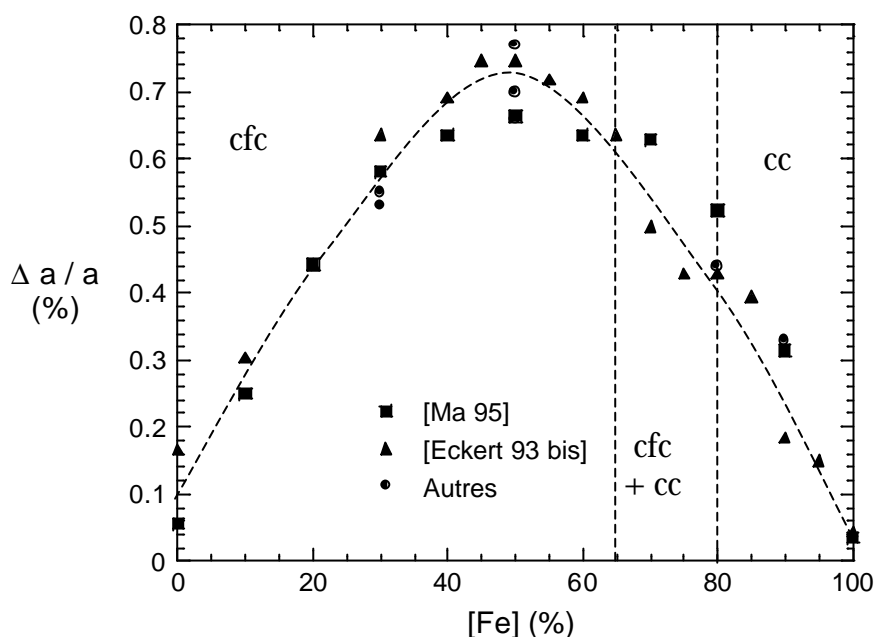


Figure 1.16 - Evolution, en fonction de la concentration de fer, de la variation relative du paramètre de maille de l'état stationnaire du système Cu-Fe broyé à température ambiante, par rapport à celui du cuivre pur ou du fer pur quand la solution solide est, respectivement, majoritairement cfc ($[Fe] \leq 65\%$) ou majoritairement cc ($[Fe] \geq 75-80\%$). Les carrés [Ma 95] et les triangles [Eckert 93 bis] sont les points expérimentaux obtenus par broyage dans un SPEX à l'ambiante (rapport masse de billes sur masse de poudre égal à 4). Les ronds sont les points expérimentaux obtenus dans différents broyeurs par d'autres équipes de recherche ⁽¹⁾. La valeur non nulle de $\Delta a/a$ pour le cuivre pur et le fer pur n'est pas expliquée par les auteurs ; il est possible qu'elle soit la marque de la présence de microdéformations ou de micropollutions. La ligne pointillée est un "guide-l'œil".

⁽¹⁾ • $Cu_{70}Fe_{30}$: résultats obtenus après broyage dans un SPEX [Macri 95] ou dans un P0 [Harris 96] à partir des poudres élémentaires dans des conditions non précisées.

• $Cu_{50}Fe_{50}$: résultats obtenus après broyage dans un SPEX à partir des poudres élémentaires à l'ambiante avec un rapport masse de billes sur masse de poudre de 4 [Xu 99], dans un broyeur planétaire P5 à partir des poudres élémentaires avec un rapport masse de billes sur masse de poudre de 10 et une vitesse de rotation de 150 tr/min [Jiang 93], ou encore dans un broyeur planétaire P5 à partir des poudres élémentaires dans des conditions non précisées [Huang 98].

• $Cu_{20}Fe_{80}$ et $Cu_{10}Fe_{90}$: résultats obtenus après broyage à l'ambiante à partir de 0,2 mol de poudres élémentaires dans un SPEX avec 160 billes de 5 mm de diamètre en zirconium renforcé par de l'yttrium [Tokumitsu 99].

La majorité des auteurs se sont contentés de la diffraction de rayons X comme technique de caractérisation et ont conclu à la formation d'une solution solide dans le système Cu-Fe lorsqu'aucun pic caractéristique du fer n'apparaît. Toutefois, il est sage de confirmer ces premières conclusions à l'aide de techniques plus fines de caractérisation telles que l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM), les mesures d'aimantation ou la spectrométrie Mössbauer.

Parmi tous les auteurs cités, cinq seulement ont utilisé des techniques complémentaires pour caractériser plus finement les échantillons observés monophasés par les expériences de diffraction. Les résultats obtenus par S. Wei *et al* grâce à des expériences d'EXAFS montrent que la totalité du soluté est effectivement en solution solide dans la matrice dans les composés $\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{60}$ cfc et $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{80}$ cc (même distance entre premiers voisins et même coordinence aux seuils du fer et du cuivre) obtenus par broyage à température ambiante (broyeur planétaire, rapport masse de billes sur masse de poudre de 10, vitesse de rotation de 210 tr/min,) [Wei 97]. K. Tokumitsu *et al* ont étudié, par spectrométrie Mössbauer, les composés riches en fer $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{90}$ et $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{80}$ (SPEX, température ambiante, 0,2 mol de poudre, 160 billes de 5 mm de diamètre en zircone renforcée $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) ; ils ont montré que le spectre Mössbauer du ^{57}Fe est un sextuplet ferromagnétique à raies larges, qui peut être analysé en trois ou quatre composantes correspondant à des atomes de fer entourés de 8 Fe, ou 7 Fe+1 Cu, ou 6 Fe+2 Cu ou (seulement pour $\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{80}$) de 5 Fe+3 Cu premiers voisins [Tokumitsu 99 bis]. Ils ne détectent aucun site paramagnétique et concluent, sur la base des intensités relatives des composantes du spectre Mössbauer, à l'obtention d'une solution solide aléatoire quand l'état stationnaire est atteint (après au moins 1 jour de broyage).

J.Z. Jiang *et al* et J. Xu *et al* ont étudié, par des expériences de spectrométrie Mössbauer, le composé $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$ élaboré par broyage (respectivement : broyeur planétaire P5, rapport masse de billes sur masse de poudre de 10, vitesse de rotation de 150 tr/min [Jiang 93] ; pulverisette 0 (P0), température inférieure à 150°C , intensité de 790 m/s^2 et SPEX, température ambiante, rapport masse de billes sur masse de poudre de 4 [Xu 99]). Tous deux ont montré que l'état stationnaire est constitué majoritairement d'une solution solide cfc ferromagnétique, avec une distribution de champs hyperfins sur le fer. Le matériau contient de faibles teneurs résiduelles de fer cfc ($\sim 0,5\%$ après broyage dans un SPEX et $\sim 2\%$ après broyage dans un broyeur P0) et de fer cc. De même, J.Y. Huang *et al* ont observé, par HRTEM, dans le composé $\text{Cu}_{84}\text{Fe}_{16}$ (broyeur planétaire, température ambiante,

intensité non précisée) quelques grains de fer cc [Huang 97]. Toutefois, les billes et le creuset étant en acier, il est possible qu'au moins une partie de ce fer soit en réalité des éclats de bille.

Ces résultats prouvent donc qu'il est possible, par broyage, de maintenir en solution solide de fortes teneurs de fer dans du cuivre cfc ou de cuivre dans du fer cc. En particulier, la composition $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ de notre étude se situe dans le domaine métastable cfc, qui semble obtenu systématiquement pour des échantillons contenant moins ou de l'ordre de 60 % de fer.

Les expériences de diffraction permettent également, à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg, de déterminer une taille moyenne de domaines diffractants et un taux moyen de déformations dans l'état stationnaire. J. Eckert *et al* les ont déterminés, à l'aide de la méthode de Hall (cf. paragraphe 4.1.2.2.1), sur des échantillons broyés à partir de fer et de cuivre purs dans un SPEX (température ambiante, rapport masse de billes sur masse de poudre de 4), en fonction de la concentration de fer (Figure 1.17) [Eckert 93 bis]. La taille des domaines de la phase cfc diminue de 20 nm à 8 nm quand la concentration de fer augmente de 0% à 80%. Parallèlement, le taux de déformation augmente de 0,2% à 0,5%. En revanche, la taille des domaines de la phase cc augmente de 2 nm à 6 nm quand la concentration de fer augmente de 60% à 100%, alors que le taux de déformation stagne à une valeur bien supérieure à celle observée dans la phase cfc. Aucune explication de ce comportement n'est avancée par l'auteur. Mais cela prouve que la nanostructure du composé final est très dépendante de sa composition chimique. L. Hong *et al* ont observé des comportements similaires en broyant du cuivre (jusqu'à 49 %) avec du fer dans un SPEX avec un rapport masse de billes sur masse de poudre de 5 [Hong 98]. Remarquons que, par interpolation des courbes, pour la composition $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, correspondant à celle de certains de nos échantillons, la taille moyenne des domaines cfc serait de l'ordre de 17 nm et le taux de déformations, de l'ordre de 0,2 %.

Par ailleurs, de nombreux auteurs [Cardellini 98] [Xu 99] [Eckert 93] [Macri 95] réalisent des expériences de calorimétrie différentielle à balayage (DSC : differential scanning calorimetry) sur les composés de Cu-Fe obtenus par broyage à haute énergie. L'énergie stockée qu'ils déterminent est souvent du même ordre de grandeur que l'enthalpie de formation du composé étudié. Ils en concluent que la solution solide est alors formée grâce à la présence de microdéformations. Toutefois, les expériences étant réalisées en chauffant les échantillons jusqu'à environ 800°C, le signal est dominé par une composante de démixtion, et

non par la relaxation des microdéformations. Les conclusions des auteurs sont donc douteuses.

En conclusion, il paraît possible de former des solutions solides métastables très sursaturées de Cu-Fe, et cela avec différentes conditions de broyage. Par interpolation avec les résultats publiés par diverses équipes de recherche, un composé de concentration $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ serait monophasé, de structure cfc, avec un paramètre de maille supérieur à celui du cuivre pur ($\Delta a/a \sim + 0,3 \%$). Ses domaines diffractants auraient une taille moyenne de l'ordre de 17 nm et un taux moyen de déformations de 0,2 %.

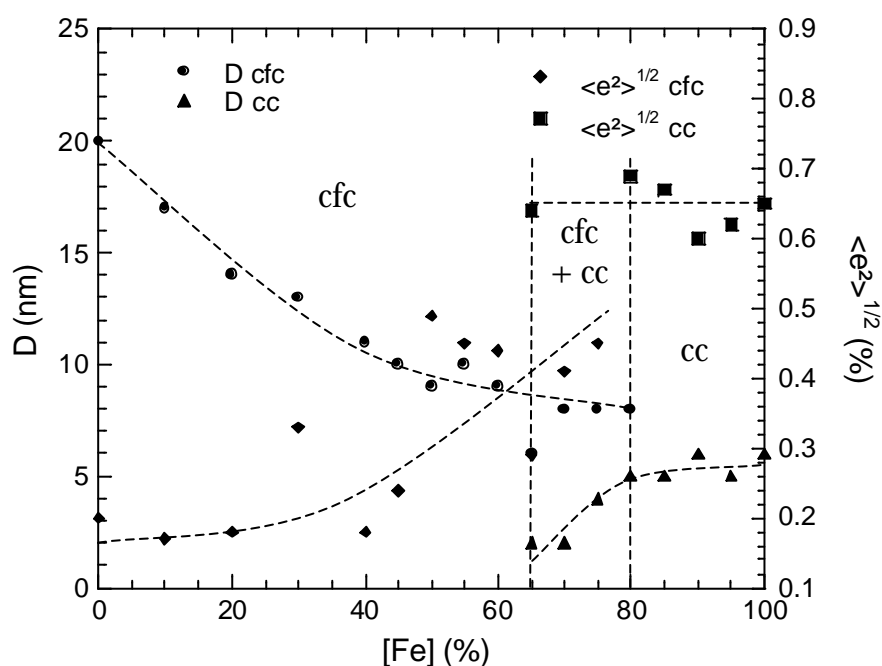


Figure 1.17 - Variation de la taille moyenne des domaines diffractants, assimilés à la taille moyenne des grains, et du taux moyen de déformations, en fonction de la concentration de fer, dans le système Cu-Fe broyé dans un SPEX à température ambiante (rapport masse de billes sur masse de poudre de 4) [Eckert 93 bis]. Les ronds et les triangles représentent les tailles moyennes des grains respectivement cfc et cc. Les losanges et les carrés les taux de déformation dans les grains respectivement cfc et cc.

1.2.2.1.2 Propriétés magnétiques

Si le moment ferromagnétique d'un atome de fer ne dépendait pas de son environnement, il serait égal à celui d'un atome de fer pur massif $\mu(\text{Fe})$, et le moment ferromagnétique moyen μ par atome de la solution solide $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}$ suivrait une loi de dilution en diminuant linéairement en fonction de la quantité de fer :

$$\mu = \mu(\text{Fe}) \frac{[\text{Fe}](\%)}{100}$$

jusqu'à la concentration dite de "percolation" (typiquement $[\text{Fe}] \sim 10\%$), à partir de laquelle on ne peut plus décrire de chemin d'échange magnétique entre proches voisins Fe à travers le cristal : à cette concentration, le moment ferromagnétique doit chuter rapidement à zéro.

Expérimentalement, K. Sumiyama *et al* ont montré que l'alliage $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}$ obtenu par pulvérisation cathodique reste ferromagnétique lorsque la concentration en cuivre augmente [Sumiyama 84]. Jusqu'à 42 % de cuivre, le composé est de structure cc et son moment ferromagnétique (ainsi que sa température de Curie, qui décroît de 1000 à 750 K) suit approximativement la loi de dilution (Figure 1.18). Lorsque la concentration en cuivre augmente, le composé devient cfc monophasé à partir de 58 % de cuivre. La phase cfc est également ferromagnétique, mais avec une température de Curie beaucoup plus basse (inférieure à la température ambiante pour $x = 60\%$), jusqu'à la concentration de percolation $x = 70\%$ à 290 K et 92 % à 4 K.

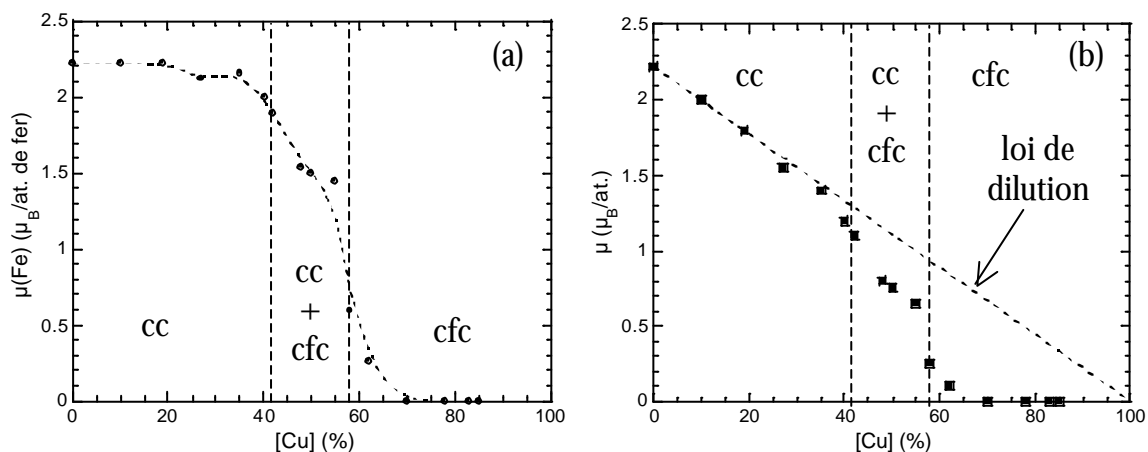


Figure 1.18 - Variation, en fonction de la concentration en cuivre, à 290 K, (a) du moment ferromagnétique des atomes de fer par atome de fer, (b) du moment ferromagnétique moyen du matériau, par atome, dans des films minces de Cu-Fe à partir des résultats de [Sumiyama 84].

E. Ma *et al* ont mesuré, en fonction de la composition, par des mesures d'aimantation, le moment ferromagnétique moyen par atome, à 10 K, du composé $\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x}$ broyé dans un SPEX (température ambiante, rapport masse de billes sur masse de poudre égal à 4) [Ma 95]. Certaines différences sont observées par rapport aux échantillons de Sumiyama *et al* élaborés par pulvérisation cathodique : en particulier, les limites de phases cfc et cc sont différentes, et les propriétés magnétiques des échantillons de Ma *et al* (moment ferromagnétique et

température de Curie) suivent pratiquement une loi de dilution jusqu'à 90 % de cuivre, sans discontinuité à la transition cfc/cc (Figure 1.19). Néanmoins, les auteurs remarquent eux-mêmes que la forme des courbes d'aimantation en fonction de la température laisse suspecter, dans les échantillons, des hétérogénéités de composition à petite échelle.

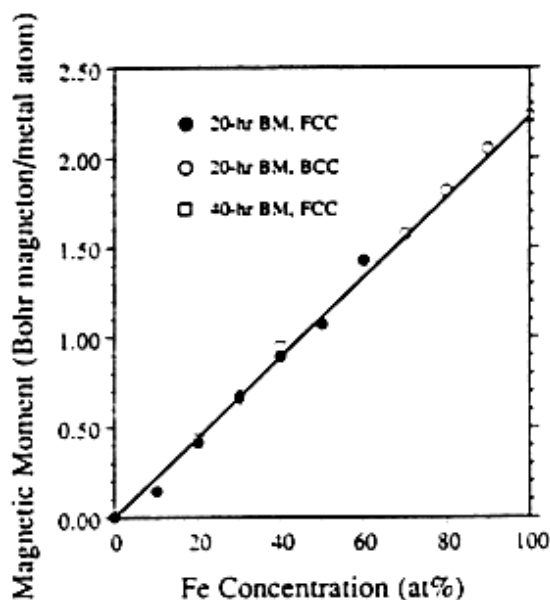


Figure 1.19 - Variation, en fonction de la concentration en fer, à 10 K, du moment ferromagnétique moyen par atome du matériau, estimé à partir de la valeur de l'aimantation à saturation, dans un composé de Cu-Fe broyé dans un SPEX pendant 20 h (ronds) ou 40 h (carrés)[Ma 95].

L.E. Bove *et al* ont étudié la solution solide $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ élaboré par broyage pour des teneurs en fer inférieures à 60 %, par mesures d'aimantation et diffraction de neutrons polarisés à 5 K (permettant d'obtenir le facteur de forme magnétique de l'atome de fer). Ils trouvent une concentration critique d'apparition du ferromagnétisme (à 4 K) à 5 % de fer. Pour $5\% \leq x \leq 30\%$, le fer porte un moment ferromagnétique μ_i de $2,85 \mu_B$. Pour des concentrations de fer supérieures à 30 %, un deuxième type d'état magnétique du fer apparaît progressivement, avec un moment magnétique réduit μ_r de $-0,7 \mu_B$ (orienté antiferromagnétiquement à μ_i). Cette description avec deux états magnétiques du fer est appuyée par l'analyse du spectre Mössbauer de $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$ étudié par J. Xu *et al* [Xu 99], et confirme [Tsunoda 89] que le fer pur γ cfc est antiferromagnétique.

1.2.2.2 Le système Cu-Co

1.2.2.2.1 Propriétés structurales

Matériau massif

Le cas du système Cu-Co est relativement similaire à celui du système Cu-Fe (Figure 1.20), mais en principe plus simple, puisque les structures des phases solides peuvent être approximées par un unique réseau cfc. Le diagramme de phases présente une lacune de miscibilité légèrement moins étendue que dans le système Cu-Fe. La solubilité du cobalt dans le cuivre est de 5,6 % at. à 1110°C, de 2,8 % at. à 900°C et inférieure à 0,1 % at. à 500°C. Celle du cuivre dans le cobalt est inférieure à 1,9 % at. à 300°C [Hansen 58]. L'enthalpie de formation calculée de la solution solide Cu_xCo_{1-x} est alors positive. Elle dépend de la quantité de cobalt : pour $x = 50\%$, $\Delta H_f = + 10 \text{ kJ/mol}$; pour $x = 25\%$ ou 75% , $\Delta H_f = + 6 \text{ kJ/mol}$ [De Boer 88].

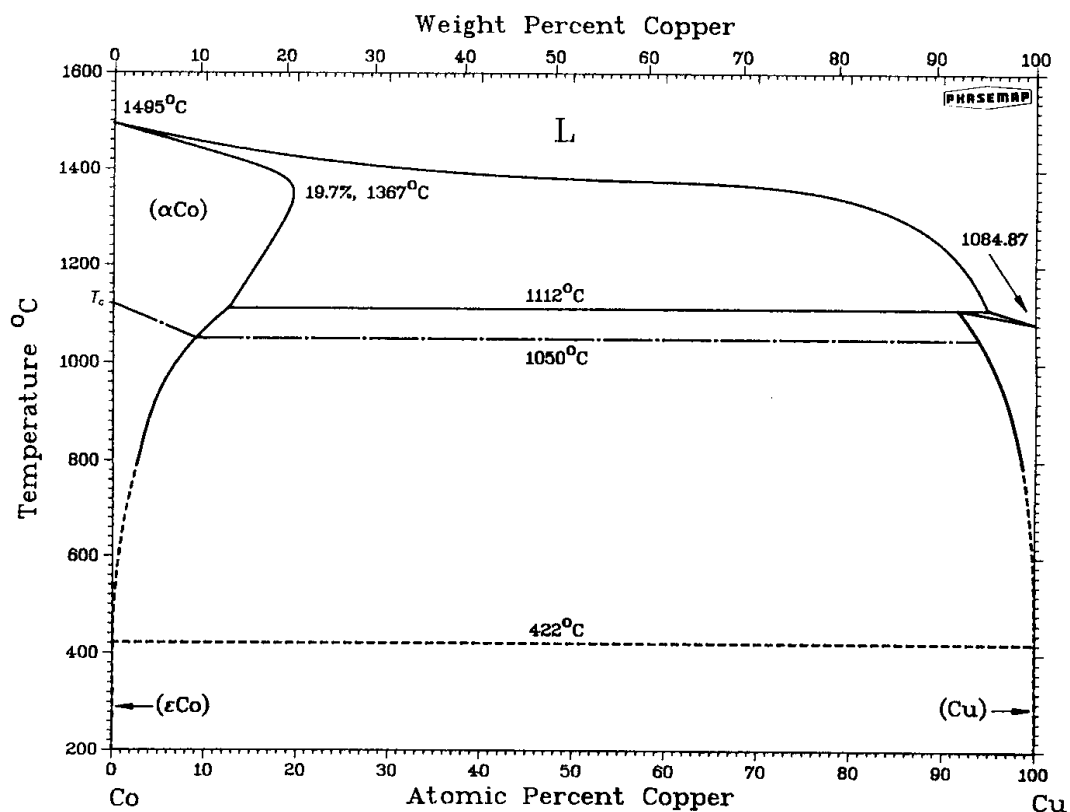


Figure 1.20 - Diagramme de phases du système Cu-Co à l'équilibre thermodynamique [Massalski 90].

Par ailleurs, la zone d'instabilité de la lacune de miscibilité (T_c a aussi été estimée supérieure ou de l'ordre de 2500 K, à partir de points expérimentaux issus d'observations par MET [Hasebe 80]) étant limitée par des points spinodaux c_s similaires à ceux obtenus pour le

système Cu-Fe, le système $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ démarrera par décomposition spinodale, pour une température inférieure ou de l'ordre de 500°C .

Matériau broyé

Comme dans le cas du système Cu-Fe, toutes les études présentées dans ce paragraphe ont été réalisées sur des échantillons obtenus par broyage à haute énergie des poudres élémentaires (cuivre et cobalt). Les différentes études réalisées par diffraction de rayons X sur les matériaux fabriqués ont toutes montré la présence d'une unique phase cfc métastable, dont le paramètre de maille décroît lorsque la quantité de cobalt augmente (Figure 1.21). On remarque que la variation du paramètre de maille va dans le sens inverse de celle observée dans le système Cu-Fe. Par interpolation, pour la composition $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$, correspondant à celle de nos échantillons, la variation relative de paramètre de maille par rapport à celui du cuivre pur est de - 0,3 %

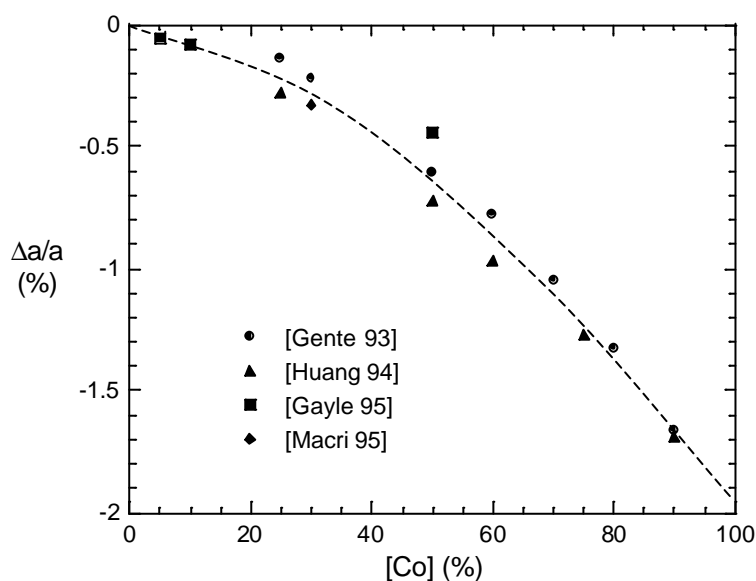


Figure 1.21 - Evolution, en fonction de la concentration de cobalt, de la variation relative du paramètre de maille de l'état stationnaire (cfc) du système Cu-Co obtenu par broyage, par rapport à celui du cuivre pur. Les ronds, les triangles, les carrés et le losange représentent les points expérimentaux obtenus respectivement (i) dans un broyeur planétaire P5 à température ambiante, avec un rapport masse de billes sur masse de poudre de 10 et une vitesse de rotation 153 tr/min [Gente 93], (ii) dans un broyeur à température ambiante, avec un rapport masse de billes sur masse de poudre de 80 et une vitesse de rotation non précisée [Huang 94], (iii) dans des conditions non précisées [Gayle 95], et (iv) dans un SPEX à température ambiante, avec une intensité non précisée [Macri 95]. La courbe tend vers -1,94 %, valeur de variation relative de paramètre de maille du cobalt pur cfc par rapport à celui du cuivre pur.

S.W. Mahon *et al* ont étudié le composé $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ (SPEX, température ambiante, rapport masse de billes sur masse de poudre de 6) par diffraction de rayons X [Mahon 96]. Les résultats ont permis de déduire (de façon non précisée) une taille de domaines diffractants de 20 nm et un taux de déformations de 0,3 %, donc du même ordre de grandeur que dans le système Cu-Fe. J.Y. Huang *et al* ont réalisé des observations de microscopie électronique par transmission (MET) couplées à de l'EDXS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), ainsi que des observations de HRTEM sur le composé $\text{Cu}_{75}\text{Co}_{25}$ (broyeur planétaire, température ambiante, rapport masse de billes sur masse de poudre de 80, vitesse de rotation non précisée) [Huang 97 bis]. Les résultats ont montré que les grains sont constitués d'une solution solide homogène cfc de composition $\text{Cu}_{75}\text{Co}_{25}$. La taille des grains n'est pas monodisperse, mais comprise entre 5 nm et 80 nm. Les observations ont également montré la présence de quelques grains de cobalt de structure hc. Une faible proportion de cobalt n'est donc pas en solution solide dans le cuivre. Enfin, F.W. Gayle *et al* ont étudié le composé $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ (conditions non précisées) par diffraction de rayons X [Gayle 95]. Ils ont interprété l'élargissement à mi-hauteur des pics de Bragg obtenus comme une taille de grains apparente D_{app} , comprise entre 1/3 et 1/6 de la taille véritable D_{vraie} , du fait de la présence de fautes d'empilement. Cette taille vraie peut être estimée à partir de [Warren 90]. Toutefois, F.W. Gayle *et al* ne précisent pas comment ils ont déterminé les différents paramètres nécessaires au calcul de la taille vraie. Pour $x = 5 \%$, $D_{\text{app}}^{(111)} = 49 \text{ nm}$. Ils en déduisent alors que $D_{\text{vrai}}^{(111)} = 142 \text{ nm}$. Lorsque la concentration en cobalt augmente ($x = 10$ et 50%), $D_{\text{app}}^{(111)}$ devient égale, respectivement, à 57 et 35 nm. D'après eux, la taille réelle $D_{\text{vrai}}^{(111)}$ vaut alors respectivement 306 et 211 nm. Ces tailles paraissent fortement surestimées par rapport aux tailles observées par J. Y. Huang *et al* [Huang 97 bis].

En conclusion, il paraît également possible de synthétiser des solutions solides métastables très sursaturées de Cu-Co. Étant donné le faible nombre d'études portant sur le sujet, il est difficile de prévoir le comportement de nos échantillons de composition $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$. Toutefois, on s'attend à une structure cfc, de paramètre de maille légèrement inférieur à celui du cuivre pur ($\Delta a/a \sim -0,3 \%$). La taille moyenne et le taux de déformations des domaines diffractants semblent être de l'ordre de ceux obtenus dans les composés de Cu-Fe : 20 nm et 0,3 %. Enfin, la taille réelle des grains est peut-être, mais de façon douteuse, 3 à 6 fois supérieure à la taille des domaines diffractants.

1.2.2.2.2 Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de la solution solide métastable $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x$ ont été étudiées en détail par J.R. Childress *et al* sur des échantillons préparés par pulvérisation cathodique sur un substrat refroidi à l'azote liquide [Childress 91]. Ils obtiennent une concentration critique d'apparition du ferromagnétisme à 24 %, ce qu'ils attribuent à une décroissance du moment magnétique du cobalt quand il est dans un environnement de cuivre (μ_{Co} extrapolé à $0,85 \mu_{\text{B}}$ en dilution dans du cuivre). La température de Curie T_{C} augmente rapidement avec la concentration de cobalt : $T_{\text{C}} = 150 \text{ K}$ pour $x = 28 \%$ et 400 K pour $x = 38 \%$. A basse température ($\leq 20 \text{ K}$), une transition vers un état de verre de spin est observé dans un grand domaine de concentrations ($10 \% \leq x \leq 38 \%$), y compris quand on refroidit depuis l'état ferromagnétique (verre de spin "réentrant").

Ce comportement diffère donc de celui prévu par la loi de dilution, pour lequel $T_{\text{C}} \sim 390 \text{ K}$ pour $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$, avec un moment ferromagnétique indépendant de la concentration en cuivre, et une concentration de percolation plutôt de l'ordre de 17 %.

Néanmoins, il faut remarquer que ces propriétés magnétiques semblent fortement dépendre de la méthode d'élaboration, les courbes d'aimantation de A.E. Berkowitz *et al* obtenues sur des échantillons préparés par pulvérisation magnétique sur des substrats à température ambiante [Berkowitz 92] étant très différentes de celles de J.R. Childress *et al*; cela est vraisemblablement dû à des variations de l'état d'ordre chimique à courte distance.

Par ailleurs, nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, d'étude des propriétés magnétiques du système Cu-Co élaboré par broyage.

Notons que le matériau hétérogène obtenu par recuit de la solution solide métastable Cu-Co, et constituée de nanoparticules de cobalt disséminées dans une matrice de cuivre, est le premier système hétérogène massif (qui n'est pas une multicouche) sur lequel a été observé, en 1992, un phénomène de magnétorésistance géante (cf. paragraphe 1.2.3.3).

1.2.3 Le système ternaire Cu(Fe-Co)

Ce paragraphe présente, dans une première partie, les propriétés structurales et magnétiques de la solution solide massive cristalline $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$. Une deuxième partie présente différentes études réalisées sur le composé ternaire broyé à haute énergie. Enfin, une dernière partie donne un aperçu des propriétés de magnétorésistance de ce système.

1.2.3.1 Le système binaire Fe-Co

1.2.3.1.1 Propriétés structurales

Matériau massif

Comme le montre le diagramme d'équilibre de phases du système Fe-Co (Figure 1.22), le fer γ et le cobalt forment une solution solide complète cfc (phase γ) à haute température ($> 1000^\circ\text{C}$). Une solution solide incomplète cc s'étend à basse température du fer α jusqu'à 78 % de cobalt. Cette solution solide cc est ordonnée de type B2 (phase α') à température inférieure à 730°C : les atomes se placent préférentiellement à côté d'un atome de nature différente (par exemple, pour la concentration 50-50, un atome de fer est placé au centre de la maille et les atomes de cobalt aux sommets). Lorsque la température augmente, la solution solide se désordonne et devient de type A2 (phase α) : les atomes se placent indifféremment sur les différents sites de la maille. A mêmes concentrations en fer et en cobalt, les paramètres de maille des phases α et α' sont très proches, comme le montre la Figure 1.23. On remarque qu'ils diminuent lorsque la quantité de cobalt augmente.

L'enthalpie de formation calculée des solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$ (cc et cfc) est négative. Elle dépend de la quantité de cobalt : pour $25\% < x < 75\%$, $\Delta H_f \sim -1 \text{ kJ/mol}$; sinon, elle est presque nulle [De Boer 88].

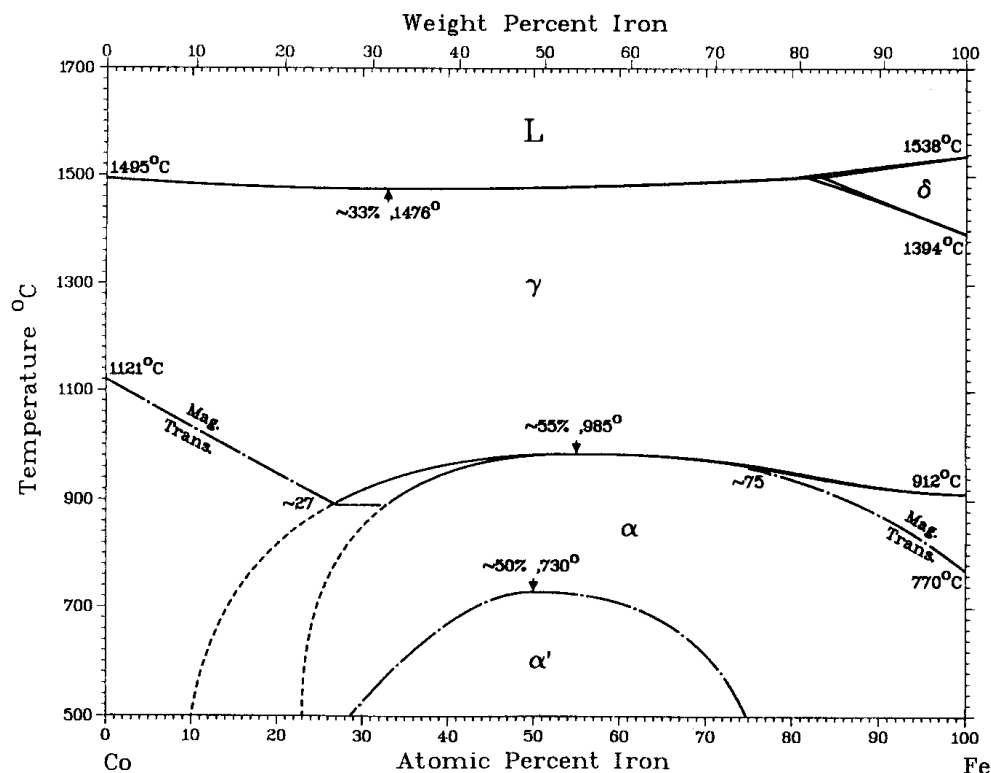


Figure 1.22 - Diagramme de phases du système Fe-Co à l'équilibre thermodynamique [Massalski 90].

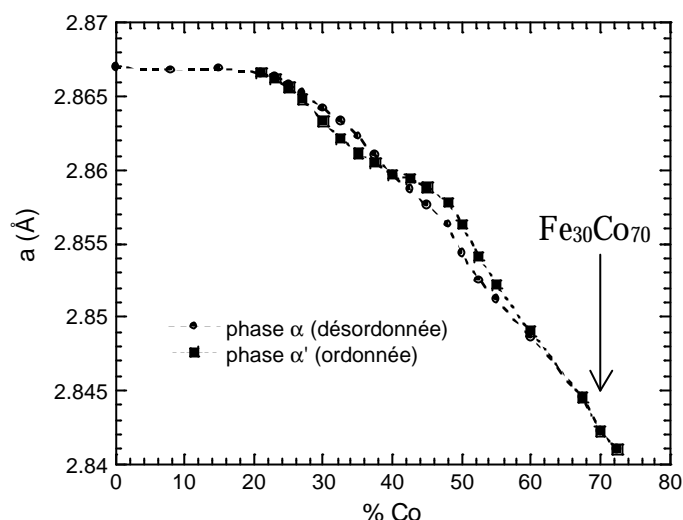


Figure 1.23 - Variation du paramètre de maille de la solution solide $Fe_{1-x}Co_x$ en fonction de la quantité de cobalt [Nishizawa 84]. Les ronds et les carrés représentent les points expérimentaux mesurés à température ambiante sur des échantillons respectivement trempés depuis $750^\circ C$, ou refroidis lentement.

Matériau broyé

Peu d'études ont porté sur le système $Fe_{1-x}Co_x$ broyé. Deux d'entre elles seront exposées ici. Les échantillons ont été fabriqués à partir des poudres élémentaires dans des broyeurs planétaires P5 avec un rapport masse de billes sur masse de poudre de 14. R. Brüning *et al* ont étudié les compositions 0 à 70 % de cobalt par diffraction de rayons X et spectrométrie Mössbauer [Brüning 92]. Les résultats ont montré que, dans cette gamme de composition, une unique phase cc désordonnée ferromagnétique est obtenue. C Kuhrt *et al* ont étudié toutes les compositions [Kuhrt 92]. Ils ont montré, par diffraction de rayons X, que l'alliage est monophasé cc pour $x \leq 80$ % et monophasé cfc pour $x \geq 90$ %, mais ils n'ont pas sondé le domaine intermédiaire. De plus, ils ne précisent pas s'ils observent des raies caractéristiques de la structure ordonnée. Par ailleurs, en augmentant la vitesse de rotation, la taille des domaines diffractants (estimée par la méthode de Hall) diminue de 36 nm à 20 nm. Cette dernière taille correspond au taux de microdéformations le plus élevé (~ 0,9 %).

En conclusion, on s'attend à ce qu'un matériau de composition $Fe_{30}Co_{70}$ soit monophasé de structure cc ordonnée, de paramètre de maille 2,8422 Å. Toutefois, d'après l'étude de R. Brüning et celle sur le comportement du FeAl sous broyage (cf. paragraphe 1.1.3.3), il est probable que le composé $Fe_{30}Co_{70}$ obtenu par broyage soit plutôt désordonné après un broyage réalisé avec une intensité élevée, et plutôt ordonné après un broyage réalisé à $200^\circ C$.

1.2.3.1.2 Propriétés magnétiques

Le système Fe-Co cc est ferromagnétique. Comme le montre le diagramme de phases (Figure 1.22), sa température de Curie varie beaucoup avec la concentration.

Par ailleurs, le moment magnétique moyen du système Fe-Co, $\mu(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)$, vaut :

$$\mu(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x) = (1-x)\mu(\text{Fe en présence de cobalt}) + x\mu(\text{Co en présence de fer})$$

où $\mu(\text{Fe})$ et $\mu(\text{Co})$ sont les moments magnétiques respectifs du fer et du cobalt en solution solide. Le moment ferromagnétique du système varie beaucoup avec la concentration (Figure 1.24). Plus précisément, des expériences de diffusion de neutrons ont montré que celui du cobalt en solution solide est constant, alors que celui du fer en solution solide augmente avec la concentration de cobalt (c'est-à-dire avec le nombre d'électrons 3d). Cet effet bien connu est contrôlé par le remplissage des bandes $3d\uparrow$ (spin majoritaire) et $3d\downarrow$ (spin minoritaire).

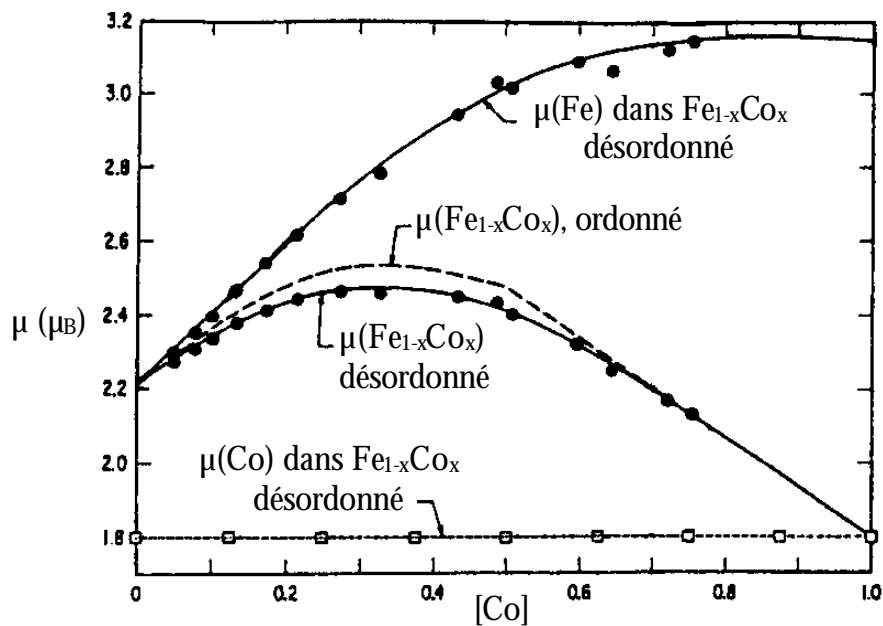


Figure 1.24 - Variation, en fonction de la concentration de cobalt, du moment ferromagnétique de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$, dans les cas où elle est ordonnée et désordonnée, ainsi que ceux du fer et du cobalt dans la solution solide. Les points expérimentaux ont été déduits d'expériences de neutrons polarisés [Parette 69] [Collins 63].

En conclusion, nous considérerons que le moment ferromagnétique moyen des atomes constituant les particules de composition $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ dans nos échantillons est de $2,20 \mu_B$.

1.2.3.2 Le système $\text{Cu}_y(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{100-y}$

1.2.3.2.1 Dans l'état brut de broyage

Dans les échantillons de $\text{Cu}(\text{Fe-Co})$ broyés, seules trois concentrations de cuivre ont fait l'objet d'études antérieures aux nôtres : 50%, 70% et 80%. Tous les échantillons ont été élaborés à température ambiante à partir des poudres élémentaires. Dans la plupart de ces études, les expériences de diffraction de rayons X réalisées sur les échantillons ne montrent a priori qu'une seule phase cfc dans l'état stationnaire [Macri 95] [Gay-Sanz 99] [Yang 99] [Yoo 96] [Yu 99]. Toutefois, des caractérisations complémentaires permettant, soit de sonder la matière à une plus petite échelle, soit de préciser l'état magnétique du système, sont nécessaires pour le confirmer.

Ainsi, N. Gay-Sanz *et al* ont étudié le composé $\text{Cu}_{50}(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{50}$ (broyeur non précisé, rapport masse de bille sur masse de poudre de 20) par des expériences d'absorption de rayons X [Gay-Sanz 99]. Les signaux XANES sont très similaires aux trois seuils (Cu, Fe et Co), et semblent tous les trois caractéristiques d'une structure cfc. L'analyse quantitative de l'EXAFS a été réalisée à chaque seuil en distinguant les distances avec des premiers voisins de natures différentes. Toutefois, les auteurs ne précisent pas leur technique d'analyse des courbes expérimentales. De plus, ils déduisent de leurs affinements des coordinences très petites (6 au lieu de 12 pour du cuivre cfc), qu'ils interprètent comme la présence d'une densité très importante de défauts lacunaires, explication qui est difficilement crédible. Ils en concluent que le composé obtenu est bien une solution solide ternaire, ce qui ne nous convainc pas. Par ailleurs, D.S. Yang *et al* ont étudié le composé $\text{Cu}_{50}(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{50}$ (broyeur non précisé, rapport masse de bille sur masse de poudre de 20) également par des expériences d'EXAFS [Yang 99]. L'analyse qualitative du XANES à chaque seuil montre que les signaux du cuivre et du cobalt dans l'échantillon sont semblables à celui du cuivre pur (donc cfc), un peu désordonné ; celui du fer dans l'échantillon, en revanche, présente un comportement intermédiaire entre celui du cuivre pur (cfc) et celui du fer pur (cc). Contrairement à la conclusion des auteurs (existence d'une solution solide ternaire), il semblerait donc qu'au moins une partie du fer ne soit pas en solution solide dans le cuivre. De même, Y.G. Yoo *et al*, en mesurant la courbe d'hysteresis du composé $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{20}$ (SPEX, rapport masse de billes sur masse de poudres égal à 6), ont montré qu'une partie des atomes magnétiques sont sous forme de particules qui sont ferromagnétiques à 5K [Yoo 96]. Enfin, S.C. Yu *et al* ont étudié le composé $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{20}$ (broyeur non précisé, rapport masse de bille sur masse de poudre de 20) par différentes techniques de caractérisation : les résultats de diffraction de rayons X ont montré que la taille des domaines diffractants est de l'ordre de 20 nm [Yu 99].

La mesure de l'aimantation en fonction de la température en suivant la procédure ZFC (cf. paragraphe 2.3.2) montre la présence de deux pics sur la courbe, qui sont interprétés comme la trace de la présence de clusters superparamagnétiques répartis en deux distributions de tailles. Des expériences de spectrométrie Mössbauer confirment que les atomes de fer ont un comportement majoritairement paramagnétique.

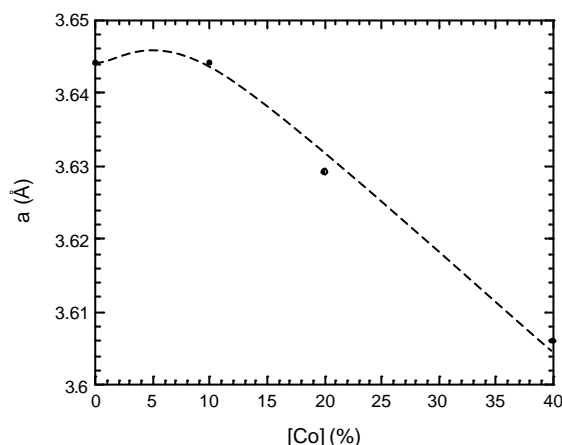


Figure 1.25 - Variation du paramètre de maille du matériau $\text{Cu}_{50}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{50}$ obtenu par broyage (broyeur non précisé, rapport masse de bille sur masse de poudre de 20), en fonction de la concentration de cobalt [Yoo 95].

Par ailleurs, C. Prieto *et al* ont détecté trois phases par diffraction de rayons X dans le composé $\text{Cu}_{50}(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{50}$ (broyeur non précisé, rapport masse de bille sur masse de poudre de 20) : (i) une phase cfc majoritaire ($\sim 90\%$), de paramètre de maille légèrement supérieur à celui du cuivre pur ($3,627 \text{ \AA}$ au lieu de $3,615 \text{ \AA}$), caractérisée par une taille moyenne de domaines diffractants de $11,5 \text{ nm} \pm 2,0 \text{ nm}$, (ii) une phase cc (4%) et (iii) une phase tétragonale centrée (tc) (8%) [Prieto 99]. Des analyses du signal XANES mesuré aux seuils du cuivre et du cobalt sur ce composé ont montré que le signal est très similaire à celui du cuivre pur (cfc), avec un facteur de Debye-Waller caractéristique du désordre, plus élevé. Au seuil du fer, les pics sont aux mêmes endroits qu'aux autres seuils, mais assez mal définis. Les auteurs concluent que le cobalt est en solution solide dans le cuivre et que le fer est en partie en solution solide dans le cuivre, et en partie dans les autres structures observées en diffraction (cc et tc). Toutefois, une étude quantitative aurait permis de conclure de façon plus sûre. Y.G. Yoo *et al* ont détecté, par diffraction de rayons X, une seule phase majoritaire cfc dans le composé $\text{Cu}_{50}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{50}$ (broyeur non précisé, rapport masse de bille sur masse de poudre de 20) [Yoo 95]. On distingue toutefois également sur le spectre des petits pics correspondant à une phase cc. Dans ce matériau, le paramètre de maille de la matrice varie avec la concentration de cobalt (Figure 1.25), alors que la taille et le taux de déformation des

domaines diffractants de la matrice, déduits à l'aide de la méthode de Hall-Williamson, sont constants. Ils valent respectivement 7 nm et 0,6%.

En conclusion, dans la majorité des systèmes Cu-(Fe-Co) broyés étudiés, les atomes de cobalt sont en structure cfc et les auteurs en déduisent qu'ils sont en solution solide dans la matrice de cuivre également cfc. Concernant les atomes de fer, une partie semble être sous forme de particules superparamagnétiques, et une autre en solution solide dans la matrice riche en cuivre. Les composés semblent donc former partiellement une solution solide ternaire. Par ailleurs, la taille et le taux de déformations des domaines diffractants de la matrice semblent être du même ordre de grandeur que dans les composés binaires de Cu-Fe et de Cu-Co. De plus, le paramètre de maille de la matrice varie avec la concentration en atomes magnétiques.

1.2.3.2.2 Après recuit

Des expériences de diffraction de rayons X, de SADP (Selected Area Diffraction Patterns) (électrons) et des mesures d'aimantation, ont montré qu'après recuit des composés $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{20}$ broyés, il y a précipitation des atomes magnétiques sous forme de particules de structure cc (lorsque $0\% < x < 60\%$) [Yoo 96]. Après 1h à 320°C dans le composé $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{20}$ (SPEX, rapport masse de billes sur masse de poudre de 20), la taille des domaines diffractants de la matrice ont légèrement grossi (valeur non précisée par l'auteur) par rapport à celle déduite dans l'échantillon brut de broyage (~20 nm), et celle des domaines diffractants des particules magnétiques est de l'ordre de 5 nm.

1.2.3.3 Magnéto-résistance géante ⁽¹⁾

Les matériaux à magnéto-résistance géante ont connu un fort engouement au niveau industriel depuis les années 1970, car ils peuvent être utilisés comme têtes de lecture de bandes magnétiques ou de disques durs. Le phénomène de magnéto-résistance géante se manifeste par une diminution importante de la résistivité électrique lors de l'application d'un champ magnétique extérieur. Il a été découvert dans les multicouches métalliques lors de l'étude de films Fe/Cr en 1988 [Baibich 88]. Plus tard, ce phénomène a également été observé dans des alliages hétérogènes tels que Cu-Co [Berkowitz 92] [Xiao 92], ainsi que dans des oxydes de structure perovskite (manganites dopés au strontium ou au calcium).

⁽¹⁾ L'auteur appelle à faire référence à l'article de [Fert 97].

De façon générale, les multicouches magnétiques possédant une magnétorésistance géante sont constituées de films minces métalliques non magnétiques (Cu, Ag, ...) disposés en alternance avec des films minces ferromagnétiques (Fe, Co, Ni) ; l'épaisseur de chaque couche est comprise entre 0,5 nm et 10 nm. En champ nul, lorsque l'épaisseur de la couche non magnétique augmente, on assiste à des oscillations du couplage entre les couches magnétiques, entre ferromagnétique et antiferromagnétique. Ces oscillations sont bien décrites par des modèles reposant sur des couplages similaires au couplage RKKY. Lorsqu'on applique un champ magnétique parallèlement au plan des couches, suffisant pour vaincre le couplage indirect, on assiste à une chute de la résistivité (mesurée généralement dans le plan des couches). C'est l'effet de magnétorésistance. Le maximum de magnétorésistance est observé lorsque le couplage entre les couches magnétiques est antiferromagnétique (elle est nulle si le couplage est ferromagnétique). Ce phénomène est appelé effet "vanne de spin" : on considère que, dans un ferromagnétique à basse température, le courant électrique est porté par deux canaux d'électrons de spins différents (\uparrow et \downarrow). Dans une configuration antiferromagnétique, la direction de spin de la résistivité pour un canal donné est alternativement parallèle ou antiparallèle à l'aimantation, suivant la direction de l'aimantation de la couche traversée. Lorsqu'on applique un champ magnétique suffisant, toutes les aimantations deviennent colinéaires. Le canal de spin dont la direction est antiparallèle à l'aimantation a une résistivité plus élevée, car les électrons sont diffusés plus facilement lorsque leur spin est antiparallèle à l'aimantation. On assiste alors à un effet de court-circuit à travers l'autre canal de spin, ce qui permet de faire diminuer la résistivité du matériau.

Les alliages magnétiques à magnétorésistance géante sont, quant à eux, constitués d'une matrice métallique non magnétique dans laquelle sont dispersés des précipités magnétiques de taille également comprise entre 0,5 nm et 10 nm. Lorsque le système n'est soumis à aucun champ magnétique, les aimantations des précipités sont désordonnées. Lors de l'application d'un champ magnétique, l'aimantation sature dans la direction du champ. Une magnétorésistance est alors engendrée, selon le même principe que dans les films multicouches. Son amplitude dépend, d'une part, du champ magnétique appliqué : plus il est fort, plus les particules superparamagnétiques de petites tailles s'orientent avec le champ ; d'autre part, de la taille moyenne des particules. Très peu d'études portent sur ce dernier point. Il a plutôt été montré que, lorsqu'un film granulaire est soumis à un traitement thermique, la magnétorésistance augmente jusqu'à un certain temps de recuit, puis diminue quand la durée du recuit continue à augmenter [Xiao 92] [Hylton 94] [Nagamine 99].

La diffusion dans le volume et aux interfaces a été décrite dans une approche semi-classique par l'introduction de libres parcours moyens dépendant du spin des électrons de diffusion [Barthélémy 91].

Deux définitions de la magnétorésistance sont utilisées :

$$MR = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \text{ (Eq. 1.3)} \quad \text{ou} \quad MR = \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \text{ (Eq. 1.4)}$$

où ρ est la résistivité mesurée sous un champ magnétique et ρ_0 celle mesurée sans champ magnétique. La plus usitée est celle donnée par l'Equation 1.3.

Dans les alliages hétérogènes à magnétorésistance géante constitués d'un métal noble et d'un métal de transition, tels que Cu-Co (mais aussi Ag-Co, Ag-Fe, Au-Fe, etc...), il a été observé que la proportion idéale de phase magnétique par rapport à celle de la matrice est comprise entre 20 % et 30 % [Berkowitz 93] [Xiao 93] afin que la magnétorésistance géante soit maximum. Au-dessus, on assiste à une perte du désordre magnétique à champ nul. En dessous, les centres de diffusion dépendant du spin ne sont pas assez nombreux. Par ailleurs, dans le cas où la phase magnétique est constituée d'atomes de fer et de cobalt, la magnétorésistance géante est plus élevée pour une proportion d'atomes de fer (par rapport à l'ensemble des atomes magnétiques) comprise entre 20 % et 30 % [Cohen 99] [Von Helmut 95]. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier le matériau de composition $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$, d'autant que L. Nagamine *et al* ont détecté une magnétorésistance importante dans ce composé obtenu par co-broyage (à l'ambiante pendant 48 h dans une Pulverisette 0 avec du matériel en WC) de deux composés de Cu-Fe et de Cu-Co, préalablement broyés (120 h dans une Pulverisette 0 avec du matériel en acier) à partir des poudres élémentaires : le maximum est de 22 % à 10 K sous un champ magnétique de 4 T, dans un échantillon recuit ¼ h à 500°C [Nagamine 97]. C'est l'ordre de grandeur des magnétorésistances obtenues dans ce type de composés.

Enfin, dans $\text{Ag}_{80}\text{Co}_{20}$, élaboré par pulvérisation magnétique sur un substrat froid, la décroissance de la résistivité sous champ magnétique ($\rho - \rho_0$) augmente linéairement avec $1/r$ pour $r \geq 2$ nm, r étant le rayon des particules magnétiques (déterminé par MET) ; la magnétorésistance devient négligeable pour $r > 10$ nm [Xiong 92]. Ces tailles étant accessibles par broyage à haute énergie, il est donc intéressant d'étudier un composé magnétorésistif élaboré par cette méthode.

1.3 Conclusion

Ce chapitre a présenté, dans une première partie, le broyage à haute énergie. Cette nouvelle technique d'élaboration permet de stabiliser, au bout d'un certain temps de broyage, un état stationnaire comprenant des phases métastables dont la microstructure est caractérisée par une taille de grains nanométrique et la présence de nombreux défauts. Cet état stationnaire dépend de la nature du matériau broyé et des conditions de broyage : d'une part, la température, d'autre part, une "intensité" de broyage, dont la définition dépend de la cinématique du broyeur. Plus l'intensité de broyage augmente, plus l'état stationnaire s'éloigne de son état d'équilibre thermodynamique sous l'effet des chocs balistiques, et plus la température de broyage augmente, plus l'état stationnaire tend vers son état d'équilibre thermodynamique grâce à l'augmentation de la mobilité atomique. On assiste donc à une compétition entre ces deux paramètres pendant le broyage. Par analogie avec le comportement des matériaux soumis à une irradiation, on peut alors appliquer la théorie des alliages forcés. Une deuxième partie a présenté un bilan bibliographique des études réalisées sur les systèmes binaires Cu-Fe et Cu-Co, ainsi que sur le système ternaire Cu-Fe-Co, élaborés par broyage. Il a été montré que les systèmes binaires peuvent former des solutions solides métastables très sursaturées. Le composé ternaire est en général constitué, d'une part, d'atomes magnétiques en solution solide dans la matrice riche en cuivre, d'autre part, de particules superparamagnétiques et/ou ferromagnétiques. Dans les trois cas, la nanostructure est assez peu différente : la taille des domaines diffractants de la matrice est de l'ordre de 20 nm et leur taux de déformation moyen de quelques dixièmes de pourcents. Après recuit du composé ternaire, la taille des domaines diffractants de la matrice semble augmenter légèrement, et une précipitation des atomes magnétiques est observée. Enfin, le composé ternaire présente une magnéto-résistance géante, qui est vraisemblablement optimisée pour la composition $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$. Nous avons alors choisi d'étudier les effets des conditions de broyage sur la nanostructure de ce composé.

Chapitre 2

Les échantillons et les techniques expérimentales

Ce chapitre présente, dans une première partie, les conditions d'élaboration des échantillons, ainsi que les méthodes d'analyse "classiques" utilisées pour une première caractérisation des poudres. Trois autres parties sont consacrées aux techniques expérimentales plus fines, qui constituent le principal outil de ce travail : (i) la diffusion neutronique, consistant en la diffraction, qui permet de caractériser cristallographiquement les phases présentes dans l'échantillon : la matrice et, lorsqu'elles sont assez grosses (> 5 nm), les particules précipitées (paramètres de mailles et tailles) ; et la diffusion aux petits angles, qui permet de caractériser des hétérogénéités de taille comprise entre 1 et 100 nm, en contraste avec l'intensité moyenne diffusée par l'échantillon), (ii) les mesures d'aimantation, qui nous renseignent sur l'état magnétique des échantillons : paramagnétisme (ou verre de spin), dans le cas d'une solution solide diluée d'éléments magnétiques dans une matrice non magnétique ; ferromagnétisme, la solution solide est plus concentrée en éléments magnétiques ou si des particules de fer et/ou cobalt de taille supérieure à quelques nanomètres sont précipitées ; superparamagnétisme, dans le cas où ces particules sont de taille plus petite, (iii) les expériences d'absorption X, qui permettent de déterminer l'environnement atomique local, sélectivement pour chaque élément chimique contenu dans les échantillons.

2.1 La préparation des échantillons

2.1.1 Le broyeur

Les composés étudiés ont été synthétisés dans un broyeur à vibrations verticales instrumenté - Pulverisette 0 (Fritsch®) - [Chen 92] (Figure 2.1). Le creuset hémisphérique est

soit en acier ⁽¹⁾, soit en carbure de tungstène (WC) ⁽²⁾, de diamètre intérieur 9,4 cm. Il contient une seule bille, de diamètre de 5 cm, constituée du même matériau que le creuset. La bille en acier pèse 500 g et celle en WC, 1 kg.

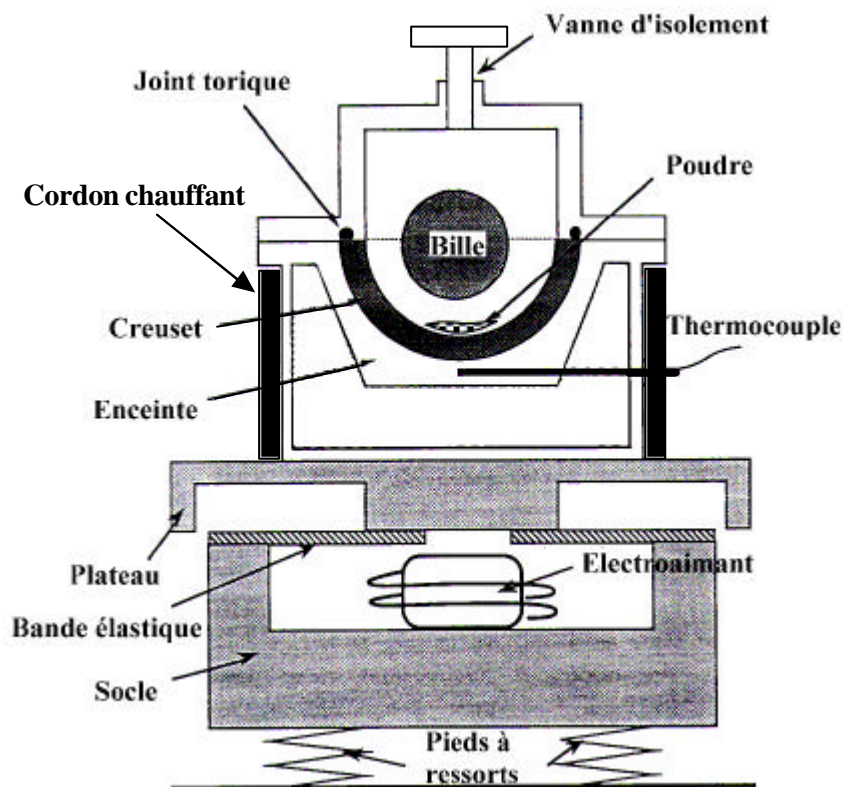


Figure 2.1 - Schéma du broyeur instrumenté Pulverisette 0 (P0).

Afin de minimiser la contamination en oxygène, les poudres élémentaires de cuivre, de fer et de cobalt, avant d'être broyées, sont soumises à un dégazage à 300°C pendant 12h sous vide secondaire dans un tube en quartz hermétiquement fermé. Cette opération permet de s'affranchir des gaz adsorbés sur la poudre, tels que le CO₂ ou l'O₂. Des analyses par microsonde électronique ont montré qu'après cette opération de dégazage, les poudres élémentaires contiennent un taux d'oxygène faible (< 0,5% at. détecté par microsonde électronique). Elles ne sont par la suite manipulées que sous boîte à gants sous atmosphère d'argon. Les poudres sont donc pesées puis déposées avec la bille dans le creuset. Un joint Viton® sépare le creuset de la partie haute de l'enceinte, fixée à la partie basse par un jeu de 6 vis. L'enceinte est alors sortie de la boîte à gants afin de la mettre sous vide secondaire. Lorsque celui-ci atteint environ 10⁻⁶ mbar, l'enceinte est de nouveau hermétiquement close et

⁽¹⁾ de composition chimique : 85% at. de fer, 12% at. de chrome et 2% at. de carbone

⁽²⁾ biphasé : 93% at. de WC et 6% at. de cobalt (liant de frittage)

placée sur le socle du broyeur. Après fermeture de la vanne, le vide remonte à environ 10^{-4} mbar. Un rapide calcul, en utilisant l'équation des gaz parfaits, nous montre que le taux d'oxygène présent dans l'enceinte (de volume 0,34 L), par rapport au nombre d'atomes des échantillons, est de l'ordre de 2.10^{-8} , ce qui est négligeable.

Les broyages ont été réalisés soit à température ambiante, soit à 100°C , soit à 200°C . Pour ces deux dernières températures, un cordon chauffant est enroulé autour de l'enceinte du broyeur et relié à une régulation, elle-même couplée à un thermocouple dont l'extrémité est placée contre le creuset (Figure 2.1). La température du broyeur est constante pendant toute la durée du broyage. L'enceinte est chauffée à la vitesse de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, et le broyage commence en même temps que la montée en température, qui représente donc environ 3 h au maximum (ce qui est faible devant 1 semaine, durée moyenne d'un broyage). Après un broyage à une température supérieure à l'ambiante, l'enceinte du broyeur est plongée dans un bain d'azote liquide afin que le matériau broyé subisse une trempe.

L'intensité de broyage (définie dans le paragraphe 1.1.2.2) peut être modifiée en faisant varier la masse de la bille de broyage, la masse de la poudre ou encore l'amplitude de vibration de l'enceinte. Ce dernier paramètre est ajusté grâce à un boîtier électronique relié à l'électroaimant. La fréquence de vibration de l'enceinte f_{enceinte} est de 50 Hz.

2.1.2 La synthèse

La synthèse du composé $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ se fait en deux étapes. Tout d'abord, les deux composés binaires $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ sont élaborés à partir des poudres élémentaires ; ils sont ensuite co-broyés afin de synthétiser le composé ternaire.

2.1.2.1 Les composés binaires

La première étape consiste à élaborer 5 g de chacun des composés $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ par broyage à haute énergie dans P0 à partir des poudres élémentaires. Les poudres de cuivre et de fer utilisées sont commercialisées par Prolabo (Rectapur) et la poudre de cobalt par Goodfellow (99,99%). Les composés $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ sont donc issus des broyages respectivement de 4,47 g de cuivre et 0,53 g de fer, et de 3,67 g de cuivre et 1,33 g de cobalt. La bille et le creuset utilisés sont en acier. La masse de la bille est de 500 g. Les broyages sont réalisés à température ambiante. L'amplitude de vibration de l'enceinte A est de 1,5 mm. La vitesse maximale des billes ($= 2\pi.A.f_{\text{enceinte}}$) est alors de 0,47 m/s, et la fréquence mesurée des impacts de la bille sur la poudre de 20 Hz [Chen 92]. L'intensité définie par Y .

Chen (Équation 1.2), est alors d'environ 1000 m/s². Au total, 9 lots de 5 g de chaque composé binaire ont ainsi été fabriqués (tous dans les mêmes conditions de broyage).

2.1.2.2 Le composé ternaire

L'élaboration des ternaires est réalisée à différentes températures et avec différentes intensités de broyage. La fraction massique des deux composés binaires est la même (50 %). Les intensités sont ajustées en changeant la masse totale de poudre (entre 2 g et 3,6 g) et/ou le matériel de broyage (acier ou WC). L'amplitude de vibration du broyeur a été fixée à 1,5 mm pour tous les broyages. La vitesse maximale de la bille au moment de l'impact avec la poudre est donc de 0,47 m/s, et la fréquence mesurée des impacts de la bille sur la poudre de 20 Hz lorsque le matériel de broyage est en acier, et de 23 Hz lorsque celui-ci est en WC [Chen 92]. La température et l'intensité de broyage varient respectivement entre l'ambiante et 200°C, et entre 1000 m/s² et 4500 m/s² (Équation 1.1), suivant les échantillons fabriqués. Les conditions d'élaboration de chaque échantillon sont rassemblées dans le Tableau 2.1.

Echantillons (conditions de broyage)	Masse (g)	I (m/s ²) d'après définition de Y. Chen (Eq. 1.2)	T (°C)	Matériau du creuset et de la bille
30°C - 1000 m/s ²	3,6	1000	30	acier
30°C - 2500 m/s ²	3,6	2500	30	WC
30°C - 4500 m/s ²	2	4500	30	WC
100°C - 1000 m/s ²	3,6	1000	100	acier
200°C - 1000 m/s ²	3,6	1000	200	acier
200°C - 4500 m/s ²	2	4500	200	WC

Tableau 2.1 - Conditions d'élaboration des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ fabriqués pour cette étude.

2.1.2.3 Recuits post broyage

Après broyage, les échantillons subissent un traitement thermique afin de provoquer une évolution de la précipitation. Au préalable, la poudre est compactée afin de former des pastilles d'environ 1 cm de diamètre sur 1 mm d'épaisseur. Celles-ci sont alors disposées dans une nacelle en alumine, elle-même placée dans un tube en quartz, mis sous vide. Lorsque le vide atteint 10⁻⁷ mbar dans le tube, le four, qui a préalablement été chauffé à 500°C, est poussé autour du tube sur des rails. Le temps de recuit est défini comme le temps que reste le four autour du tube. Il varie, dans cette étude, entre ¼ h et 1 semaine. A la fin du recuit, le

tube est immédiatement refroidi à l'air comprimé. La température de 500°C a été choisie car elle permet une démixtion et une mobilité atomique suffisantes pour la précipitation.

2.1.3 Caractérisation des poudres

Trois techniques ont été utilisées pour une meilleure caractérisation globale des échantillons : les observations par microscopie électronique à balayage, qui permettent d'obtenir une image du matériau à une échelle de l'ordre de 100 nm ; les analyses par microsonde électronique, qui renseignent sur la composition chimique du matériau à l'échelle du micron ; enfin, les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles, qui donnent accès aux températures de transition structurales et magnétiques.

2.1.3.1 Microscopie électronique à balayage

Elle permet d'observer la morphologie des agrégats de poudres ainsi que la taille des grains, grâce à un grossissement pouvant atteindre 250000.

Les observations ont été réalisées au Service de Recherches de Métallurgie Physique (SRMP) au CEA Saclay, sur un LEO 1525 Gemini à émission de champ. La poudre est versée sur un porte-échantillon préalablement enduit de laque d'argent afin d'améliorer l'évacuation des charges électriques.

2.1.3.2 Microanalyse par sonde électronique

Elle permet l'analyse qualitative et quantitative des éléments constitutifs d'un matériau dans un volume d'environ 1 μm^3 , et permet donc de déterminer sa composition chimique globale et son homogénéité à l'échelle du micron.

L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon produit une émission d'électrons et de rayonnement électromagnétique, dont la mesure, comparée à celle de rayonnements émis par des témoins d'éléments purs, permet une analyse quantitative [Techniques 93]. L'étalonnage de l'oxygène étant assez difficile, la quantification du taux d'oxygène dans les échantillons est donnée à 0,5% près.

Les analyses ont été réalisées au SRMP sur un appareil CAMECA SX50 sur les surfaces polies (mécaniquement sur des papiers abrasifs de 1500 à 600 μm , puis sur des feutres imprégnés de pâtes diamantées de 6 à 1 μm) d'échantillons compactés, enrobés dans une résine conductrice. Le nombre de points de mesure, pour chaque échantillon analysé, est de l'ordre de 30, pris au hasard.

2.1.3.3 Analyses thermodifférentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG)

Elles permettent de suivre, en fonction de la température, la variation de masse des échantillons et de détecter simultanément les absorptions et/ou dégagements de chaleur.

L'échantillon, sous forme de poudre, sans préparation spécifique, est placé dans une nacelle en alumine ou en platine, à l'intérieur d'un four. L'enceinte est purgée, puis remplie d'argon. L'échantillon est ensuite soumis à un échauffement régulier grâce à une résistance enroulée autour de l'enceinte de l'appareil. La masse typique d'échantillon analysée est de l'ordre de quelques centaines de milligrammes. La nacelle contenant l'échantillon est placée sur le plateau d'une balance à fléau. Sur l'autre plateau est posée une nacelle vide jouant le rôle de témoin. L'ATD consiste à mesurer, au cours du chauffage, la différence de température entre l'échantillon et le témoin, les effets exothermiques ou endothermiques observés étant liés à des changements structuraux dans l'échantillon. Parallèlement, l'ATG consiste en la mesure de la variation de masse de l'échantillon sous chauffage, et nous renseigne, grâce à la présence d'un très faible champ magnétique résiduel induit par les enroulements chauffants, sur les transitions magnétiques subies par l'échantillon [Techniques 93].

Les analyses ont été réalisées sur un appareil SETARAM TAG 24, qui se trouve également au SRMP, avec une vitesse de chauffage de 10°C/min jusqu'à 1100°C, sous un débit d'argon pur de 30 L/h.

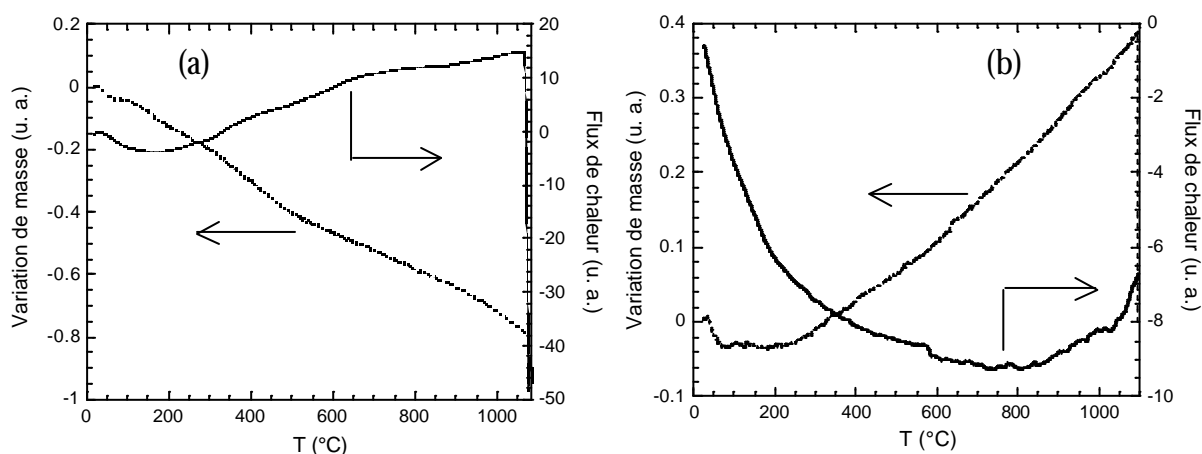


Figure 2.2 - Courbes d'ATD/ATG mesurées (a) avant (sur de la poudre de cuivre pur élémentaire) et (b) après changement des cannes de l'analyseur (sur un porte-échantillon vide).

Un bruit de fond dû à l'appareillage est observé sur toutes les courbes analysées. Il a été mesuré sur du cuivre pur (n'induisant pas de signal) et sur un porte-échantillon vide. En cours de thèse, les cannes de l'analyseur thermique ont été changées, induisant une modification du bruit de fond de l'appareillage (Figure 2.2). C'est pourquoi les différentes

courbes présentées dans ce manuscrit n'ont pas toutes la même allure. Par ailleurs, la chute brutale de masse observée à la fin de chaque expérience traduit l'arrêt du four.

2.2 Etude par diffusion neutronique

Ce paragraphe introduit dans un premier temps une description générale de l'interaction neutrons/matière, puis décrit les cas particuliers de la diffraction neutronique sur poudre et de la Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA).

2.2.1 Interaction neutrons/matière

Le neutron est une particule de masse $1,67.10^{-27}$ kg, possédant un spin ($1/2$), et un moment magnétique ($\gamma = -1,913 \mu_N$). Les neutrons utilisés pour sonder la matière sont produits par une réaction de fission d'atomes d'uranium 235 dans un réacteur nucléaire. Afin que leurs longueurs d'onde λ soient de l'ordre des distances interatomiques, ils sont ralentis par un modérateur (eau lourde D_2O) à température ambiante. Les neutrons deviennent alors thermiques. La gamme de longueurs d'onde disponible peut être élargie vers les petites longueurs d'onde ($\lambda \approx 0,5 \text{ \AA}$) en faisant passer les neutrons dans une source chaude (graphite pyrolytique à 1400 K), ou vers les grandes longueurs d'onde (jusqu'à $\lambda \approx 20 \text{ \AA}$) en les faisant passer dans une source froide (H_2 à 20K) [Techniques 93].

Lors de l'interaction neutrons/matière, les neutrons thermalisés sont diffusés ou absorbés par la matière. Toutefois, pour la plupart des éléments, la section efficace de diffusion est majoritaire. La diffusion est élastique si le neutron ne change pas d'énergie au cours de la diffusion, et inélastique dans le cas contraire. Dans le cas des techniques utilisées dans cette étude (diffraction de poudre et DNPA), la diffusion est élastique. L'intensité diffusée s'exprime en fonction de l'angle de diffusion θ (moitié de l'angle compris entre \vec{k}_i et \vec{k}_f) ou du module du vecteur de diffusion $q = |\vec{k}_f - \vec{k}_i| = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ (\vec{k}_i et \vec{k}_f sont les vecteurs d'onde des neutrons respectivement avant et après diffusion). Le phénomène de diffusion des neutrons par la matière résulte de deux interactions :

- d'une part, une interaction "nucléaire" à très courte portée entre les neutrons et les noyaux atomiques, caractérisée par une amplitude de diffusion "b" indépendante de l'angle de diffusion. b a la dimension d'une longueur, et dépend de l'orientation relative des spins du neutron et du noyau. Les différents états de spin nucléaire d'un noyau et les isotopes d'un même élément ayant tous une longueur de diffusion différente, une longueur moyenne de diffusion (dite "cohérente") doit donc être définie pour chaque élément. Les longueurs moyennes de diffusion nucléaire cohérentes des différents éléments rencontrés dans cette

étude sont rassemblées dans le Tableau 2.2. Les fluctuations des valeurs de l'amplitude de diffusion b des atomes individuels autour de la valeur moyenne "cohérente", sont à l'origine d'une diffusion "incohérente", qui se traduit par un fond continu constant (en fonction de q ou de θ) dans les spectres de diffraction et de diffusion aux petits angles.

- d'autre part, une interaction "magnétique" entre les spins des neutrons et les moments magnétiques $\bar{\mu}$ des atomes magnétiques. Elle dépend de la composante du moment magnétique perpendiculaire au vecteur de diffusion \bar{q} et est caractérisée par une longueur de diffusion p_α qui dépend de l'angle α entre $\bar{\mu}$ et \bar{q} :

$$p_\alpha = \frac{\gamma^2 e^2}{2m_0 c^2} f(\bar{q}) \mu \sin(\alpha) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

où γ est le moment magnétique du neutron, exprimé en magnétons nucléaires, $\bar{\mu}$ est exprimé en magnétons de Bohr, et $e^2/m_0 c^2$ est le rayon classique de l'électron ($2,818 \cdot 10^{-13}$ cm). $f(\bar{q})$ est le facteur de forme magnétique, qui est égal à 1 aux petits angles, mais décroît en fonction de $\sin(\theta)/\lambda$ pour des angles plus grands ; il varie différemment pour chaque élément du tableau périodique. Le Tableau 2.2 présente les valeurs maximales des longueurs de diffusion magnétique aux petits angles (quand α vaut 90° et $\theta \sim 0^\circ$).

L'intensité diffusée par le matériau étudié est la probabilité que des neutrons de vecteur d'onde \bar{k}_i soient diffusés par l'échantillon avec un vecteur d'onde \bar{k}_f dans l'angle solide $d\Omega$. Elle s'exprime donc comme une section efficace de diffusion, rapportée au volume d'échantillon analysé $V_{\text{éch}}$:

$$I(\bar{q}) = \frac{1}{V_{\text{éch}}} \left(\frac{dS}{d\Omega} \right) = \sum_i \sum_j f_i(\bar{q}) f_j^*(\bar{q}) e^{i\bar{q} \cdot (\bar{R}_i - \bar{R}_j)} e^{-8p^2 \frac{\sin^2(\theta)}{2} \langle u^2 \rangle}$$

où $f_i(\bar{q})$ est le facteur de forme nucléaire ou magnétique de l'atome i , et $\langle u^2 \rangle$ le déplacement quadratique moyen du noyau autour de sa position d'équilibre R_i .

Les neutrons ont été préférés aux rayons X, pour l'étude structurale du système $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$, pour les raisons suivantes : d'une part, la diffusion neutronique permet de mieux séparer les contributions des trois éléments considérés (Cu, Fe et Co, très proches dans le tableau périodique), dont les longueurs de diffusion neutronique sont très différentes (Tableau 2.2), alors que leurs amplitudes de diffusion des rayons X, proportionnelles au

nombre atomique Z , sont très proches. D'autre part, l'étude de la diffusion magnétique fournit des informations microstructurales supplémentaires par rapport à la diffusion purement nucléaire, ce qui va être utile pour caractériser les particules magnétiques dans les différents systèmes étudiés. Enfin, les neutrons sont très peu absorbés par la plupart des matériaux, ce qui permet l'étude d'un volume important de matière (quelques mm^3 à quelques cm^3). Ce dernier point est essentiel dans cette étude, puisqu'il permet l'étude d'un volume plus représentatif d'échantillon.

Eléments	Longueur de diffusion nucléaire cohérente ($\times 10^{-12}$ cm)	Longueur de diffusion magnétique maximale ($\times 10^{-12}$ cm)
Cu	0,7718	0
Fe	0,945	0,598
Co	0,249	0,499
$\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}$	0,4578	0,593

Tableau 2.2 – Longueurs de diffusion nucléaire cohérente [Sears 92] et magnétique maximale⁽¹⁾.

2.2.2 Diffraction neutronique sur poudre

Cette technique va nous permettre de caractériser la structure et la taille des grains cristallins de taille suffisante (supérieure à 5-10 nm) constituant nos échantillons, à savoir les grains de la matrice, et les précipités de fer et/ou cobalt éventuellement présents. La diffraction permet également de doser la proportion de phase précipitée par rapport à la matrice riche en cuivre.

2.2.2.1 Principe

La diffraction neutronique sur poudre permet de mesurer l'intensité diffusée aux grands angles par un matériau polycristallin. Les neutrons sont diffusés comme s'ils étaient réfléchis sur les plans atomiques du réseau cristallin, donc dans certaines directions seulement, qui dépendent de la distance interréticulaire d_{hkl} , h , k et l étant les indices de Miller. Les raies de diffraction de Bragg ne se situent donc qu'à certains angles de diffusion θ_{hkl} caractérisés par la relation de Bragg :

⁽¹⁾ calculée à partir de l'Équation 2.1 dans le cas où $\alpha = 90^\circ$, avec les valeurs des moments ferromagnétiques données dans le paragraphe 1.2 : $2,22 \mu_B$ pour le fer, $1,72 \mu_B$ pour le cobalt et $2,20 \mu_B$ pour le $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$.

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda$$

où λ est la longueur d'onde et n un entier.

Dans le cas d'un matériau magnétique, la contribution magnétique de la diffusion neutronique vient s'ajouter à la contribution nucléaire ; dans le cas d'un composé ferromagnétique, cette composante magnétique est localisée sur les pics de Bragg nucléaires.

Les raies de diffraction de Bragg, résultant de l'interaction de l'onde incidente avec les atomes du réseau cristallin du matériau étudié, se superposent à un fond continu I_{bdf} dû à la présence d'un désordre structural (défauts cristallins, désordre chimique), et à l'environnement de l'échantillon. L'intensité diffractée par une poudre peut alors s'écrire [Rodriguez 97] :

$$I = I_{\text{bdf}} + \sum_f S_f \sum_f \frac{1}{2 \sin^2(\theta) \cos(\theta)} \left[|F_{f,f}^{\text{nucl}}|^2 + |F_{f,f}^{\text{magn}}|^2 \right] T_{f,f} P_{f,f} O_{f,f} e^{-8p^2 \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2} \langle u^2 \rangle} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

où l'indice ϕ représente les différentes phases contenues dans le matériau et f les réflexions de Bragg. S_ϕ est un facteur d'échelle. $F_{\phi f}$ est le facteur de structure, qui s'exprime différemment pour les raies nucléaires et magnétiques, et qui tient compte de la répartition des atomes dans la maille. Ainsi, certains pics de Bragg apparaissent pour un réseau cubique simple, mais pas pour un réseau cc ou cfc. On dit alors qu'il y a des extinctions du facteur de structure. Pour un réseau cc, elles ont lieu lorsque la somme des indices de Miller h, k et l est impaire ; pour un réseau cfc, lorsque les indices de Miller ont des parités différentes.

Dans le cas du cuivre pur cfc, non magnétique, seul le facteur de structure nucléaire existe :

$$\left| F_{f,f}^{\text{nucl}}(\text{Cu cfc}) \right|^2 = b_{\text{Cu}}^2 \left| 1 + e^{-2ip\left(\frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)} + e^{-2ip\left(\frac{h}{2} + \frac{l}{2}\right)} + e^{-2ip\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2}\right)} \right|^2$$

où b_{Cu} est la longueur de diffusion du cuivre pur.

Dans le cas du $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ cc désordonné, ferromagnétique, les atomes de fer et de cobalt se placent indifféremment aux différentes positions du réseau équivalentes à $(0, 0, 0)$ ou $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Les facteurs de structure nucléaire et magnétique au carré s'écrivent alors :

$$\left| \bar{F}_{f,f}^{\text{nucl}} (\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70} \text{ dés.}) \right|^2 = (0,3.b_{\text{Fe}} + 0,7.b_{\text{Co}})^2 \left| 1 + e^{-2ip\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)} \right|^2$$

$$\left| \bar{F}_{f,f}^{\text{magn}} (\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70} \text{ dés.}) \right|^2 = p_a^2 (\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}) \left| 1 + e^{-2ip\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)} \right|^2$$

où $p_\alpha(\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70})$ est donnée par l'équation 2.1, dans laquelle :

$$f(\bar{q})\mu = 0,7 f_{\text{Fe}}(\bar{q})\mu(\text{Fe dans Fe}_{30}\text{Co}_{70}) + 0,3 f_{\text{Co}}(\bar{q})\mu(\text{Co dans Fe}_{30}\text{Co}_{70})$$

où $\mu(\text{Fe dans Fe}_{30}\text{Co}_{70}) = 3,1 \mu_B$ et $\mu(\text{Co dans Fe}_{30}\text{Co}_{70}) = 1,8 \mu_B$ (cf. paragraphe 1.2.3.1.2).

Dans le cas où le $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ est ordonné, le cobalt se place préférentiellement au centre de la maille (positions équivalentes à $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$), le reste des atomes se répartissant de façon homogène sur les positions équivalentes à $(0, 0, 0)$. Les facteurs de structure au carré deviennent :

$$\left| \bar{F}_{f,f}^{\text{nucl}} (\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70} \text{ ord.}) \right|^2 = \left| 0,5.b_{\text{Co}} \cdot e^{-2ip\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)} + (0,3.b_{\text{Fe}} + 0,2.b_{\text{Co}}) \right|^2$$

$$\left| \bar{F}_{f,f}^{\text{magn}} (\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70} \text{ ord.}) \right|^2 = \left(\frac{\gamma e^2}{2m_0 c^2} \right)^2 \sin^2(a) \left| [0,3 f_{\text{Fe}}(\bar{q})\mu(\text{Fe dans Fe}_{30}\text{Co}_{70}) \cdot \right.$$

$$\left. + 0,2 f_{\text{Co}}(\bar{q})\mu(\text{Co dans Fe}_{30}\text{Co}_{70})] + 0,5 f_{\text{Co}}(\bar{q})\mu(\text{Co dans Fe}_{30}\text{Co}_{70}) e^{-2ip\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)} \right|^2$$

$T_{\phi,f}$ est le facteur de transmission, qui dépend de la nature chimique des éléments diffractants. $P_{\phi,f}$ est la fonction d'orientation préférentielle. (Nous avons vérifié qu'il n'y a pas de texture dans notre cas.)

$\Omega_{\phi,f}$ est la fonction de profil de réflexion [Fullprof 00] ; dans le cas de systèmes comme le nôtre, pour lequel un élargissement des raies de diffraction dû aux microdéformations est observé, la fonction la mieux adaptée est une fonction de convolution (dite de Voigt) entre :

- une fonction lorentzienne $L(x)$, qui rend compte à la fois de l'élargissement lorentzien des raies (Y), dû à la taille moyenne D des cristaux diffractants de chaque phase⁽¹⁾, et de celui (D_{ST}) dû aux microdéformations anisotropes (fautes d'empilement) présentes dans les cristaux diffractants (x est en degrés) :

$$L(x) = \frac{2}{p H_L} \frac{1}{1 + \frac{4x^2}{H_L^2}} \quad \text{avec} \quad H_L = ? D_{ST} \tan(\phi) + \frac{Y}{\cos(\phi)}$$

ξ est un coefficient de déformation lorentzien, et D_{ST} vaut, pour les structures cfc :

$$D_{ST} = S_{400} h^4 + S_{220} h^2 k^2$$

où S_{400} et S_{220} sont les paramètres de déformations anisotropes.

- une fonction gaussienne $G(x)$, qui rend compte à la fois de l'élargissement gaussien des raies dû au dispositif expérimental $\Delta(2\theta)_{instr}$, de celui dû à la taille des cristaux diffractants (I_G), et de celui dû aux microdéformations anisotropes (D_{ST}) :

$$G(x) = \frac{2}{H_G} \sqrt{\frac{\ln(2)}{p}} e^{-\frac{4 \ln(2) x^2}{H_G^2}}$$

avec
$$H_G = \sqrt{?^2 (2?)_{instr} + (1 - ?)^2 D_{ST}^2 \tan^2(\phi) + \frac{I_G}{\cos^2(\phi)}}$$

et
$$?^2 (2?)_{instr} = U \tan^2(\phi) + V \tan(\phi) + W \quad \text{[Cagliotti 58]} \quad \text{(Eq. 2.3)}$$

⁽¹⁾ dans les affinements réalisés sur les spectres sans tenir compte des microdéformations, Y est le seul paramètre corrélé à la taille, utilisé. On a alors $D = 360 \lambda / \pi^2 Y$.

U, V et W sont les paramètres de la résolution instrumentale. Ils dépendent de la divergence angulaire du faisceau incident avant et après le monochromateur, ainsi qu'après l'échantillon, de l'angle de diffraction du monochromateur et de la mosaïcité du monochromateur.

La taille D est alors égale à :

$$D = \frac{360?}{p^2} \frac{?_D + (1 - ?_D) \sqrt{p \ln(2)}}{Z_D}$$

avec $Z_D^5 = I_G^{5/2} + 2,693 I_G^2 Y + 2,428 I_G^{3/2} Y^2 + 4,472 I_G Y^3 + 0,078 I_G^{1/2} Y^4 + Y^5$

et $?_D = 1,366 \frac{Y}{Z_D} - 0,477 \left(\frac{Y}{Z_D} \right)^2 + 0,111 \left(\frac{Y}{Z_D} \right)^3$

Le taux de microdéformations $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ est égal à :

$$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = \frac{p^2}{1440} \frac{?_\mu + (1 - ?_\mu) \sqrt{p \ln(2)}}{Z_\mu}$$

avec :

$$Z_\mu^5 = (1 - ?)^5 D_{ST}^5 + 2,693 (1 - ?)^4 ? D_{ST}^4 + 2,428 (1 - ?)^3 ?^2 D_{ST}^3 + 4,472 (1 - ?)^2 ?^3 D_{ST}^2 + 0,078 (1 - ?) ?^4 D_{ST} + ?^5 D_{ST}^5$$

et $?_\mu = 1,366 \frac{?}{1 - ?} - 0,477 \left(\frac{?}{1 - ?} \right)^2 + 0,111 \left(\frac{?}{1 - ?} \right)^3$

2.2.2.2 Procédure

Les expériences ont été réalisées sur les diffractomètres G4-1 (Figure 2.3) et 3T2 du Laboratoire Léon Brillouin (LLB), dans le réacteur Orphée du CEA Saclay. Le premier, installé sur un guide de neutrons froids, est équipé d'un monochromateur focalisant verticalement, en graphite pyrolytique, qui fournit un faisceau monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 2,4266 \text{ \AA}$. Le multidétecteur linéaire à gaz BF₃, où ont lieu des réactions de

capture nucléaire, est constitué de 800 cellules, espacées de $0,1^\circ$. Le second est un diffractomètre à haute résolution, et a été utilisé afin d'affiner l'étude structurale du composé ternaire. Cet instrument a l'avantage de fonctionner avec des neutrons thermiques, donc à plus petite longueur d'onde ($\lambda = 1,2251 \text{ \AA}$) que G4-1, ce qui permet l'accès à un plus grand nombre de raies. Du fait du flux plus faible dû à la faible mosaïcité du monochromateur en germanium, qui permet la haute résolution, une quantité d'échantillon (au moins 1 cm^3 , c'est-à-dire un lot de poudre entier) et un temps de comptage ($\sim 48 \text{ h}$) importants sont nécessaires. Seuls deux échantillons ont donc été étudiés sur le diffractomètre 3T2.

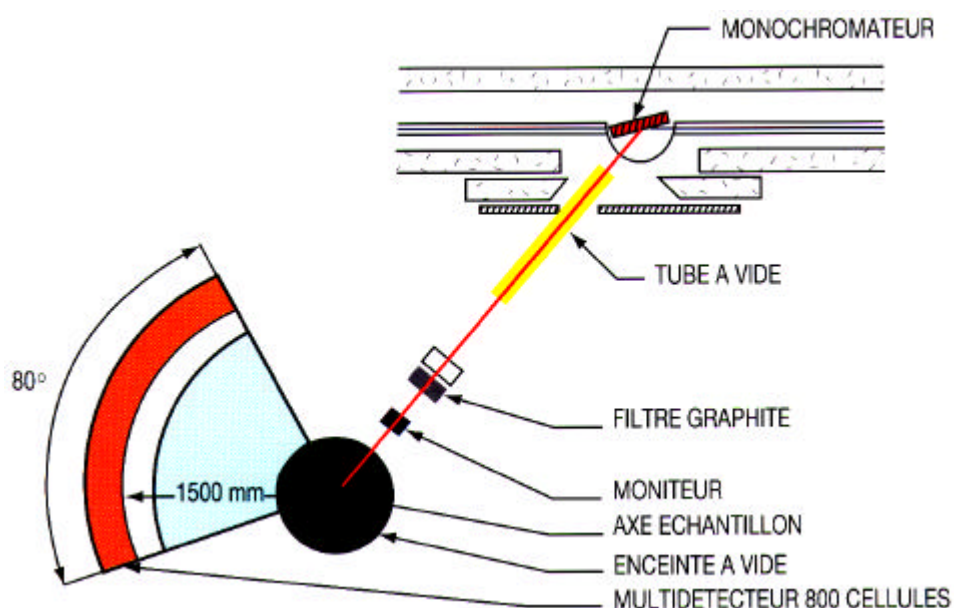


Figure 2.3 – Schéma de principe du diffractomètre à deux axes G4-1 situé dans le réacteur Orphée (CEA Saclay). Un exemple de diagramme obtenu sur cet instrument est visible sur la Figure 2.4.

Les échantillons, préalablement compactés sous forme de pastille (cf. paragraphe 2.2.3.2) sont placés dans un porte-échantillon cylindrique à parois fines, en vanadium (qui ne donne pratiquement pas de raies de diffraction), qui est situé dans une enceinte étanche traversée par le faisceau. Les expériences ont été réalisées sous vide à température ambiante.

Le domaine angulaire en 2θ choisi s'étend de 22° à 102° sur le diffractomètre G4-1. Un exemple de diagramme est visible sur la Figure 2.4. Les pics de Bragg présents dans ce domaine se trouvent aux positions :

- pour le cuivre pur cfc, $2\theta_{111} = 71,1^\circ$ et $2\theta_{200} = 84,3^\circ$.
- pour le fer pur cc, $2\theta_{110} = 73,5^\circ$.
- pour le cobalt pur cfc, $2\theta_{111} = 72,7^\circ$ et $2\theta_{200} = 86,4^\circ$.
- pour le composé $\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}$ cc, $2\theta_{110} = 74,3^\circ$.

Sur le diagramme de la Figure 2.4 apparaît également la faible raie (110) du vanadium constituant le porte-échantillon, à la position $2\theta_{110} = 69,1^\circ$, donc très près de la raie (111) du cuivre. Dans certains cas, du cadmium (absorbant neutronique) a été rajouté dans le porte-échantillon afin de surélever l'échantillon. Deux raies situées aux positions $51,4^\circ$ et $62,4^\circ$ apparaissent alors sur le diagramme. Toutes ces raies "parasites" ont été prises en compte dans l'affinement des diagrammes.

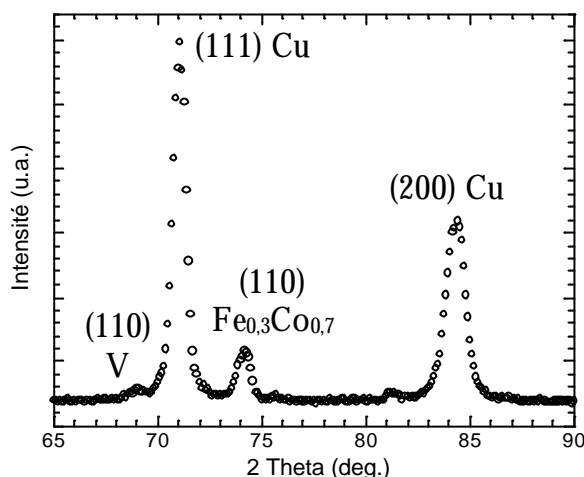


Figure 2.4- Diagramme de diffraction neutronique de poudre obtenu sur le diffractomètre G4-1 du LLB sur un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyé dans PO à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 , puis recuit 24 h à 500°C . Le petit pic visible vers $81,2^\circ$ est caractéristique de l'oxyde $CoFe_2O_4$. Il représente, en masse, moins de 1 % du matériau.

Le temps d'acquisition d'un diagramme est de l'ordre de 4 h sur G4-1 pour nos échantillons, afin que la statistique de comptage soit satisfaisante (cette durée dépend essentiellement de la masse de poudre, l'absorption des neutrons par les différents éléments présents étant négligeable).

2.2.2.3 Analyse des résultats

Les diagrammes de diffraction neutronique sur poudre ont été analysés grâce au programme d'ajustement Fullprof [Rodriguez 93]. Le programme est basé sur la méthode de Rietveld, qui consiste à recalculer chaque point du diagramme global (Eq. 2.2). Il ajuste le modèle mathématique I_{alc} aux données expérimentales I_{bs} par la méthode des moindres carrés, ce qui revient à minimiser la quantité :

$$\sum_{i=1}^N w_i (I_{obs}(2\theta_i) - I_{calc}(2\theta_i, \beta))^2$$

où N est le nombre de points pris en compte dans l'affinement, w est la pondération statistique du point $2\theta_i$ ($= 1/\text{variance}(I_{obs})$ au point $2\theta_i$), et β est l'ensemble des paramètres affinés.

Les valeurs des paramètres instrumentaux U, V et W (Tableau 2.3) sont déterminées par un affinement du diagramme obtenu sur un échantillon standard dans nos conditions expérimentales de mesure (divergence du faisceau incident, collimation).

Le fond continu est pointé manuellement à partir du diagramme expérimental.

Les paramètres d'ajustement sont :

- (i) le "décalage de zéro" du diffractomètre.
- (ii) les facteurs d'échelle de chaque phase présente, qui permettent un dosage de phases. Dans le cas où une ou plusieurs phases sont ferromagnétiques, il faut prendre en compte la contribution "magnétique" de la raie. A titre d'exemple, le calcul montre que cette contribution magnétique est d'environ 8% pour le fer sur la raie (110), 28% pour le composé $Fe_{30}Co_{70}$ sur la raie (110), et 48% pour le cobalt sur la raie (111).
- (iii) les paramètres de maille de chaque phase, le groupe d'espace étant connu. Le paramètre de maille de la matrice sera comparé à celui d'une poudre de cuivre pur analysée dans les mêmes conditions : $a(\text{Cu pur}) = 3,6130 \text{ \AA} \pm 0,0021 \text{ \AA}$.
- (iv) le facteur d'agitation thermique des différents atomes (lié au paramètre $\langle u^2 \rangle$ de l'équation 2.2).
- (v) les tailles moyennes apparentes D des domaines diffractants de chaque phase.
- (vi) le taux de microdéformations moyen de la matrice.

Le paramètre le plus pertinent caractéristique de la qualité de l'affinement est le facteur d'accord de Bragg R_B :

$$R_B = 100 \frac{\sum_{k=1}^n I_{obs_k} - I_{calc_k}}{\sum_{k=1}^n I_{obs_k}} \quad (\%)$$

où n est le nombre de réflexions mesurées. Dans le cas d'échantillons du même type que les nôtres, on estime que l'affinement est de bonne qualité lorsque $R_B < 5\%$.

Diffractomètre	U (deg. ²)	V (deg. ²)	W (deg. ²)
G4-1	0,821	- 0,237	0,078
3T2	0,16996	- 0,19394	0,08878

Tableau 2.3 – Valeurs des paramètres instrumentaux sur les diffractomètres de poudre G4-1 et 3T2 du Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay).

Les barres d'erreur calculées par Fullprof sont de nature statistique. Nous avons vérifié, sur un grand nombre d'échantillons recuits (cf. chapitre 5 - Tableau 5.1), qu'elles sont sous-estimées d'un facteur d'environ 3 par rapport à la réalité physique, compte tenu des erreurs systématiques. Les barres d'erreur présentées dans les résultats de diffraction sont donc multipliées par 3 par rapport à celles données par Fullprof.

2.2.3 Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA)

Cette technique permet de caractériser des objets de taille comprise entre 1 et 100 nm, en contraste par rapport au matériau moyen (la matrice riche en cuivre). Plus précisément, elle va nous permettre de caractériser (taille et fraction volumique) les précipités de fer et/ou cobalt de petite taille. Cette technique apporte un complément d'informations par rapport à la diffraction qui, si les précipités sont très petits et peu nombreux, présente un signal qui se perd dans le bruit de fond, ou encore s'ils ont la même structure que la matrice, ne permet pas de dissocier leur signal. Par ailleurs, la réalisation des expériences sous champ magnétique permet de caractériser plus précisément les précipités ferromagnétiques.

2.2.3.1 Principe

La diffusion de neutrons aux petits angles consiste à envoyer un faisceau de neutrons collimaté et focalisé sur l'échantillon et à mesurer la distribution du faisceau diffusé dans un domaine angulaire de petite ouverture (environ 5°). Le domaine de q associé s'étend de 10^{-2} à 5 nm^{-1} . Ce domaine est sensible principalement aux hétérogénéités du matériau étudié (par exemple, dans nos échantillons, inclusions de $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ ou pores), de tailles comprises entre 1 nm et quelques dizaines de nm. Il est défini par la distance échantillon-détecteur et la longueur d'onde choisies.

La principale contribution de l'intensité diffusée aux petits angles est celle due aux hétérogénéités :

$$\left(\frac{dS}{dO} \right)_{DNPA} = \left| \int_{V_{\text{éch}}} \Delta\rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right|^2$$

où $\Delta\rho(\vec{r})$ est le contraste de densité de longueur de diffusion entre les particules et la matrice.

Pour un système constitué de N_p particules identiques de volume V_p , homogènes en composition et de même morphologie, l'intensité diffusée est égale à :

$$\frac{1}{V_{\text{éch}}} \left(\frac{dS}{dO} \right)_{DNPA} = N_p V_p^2 \Delta\rho^2 |F_p(\vec{q})|^2 S(\vec{q}) \quad (\text{Eq. 2.4})$$

où $\Delta\rho$ est le contraste moyen des particules par rapport à la matrice, défini, dans le cas de nos échantillons, comme la variation de densité de longueur de diffusion moyenne entre les particules (ou les pores) p et la matrice m, soit, pour le contraste nucléaire :

$$\Delta\rho_{\text{nucl}} = \frac{b_p}{V_{\text{at}}^p} - \frac{b_m}{V_{\text{at}}^m}$$

où V_{at}^m et V_{at}^p sont les volumes atomiques respectivement dans les particules p et dans la matrice m, et b_p et b_m sont les longueurs moyennes de diffusion correspondantes. Dans le cas où plusieurs éléments composent la matrice et/ou les particules :

$$b_{m,p} = \sum_i c_i b_i$$

où c_i est la concentration en élément i et b_i la longueur de diffusion de l'élément i.

$F_p(\vec{q})$ est le facteur de forme des particules considérées. Il est normalisé à 1 à $q = 0$. Dans le cas le plus simple de particules sphériques de rayon R, il est donné par :

$$F_p(\vec{q}) = 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{q^3 R^3} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

$S(\bar{q})$ est le facteur de structure, qui prend en compte les interférences entre particules. Pour des systèmes très dilués (fraction volumique de particules $\eta < 1\%$), $S(\bar{q})$ est égal à 1 sur tout le domaine de q . En revanche pour des fractions volumiques plus importantes, $S(\bar{q})$ décroît fortement lorsque q tend vers 0, et oscille autour de 1 jusqu'à tendre vers 1 aux grands q (Figure 2.5).

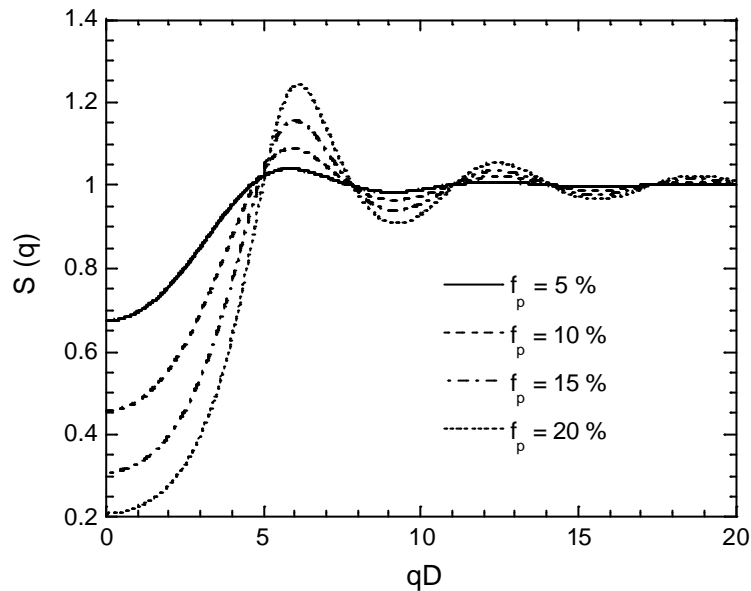


Figure 2.5 - Facteur de structure calculé avec le modèle de sphères dures de Percus-Yevick.

Dans cette étude, nous avons utilisé le modèle de sphères dures de Percus-Yevick, classiquement utilisé en métallurgie pour l'étude des phénomènes de précipitation, qui prend en compte, en plus des effets de corrélations directs entre deux particules, un terme qui englobe les effets sur toutes les autres particules voisines. Il est donné par :

$$S(q) = \frac{1}{1 - N \cdot C(q, R, \eta)}$$

où R est le rayon de sphères dures (supérieur ou égal au rayon des particules), qui exprime l'impossibilité pour les particules de s'interpénétrer. N est le nombre de sphères dures. η est la fraction volumique de sphères dures $N \cdot \frac{4\pi R^3}{3}$. Pour une distance entre centres de particules diffusantes $r > 2R$, $S(q) = 1$, et pour $R < r < 2R$ ($s = r/2R$) [Percus 58] [Wertheim 63] [Thiele 63] :

$$C(q, R, \eta) = -4\pi (2R)^3 \int_0^1 \frac{(1 + 2\eta)^2 \left(1 + \frac{\eta}{2} s^3\right) - 6\eta s \left(1 + \frac{\eta}{2}\right)^2}{(1 - \eta)^4} \frac{\sin(2sqR)}{2sqR} s^2 ds$$

Dans nos ajustements, le rayon de sphères dures a été pris égal au rayon moyen des particules diffusantes car, d'une part, la prise en compte d'un rayon plus grand n'améliore pas les ajustements, d'autre part, l'existence d'un volume d'exclusion plus important ne se justifie pas dans cette étude.

Dans le cas de nos échantillons, des particules ferromagnétiques peuvent se former dans la matrice de cuivre. Alors, si les neutrons ne sont pas polarisés, l'intensité diffusée totale est la somme des intensités d'origine nucléaire et magnétique :

$$\frac{1}{V_{\text{éch}}} \left(\frac{dS}{dO} \right)_{\text{total}} = \frac{1}{V_{\text{éch}}} \left(\frac{dS}{dO} \right)_{\text{nucl}} + \frac{1}{V_{\text{éch}}} \left(\frac{dS}{dO} \right)_{\text{magn}}$$

Puisque la matrice n'est pas magnétique, le contraste magnétique s'écrit :

$$\rho_{\text{magn}} \sin(\alpha) = \frac{p_a}{V_{\text{at}}^p} - \frac{0}{V_{\text{at}}^{\text{Cu}}}$$

où p_α est défini par l'équation 2.1. L'intensité diffusée est donc égale à :

$$\frac{1}{V_{\text{éch}}} \left(\frac{dS}{dO} \right)_{\text{total}} = N_p V_p^2 \left(\rho_{\text{nucl}}^2 + \rho_{\text{magn}}^2 \sin^2 \alpha \right) |F_p(\vec{q})|^2 S(\vec{q})$$

On remarque que, si $\alpha = 0$ (moment magnétique des particules // \vec{q}), $I_{\text{magn}} = 0$, et si $\alpha = 90^\circ$ (moment magnétique des particules \perp \vec{q}), I_{magn} est maximale. Donc, en appliquant un champ magnétique \vec{H} sur l'échantillon, assez fort pour aligner le moment magnétique résultant des particules ferromagnétiques parallèlement à \vec{H} , et en déterminant les intensités diffusées dans les directions parallèle et perpendiculaire à \vec{H} , on peut séparer les deux contributions nucléaire et magnétique.

2.2.3.2 Procédure expérimentale

Les expériences ont été réalisées à température ambiante sur le spectromètre PAXY du LLB (Figure 2.6). L'échantillon est placé dans un support en cadmium (matériau possédant un très fort coefficient d'absorption des neutrons), au centre duquel a été pratiquée une ouverture. Un passeur d'échantillon à trois positions facilite l'acquisition des données

(Figure 2.7). Le détecteur est un multidétecteur à deux dimensions rempli de BF_3 , constitué de 128×128 cellules de tailles $5 \times 5 \text{ mm}^2$, qui permet l'étude de diffusions anisotropes.

Le faisceau de neutrons utilisé est monochromatique, de longueur d'onde fixée grâce à un sélecteur de vitesse. Les longueurs d'onde λ utilisées dans cette étude sont supérieures à 5 \AA , afin d'éviter des phénomènes de diffraction de Bragg multiple. Le domaine de q exploré varie avec la longueur d'onde et la distance échantillon-détecteur $D_{\text{éch-dét}}$. Les échantillons sont soumis à un champ magnétique saturant \vec{H} (en général de 2 Teslas), produit par un électroaimant (Figure 2.7), et perpendiculaire au vecteur d'onde incident (Figure 2.8). Les durées d'acquisitions varient suivant les configurations, la quantité d'échantillon étudiée et leur nature, soit entre 20 minutes et 5 h par échantillon. Les configurations choisies pour chaque échantillon sont rassemblées dans l'Annexe A.

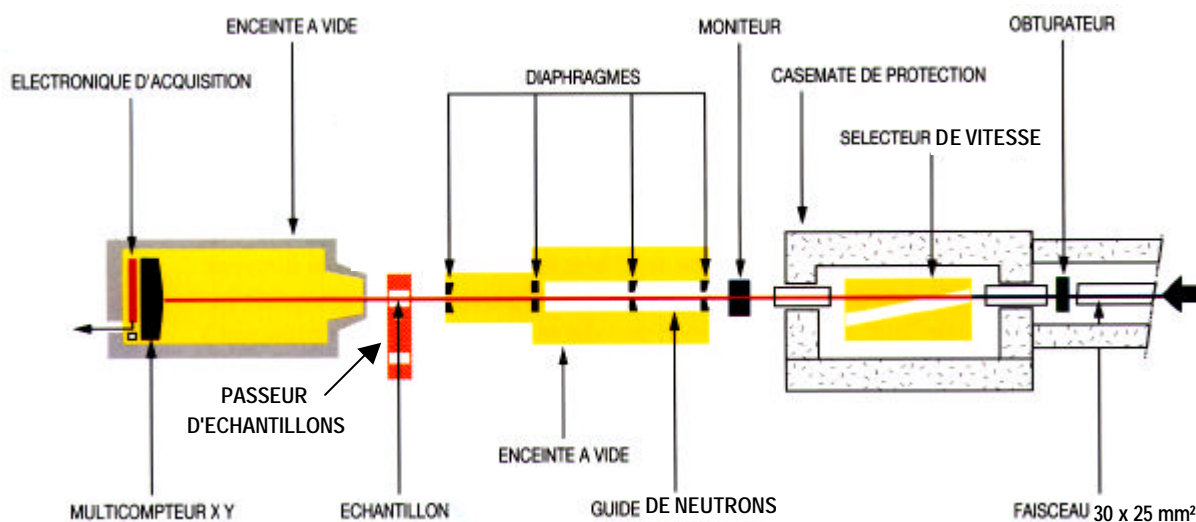


Figure 2.6 - Schéma de principe du spectromètre PAXY pour mesures aux petits angles du LLB.

Pour être caractérisées sous champ magnétique, les poudres nécessitent une préparation spécifique. En effet, il est nécessaire que les agrégats soient maintenus afin que seuls les moments magnétiques s'orientent avec le champ, et non les agrégats eux-mêmes. La taille maximale de l'échantillon doit être de 1 cm^2 sur environ 1 mm d'épaisseur. De plus, il est nécessaire que le volume diffusant puisse être défini de façon exacte afin que la normalisation des spectres de diffusion aux petits angles soit correcte. Les poudres sont donc compactées après broyage afin d'obtenir une pastille. Cette opération est réalisée en deux étapes. Tout d'abord, une quantité d'environ 40 mg de poudre est placée, dans la boîte à gants, entre deux pistons de 8 mm de diamètre calés dans un cylindre creux. Une charge de 10 tonnes est alors appliquée sur les pistons. La pression correspondante est de l'ordre de $1,95 \text{ GPa}$. La pastille, à la fin de cette opération, étant extrêmement fragile, est alors placée entre deux cales d'acier

trempe. Une charge de 14 tonnes est appliquée sur l'ensemble, afin de la consolider. Cela correspond à une pression de 2,73 GPa. La masse totale de poudre fabriquée durant un broyage étant très petite, les pastilles préparées pour les expériences de DNPA servent également pour les caractérisations par diffraction neutronique sur poudre et par EXAFS.

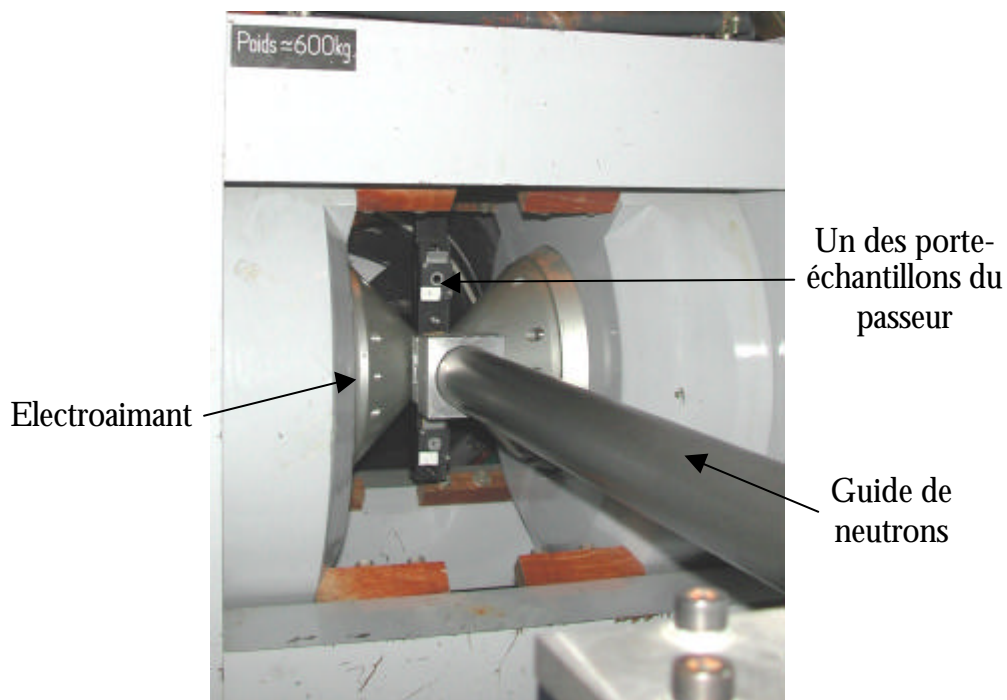


Figure 2.7 - Photographie du passeur d'échantillon et de l'électroaimant.

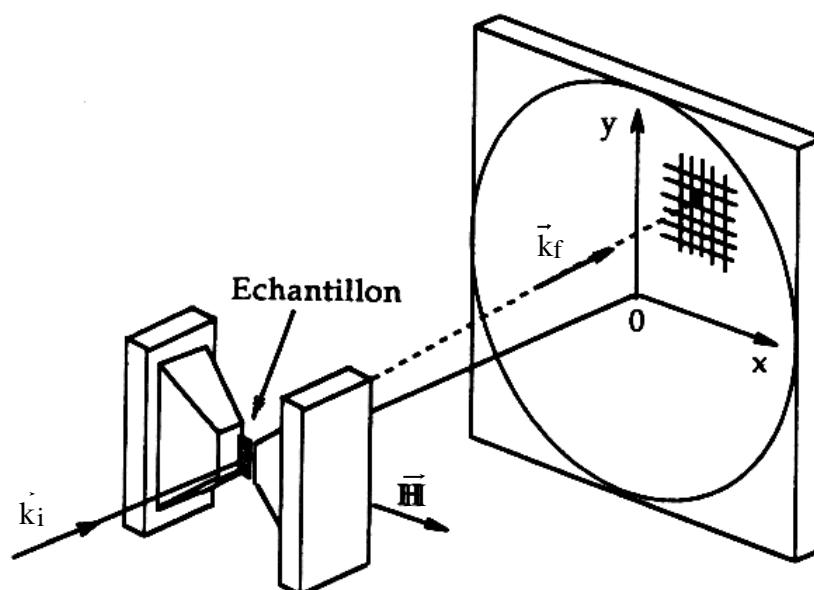


Figure 2.8 – Schéma du montage de DNPA sous champ magnétique.

2.2.3.3 Traitement des données

Les données brutes (Figure 2.9) sont le nombre d'impulsions reçues par chaque cellule du détecteur, rapporté au nombre de neutrons incidents. Les cellules sont repérées par le couple de coordonnées (x,y) auquel correspond un vecteur de diffusion \vec{q} . Lors d'une acquisition de DNPA, l'intensité mesurée est donc en fait égale à :

$$I_{\text{mesurée}} = \varphi(\lambda) B E(\lambda) \Delta\Omega e_{\text{éch}} T_{\text{éch}} \frac{1}{V_{\text{éch}}} \left(\frac{dS}{d\Omega} \right)_{\text{total}} + I_{\text{p.e.}}$$

où $\varphi(\lambda)$ est le flux de neutrons incident, B la section d'échantillon irradiée, $E(\lambda)$ l'efficacité des cellules du détecteur, $\Delta\Omega$ l'angle solide d'une cellule, vu de l'échantillon. $e_{\text{éch}}$ et $T_{\text{éch}}$ sont respectivement l'épaisseur et le facteur de transmission (rapport des intensités transmises à $q = 0$ avec et sans échantillon) de l'échantillon. $I_{\text{p.e.}}$ est l'intensité diffusée par le porte-échantillon. $(d\Sigma/d\Omega)_{\text{total}}$ est la somme du signal cohérent et du signal incohérent. Cette deuxième contribution, due au désordre chimique et structural, ainsi qu'au spin nucléaire et au mélange isotopique de chaque élément, est faible devant la contribution cohérente dans le cas des matériaux étudiés dans ce travail. Elle est estimée seulement dans le cas où les intensités perpendiculaire et parallèle au champ magnétique appliqué sont exploitées (cf. paragraphe 3.1.3).

Le traitement des données brutes est réalisé en deux dimensions, cellule par cellule, grâce au logiciel "Newsas", développé au LLB par A. Buteau. Il consiste en l'opération suivante :

$$\frac{1}{V_{\text{éch}}} \left(\frac{dS}{d\Omega} \right)_{\text{total}} = \frac{I_{\text{mesurée}} - I_{\text{p.e.}} \times T_{\text{éch}}}{\frac{e_{\text{éch}} T_{\text{éch}}}{I_{\text{plexi}} - I_{\text{p.e.}} \times T_{\text{plexi}}}} \times F$$

où I_{plexi} , e_{plexi} et T_{plexi} sont respectivement l'intensité, l'épaisseur et le facteur de transmission du plexiglas. F est le facteur de normalisation.

Le traitement des données brutes consiste donc à :

- (i) enlever la contribution du porte-échantillon, pondérée par la transmission de l'échantillon.
- (ii) diviser la différence par l'épaisseur et la transmission de l'échantillon.

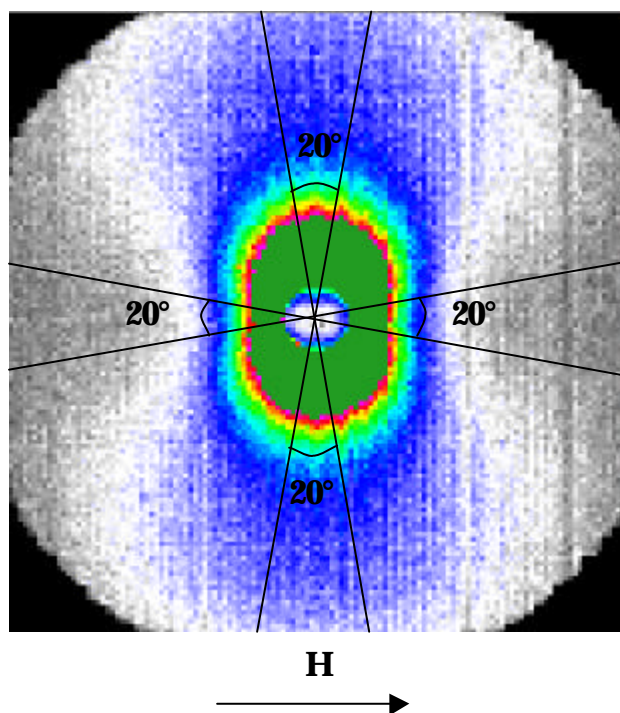


Figure 2.9 – Spectre brut d'iso-intensité du signal de DNPA (multidétecteur de PAXY) obtenu sur un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyé dans PO à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s², puis recuit 4 h à 500°C. Les secteurs angulaires correspondent à des zones de 20° autour des directions parallèle et perpendiculaire au champ magnétique \vec{H} .

(iii) diviser le spectre obtenu par celui diffusé par un morceau de plexiglas, qui engendre une diffusion essentiellement incohérente et produit donc un signal plat sur le domaine angulaire étudié. L'efficacité des cellules du compteur est corrigée en divisant les données par ce signal et en les multipliant par la valeur moyenne. Les données, initialement en nombre de coups, sont alors converties en section efficace par unité de volume $\frac{1}{V_{\text{éch}}} \left(\frac{dS}{dO} \right)_{\text{total}}$ en appliquant un facteur de normalisation F qui tient compte du flux de neutrons incidents $\phi(\lambda)$ et de la section d'échantillon irradiée B :

$$F = \frac{\left\langle \frac{I_{\text{plexi}} - I_{\text{p.e.}} \times T_{\text{plexi}}}{e_{\text{plexi}} T_{\text{plexi}}} \right\rangle}{f(?) B ? O}$$

$\Delta\Omega$ est l'angle solide d'une cellule du détecteur.

Après cette opération, les points expérimentaux sont regroupés par secteurs angulaires de 20° centrés autour de $\alpha = 0^\circ$ et $\alpha = 90^\circ$ (Figure 2.9), afin de séparer les contributions

nucléaire et magnétique de l'intensité diffusée. Alors, si l'échantillon contient N_p particules de volume V_p , on a :

$$\begin{cases} I_{\perp \vec{H}} = N_p V_p \left(\rho_{\text{nucl}}^2 + \rho_{\text{magn}}^2 \right) \left| F_p(\vec{q}) \right|^2 S(\vec{q}) \\ I_{// \vec{H}} = N_p V_p \rho_{\text{nucl}}^2 \left| F_p(\vec{q}) \right|^2 S(\vec{q}) \end{cases}$$

De façon générale, dans un spectre de diffusion entier, trois domaines peuvent être distingués, selon la valeur du produit qR , R étant la taille caractéristique des hétérogénéités que l'on veut caractériser :

(i) $qR \ll 1$, dans lequel l'approximation de Guinier, basée sur un développement limité de $F_p(\vec{q})$ quand qR tend vers 0, est valable. L'intensité diffusée vaut alors, pour des particules supposées sphériques de rayon R :

$$I = I(0) e^{-\frac{q^2 R_g^2}{5}}$$

où R_g^2 est le carré du rayon de giration et vaut, dans le cas de particules sphériques, $3R^2/5$. La pente de la droite, ajustant la dépendance de $\ln(I)$ en fonction de q^2 , donne alors accès au rayon de giration R_g des particules.

(ii) $qR \gg 1$, dans lequel l'approximation de Porod est valable, c'est-à-dire que l'intensité diffusée présente un comportement asymptotique en q^{-4} . Porod a montré que l'intensité diffusée par des particules présentant des interfaces lisses S_p avec la matrice, est alors proportionnelle à la surface totale $S_T/V (= N_p S_p/V)$ des particules :

$$I = \frac{2\rho^2}{q^4} \times \rho^2 \times \frac{S_T}{V}$$

En ajustant $\ln(I)$ en fonction de $\ln(q)$ par une droite de pente -4 , nous déduisons alors la surface totale des particules. Si, par ailleurs, on connaît la fraction volumique $f_p = N_p V_p/V$ des particules, en supposant les particules sphériques, il est possible de déduire un rayon :

$$R = \frac{3 f_p}{4 S_T/V}$$

Si l'interface entre particules et matrice est "rugueuse", l'intensité asymptotique $I(q)$ suit une loi $I \propto q^{-n}$, où la valeur de n est reliée au caractère fractal de l'interface.

(iii) **le domaine intermédiaire**, dans lequel l'intensité diffusée peut être modélisée par l'équation 2.4. Ce domaine de qR est le plus riche en informations car il permet d'obtenir des renseignements sur la forme des particules par l'intermédiaire du comportement de $F_p(\bar{q})$. De plus, dans le cas où les particules n'ont pas toutes la même taille, il est nécessaire d'introduire une distribution de tailles de particules. Nous nous limiterons au cas de particules sphériques. Le nombre moyen N_p de particules s'écrit alors :

$$N_p = \int_0^{\infty} h(R) dR$$

où R est le rayon moyen des particules et $h(R)$ la distribution de tailles. On peut montrer que l'intensité diffusée totale vaut alors :

$$I = \frac{1}{V_{\text{éch}}} \frac{dS}{dO} = f_p \left(f_{\text{nucl}}^2 + f_{\text{magn}}^2 \sin^2(a) \right) \frac{\int_0^{\infty} h(R) V^2(R) F^2(q, R) dR}{\int_0^{\infty} h(R) V(R) dR} S(q, \bar{R}) \quad (\text{Eq. 2.6})$$

où $V(R) = 4\pi R^3/3$, $F(q, R)$ est donné par l'équation 2.5 et \bar{R} est le rayon moyen des particules diffusantes. L'équation 2.6 est alors ajustée aux données expérimentales regroupées suivant les deux secteurs angulaires (ou à la différence des deux, qui est l'intensité diffusée uniquement par les particules ferromagnétiques).

La distribution de taille a été choisie gaussienne car elle permet de bons ajustements et est mathématiquement simple d'utilisation. Dans la littérature, d'autres formes de distributions sont utilisées (logarithmique normalisée, ou encore distributions issues des théories de coalescence de Lifshitz-Slyozov et Wagner). Toutefois, en tenant compte d'un élargissement apparent de la distribution dû à la dispersion en longueur d'onde du faisceau incident, le facteur de forme mesuré devient peu sensible à la forme de la distribution réelle. La distribution la plus simple a donc été retenue.

Comme nous le verrons par la suite, la prise en compte de deux distributions de tailles de particules de même composition a été nécessaire pour reproduire les intensités mesurées : une distribution centrée sur un rayon moyen R_1 important de l'ordre de 10 à 20 nm, pour

laquelle le terme d'interférences a pu être négligé car proche de 1, étant donné le domaine de qR (Figure 2.5), une autre centrée sur un rayon R_2 nettement plus petit, pour laquelle le facteur d'interférences a été considéré sur la base de sphères dures de rayon moyen égal à \bar{R}_2 . L'équation 2.6 devient :

$$I = \left(\rho_{\text{nuc}}^2 + \rho_{\text{magn}}^2 \sin^2(a) \right) \left[f_{p1} \frac{\int_0^{\infty} h_1(R) V_1^2(R) F^2(q, R) dR}{\int_0^{\infty} h_1(R) V_1(R) dR} + f_{p2} \frac{\int_0^{\infty} h_2(R) V_2^2(R) F^2(q, R) dR}{\int_0^{\infty} h_2(R) V_2(R) dR} \right] S(q, \bar{R}_2)$$

Dans le cas de nos échantillons, l'intensité diffusée totale étant due non seulement aux particules ferromagnétiques, mais également à la porosité, et souvent même à des particules superparamagnétiques, c'est l'intensité magnétique ($I_{\perp \bar{H}} - I_{// \bar{H}}$) qui fournit le plus d'informations.

Types de particules réparties dans une matrice de cuivre pur	Carré du contraste nucléaire ($\times 10^{21} \text{ cm}^{-4}$)	Carré du contraste magnétique ($\times 10^{21} \text{ cm}^{-4}$)
fer pur	0,22	2,58
cobalt pur	1,85	2,01
Fe ₃₀ Co ₇₀ cc	0,65	2,67
pores (vide)	4,27	0

Tableau 2.4 – Carrés des contrastes nucléaire et magnétique de différentes phases (susceptibles d'être présentes dans nos échantillons) sous forme de particules réparties dans une matrice de cuivre pur.

Les valeurs des carrés des contrastes nucléaire et magnétique entre la matrice de cuivre pur et chaque phase pouvant être présente dans nos échantillons, sous forme de particules réparties dans cette matrice de cuivre, sont réunies dans le Tableau 2.4. Les volumes atomiques utilisés pour le calcul des contrastes sont ceux de la littérature (cf. paragraphe 1.2.1).

Les barres d'erreur sur les tailles déduites des affinements ont été estimées à environ 10 % en faisant une moyenne sur les différentes combinaisons "rayon moyen/écart type" qui donnent un fit acceptable.

Enfin, une grandeur permet de discuter la composition des particules : c'est le rapport, appelé A, de l'intensité diffusée dans la direction perpendiculaire à \vec{H} à celle diffusée dans la direction parallèle. Si les particules contribuant à la diffusion nucléaire et à la diffusion magnétique sont les mêmes, alors :

$$A = \frac{f_{nucl}^2 + f_{magn}^2}{f_{nucl}^2} = 1 + \frac{f_{magn}^2}{f_{nucl}^2}$$

On peut calculer le rapport A théorique de particules de différentes natures réparties dans une matrice de cuivre (Tableau 2.5).

fer	12,7
cobalt	2,1
Fe ₃₀ Co ₇₀	5,1
pores	1

Tableau 2.5 – Rapport A théorique calculé pour des particules de différentes natures chimiques réparties dans une matrice de cuivre pur.

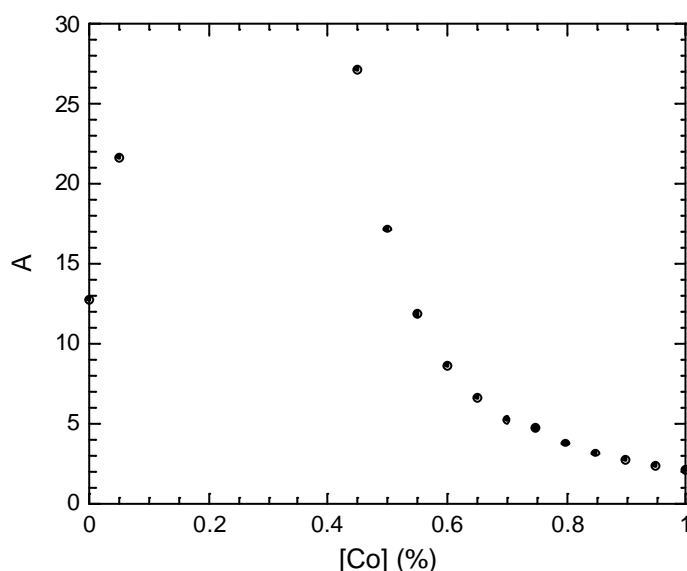


Figure 2.10 - Variation du rapport A pour des particules de Fe_{1-x}Co_x dans une matrice de cuivre pur en fonction de la teneur en cobalt.

Pour des particules de Fe-Co dans une matrice de cuivre pur, le rapport A dépend nettement de la concentration en cobalt (Figure 2.10) :

- pour [Co] = 80%, A = 3,8.

- pour [Co] = 60%, A = 8,6.

Il diverge à faibles concentrations de cobalt car le contraste nucléaire s'annule pour [Co] ~ 25 %.

2.3 Mesures d'aimantation

Cette technique permet de connaître l'état magnétique de nos échantillons : ferromagnétique, paramagnétique, superparamagnétique ou encore verre de spin. Elle est complémentaire de la diffraction et de la DNPA, puisqu'elle permet une caractérisation de la répartition de la totalité des atomes magnétiques, aussi bien sous forme de précipités (toutes les tailles sont prises en compte), qu'en solution solide dans la matrice.

2.3.1 Magnétisme

Ce paragraphe s'inspire des ouvrages [Rado 63] [Cullity 72] [Herpin 68] [Sappey 97]. Les mesures d'aimantation permettent de déterminer l'état magnétique des échantillons étudiés. Il existe 3 classes de matériaux magnétiques :

(i) **diamagnétique** : leur aimantation est proportionnelle au champ magnétique appliqué, avec un coefficient de proportionnalité (susceptibilité magnétique) extrêmement faible et négatif, indépendant de la température.

(ii) **paramagnétique** : leur susceptibilité magnétique est positive. Il y a deux types de paramagnétisme :

- le paramagnétisme de Pauli, caractéristique de métaux simples, indépendant de la température.

- le paramagnétisme de Curie, caractérisé par des moments magnétiques localisés sur les atomes. Si les interactions entre les moments magnétiques sont faibles, leur aimantation obéit à la loi de Curie :

$$M = \frac{C}{T} H$$

où C est la constante de Curie du matériau, T est la température de mesure, et H le champ magnétique appliqué.

P. Langevin a montré que la constante de Curie peut s'écrire :

$$C = \frac{N\mu^2}{3k_B}$$

où N est le nombre d'atomes contenus dans le matériau, de moment magnétique moyen par atome μ . k_B est la constante de Boltzman. Cette loi n'est valable que lorsque $\mu H/k_B T < 1$. Au-delà, l'aimantation s'écrit :

$$M = N\mu \cdot L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)$$

où L est la fonction de Langevin qui est équivalente à $x/3$ lorsque x tend vers 0, et tend vers 1 lorsque x tend vers l'infini :

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$$

(iii) **magnétique ordonné**, avec des moments magnétiques localisés sur les atomes :

- soit parallèles entre eux, donnant lieu à une aimantation macroscopique (ferromagnétisme),
- soit antiparallèles, donnant lieu à une aimantation macroscopique nulle en champ nul (antiferromagnétisme),
- soit antiparallèles partiellement compensés (ferrimagnétisme).

Au-dessus d'une température critique T_C (température de Curie pour les ferromagnétiques, température de Néel pour les antiferromagnétiques), les matériaux magnétiques ordonnés deviennent paramagnétiques, et leur aimantation obéit à la loi de Curie-Weiss lorsque $\mu H/k_B T < 1$ (développement limité de la fonction de Langevin) :

$$M = \frac{C}{T - T_C} H$$

et à la loi de Langevin sinon (champ magnétique élevé).

Lorsque le cristal ferromagnétique analysé est gros (? 10-100 nm), il est partagé en domaines de Weiss qui permettent au système de diminuer son énergie. Mais lorsque le cristal ferromagnétique est de taille nanométrique, l'énergie du cristal divisé en domaines est plus grande que l'énergie magnétique du système sans parois : aussi le cristal reste-t-il monodomaine. Dans ce cas-là, lorsqu'aucun champ magnétique extérieur n'est appliqué, les spins de ces particules monodomaines s'orientent dans des directions particulières, appelées

directions de facile aimantation, grâce à l'énergie dite d'anisotropie magnétocristalline. Celle-ci est de l'ordre de KV , où K est la constante d'anisotropie magnétocristalline (à 300 K, $K_{Fe} = 4,8 \cdot 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$ et $K_{Co} = 45,0 \cdot 10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$) et V est le volume de la particule. Mais, en dessous d'une certaine taille, qui dépend des matériaux, de la température de mesure et du champ magnétique appliqué, lorsque l'énergie thermique devient légèrement supérieure à la barrière d'énergie d'anisotropie magnétocristalline, le moment magnétique résultant de la particule ferromagnétique fluctue en permanence. On dit alors que la particule est superparamagnétique. Le temps de relaxation superparamagnétique τ est égal à :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B T}} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

où τ_0 est de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-10} s pour des particules superparamagnétiques. Si la durée de la mesure t_m ($= 10^{-2}$ s) est très inférieure à τ , le moment magnétique résultant du cristal superparamagnétique ne fluctue pas pendant la mesure, et l'état est dit gelé. Si, en revanche, $t_m \gg \tau$, de nombreuses fluctuations ont lieu pendant la mesure et le moment moyen mesuré est nul. Dans un ensemble de particules superparamagnétiques monodisperses soumises à un champ magnétique, lorsqu'on augmente la température, les particules sont gelées et sont sur le point de fluctuer à nouveau lorsque τ (qui décroît lorsque la température augmente) devient de l'ordre de t_m . Cette situation se produit à une température dite "de blocage" T_b , et se traduit par un maximum sur la courbe $M(T)$, dont la position permet alors d'estimer la taille de ces particules. Par ailleurs, l'aimantation de particules superparamagnétiques ne présente ni hysteresis, ni champ coercitif dans la courbe $M(H)$, et les courbes $M(H/T)$ mesurées à différentes températures se superposent. Pour $T > T_b$, l'aimantation de particules superparamagnétiques monodomaines obéit à la loi de Langevin (approximation d'une population de particules superparamagnétiques indépendantes, pour laquelle on néglige les effets d'anisotropie magnétocristalline). Pour $T < T_b$, l'aimantation est quasiment nulle si le système a été refroidi sans champ magnétique (Figure 2.12a), et constante non nulle s'il a été refroidi sous champ (Figure 2.12b).

Dans le cas d'un système de particules polydisperses, les variations de régimes ne sont pas si franches du fait de la présence d'une distribution de températures de blocage, caractéristiques d'une distribution de volumes de particules. Par ailleurs, la position de cette distribution de températures de blocage peut dépendre de la distance entre les particules : si leur concentration est suffisamment importante pour que des interactions entre particules se

produisent, le pic situé autour de T_b moyen sur la courbe $M(T)$ se déplace vers les plus hautes températures (Figure 2.11).

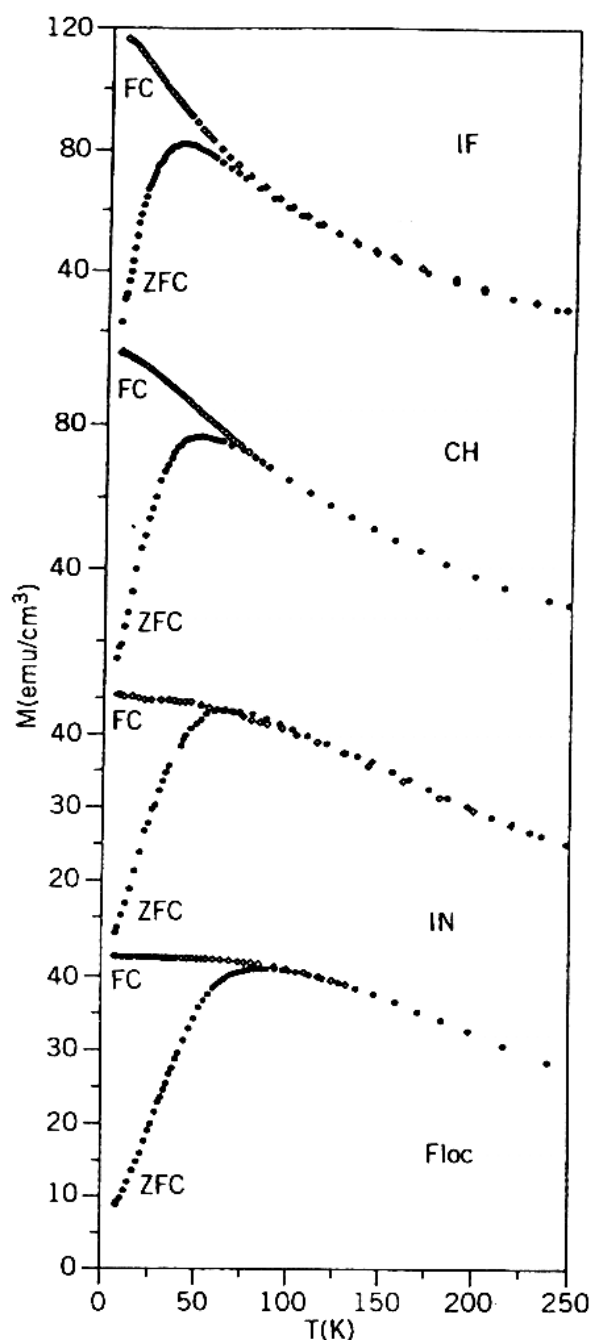


Figure 2.11 - Variation de l'aimantation en fonction de la température, mesurée en suivant les procédures FC et ZFC, d'une matrice de polymère dans laquelle sont dispersées des particules polydisperses de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Leur diamètre moyen est de 7 nm. Les différentes courbes présentent la variation de comportement en fonction de la distance l entre particules : pour $l = 35$ nm (IF), les particules ne sont pas en interaction, pour $l = 10$ nm (CH), des interactions commencent à apparaître. Les courbes IN montrent le comportement de particules formant des chaînes, et les courbes Floc, celui de particules formant des agrégats [Dormann 97].

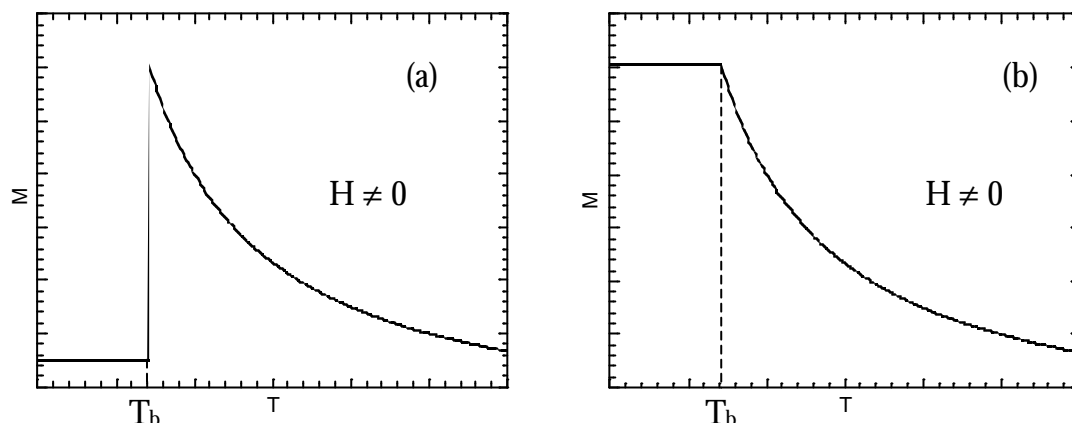


Figure 2.12 - Evolution des courbes $M(T)$ mesurées en suivant les procédures (a) ZFC (refroidissement sans champ magnétique) et (b) FC (refroidissement sous un champ magnétique H), d'un système de particules superparamagnétiques monodisperses soumises à un champ magnétique H pendant la mesure [Viret 00].

Par ailleurs, un système d'atomes magnétiques répartis aléatoirement dans une matrice non magnétique, et ayant leurs spins en interaction, forme un verre de spin. Cette interaction fait également apparaître sur les courbes $M(T)$ FC et ZFC un pic en-dessous duquel les spins sont gelés. Cette température est appelée température de blocage du verre de spin et notée T_g . Deux exemples de courbes FC et ZFC obtenues sur des systèmes présentant des verres de spins sont représentés Figure 2.13 et Figure 2.14.

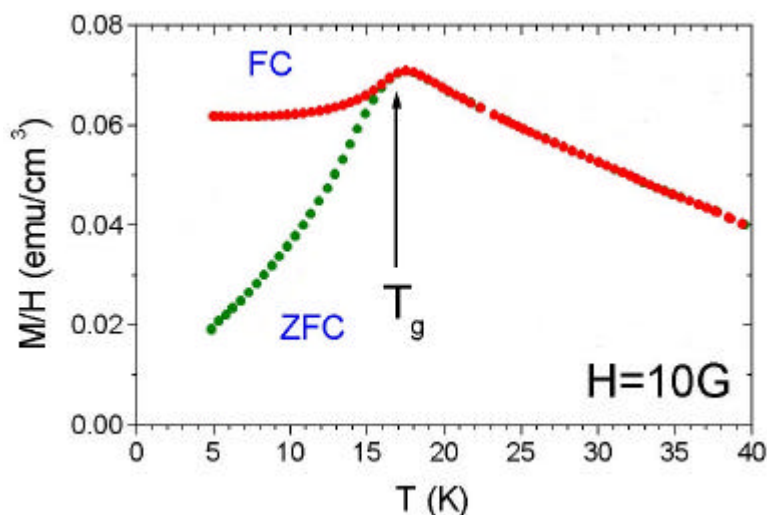


Figure 2.13 - Variation de l'aimantation en fonction de la température, mesurée sous un champ magnétique de 10 G en suivant les procédures FC et ZFC, sur le composé $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, présentant un comportement verre de spin en-dessous de 17 K [Vincent].

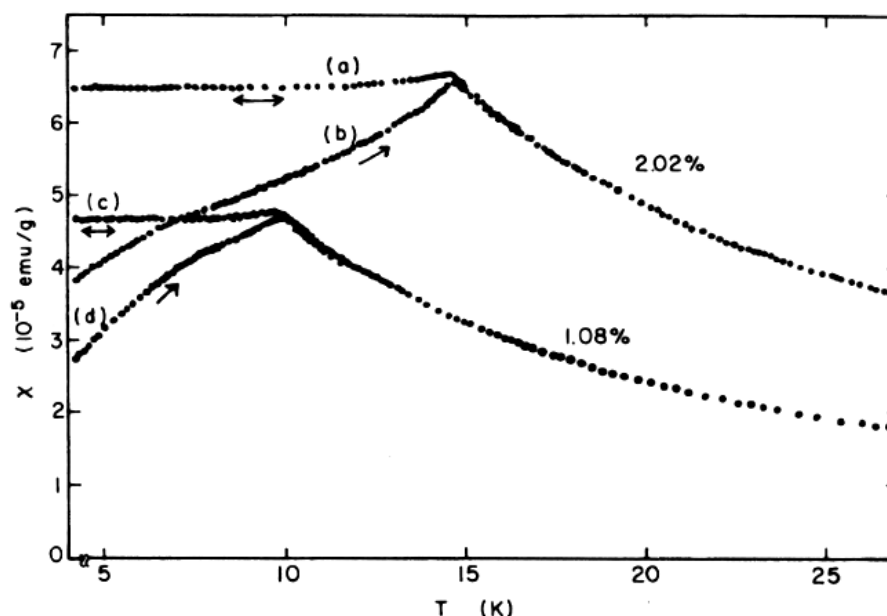


Figure 2.14 - Variation de l'aimantation en fonction de la température, mesurée sous un champ magnétique de 10 G en suivant les procédures FC (a et c) et ZFC (b et d), sur le système Cu-Mn pour des concentrations de Mn de 1,08 % et 2,02 % [Mydosh 93]. Lorsque la concentration en atomes magnétiques est divisée par deux, la température de blocage du verre de spin est fortement diminuée. Les courbes (a) et (c) sont réversibles et les courbes (b) et (d) sont mesurées au chauffage.

2.3.2 Dispositif expérimental

L'aimantation des échantillons est mesurée au Service de Physique de L'Etat Condensé (SPEC) au CEA Saclay dans un magnétomètre à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) Cryogenic Ltd S600X (Figure 2.15). La valeur de l'aimantation à une température et sous un champ magnétique donnés est en fait la variation moyenne de flux magnétique (quatre mesures sont réalisées), mesurée lors du déplacement de l'échantillon à travers trois bobines supraconductrices plongées dans de l'hélium liquide : deux petites contenant $N/2$ spires enroulées dans un sens, et une troisième à N spires enroulées dans l'autre sens, située entre les deux autres (Figure 2.16). L'aimantation de l'échantillon est mesurée :

- d'une part, en fonction du champ magnétique, à température constante. Le premier point de la courbe est mesuré à champ nul. Les points suivants le sont en augmentant le champ magnétique progressivement jusqu'à 5,5 T, puis en le diminuant jusqu'à 0 T, afin de mesurer le champ coercitif, enfin en le diminuant jusqu'à $-0,05$ T afin de mesurer l'aimantation rémanente. La courbe d'hysteresis est mesurée à 300 K et à 5 K.

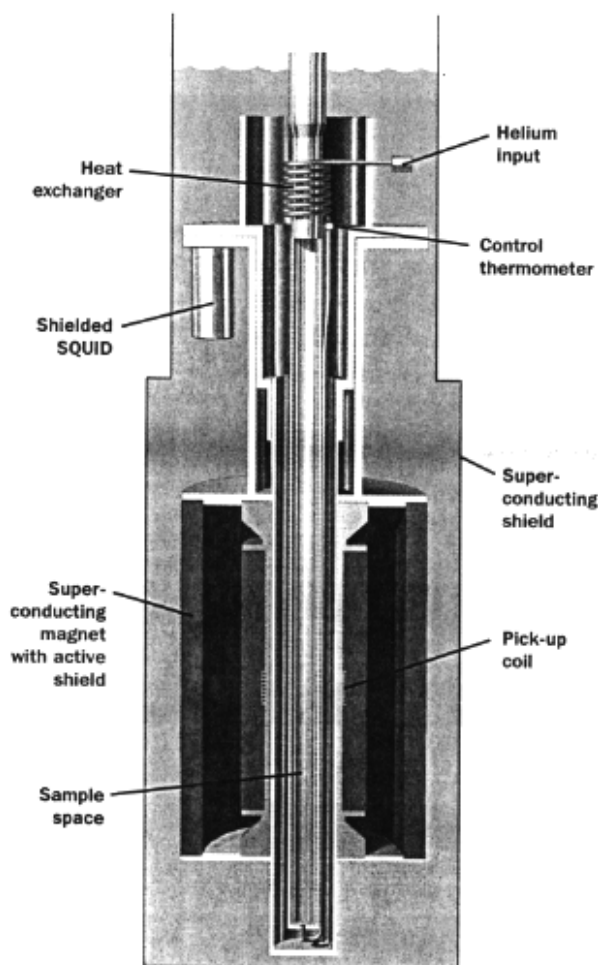


Figure 2.15 - Schéma du SQUID Cryogenic Ltd S600X.

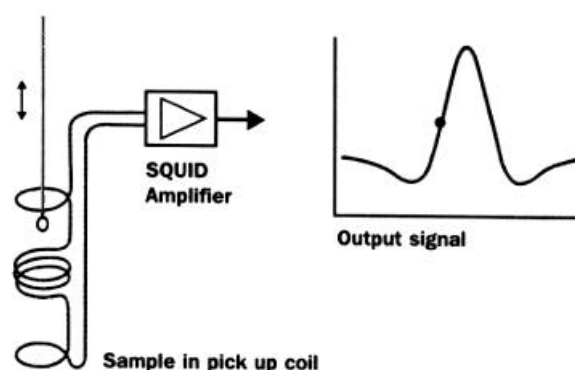


Figure 2.16 - Principe du magnétomètre à SQUID : l'échantillon traverse les trois bobines schématisées sur la gauche de la figure, celle du milieu ayant deux fois plus de spires et étant enroulée dans le sens inverse des deux autres. La réponse de l'échantillon est visible sur la courbe de droite : les pics négatifs et positif correspondent respectivement aux réponses lors du passage dans les petites bobines et dans la grosse bobine. Cette opération est répétée quatre fois. L'aimantation finale est la moyenne des quatre signaux mesurés.

- d'autre part, en fonction de la température sous un champ magnétique constant de 0,005 T. Deux types de mesures sont successivement effectuées : (i) l'échantillon est d'abord refroidi sans champ magnétique jusqu'à 5 K. Le champ est alors appliqué, et le premier point mesuré. Les points suivants sont mesurés en augmentant la température progressivement jusqu'à 300 K. La courbe obtenue est dite "Zero Field Cooled" (ZFC). (ii) L'échantillon est alors de nouveau refroidi à 5 K, cette fois en laissant le champ appliqué. La mesure des points est encore réalisée pendant le réchauffage progressif jusqu'à 300 K (plus pratique). La deuxième courbe obtenue, réversible en température, est dite "Field Cooled" (FC).

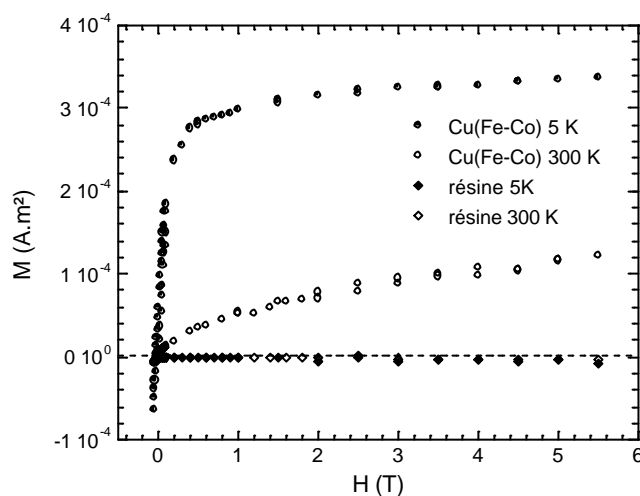


Figure 2.17 - Comparaison des aimantations $M(H)$ mesurées, à 300K et à 5 K, sur un bloc de résine ne contenant pas d'échantillon, et sur un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ (broyé en une seule étape à partir des poudres élémentaires de cuivre, fer et cobalt à l'ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2), contenu dans de la résine.

La quantité de matière nécessaire à une acquisition est très faible, de l'ordre de 10 à 20 mg, ce qui correspond à quelques agrégats de poudre. Puisque l'échantillon est soumis à un champ magnétique, il est nécessaire, comme dans le cas des expériences de DNPA, que les agrégats ne tournent pas sous l'effet du champ magnétique, et que seuls les moments magnétiques des particules ferromagnétiques s'alignent suivant le champ. Par ailleurs, il est nécessaire que l'échantillon puisse se déplacer verticalement dans les bobines sans que les agrégats bougent sous la variation de champ magnétique, et également qu'ils restent tous en groupe afin de ne mesurer qu'un signal. La première idée a été de placer la poudre au fond d'une gélule en plastique transparent suspendue au bout d'un fil de cuivre, et de la recouvrir d'une graisse très visqueuse. C'est le dispositif habituel utilisé au SPEC. Or, la valeur de l'aimantation mesurée à 300 K sur un échantillon de Cu-Co recuit a été trouvée plus élevée que celles mesurées à 5 et à 260 K. L'explication la plus probable est que, au-dessus de 260 K,

les agrégats de poudre bougent sous l'effet du champ magnétique. La deuxième idée a alors été d'emprisonner la poudre dans de la résine EPOXY transparente. Celle-ci, après avoir été dégazée, a été versée sur la poudre amassée au fond d'un moule cylindrique, puis s'est solidifiée à température ambiante en une durée d'environ 24 h. La résine contenant la poudre a ensuite été coincée dans une paille transparente de diamètre légèrement supérieur à celui du moule cylindrique. Il a été vérifié que le signal $M(H)$ de la résine est négligeable par rapport à celui des échantillons (Figure 2.17), et que les résultats obtenus à différentes températures sont cette fois-ci cohérents.

2.3.3 Méthode d'analyse des résultats

Les courbes d'aimantation mesurées sur nos échantillons (Figure 2.18) ne présentent pratiquement pas d'effet d'hysteresis ni de champ coercitif (Figure 2.19). De plus, on observe que le signal magnétique total semble être la somme d'une contribution qui sature sous les champs utilisés (< 6 T), bien décrite par une fonction de Langevin, et d'une contribution linéaire en champ magnétique (Figure 2.18b). Nous faisons alors l'hypothèse que le signal peut effectivement être séparé en deux parties résultant, d'une part, d'une contribution de nanoparticules assez grosses constituées de matériau ferromagnétique, dont le moment sature sous quelques Teslas ; d'autre part, d'une contribution d'atomes de fer et/ou de cobalt, soit dispersés dans la matrice de cuivre qui devient paramagnétique, soit sous forme de petites particules superparamagnétiques. Nous avons pu montrer que l'aimantation totale peut être ajustée sous la forme :

$$M = M_{\text{ferro}} + M_{\text{para}} = N_{\text{ferro}}^p \mu_{\text{ferro}}^p L\left(\frac{\mu_{\text{ferro}}^p H}{k_B T}\right) + \frac{N_{\text{para}}^{\text{at}} \mu_{\text{para}}^{\text{at}2} + N_{\text{super}}^p \mu_{\text{super}}^p{}^2}{3 k_B T} H \quad (\text{Eq. 2.8})$$

où T et H sont respectivement les valeurs de la température et du champ magnétique appliqué. N_{ferro}^p et μ_{ferro}^p sont le nombre et le moment ferromagnétique moyen des particules ferromagnétiques (dont le moment est saturé sous quelques Teslas et à la température de mesure). $N_{\text{para}}^{\text{at}}$ et $\mu_{\text{para}}^{\text{at}}$ sont le nombre et le moment paramagnétique moyen par atome des atomes paramagnétiques (en solution solide dans la matrice). N_{super}^p et μ_{super}^p sont le nombre et le moment magnétique moyen des particules superparamagnétiques (dont le moment ne sature pas sous quelques Teslas et à la température de mesure).

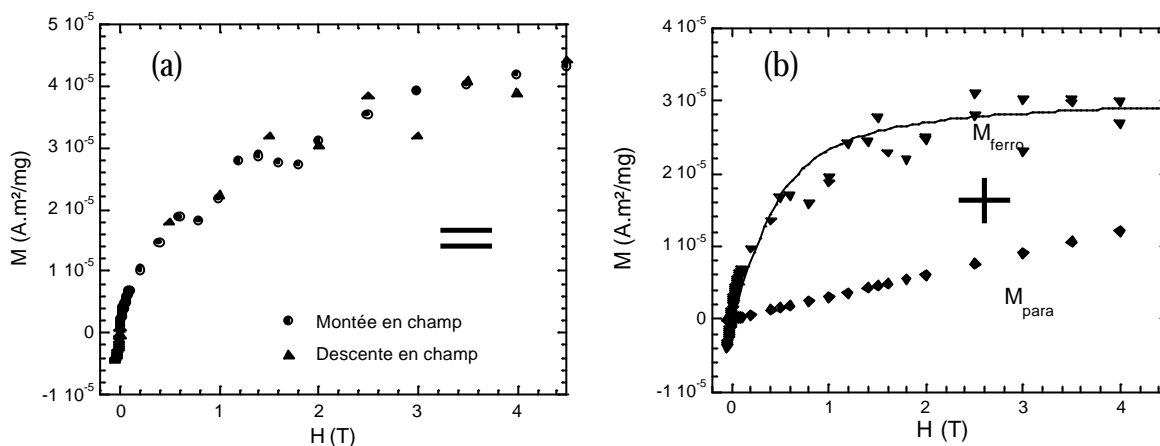


Figure 2.18 – Décomposition de la courbe d'hysteresis mesurée à 300 K sur un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{20}$ broyé dans PO à température ambiante et avec une intensité de 1000 m/s^2 , en deux contributions : ferromagnétique (ajustée avec une fonction de Langevin) et paramagnétique. Sur la courbe (a), des symboles différents marquent les points mesurés à la montée en champ et à la descente en champ.

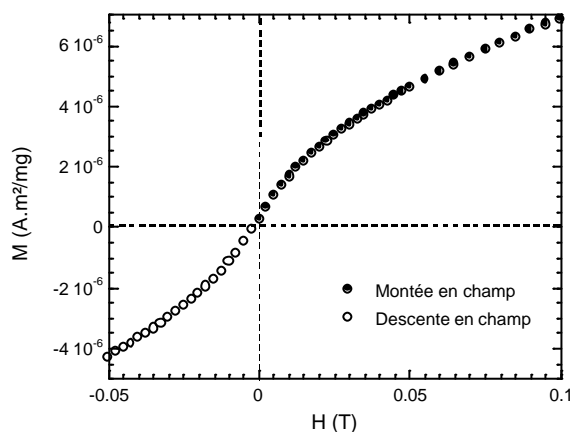


Figure 2.19- Zoom de la courbe $M(H)$ de la Figure 2.18a autour de $H = 0 \text{ T}$.

En soustrayant M_{para} à M sur tout le domaine de H , on déduit M_{ferro} . Pour des valeurs de H suffisamment grandes, M_{ferro} tend vers $N_{\text{ferro}}^p \cdot \mu_{\text{ferro}}^p$, qui est égal à $N_{\text{ferro}}^{\text{at}} \cdot \mu_{\text{ferro}}^{\text{at}}$. Si le moment magnétique par atome des atomes ferromagnétiques $\mu_{\text{ferro}}^{\text{at}}$ est connu, on déduit le nombre d'atomes ferromagnétique $N_{\text{ferro}}^{\text{at}}$. Puisqu'on connaît la masse totale d'échantillon étudié, on connaît le nombre total d'atomes magnétiques contenus dans l'échantillon. On en déduit ainsi la fraction ferromagnétique. Les barres d'erreur données dans ce manuscrit tiennent compte uniquement d'une erreur de 10 % sur l'estimation de la valeur de M_{ferro} à saturation, entraînant une erreur de même importance sur la valeur de la fraction ferromagnétique. L'erreur due à la détermination de la masse totale d'échantillon est estimée à 1 % et est donc négligeable dans le calcul de la fraction ferromagnétique.

D'autre part, la valeur de M_{ferro} autour de $H=0$, divisée par celle à grands H , donne accès à la valeur du moment magnétique des particules ferromagnétiques :

$$3k_B T \frac{M_{\text{ferro}}(H \approx 0)/H}{M_{\text{ferro}}(H \text{ grand})} = 3k_B T \frac{\frac{N_{\text{ferro}}^p \mu_{\text{ferro}}^p}{3k_B T}}{N_{\text{ferro}}^p \mu_{\text{ferro}}^p} = \mu_{\text{ferro}}^p$$

donc à leur nombre, N_{ferro}^p , ce qui permet d'estimer le volume moyen d'une particule V_{ferro}^p :

$$V_{\text{ferro}}^p = V_{\text{at}}^p N(\text{at}/p) = V_{\text{at}}^p \frac{N_{\text{ferro}}^{\text{at}}}{N_{\text{ferro}}^p}$$

où V_{at}^p est le volume atomique des particules ferromagnétiques et $N(\text{at}/p)$ le nombre d'atomes par particule. En supposant que les particules sont sphériques, on peut déduire un rayon moyen R de particules :

$$R = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} V_{\text{at}}^p \frac{N_{\text{ferro}}^{\text{at}}}{N_{\text{ferro}}^p}} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Il est difficile de tirer des informations du signal paramagnétique si les deux contributions des particules superparamagnétiques et de la matrice paramagnétique coexistent.

Par ailleurs, l'étude des courbes $M(T)$ FC et ZFC renseigne sur l'état magnétique du système étudié : dans notre cas, la présence de particules superparamagnétiques ou encore celle d'un verre de spin, si les atomes magnétiques sont en solution solide dans la matrice. Dans le cas de particules superparamagnétiques, la position du pic de la courbe ZFC permet théoriquement de déduire la taille des particules gelées sous 0,005 T, à l'aide de l'équation 2.7, dans laquelle le temps de relaxation est pris égal à la durée de la mesure (10^{-2} s).

2.4 Les mesures d'absorption de rayons X⁽¹⁾

Cette technique, "résolue" en nature d'atome, permet de caractériser l'environnement des différents éléments constituant nos échantillons au niveau local (coordination et distance entre premiers voisins). Elle est complémentaire des trois autres techniques, puisqu'elle permettra entre autres d'avoir des informations sur la composition et la structure cristalline des précipités de Fe-Co.

2.4.1 Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse un matériau, une partie de l'intensité est absorbée par ce matériau. On définit alors un coefficient d'absorption μ , fonction de l'énergie des photons incidents, $h\nu$, et qui traduit l'existence de transitions électroniques d'un état fondamental vers un état excité. Si $h\nu$ est supérieur à l'énergie de liaison E_0 d'un électron de cœur, cet électron s'excite et devient photoélectron. Son énergie cinétique vaut alors $h\nu - E_0$. La lacune sur la couche ayant perdu un électron est comblée lors d'un processus de désexcitation par l'émission, soit d'un électron Auger, soit d'un photon de fluorescence (Figure 2.20).

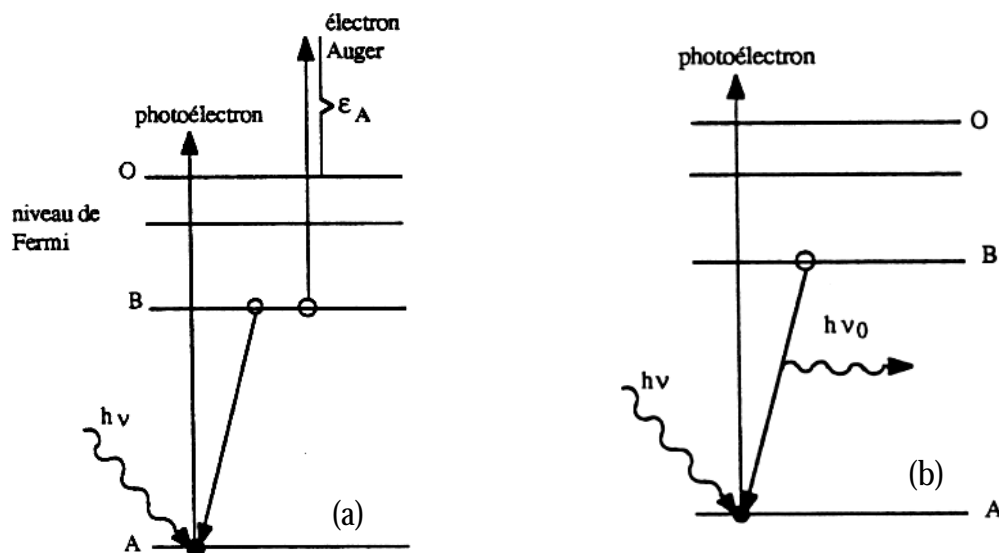


Figure 2.20 – Processus de désexcitation d'un électron de cœur par émission (a) d'un électron Auger, ou (b) d'un photon de fluorescence.

Au photoélectron émis, on associe une onde sortante sphérique (Figure 2.21), de vecteur d'onde \mathbf{k} dont le module vaut :

⁽¹⁾ Ce paragraphe est fortement inspiré de [Proux 98].

$$k = \sqrt{\frac{2 m_e E}{\hbar^2}}$$

où m_e est la masse de l'électron et E son énergie cinétique. Cette onde sortante se propage dans le matériau étudié à partir de l'atome, dit "central", qui a émis un photoélectron, et interagit avec le potentiel électronique des atomes voisins, qui deviennent des atomes diffuseurs.

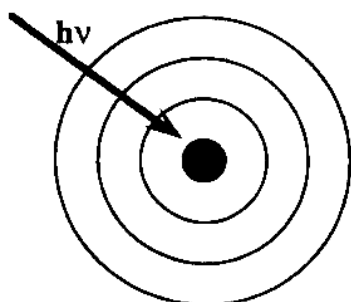


Figure 2.21 – Schéma du processus d'émission d'un photoélectron, à laquelle est associée une onde sortante sphérique, après absorption d'un photon d'énergie $h\nu$.

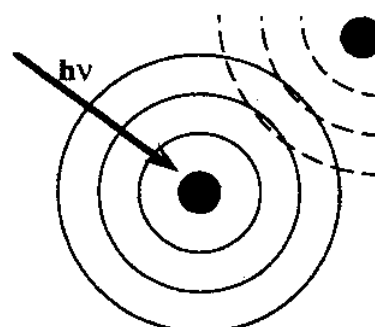


Figure 2.22 – Schéma des interférences entre l'onde sortante et l'onde rétrodiffusée par un atome voisin.

L'état final de l'atome central est alors le résultat de l'interférence entre l'onde sortante et les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins (Figure 2.22), ce qui se traduit par des oscillations du coefficient d'absorption après seuil. Le signal d'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), qui exprime les oscillations de $\mu(E)$ autour d'une courbe moyenne caractéristique de l'atome isolé (cf. paragraphe 2.4.3), s'écrit :

$$\chi(k) = -\frac{S_0^2}{k} \sum_j \frac{N_j}{R_j^2} F_j(k) e^{-\frac{2R_j}{\lambda}} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin[2kR_j + \phi_j(k)] \quad (\text{Eq. 2.10})$$

où j est l'indice des couches voisines de coordination, situées à distance R_j de l'atome central, et possédant un nombre N_j d'atomes. σ_j , appelé facteur de "Debye-Waller", est l'écart quadratique moyen par rapport à la distance d'équilibre R_j . Son carré est la somme de deux contributions : l'une caractéristique du désordre thermique, l'autre du désordre topologique. $F_j(k)$ est l'amplitude de rétrodiffusion de chacun des atomes constituant la couche de coordination j : elle dépend de leur nature chimique, ainsi que du vecteur d'onde. $\phi_j(k)$ est le déphasage total de l'onde rétrodiffusée par rapport à l'onde incidente : il dépend

essentiellement de la nature des atomes diffuseurs. S_0^2 est le facteur d'échelle, qui permet de tenir compte des artefacts de mesure dus entre autres à la diffusion multiple. λ est le libre parcours moyen des photoélectrons.

Jusqu'à environ 50 eV au-dessus de l'énergie de seuil, les photoélectrons ont un libre parcours moyen élevé et subissent donc des diffusions multiples. Le signal, appelé XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure), permet de sonder la structure électronique globale du matériau étudié. Le signal étant très difficile à analyser quantitativement, seule une étude qualitative sera réalisée. En effet, les signaux XANES des structures cc et cfc sont très différents (Figure 2.23).

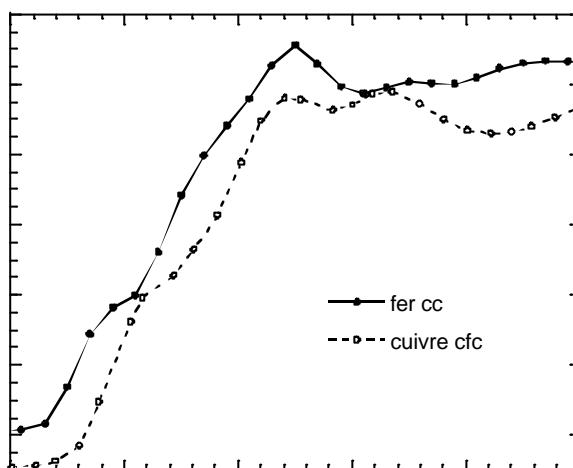


Figure 2.23 - Signaux XANES (normalisés à 1 et décalés en énergie) obtenus aux seuils du fer et du cuivre sur des feuilles respectivement de fer pur cc et de cuivre pur cfc. L'échelle est de 50 eV.

Au-dessus de 50 eV au-dessus de l'énergie de seuil, le libre parcours moyen du photoélectron diminue, mais la diffusion multiple existe toujours. Toutefois, en ne considérant que les plus proches voisins, ce problème disparaît. Le signal, appelé EXAFS, permet alors de sonder la structure atomique locale du matériau autour d'un type d'atome donné.

2.4.2 Procédure expérimentale

Les expériences d'EXAFS ont été réalisées au LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) sur le poste XAS 13 de la ligne de lumière D42 (Figure 2.24) à température ambiante. Le monochromateur est constitué de deux monocristaux taillés dans un même monocristal de silicium suivant le plan (111) (dispositif "channel-cut").

L'utilisation de la double réflexion de Bragg permet d'avoir une meilleure résolution en angle et en énergie.

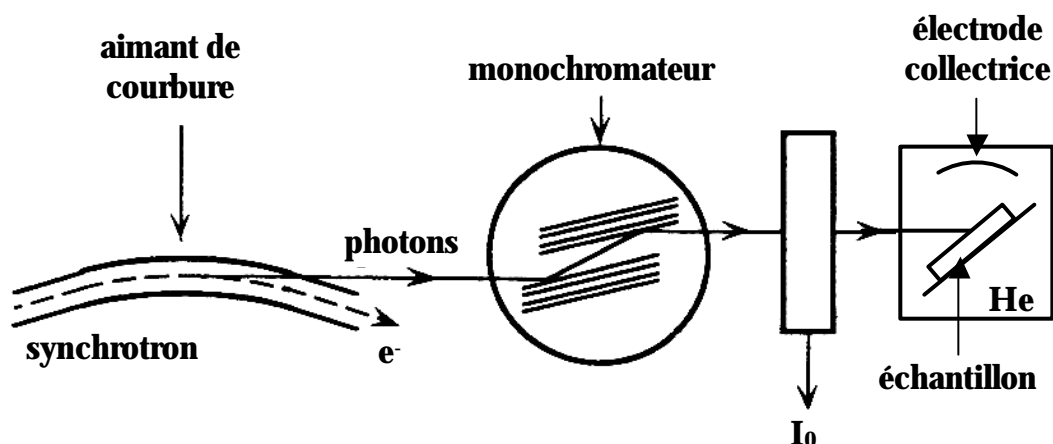


Figure 2.24 – Schéma de principe du poste XAS 13 du LURE.

L'intensité I_0 du faisceau de rayons X avant l'échantillon est mesurée grâce à une chambre à ionisation. En général, l'intensité I transmise par l'échantillon est mesurée de la même façon. Toutefois, pour que l'expérience puisse se faire par transmission, il faut que l'échantillon ait une épaisseur de l'ordre de quelques microns. Dans le cas de nos échantillons, la préparation s'est avérée impossible. Aussi avons-nous réalisé une étude par courant électronique de conversion (CEY) qui consiste à détecter, dans une chambre à ionisation sous flux de gaz hélium [Tourillon 89], les électrons Auger et secondaires émis après le processus d'absorption [Kordesch 84]. L'épaisseur sondée est de l'ordre de 100 nm [Girardeau 92]. Les expériences ont été réalisées sur les poudres pastillées (cf. paragraphe 2.2.3.2). Ces pastilles ont été collées avec du scotch sur un porte-échantillon plan. Le faisceau de rayons X est réglé de sorte qu'il ne déborde pas de la pastille.

Les points sont mesurés par pas de 2 eV pendant 2 s. Deux passages ont été réalisés afin d'avoir un bon rapport signal sur bruit.

Les énergies de seuil caractéristiques de la couche électronique K des atomes présents dans nos échantillons sont rassemblées dans le Tableau 2.6.

Atomes constituant nos échantillons	Cu	Fe	Co
Energie de seuil (eV)	8979	7112	7709

Tableau 2.6 – Energies de seuil de la couche électronique K des atomes de cuivre, de fer et de cobalt.

2.4.3 Traitement des données

Les signaux d'EXAFS ont été analysés avec l'application "EXAFS pour le Mac" d'A. Michalowicz [Michalowicz 97]. Dans le cas où l'expérience est réalisée par transmission, le coefficient d'absorption est égal à :

$$\mu(E) = \frac{1}{e} \ln \left(\frac{I_0}{I_1} \right)$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon.

Dans le cas d'une expérience par CEY, le coefficient d'absorption est égal à :

$$\mu(E) = \frac{I_1}{I_0}$$

Le traitement des données consiste à (Figure 2.26 à Figure 2.28) :

- (i) ajuster le préseuil (région avant seuil) par une droite, et l'extrapoler sur tout le spectre. Cette portion de droite, appelée $\mu_0(E)$, est soustraite au spectre.
- (ii) ajuster une fonction polynomiale de degré 5, $\mu_1(E)$, représentant l'absorption atomique, et passant par le signal moyen restant. On a alors accès à $\chi(E)$, c'est-à-dire aux oscillations qui contiennent les informations sur l'environnement de l'atome absorbeur :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)}$$

- (iii) déterminer l'énergie de seuil E_0 . On choisit en général l'énergie du premier point d'inflexion de $\mu(E)$. Il est alors possible de réaliser le changement de variable :

$$k = \sqrt{\frac{2 m_e (E - E_0)}{\hbar^2}}$$

afin d'écrire la fonction χ en fonction de k .

- (iv) réaliser une transformée de Fourier, $F(R)$, de $\chi(k)$ afin de séparer les contributions des différentes couches de coordination.
- (v) isoler le premier pic (le plus intense) correspondant aux couches de coordination les plus proches. Cela nous permet de nous affranchir de la diffusion multiple. Dans le cas de

structures cfc, le pic analysé ne contient des informations que sur la première couche de coordination ; dans le cas de structures cc, les deux premières couches (comprenant 8 et 6 atomes respectivement, et dont les distances à l'atome central sont peu différentes) sont concernées, et doivent être analysées simultanément.

(vi) réaliser une transformée de Fourier inverse, $\chi_{\text{filtré}}(k)$, de $F(R)$ sur le pic choisi. La Figure 2.25 montre la différence des signaux EXAFS filtrés obtenus sur des feuilles de cuivre cfc et de fer α . A ce stade du traitement, la comparaison des signaux EXAFS filtrés nous renseigne donc qualitativement sur la structure des différents éléments présents dans les échantillons.

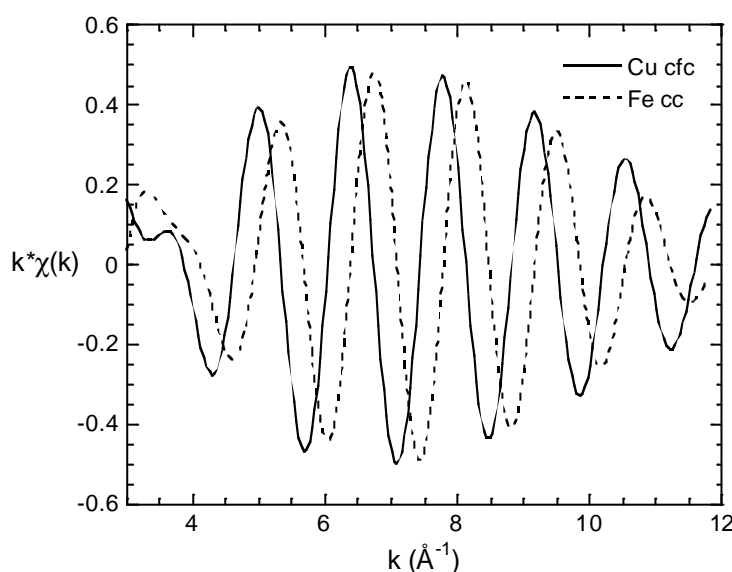


Figure 2.25 - Signaux EXAFS filtrés obtenus sur des feuilles de cuivre cfc et de fer α .

La courbe obtenue est ensuite affinée par l'équation 2.10, filtrée pour une couche (cas du cuivre et du cobalt cfc) ou deux (cas du fer ou du $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ cc). Un exemple d'affinement est donné Figure 2.29. Le déphasage ϕ_j et l'amplitude F_j de rétrodiffusion doivent être connus pour déterminer N_j et R_j . Ces grandeurs sont obtenues à partir d'un signal d'EXAFS mesuré sur un échantillon de référence. Dans le cas de nos échantillons, nous avons choisi une feuille de cobalt de structure hc (où $N = 12$ et $R = 2,497 \text{ \AA}$)⁽¹⁾.

Les paramètres d'ajustement de $\chi_{\text{filtré}}(k)$ sont :

- la coordinence N_j de la couche de premiers voisins, qui est liée à l'amplitude des oscillations du signal.
- la distance R_j entre premiers voisins, liée à la fréquence des amplitudes.
- le facteur de Debye-Waller σ_j , qui est lié au coefficient d'amortissement.

⁽¹⁾ Nous avons vérifié que les signaux EXAFS filtrés obtenus sur des feuilles de cuivre cfc et de fer cc sont correctement affinés en choisissant cette feuille de référence.

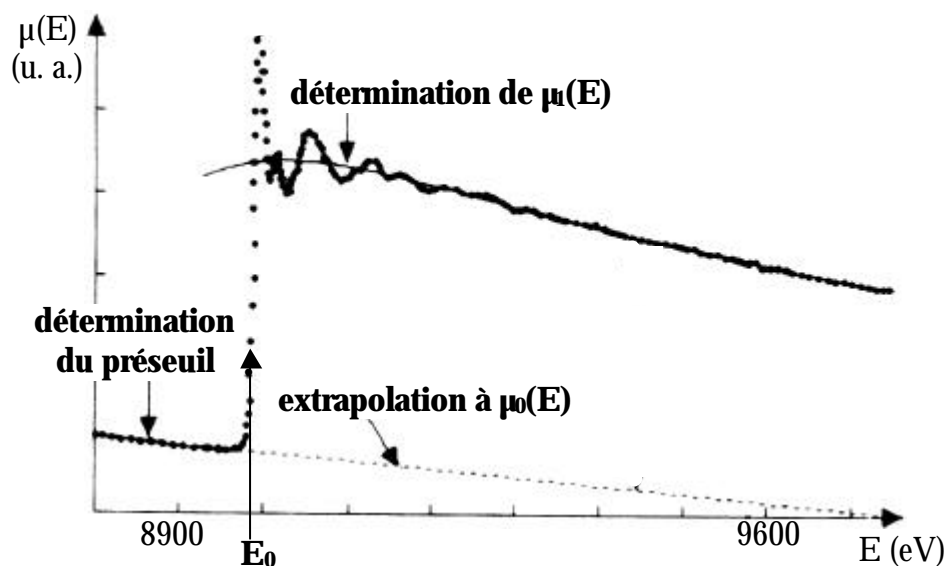


Figure 2.26 - Schématisation des étapes (i), (ii) et (iii) du traitement des données.

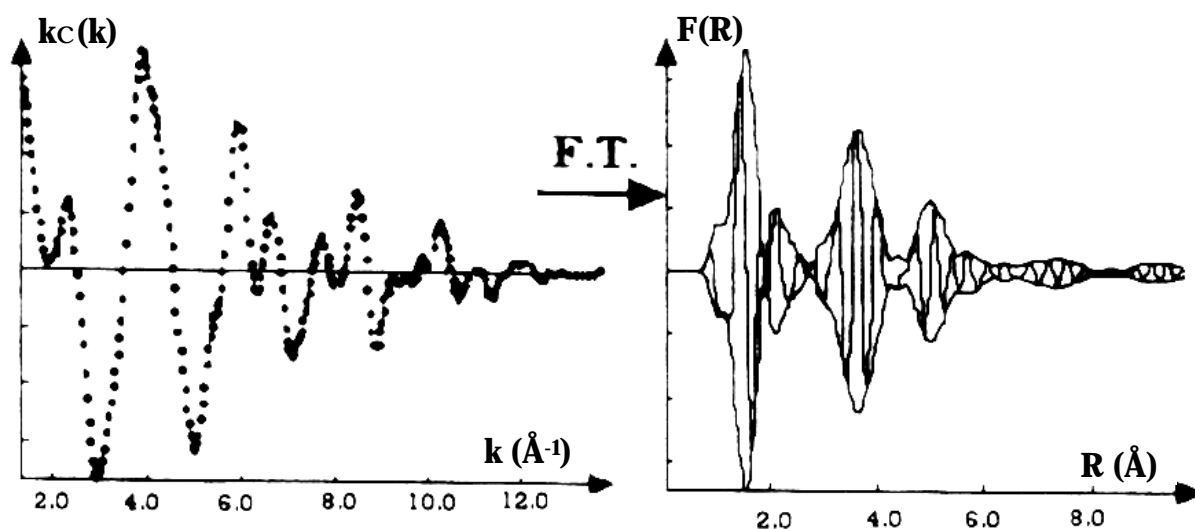


Figure 2.27 - Schématisation de l'étape (iv) du traitement des données.

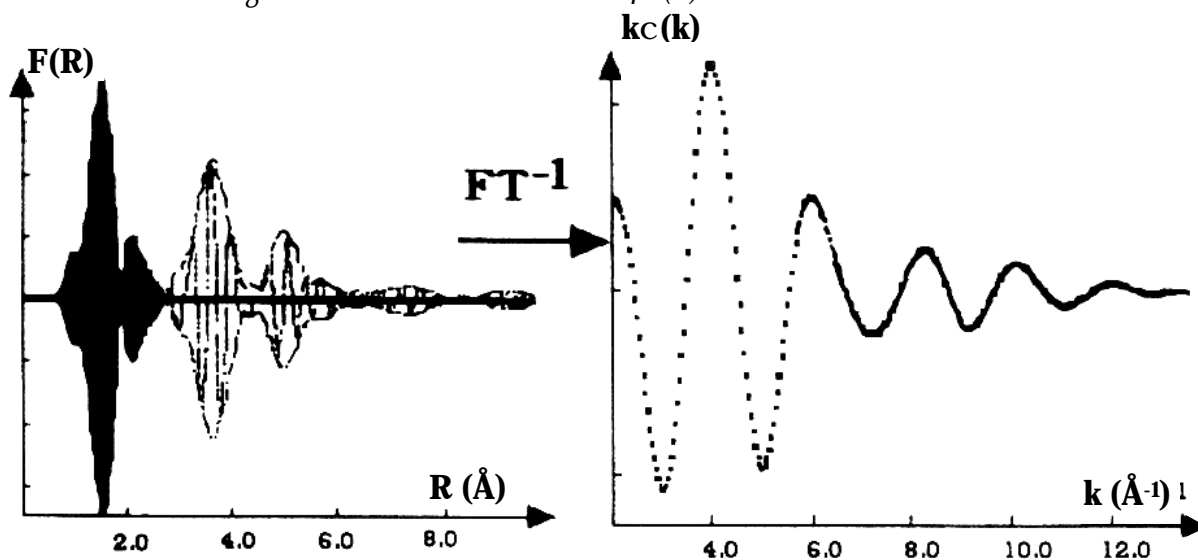


Figure 2.28 - Schématisation des étapes (v) et (vi) du traitement des données.

Lors de l'affinement des signaux EXAFS filtrés enregistrés au seuil du fer ou du cuivre, l'origine des énergies E_0 peut varier de quelques électron-volts, afin de tenir compte de la différence de nature chimique avec le cobalt utilisé comme référence. En revanche, aucun facteur d'échelle n'a été pris en compte lors de l'utilisation de l'amplitude Co-Co pour ajuster les autres éléments. En effet, il a été montré que l'ajustement du fer par le cobalt ne présente pas de variation supérieure à 13 % [Traverse 94]. En conséquence, nous avons considéré que la coordinence N_j est mesurée à ± 1 près et la distance entre premiers voisins R_j à 0,02 Å près.

Par ailleurs, les paramètres N_j et σ_j étant fortement corrélées, nous resterons prudents sur les valeurs déduites des affinements. En revanche, la valeur de R_j est beaucoup plus fiable.

Par ailleurs, en théorie, la hauteur de seuil, c'est-à-dire la différence entre $\mu(E)$ mesuré avant et après seuil, est proportionnelle au nombre d'atomes d'une nature chimique donnée dans l'échantillon.

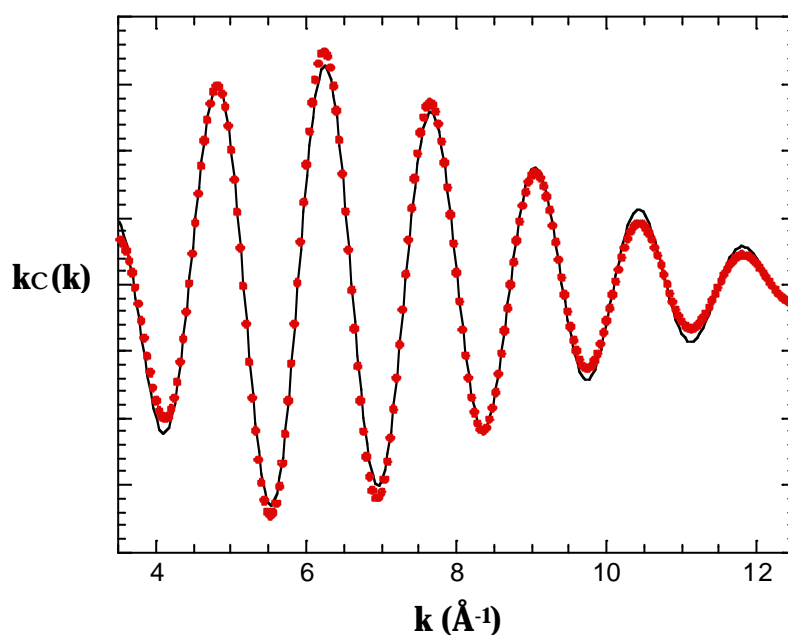


Figure 2.29 - Affinement (ligne continue) de la transformée de Fourier inverse du premier pic du signal d'EXAFS (points) mesuré au seuil du cuivre dans un échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ broyé à partir des poudres élémentaires à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 .

Chapitre 3

Étude des composés binaires Cu-Fe et Cu-Co

Le fer et le cobalt étant des éléments insolubles dans le cuivre à des températures inférieures à 500°C, une des seules techniques permettant d'obtenir des solutions solides fortement sursaturées, qui serviront ensuite à la synthèse du composé ternaire, est le broyage à haute énergie. Les échantillons $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ ainsi obtenus ont fait l'objet d'une caractérisation globale afin de vérifier la qualité de la solution solide attendue. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus par les différentes techniques d'analyses structurale et magnétique, d'abord sur le système Cu-Fe, puis sur le système Cu-Co. Après cela, sera apportée la justification de la durée de broyage choisie (une semaine). Enfin, nous présenterons des études réalisées, d'une part, sur l'effet de l'intensité de broyage, d'autre part, sur le comportement sous recuit post-broyage des deux systèmes.

3.1 Le composé $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$

Le composé $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ a été obtenu par broyage à haute énergie des poudres élémentaires de cuivre et de fer pendant une semaine dans du matériel en acier, à température ambiante, avec une intensité de 1000 m/s².

3.1.1 Caractérisation des poudres

Après broyage, la poudre a un aspect cuivré brillant, exempt d'oxydation apparente. Sa granulométrie moyenne est de l'ordre du demi-millimètre. Toutefois, quelques gros agglomérats contenant plusieurs agrégats sont souvent rencontrés dans les échantillons, quelle que soit leur composition. La poudre a été caractérisée (cf. paragraphe 2.1.4) par microscopie électronique à balayage (MEB), microsonde électronique et analyses thermiques.

3.1.1.1 Microscopie électronique à balayage

La Figure 3.1 (gauche) montre les agglomérats et des agrégats de poudre visibles à l'œil nu. Certains agrégats sont sphériques, les autres sous forme de plaquette. Leur diamètre moyen est de l'ordre de 500 μm . Les observations à plus fort grossissement montrent qu'ils sont constitués de cristallites homogènes, de forme sphérique, et de taille de l'ordre de 30 nm (photographie de droite).

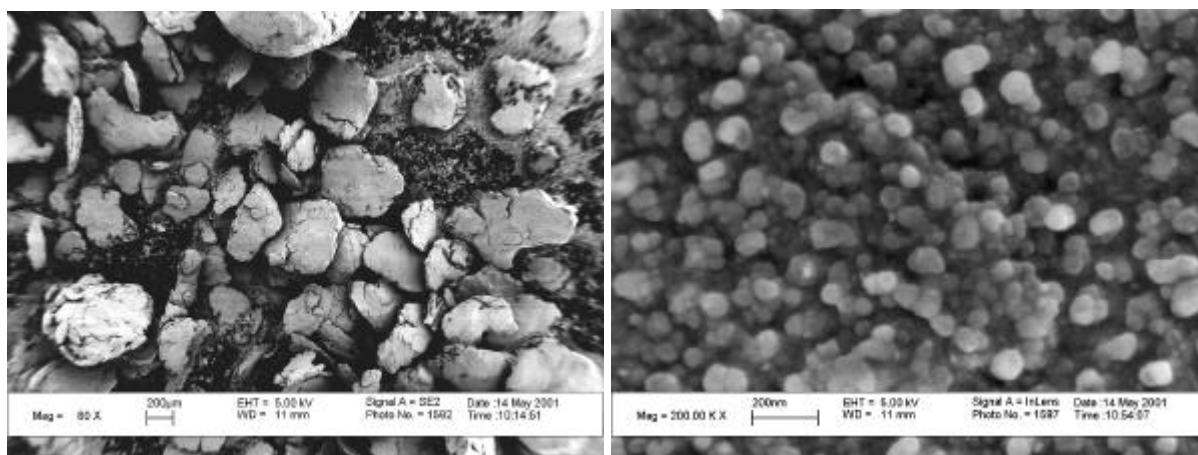


Figure 3.1 - Images obtenues avec un MEB à émission de champ sur un échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ brut de broyage (température ambiante, 1000 m/s^2). Les échelles sont respectivement de 200 μm et 200 nm sur les photographies de gauche et de droite.

3.1.1.2 Analyse par microsonde électronique

Des cartes de composition ont été obtenues lors des analyses par microsonde électronique (Figure 3.2) en se plaçant aux seuils des différents éléments présents dans l'échantillon. Elles montrent une répartition homogène à l'échelle du micron des différents éléments après broyage.

L'analyse chimique des poudres synthétisées a été réalisée par microsonde électronique. Les résultats sont présentés dans l'Annexe B. Ils varient très peu d'un échantillon à l'autre. Le Tableau 3.1 donne la composition atomique moyenne des différents échantillons sondés. On constate que le rapport des concentrations atomiques de fer et de cuivre contenus dans les échantillons, qui est de 0,13, est peu différent de celui des concentrations nominales (0,14). La composition finale est donc représentative des quantités introduites au départ dans le broyeur.

La contamination par la bille de broyage représente au maximum 0,6 % at., ce qui est faible devant les 12 % de fer contenus initialement dans l'échantillon. La teneur en oxygène est également peu élevée (1,3 % at.). Une partie est probablement adsorbée sur la surface de

l'échantillon, le reste est présent dans le matériau sous forme d'oxydes de fer (observés par diffraction).

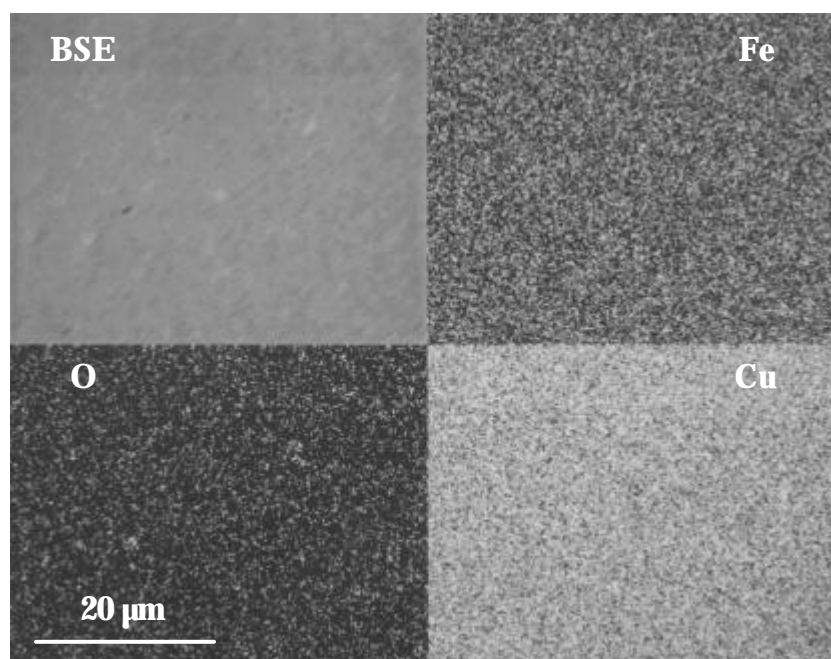


Figure 3.2 - Carte de composition de la poudre de $Cu_{88}Fe_{12}$ analysée par microsonde électronique. La photographie en haut à gauche (BSE) a été obtenue par diffusion d'électrons rétrodiffusés, les trois autres représentent en couleur claire la répartition du fer, de l'oxygène et du cuivre.

Cu	Fe	O	Cr	Contamination par la bille de broyage (85 % Fe + 12 % Cr)
86,9 % ± 0,9 %	11,4 % ± 0,9 %	1,3 % ± 0,6 %	0,05 % ± 0,05 %	0,3 % ± 0,3 %

Tableau 3.1 - Composition atomique moyenne des échantillons de $Cu_{88}Fe_{12}$ analysés par microsonde électronique. La proportion de fer provenant de la bille de broyage a été calculée à partir de la proportion de chrome contenu dans l'échantillon, puis soustraite à la proportion totale de fer contenu dans l'échantillon.

3.1.1.3 Analyse thermique

La courbe de flux de chaleur mesurée sur un échantillon de $Cu_{88}Fe_{12}$ chauffé à 10°C/min (Figure 3.3) présente deux pics exothermiques vers 357°C et 430 °C, caractéristiques du relâchement des contraintes et de la démixtion du fer et du cuivre. Par

ailleurs, vers 771°C, une variation brutale de la masse (apparente⁽¹⁾), associée à la transition magnétique du fer, est prévue mais n'est pas observée. Il est possible que les particules de fer formées soient orientées dans des directions aléatoires, le champ magnétique induit par l'appareil étant sans doute trop faible pour aligner leurs moments ferromagnétiques.

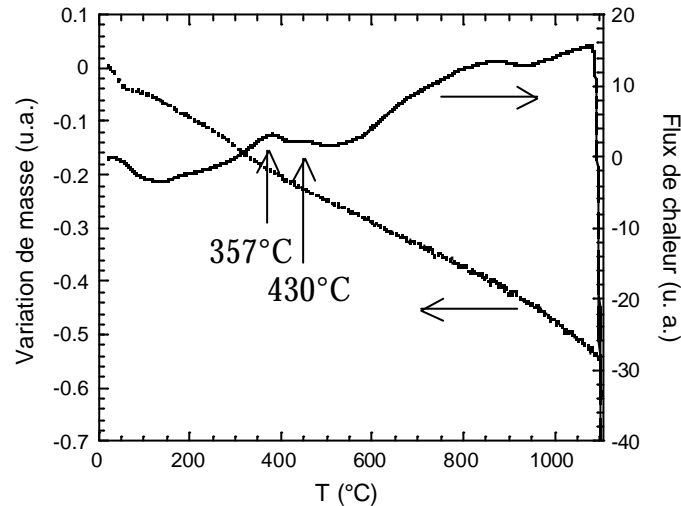


Figure 3.3 - Courbes d'ATD/ATG obtenues sur un échantillon de $Cu_{88}Fe_{12}$ brut de broyage (température ambiante, 1000 m/s²). Les lignes pointillée et continue représentent respectivement la variation de masse et le flux de chaleur, en fonction de la température.

3.1.1.4 Conclusion sur la caractérisation des poudres

La caractérisation des différents échantillons de $Cu_{88}Fe_{12}$ a montré que les compositions chimiques après broyage sont proches de celles attendues et que les échantillons sont homogènes à l'échelle du micron. Le mode d'élaboration étant reproductible, les résultats obtenus sur un lot de poudre pris au hasard seront considérés comme bons. Par ailleurs, les résultats seront analysés en supposant que la stœchiométrie des échantillons est bien $Cu_{88}Fe_{12}$.

3.1.2 Diffraction

Si le composé obtenu est une solution solide monophasée, on s'attend à n'observer que des raies caractéristiques de la structure cfc (proche d'un diagramme de diffraction du

⁽¹⁾ Rappelons que cette masse apparente inclue une force appliquée à l'échantillon par le faible champ magnétique créé par l'enroulement chauffant du four.

cuivre), et dont la largeur, relativement importante, est le résultat d'une contribution de la taille nanométrique de domaines diffractants et d'une contribution des microdéformations.

Comme le montre la Figure 3.4, le diagramme de diffraction neutronique obtenu sur les échantillons de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ ne présente effectivement que les deux raies (111) et (200) caractéristiques d'une solution solide cfc à base de cuivre, et pas de raie caractéristique du fer α .

Le paramètre de maille de la matrice cfc déduit des affinements réalisés sur le diagramme est de $3,6313 \pm 0,0039 \text{ \AA}$. Il est plus élevé que celui du cuivre pur ($3,6130 \pm 0,0021 \text{ \AA}$). Ceci a été observé par de nombreux auteurs (voir le paragraphe 1.2.2.1.1) et est compatible avec une mise en solution du fer dans le cuivre. La variation relative de paramètre de maille par rapport à celui du cuivre pur est de $+0,5 \% \pm 0,1 \%$, du même ordre de grandeur que celle observée par diffraction de rayons X ($\Delta a/a \sim +0,3 \%$) par [Eckert 93 bis] et [Ma 95].

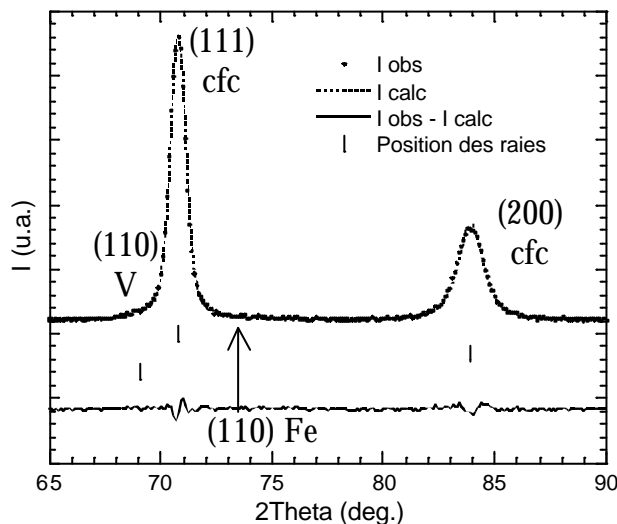


Figure 3.4- Diagramme de diffraction neutronique sur poudre obtenu sur un échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ sur le diffractomètre G4-1 du LLB. La figure représente les points expérimentaux (\bullet), l'affinement réalisé à l'aide du logiciel Fullprof en négligeant la présence des microdéformations ($-$), ainsi que la différence entre les intensités observée et calculée ($-$). Les bâtonnets indiquent la position des pics pris en compte dans l'affinement : ici, les deux raies (111) et (200) caractéristiques de la solution solide cfc à base de cuivre, ainsi que la faible raie (110) du vanadium, dont est composé le porte-échantillon.

Par ailleurs, les largeurs à mi-hauteur des deux raies de diffraction de la matrice sont très différentes. N'ayant accès qu'à deux raies avec la longueur d'onde disponible sur G4-1, il n'est pas possible de séparer la contribution de la taille des domaines diffractants de celle des microdéformations. Toutefois, une étude spécifique des effets corrélés des microdéfor-

mations et des tailles sur un échantillon ternaire sera détaillée dans le chapitre 4. Entre autres, nous montrerons que la prise en compte ou non des microdéformations dans les affinements ne change pas l'ordre de grandeur des tailles des domaines. En négligeant la présence de microdéformations lors de l'affinement, les tailles apparentes déduites des raies (111) et (200) sont alors respectivement 26 ± 1 nm et 13 ± 1 nm, donc 2,1 fois plus importante quand la réflexion se produit sur le plan (111) que sur le plan (200). Or, il est connu [Warren 90] que la présence de fautes d'empilement des plans compacts (111), très courantes dans les matériaux de structure cfc, entraîne un élargissement de la raie de diffraction beaucoup plus grand suivant la raie (200) que suivant la raie (111). Un calcul montre que la taille apparente déduite de la réflexion sur le plan (111) est alors au maximum $4/\sqrt{3} \sim 2,3$ fois plus grande que celle déduite de la réflexion sur le plan (200). Il est donc fort probable que le phénomène observé soit dû à la présence de fautes d'empilement (induites entre autres par le cisaillement associé au broyage), et que les grains soient en fait isotropes.

La diffraction neutronique de poudre a donc permis de montrer que, d'une part, la taille des cristallites de la matrice cfc est de l'ordre de 20-25 nm, en accord avec les résultats de MEB. Par ailleurs, elle varie selon les plans (hkl), ce qui est caractéristique de la présence de fautes d'empilement. D'autre part, l'absence de raie caractéristique du fer, et la variation du paramètre de maille de la matrice par rapport à celui du cuivre pur sont compatibles avec une mise en solution solide au moins partielle du fer dans le cuivre.

3.1.3 DNPA

Sous champ magnétique, le spectre de DNPA des échantillons de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ est anisotrope (Figure 3.5a). Les études reportées dans la littérature (cf. paragraphe 1.2.2.1.2) montrant que la solution solide obtenue est paramagnétique à 300 K, nous avons considéré l'intensité obtenue par soustraction de l'intensité diffusée dans la direction parallèle à celle diffusée dans la direction perpendiculaire au champ magnétique appliqué (Figure 3.5b), et qui représente la contribution ferromagnétique. Cette façon de faire permet d'être sûr, dans un premier temps, de ne prendre en compte que la contribution des inhomogénéités ferromagnétiques, et éventuellement superparamagnétiques saturées, et de s'affranchir ainsi de la probable nanoporosité. Un ajustement de bonne qualité a nécessité de tenir compte de deux distributions gaussiennes de tailles de particules sphériques (Figure 3.5b). Les tailles (diamètres) des particules sont $d_1 = 15,0 \pm 1,5$ nm, avec une largeur de distribution $\sigma_1 = 3,3$ nm, et $d_2 = 6,2 \pm 0,6$ nm, avec une largeur $\sigma_2 = 1,2$ nm. La fraction volumique des

grosses et des petites particules est la même si leur contraste est le même. La valeur de la quantité $f_p \cdot \Delta\rho_{\text{magn}}^2$ est de $3,448 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-4}$. Si toutes les particules sont constituées de fer pur cc de moment magnétique par atome $2,22 \mu_B$, la fraction volumique précipitée est de 0,13 %. Cette hypothèse n'est pas en contradiction avec l'absence de raie caractéristique du fer en diffraction, puisque, la fraction détectée étant très faible, le pic de Bragg peut être noyé dans le bruit de fond.

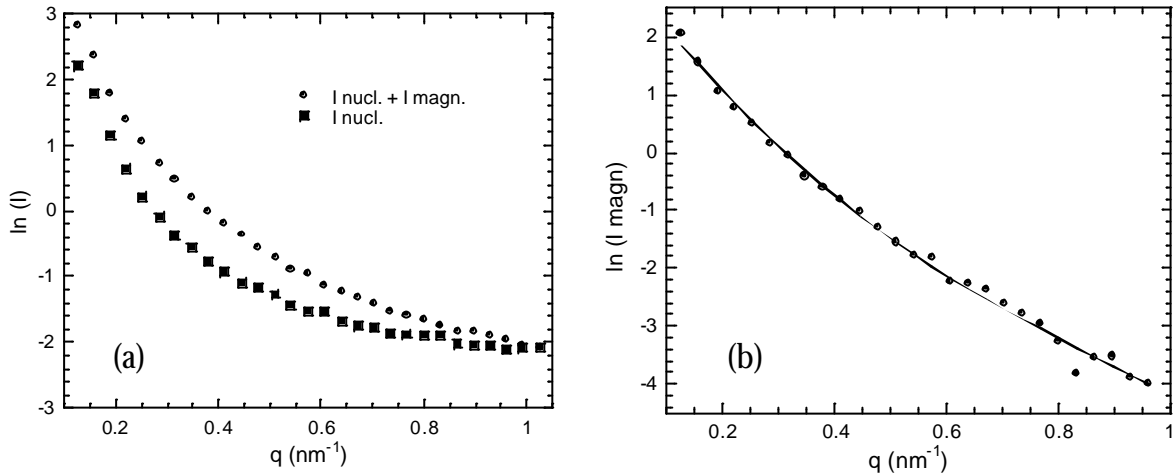


Figure 3.5 - Intensité diffusée par un échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ brut de broyage soumis à un champ magnétique de 2 T à 300 K, (a) dans les directions parallèle (?) et perpendiculaire (·) au champ magnétique appliqué, et (b) représentant la différence entre les intensités diffusées dans ces deux directions (points), ajustée avec deux distributions gaussiennes de tailles de particules sphériques (ligne continue).

Par ailleurs, le rapport $A (= 1 + \Delta\rho_{\text{magn}}^2/\Delta\rho_{\text{nucl}}^2)$ des intensités diffusées dans les directions perpendiculaire et parallèle au champ magnétique appliqué permet d'obtenir des informations sur la nature chimique des objets diffusants (cf. paragraphe 2.2.3.3). Pour le déterminer expérimentalement, les intensités ont été corrigées d'un bruit de fond calculé dans le cadre de l'approximation de Porod. La valeur expérimentale de A est constante, égale à $2,2 \pm 0,3$ dans un domaine de q allant de 0,2 à $0,96 \text{ nm}^{-1}$, ce qui est très inférieur à la valeur attendue pour des précipités de fer pur dans une matrice de cuivre (12,7). Cette différence peut être due à une contribution non négligeable de la nanoporosité dans le signal diffusé (ce qui augmente le contraste nucléaire $\Delta\rho_{\text{nucl}}$) et/ou à une composition mixte (cuivre + fer) des précipités ferromagnétiques (ce qui diminue le contraste magnétique $\Delta\rho_{\text{magn}}$). De plus, le signal nucléaire diffusé contient aussi probablement la contribution de très petites particules superparamagnétiques (de fer pur ou mixtes).

Dans un premier cas extrême où les particules ferromagnétiques seraient constituées de fer pur cfc, le signal nucléaire diffusé par ces particules a été calculé puis soustrait au signal nucléaire total. En supposant que le signal nucléaire restant est caractéristique de nanopores, l'affinement de l'intensité parallèle, à laquelle a été soustrait le bruit de fond, est parfait lorsque les nanopores sont répartis en deux populations de tailles respectives $d_3 = 19,0 \pm 1,9$ nm ($\sigma_3 = 4,2$ nm) et $d_4 = 5,2 \pm 0,5$ nm ($\sigma_4 = 0,9$ nm), donc peu différentes des tailles des particules de fer. Les fractions volumiques des gros et des petits nanopores sont voisines. La valeur de la quantité $f_p \cdot \Delta\rho_{\text{nucl}}^2(\text{pores})$ étant de $2,968 \cdot 10^{18}$ cm⁻⁴, et le contraste nucléaire des pores dans une matrice de cuivre $\Delta\rho_{\text{nucl}}^2(\text{pores})$ valant $4,27 \cdot 10^{21}$ cm⁻⁴, la fraction volumique des nanopores est de 0,07 %, ce qui est faible.

Plaçons-nous maintenant dans le second cas extrême où le signal n'est dû qu'à des particules ferromagnétiques, mais de composition mixte (fer + cuivre). Le rapport A est alors égal à :

$$\frac{? ?_{\text{magn}}^2}{? ?_{\text{nucl}}^2} + 1 = \frac{\left(\frac{b_{\text{magn}}(\text{Cu-Fe})}{V_{\text{at}}(\text{Cu-Fe})} \right)^2}{\left(\frac{b_{\text{nucl}}(\text{Cu})}{V_{\text{at}}(\text{Cu})} - \frac{x \cdot b_{\text{nucl}}(\text{Fe}) + (1-x) \cdot b_{\text{nucl}}(\text{Cu})}{V_{\text{at}}(\text{Cu-Fe})} \right)^2} + 1 = 2,2 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

où x est la fraction d'atomes de fer dans une particule. Dans l'hypothèse où les particules sont cfc, cohérentes avec la matrice, $V_{\text{at}}(\text{Cu-Fe}) = V_{\text{at}}(\text{Cu})$. De la valeur expérimentale du rapport A, on peut déduire le moment ferromagnétique moyen par atome de fer μ_p dans les particules :

$$\left(\frac{0,2695 \cdot 10^{-12} \cdot x \cdot \mu_p / \mu_B}{0,7718 \cdot 10^{-12} - (x \cdot 0,945 \cdot 10^{-12} + (1-x) \cdot 0,7718 \cdot 10^{-12})} \right)^2 = 1,2$$

Il serait alors égal à $0,70 \mu_B$. En utilisant la courbe de l'évolution du moment ferromagnétique par atome de fer à 300 K en fonction de la concentration en fer dans le système Cu-Fe déterminée par K. Sumiyama *et al* [Sumiyama 84] (cf. Figure 1.18a du chapitre 1), on peut déduire que la concentration correspondante est de l'ordre de 40 % de fer et 60 % de cuivre ; les particules seraient donc effectivement de structure cfc. La fraction volumique ferromagnétique est alors de 7,7 %, en supposant $\Delta\rho_{\text{magn}}^2 = 0,045 \cdot 10^{21}$ cm⁻⁴. La fraction d'atomes de fer concernés serait donc de 3,2 %.

En conclusion, en supposant deux cas extrêmes, l'expérience de DNPA a montré que la majorité des atomes de fer est en solution solide dans la matrice riche en cuivre. Le faible signal ferromagnétique détecté peut être dû à des particules, soit de fer pur, soit mixtes en composition (Fe + Cu).

3.1.4 Mesures d'aimantation

Dans le cas d'une solution solide parfaite $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, le moment ferromagnétique par atome à température ambiante est nul (cf. paragraphe 1.2.2.1.2), et la courbe d'aimantation $M(H)$ à 300 K doit présenter un comportement paramagnétique. Or, l'analyse de la courbe obtenue sur un échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ brut de broyage (Figure 3.6a) montre que l'aimantation comporte une partie ferromagnétique et une partie paramagnétique. En supposant que la partie ferromagnétique est due à des particules de fer pur α dont le moment magnétique par atome est de $2,22 \mu_B$, la fraction ferromagnétique à 300 K est de $0,65 \% \pm 0,1 \%$, donc du même ordre que celle déduite de l'expérience de DNPA (0,13 %). Leur taille moyenne (déduite de l'équation 2.9) est de l'ordre de $4,7 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$, donc également en accord qualitatif avec les résultats de DNPA. Par ailleurs, si l'hypothèse de particules de composition $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{40}$, de moment magnétique $0,7 \mu_B/\text{atome}$ de fer, était valable, la fraction déduite des mesures d'aimantation serait alors de 2,1 %, donc du même ordre de grandeur que celle déduite de la DNPA (3,2 %).

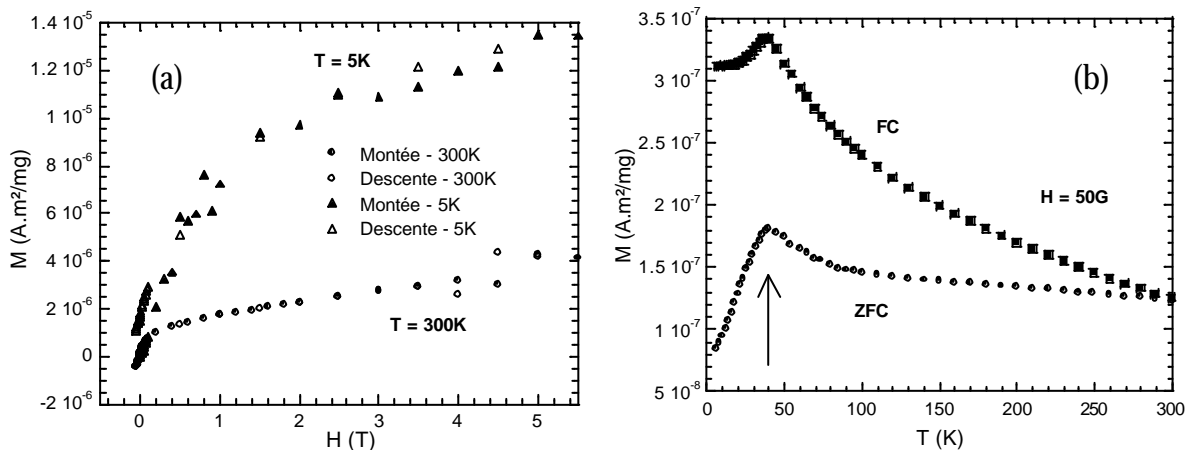


Figure 3.6 - Variation de l'aimantation mesurée sur 12 mg d'échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ brut de broyage (a) à 5 K et à 300 K, en fonction du champ magnétique (courbes d'hysteresis), et (b) sous un champ magnétique de 50 G, en fonction de la température (au chauffage, après refroidissement hors champ ou sous un champ de 50 G). Sur la courbe (a), des symboles différents marquent les points mesurés à la montée et à la descente en champ magnétique.

Si la partie ferromagnétique à 5 K résulte également d'atomes ayant un moment magnétique de $2,22 \mu_B$, la fraction devient égale à $4,0 \% \pm 0,4 \%$. La fraction ferromagnétique augmente lorsque la température diminue, car les particules constituées par ces atomes sont superparamagnétiques. Plus la taille de ces particules diminue, plus la température doit être basse pour que leur moment magnétique résultant s'aligne avec le champ magnétique appliqué. Alors, au moins $3,35 \%$ des atomes sont sous forme de particules superparamagnétiques à température ambiante. (Il est possible que cette valeur soit supérieure si, à 5 K, il existe des particules superparamagnétiques très petites dont le moment magnétique n'est pas gelé). Par ailleurs, la présence de particules superparamagnétiques est confirmée par le fait qu'à 300 K, la courbe $M(H)$ ne présente pas d'hysteresis notable, et que le champ coercitif est très faible. En revanche, à 5 K, une hysteresis et un champ coercitif apparaissent, puisque la majorité des moments des particules est saturée à cette température (Figure 3.7).

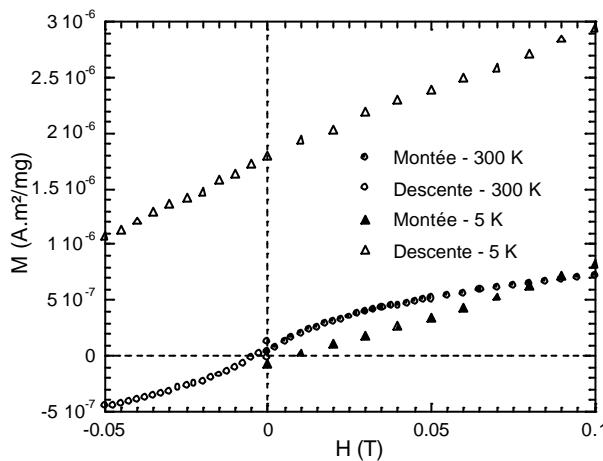


Figure 3.7 - Zoom de la courbe $M(H)$ de la Figure 3.6 autour de $H = 0 T$, montrant clairement l'existence d'une hysteresis et d'une aimantation rémanente à 5 K, qui sont négligeables à 300 K.

Il est intéressant de noter que, lorsque la taille des particules de fer pur diminue en dessous de $2,5 \text{ nm}$, le moment magnétique par atome de fer augmente (pour $D \leq 1,4 \text{ nm}$, $\mu = 3 \mu_B$) [Heer 00] (cf. paragraphe 1.2.1). La fraction d'atomes sous forme de particules superparamagnétiques serait alors légèrement plus faible que celle déduite ci-dessus.

L'allure des courbes FC et ZFC (Figure 3.6b) est du même type que celle observée pour un verre de spin, avec un pic bien marqué (cf. paragraphe 2.3.1 - Figure 2.13), de température de blocage 39 K . La seule différence est que les courbes ne se rejoignent pas après le pic. Ce comportement est expliqué par la présence de particules dont la température de blocage se situe au-dessus de 300 K sous un champ de 50 G , et dont le signal vient

s'ajouter à celui du verre de spin. L'évolution de l'aimantation en fonction de la température (FC et ZFC) confirme donc qu'une majorité du fer (8 % sur 12 %) est en solution solide dans la matrice riche en cuivre, formant un verre de spins en dessous de 39 K, et que le reste se trouve sous forme de particules ferromagnétiques (0,65 %) et superparamagnétiques (3,35 %).

Etude du comportement verre de spin en fonction de la concentration en élément magnétique

Dans le cas de verres de spin formés par les systèmes Cu-Mn et Au-Fe, une variation linéaire de la température de blocage avec la concentration d'atomes magnétiques dilués a été observée (cf. Figure 2.16) [Mydosch 93]. En particulier, dans le système Au-Fe, pour 12 % at. de Fe, la température du pic est de 36 K, pour 8 % at., 27,9 K et pour 5 % at., 22,2 K [Cannella 72]. Afin de confirmer l'existence d'un verre de spin dans nos échantillons de Cu-Fe élaborés par broyage, nous avons étudié un composé contenant deux fois moins de fer ($\text{Cu}_{94}\text{Fe}_6$). Les mesures d'aimantation réalisées sur cet échantillon montrent que la fraction ferromagnétique à 300 K ne varie pas avec la composition (0,65 %). En revanche, la fraction superparamagnétique (différence entre les composantes ferromagnétiques à 5 K et à 300 K) diminue de moitié (1,25 %). Par ailleurs, on observe sur les courbes FC et ZFC (Figure 3.8) un décalage de la température du pic de blocage du verre de spin observé à basse température, vers les plus basses températures : 23 K au lieu de 39 K. Ces deux valeurs sont très proches de celles obtenues sur le système isoélectronique Au-Fe.

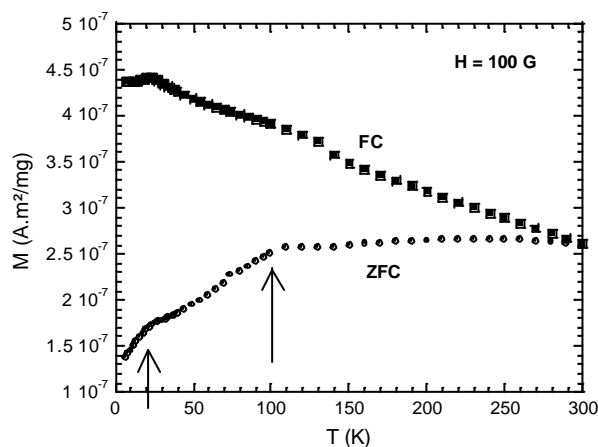


Figure 3.8 - Variation de l'aimantation mesurée sur 69,6 mg d'échantillon de $\text{Cu}_{94}\text{Fe}_6$ sous un champ magnétique de 100G, en fonction de la température.

En supposant que les atomes non ferromagnétiques à 300 K sont paramagnétiques (on néglige alors les particules superparamagnétiques par rapport au nombre d'atomes en

solution solide), on peut déduire, à partir de l'équation 2.8, un moment magnétique d'atomes paramagnétiques. Dans le cas du système Au-Fe, le moment déduit est respectivement de $4,8 \mu_B$, $7,1 \mu_B$ et $11,4 \mu_B$ pour des teneurs nominales de fer de 5, 8 et 12 %. Il est très supérieur à celui du fer paramagnétique ($3,15 \mu_B$), ce qui est expliqué par l'effet des interactions entre atomes magnétiques. Dans le cas de nos échantillons, on observe le même comportement, avec des valeurs comparables : $\mu_{\text{para}}^{\text{at}} = 6,3 \pm 0,4 \mu_B$ et $7,7 \pm 0,4 \mu_B$ pour des concentrations respectives de fer de 6 et 12 %.

Par ailleurs, le pic visible vers 110 K peut être interprété par la présence d'une population de particules superparamagnétiques. De plus, les courbes FC et ZFC ne se rejoignant toujours pas après 110 K lorsqu'on augmente la température, de grosses particules dont la température de blocage est supérieure à 300 K sous un champ de 100 G sont également présentes.

Les mesures d'aimantation ont donc confirmé la présence de particules ferromagnétiques en faible fraction ($< 1 \%$), et ont montré qu'environ un tiers des atomes de fer est sous forme de particules superparamagnétiques, le reste ($\sim 2/3$) étant en solution solide dans la matrice de cuivre et formant un verre de spin en-dessous de 39 K. Ceci est observé pour les deux compositions étudiées : $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{94}\text{Fe}_6$.

3.1.5 EXAFS

Les spectres de XANES, mesurés au LURE, sont présentés sur la Figure 3.9. La courbe obtenue au seuil du cuivre, contenu dans l'échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, est pratiquement identique à celle mesurée sur du cuivre pur, ce qui confirme qu'il est en structure cfc. En revanche, la structure électronique du fer contenu dans l'échantillon est différente de celle du cuivre, puisque (i) il n'y a pas dédoublement du premier pic observé pour un cfc, (ii) l'épaule avant les oscillations est plus important dans le cas du cuivre que dans celui du fer. Toutefois, le fer n'est pas non plus dans la même structure que le fer pur cc, puisque le premier pic est beaucoup plus large. Le fer pourrait donc être dans deux structures différentes, en accord qualitatif avec la DNPA et les mesures d'aimantation. Notons que le XANES du fer dans l'échantillon ne peut pas être reproduit par une combinaison linéaire de fer cc et de cuivre cfc.

La transformée de Fourier du signal d'EXAFS, présentée Figure 3.10, confirme également que les environnements atomiques du fer et du cuivre dans $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ sont différents.

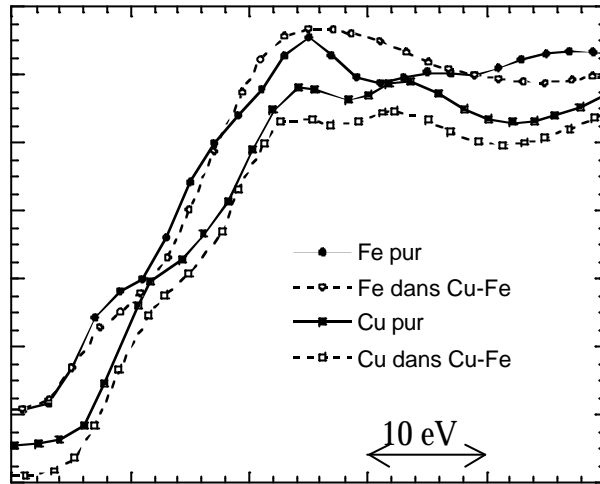


Figure 3.9 - Signaux XANES, en fonction de l'énergie (échelle de 50 eV), normalisés à 1 et décalés en énergie, mesurés aux seuils des différents éléments présents dans un échantillon de $Cu_{88}Fe_{12}$, ainsi que dans des feuilles de fer pur cc et de cuivre pur cfc. Les courbes ont été décalées verticalement afin d'améliorer la lisibilité.

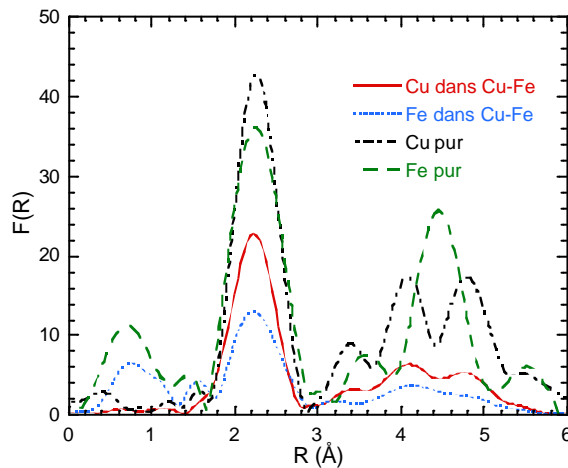


Figure 3.10 - Transformées de Fourier dans l'espace réel du signal d'EXAFS aux seuils du cuivre et du fer contenus dans un échantillon de $Cu_{88}Fe_{12}$, ainsi que dans des feuilles de fer pur cc et de cuivre pur cfc. Le petit pic observé vers 0,7 Å observé sur le signal obtenu au seuil du fer correspond aux distances entre premiers voisins dans l'oxyde de fer.

Les résultats des affinements des transformées de Fourier inverses du premier pic des courbes mesurées aux seuils du fer et du cuivre (Tableau 3.2) confirment, d'une part, que le cuivre est en structure cfc, avec une coordinence de 12. Le paramètre de maille ($a = 3,656 \text{ \AA} \pm 0,029 \text{ \AA}$) déduit de la distance entre premiers voisins sur l'EXAFS du cuivre est, comme on l'a vu par diffraction, légèrement supérieur à celui trouvé pour le cuivre pur ($\sim 3,615 \text{ \AA}$).

D'autre part, le fer est apparemment en coordinence 8. Cette coordinence apparente pourrait être le résultat de deux environnements différents en accord avec les résultats des autres caractérisations. Le fer serait, d'une part, sous forme de très petites particules superparamagnétiques cc ou cfc ($N < 8$), d'autre part, en solution solide dans la matrice riche en cuivre ($N = 12$). Remarquons, de plus, que la distance entre premiers voisins des atomes de fer (2,575 Å) est plus proche de celle d'une structure cfc (2,585 Å par exemple pour le cuivre dans l'échantillon, ou 2,526 Å pour du fer pur cfc par extrapolation à température ambiante) que de celle d'une structure cc (2,482 Å pour le fer α). Les petites particules sont donc vraisemblablement de structure cfc.

Seuils	Coordinence N	Désordre σ (Å)	Distance R entre premiers voisins (Å)	χ^2
Cu dans $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$	12 ± 1	0,027	$2,585 \pm 0,020$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Fe dans $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$	8 ± 1	0,036	$2,575 \pm 0,020$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
Cu pur	12	/	2,556	/
Fe pur 1 ^{ère} couche	8	/	2,482	/
Fe pur 2 nd e couche	6	/	2,867	/

Tableau 3.2 - Résultats de l'affinement des transformées de Fourier inverses du premier pic des signaux d'EXAFS obtenus sur un échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ aux seuils du fer et du cuivre, et valeurs attendues pour du cuivre pur cfc et du fer pur cc (2 couches de premiers voisins).

La taille d de ces particules superparamagnétiques doit être très petite, puisqu'elles ne sont pas détectées par diffraction. M. Borowski a proposé un modèle permettant d'estimer la taille de particules sphériques de taille inférieure à 50 Å, à partir de la coordinence réduite des atomes constituant ces particules [Borowski 97]. Il a validé le modèle dans le cas d'une dispersion de particules de cuivre incohérentes dans une matrice de AlN, étudiée par EXAFS. La coordinence réduite $N_{\text{réd}}$ des atomes constituant un amas s'écrit alors :

$$N_{\text{réd}}/N_a = 1 - 3R/2d + R^3/2d^3$$

où R est la distance entre premiers voisins et N_a la coordinence correspondant à la structure de l'amas (donc 8 pour un cc et 12 pour un cfc). En supposant que la coordinence apparente du fer dans $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ ($N = 8$), déduite de l'analyse des spectres d'EXAFS, est une combinaison linéaire d'une partie (1-x) du fer en solution solide cfc ($N = 12$) et d'une partie (x) dans les amas superparamagnétiques ($N = N_{\text{réd}}$), on a :

$$x.N_{\text{réd}} + (1-x).12 = 8$$

D'où :
$$N_{\text{réd}} = 12 - 4/x$$

Or, il faut que $N_{\text{réd}}$ soit positif, donc que x soit supérieur à $1/3$. La proportion de fer précipité est donc nécessairement un peu plus élevée que 30 %. Une telle concentration serait en accord avec les mesures d'aimantation. Si $x = 40\%$ (c'est-à-dire $[\text{Fe}] = 4,8\%$), $N_{\text{réd}} = 2$. La taille de l'amas est alors de $4,6 \text{ \AA}$ ou $4,0 \text{ \AA}$ si sa structure est respectivement cc ou cfc, donc un peu plus grand qu'une maille, ce qui est extrêmement petit (~ 13 atomes), et explique qu'il ne soit pas vu par diffraction neutronique et DNPA.

Un calcul théorique des XANES, réalisé avec FEFF⁽¹⁾ en supposant des très petits agrégats cfc de cuivre de 13 atomes (un atome central et ses 12 premiers voisins), montre que le spectre théorique ressemble à celui mesuré au seuil du fer dans l'échantillon (Figure 3.11).

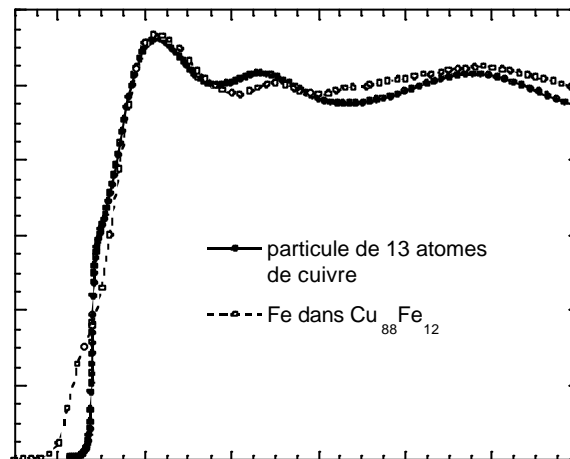


Figure 3.11 - Comparaison entre le signal XANES mesuré au seuil du fer dans l'échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ brut de broyage et le calcul réalisé avec FEFF en supposant des particules cfc de cuivre de 13 atomes (échelle de 130 eV).

Par ailleurs, le désordre cristallographique (Tableau 3.2) est légèrement plus élevé au seuil du fer qu'à celui du cuivre. Deux raisons peuvent être évoquées : soit les atomes de cuivre sont majoritairement entourés d'atomes de la même espèce, ce qui n'est pas le cas des atomes de fer, soit les particules de fer sont au voisinage de la transition cfc \rightarrow cc.

⁽¹⁾ programme de calculs *ab initio* des signaux XANES et EXAFS théoriques de particules.

En conclusion, l'expérience d'EXAFS confirme qu'une partie du fer (majoritaire) est en solution solide dans le cuivre cfc, l'autre ($\leq 5\%$) étant sous forme de très petites ($\sim 4 \text{ \AA}$) particules riches en fer vraisemblablement cfc.

3.1.6 Conclusion

Les résultats des différentes techniques d'analyse utilisées sur $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, obtenu par broyage à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 , ont montré que la matrice riche en cuivre est constituée de cristallites d'une taille apparente de 20-25 nm contenant des fautes d'empilement. Une grande majorité du fer ($\sim 8\%$ sur 12%) est en solution solide dans la matrice cfc, formant ainsi un verre de spin. Le reste ($\sim 4\%$) est réparti sous forme de quelques particules ferromagnétiques à température ambiante ($< 1\%$), de taille de l'ordre de quelques nanomètres, et de très petites particules (quelques Ångströms) superparamagnétiques riches en fer. Le fer n'est plus en structure cc, mais en structure cfc, c'est pourquoi il n'est pas observé par diffraction.

3.2 Le composé $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$

Ce paragraphe présente l'étude du composé $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ obtenu par broyage dans les mêmes conditions que les échantillons de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$: une semaine à température ambiante avec du matériel en acier et une intensité de 1000 m/s^2 .

3.2.1 Caractérisation des poudres

Après broyage, les poudres ont un aspect moins cuivré et plus grisâtre que celui des échantillons de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ du fait de la forte teneur en cobalt, mais elles sont brillantes et exemptes d'oxydation apparente. Par ailleurs, la présence de quelques agglomérats est, comme dans le cas des échantillons de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, assez fréquente. La taille des agrégats est similaire à celle obtenue pour $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ ($\sim 1/2 \text{ mm}$).

3.2.1.1 Microscopie électronique à balayage

Les observations par microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un gros agglomérat de poudre d'échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ contenant plusieurs agrégats de taille de

l'ordre de quelques centaines de microns (Figure 3.12). Elles montrent que la taille des cristallites constituant les agrégats est de l'ordre de 30 nm, comme dans $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$.

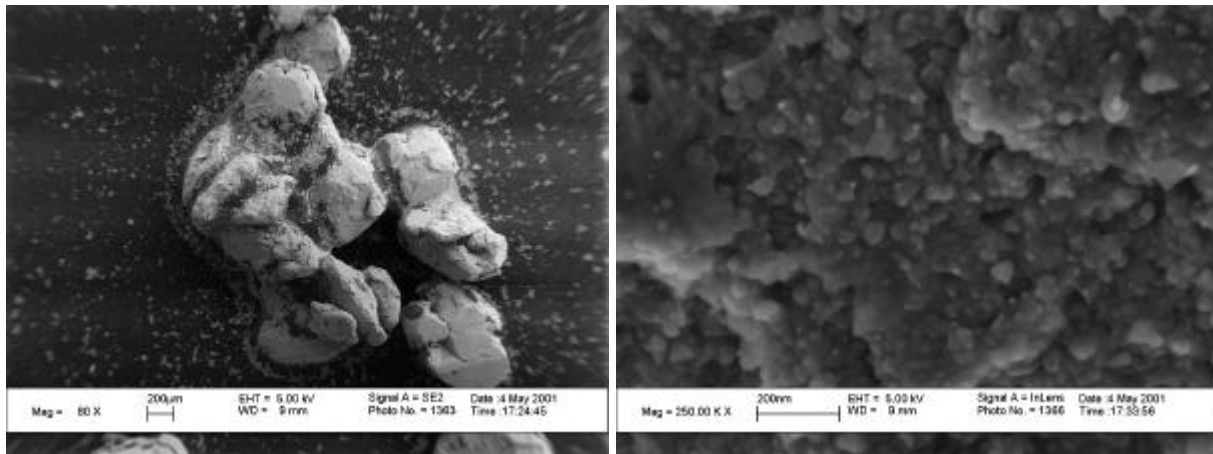


Figure 3.12 - Images obtenues avec un MEB à émission de champ sur un échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ brut de broyage (température ambiante, 1000 m/s^2). Les échelles sont respectivement de $200 \mu\text{m}$ et 200 nm sur les photographies de gauche et de droite.

3.2.1.2 Analyse par microsonde électronique

Des cartes de composition obtenues sur un échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ montrent qu'il est homogène à l'échelle du micron.

Les résultats obtenus par microsonde électronique sur les échantillons de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ sont présentés dans l'Annexe B et résumés dans le Tableau 3.3. On remarque que le rapport expérimental des concentrations de cobalt et de cuivre, qui vaut $28,35/69,8 = 0,40$, est en parfait accord avec le rapport des concentrations nominales $28/72 = 0,39$. Les contaminations par la bille de broyage et par l'air sont du même ordre de grandeur que dans les échantillons de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$.

Cu	Co	O	Contamination par la bille de broyage (85 % Fe + 12 % Cr)
69,8 % ± 0,5 %	28,35 % ± 0,75 %	1,4 % ± 0,4 %	0,35 % ± 0,25 %

Tableau 3.3 - Composition atomique moyenne des échantillons de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ analysés par microsonde électronique. Les barres d'erreur inscrites correspondent à l'écart avec les valeurs extrêmes.

3.2.1.3 Analyse thermique

Les courbes d'ATG/ATD (Figure 3.13) obtenues sur l'échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ montrent un comportement similaire à celles obtenues sur $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$: la courbe de flux de

chaleur présente une convolution de pics exothermiques assez marqués autour de 427°C, compatibles avec un relâchement des contraintes et un phénomène de démixtion. La chute de masse apparente vers 1000°C pourrait être associée à la transition magnétique de la phase riche en cobalt, qui d'après le diagramme de phases, se produit plutôt vers 1050°C pour une composition $\text{Cu}_9\text{Co}_{91}$ (cf. Figure 1.19).

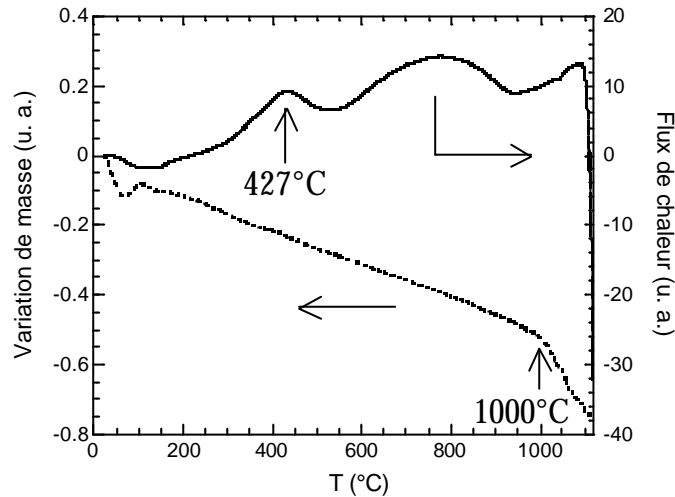


Figure 3.13 - Courbes d'ATD/ATG obtenues sur un échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ brut de broyage (température ambiante, 1000 m/s²). Les lignes pointillée et continue représentent respectivement la variation de masse et le flux de chaleur, en fonction de la température.

3.2.1.4 Conclusion sur la caractérisation des poudres

Comme dans le cas des échantillons de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, la caractérisation des échantillons de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ a montré qu'après broyage, ils sont similaires en composition chimique et homogènes à l'échelle du micron. Donc, pour chaque technique de caractérisation, un seul lot de poudre sera étudié, et les résultats seront analysés en supposant que la stœchiométrie des échantillons est bien $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$.

3.2.2 Diffraction

Le diagramme de diffraction neutronique sur poudre (Figure 3.14) présente les deux raies (111) et (200) caractéristiques d'une structure cfc. Le paramètre de maille déduit de l'affinement de ces raies est égal à $3,6017 \text{ \AA} \pm 0,0057 \text{ \AA}$. La variation relative du paramètre de maille par rapport à celui du cuivre pur ($3,6130 \pm 0,0021 \text{ \AA}$) est alors de $-0,4 \% \pm 0,2 \%$, donc en accord avec la littérature (cf. paragraphe 1.2.2.2.1), et compatible avec une mise en solution solide au moins partielle du cobalt dans le cuivre.

Par ailleurs, les tailles moyennes apparentes des domaines diffractants de la matrice, déduites de l'affinement réalisé en négligeant la présence de microdéformations, varient, dans ce système comme dans $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ broyé, du simple au double : 25 ± 3 nm quand la réflexion se produit sur le plan (111) et 12 ± 2 nm quand elle se produit sur le plan (200). Ces valeurs sont similaires à celles obtenues sur l'échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$. La différence entre les tailles apparentes déduites des raies (111) et (200) est certainement due à la présence de fautes d'empilement.

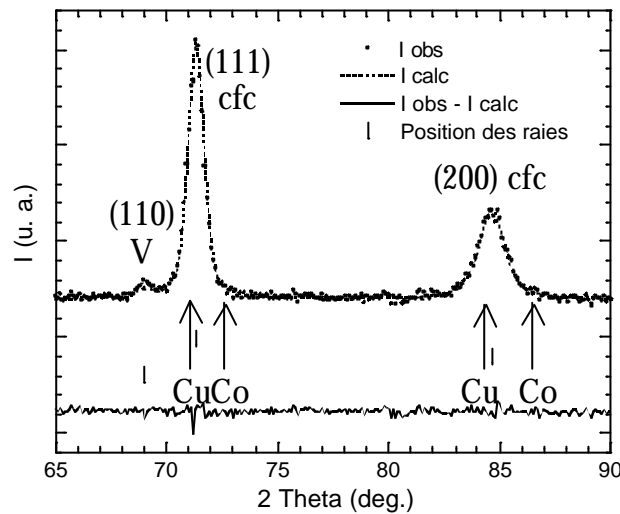


Figure 3.14 - Diagramme de diffraction neutronique sur poudre obtenu sur un échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ sur le diffractomètre G4-1 du LLB. La figure représente les points expérimentaux (\bullet), l'affinement réalisé à l'aide du logiciel Fullprof en négligeant la présence des microdéformations ($-$), ainsi que la différence entre les intensités observée et calculée ($-$). Les bâtonnets indiquent la position des pics pris en compte dans l'affinement : ici, les deux raies (111) et (200) caractéristiques de la solution solide cfc à base de cuivre, ainsi que la faible raie (110) du vanadium, dont est composé le porte-échantillon. Les positions des raies (111) et (200) caractéristiques du cobalt et du cuivre purs cfc sont signalées par des flèches.

En conclusion, les expériences de diffraction ont montré que, comme dans le cas du $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, au moins une partie du cobalt est en solution solide dans le cuivre. Par ailleurs, les tailles des domaines diffractants sont similaires à celles obtenues sur les échantillons de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ broyés, et en accord avec les observations par MEB.

3.2.3 DNPA

Comme dans le cas du composé $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, il existe un signal DNPA ferromagnétique non nul (Figure 3.15b), que l'on affine parfaitement avec deux distributions gaussiennes de tailles de particules sphériques dont les diamètres moyens sont respectivement $d_1 = 14,2 \pm$

1,4 nm ($\sigma_1 = 2,82$ nm) et $d_2 = 3,4 \pm 0,3$ nm ($\sigma_2 = 0,76$ nm). Le nombre d'atomes contenus dans les petites particules est trois fois plus élevé que celui contenu dans les grosses si leur contraste est le même. La valeur de $f_p \cdot \Delta\rho_{\text{magn}}^2$ est de $7,597 \cdot 10^{18}$ cm⁻⁴.

Mais, contrairement au cas du composé Cu₈₈Fe₁₂, l'étude magnétique du système Cu-Co (cf. paragraphe 3.2.4) et les résultats relevés de la littérature montrent que Cu₇₂Co₂₈ comporte une composante ferromagnétique homogène. Le contraste DNPA "magnétique" peut donc provenir d'inhomogénéités, soit plus ferromagnétiques que la matrice (par exemple des particules de cobalt pur), soit non magnétiques (nanopores et/ou particules de cuivre pur).

Par ailleurs, le rapport A est égal à 1,5 sur tout le domaine de q exploré, ce qui n'est pas très différent de celui attendu pour des particules de cobalt pur ou de cuivre pur dans la matrice riche en cuivre (~ 1,9). Dans le cas extrême de pores dans une matrice de Cu₇₂Co₂₈ ferromagnétique, le rapport A vaut 1,05. Comme dans le cas du Cu₈₈Fe₁₂, le signal nucléaire de DNPA peut résulter de plusieurs contributions : des nanopores, des particules ferromagnétiques, et des particules superparamagnétiques.

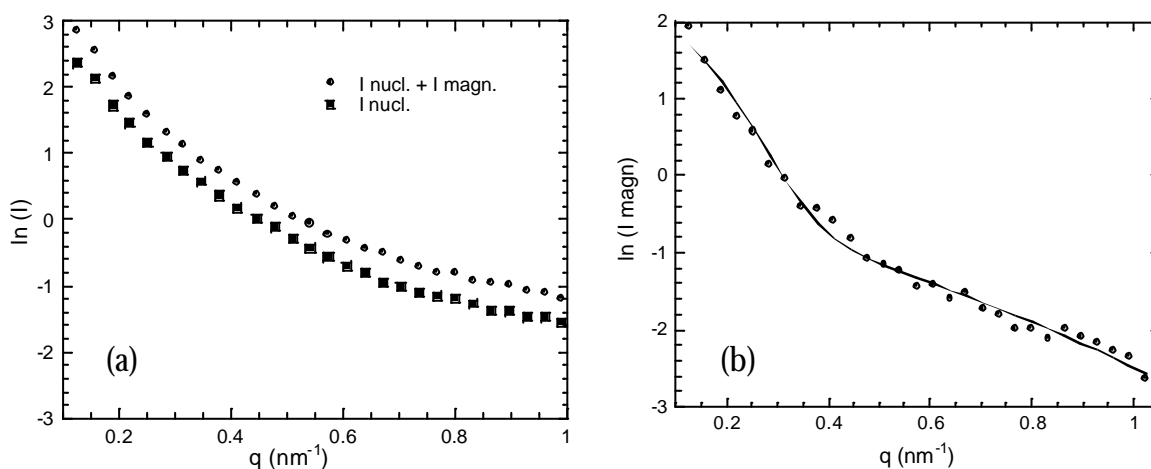


Figure 3.15 - Intensité diffusée par un échantillon de Cu₇₂Co₂₈, (a) mesurée dans les directions parallèle (?) et perpendiculaire (·) au champ magnétique appliqué, et (b) représentant la différence entre les intensités diffusées dans ces deux directions (points), ajustée avec deux distributions gaussiennes de taille de particules sphériques (ligne continue).

L'expérience de DNPA a donc montré que la fraction volumique de particules ferromagnétiques est très faible dans le composé Cu₇₂Co₂₈ brut de broyage.

3.2.4 Mesures d'aimantation

Les courbes d'aimantation $M(H)$ (Figure 3.16a) montrent, dans cet échantillon comme dans celui de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ broyé, que le signal est la somme d'une contribution ferromagnétique et d'une contribution paramagnétique. En supposant que le signal ferromagnétique est dû à des particules de cobalt pur cfc, de moment magnétique $1,85 \mu_B$, la fraction d'atomes ferromagnétiques à 300 K est de $14,4 \% \pm 1,4 \%$, donc trente fois plus élevée que celle déduite de l'expérience de DNPA analysée dans les mêmes hypothèses (0,4 %). La seule explication plausible est que l'alliage est globalement ferromagnétique et "homogène", du fait de l'importance de la fraction de cobalt présente. La matrice étant alors ferromagnétique, l'existence d'une faible fraction de petites particules ferromagnétiques peut passer inaperçue.

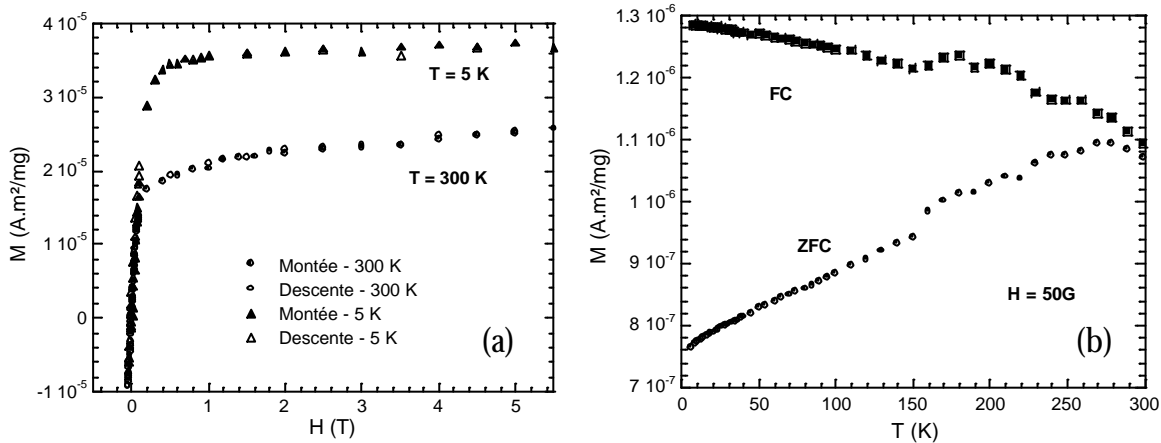


Figure 3.16 - Variation de l'aimantation mesurée sur 20,7 mg d'un échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ (a) à 5 K et à 300 K, en fonction du champ magnétique (courbes d'hysteresis), et (b) sous un champ magnétique de 50G, en fonction de la température. Sur la courbe (a), des symboles différents marquent les points mesurés au chauffage (montée) ou au refroidissement (descente).

Si les atomes ferromagnétiques à 5K ont également un moment magnétique de $1,85 \mu_B$, la fraction ferromagnétique à 5 K est de $24,8 \% \pm 2,5 \%$, ce qui correspond à la quasi-totalité des atomes de cobalt. La différence de fraction ferromagnétique déduite à 5 K et à 300 K, habituellement interprétée comme résultant de la présence de particules superparamagnétiques (qui représenterait ici 10,4 %), pourrait être due en réalité à une chute du moment ferromagnétique en fonction de la température, car la température de Curie serait alors de 390 K si le moment ferromagnétique du cobalt en présence de cuivre obéit à une loi de dilution pour $[\text{Co}] > 17 \%$ (cf. paragraphe 1.2.2.2.2). Ceci serait propre au composé magnétique $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ formant une solution solide. On ne peut donc pas conclure sur l'existence ou non d'une possible présence de particules superparamagnétiques.

Remarquons également que la courbe $M(H)$ ne présente pas d'hysteresis notable à 300 K, et que le champ coercitif est très faible (Figure 3.17). Un champ coercitif et une hysteresis apparaissent à 5 K. Ces comportements ne sont pas incohérents avec le caractère ferromagnétique de la matrice.

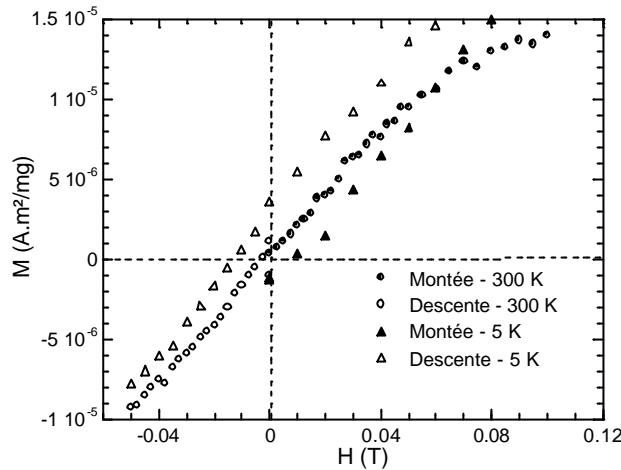


Figure 3.17 - Zoom de la courbe $M(H)$ de la Figure 3.16 autour de $H = 0$ T, montrant clairement l'existence d'une hysteresis et d'une aimantation rémanente à 5 K, qui sont négligeables à 300 K..

Les courbes $M(T)$ (FC et ZFC) (Figure 3.16b) sont très différentes de celles obtenues sur $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$. La courbe ZFC augmente continûment jusqu'à la température de 280 K, puis commence à décroître légèrement : ceci est compatible avec un comportement ferromagnétique de l'alliage.

Ces courbes sont également très différentes de celles mesurées sur des échantillons $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ préparés par pulvérisation cathodique sur un substrat froid, qui sont réversibles au-dessus de 150 K (température de blocage) et présentent une transition de verre de spin réentrante vers 20 K [Childress 91]. Ceci montre la grande sensibilité de la structure atomique et des propriétés magnétiques à la méthode de préparation.

Etude du comportement verre de spin en fonction de la concentration en élément magnétique

Les résultats obtenus sur les échantillons de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ étant très différents de ceux obtenus sur les échantillons de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, nous avons choisi d'étudier, comme pour le système Cu-Fe, un composé contenant moitié moins de cobalt ($\text{Cu}_{86}\text{Co}_{14}$). Les fractions d'atomes ferromagnétiques à 300 K et à 5 K diminuent fortement : elles sont respectivement de 1,0 % \pm 0,1 %, et de 6,5 % \pm 0,7 %, donc très proches de celles observées dans le $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ broyé. Concernant les courbes $M(T)$ FC et ZFC (Figure 3.18), elles sont devenues semblables à

celles d'un verre de spin, de température de blocage 20-30 K. Par ailleurs, elles se rejoignent à partir d'environ 100 K, ce qui montre que, sous 100 G, au-dessus de cette température, il n'existe pas de particules dont le moment magnétique soit bloqué.

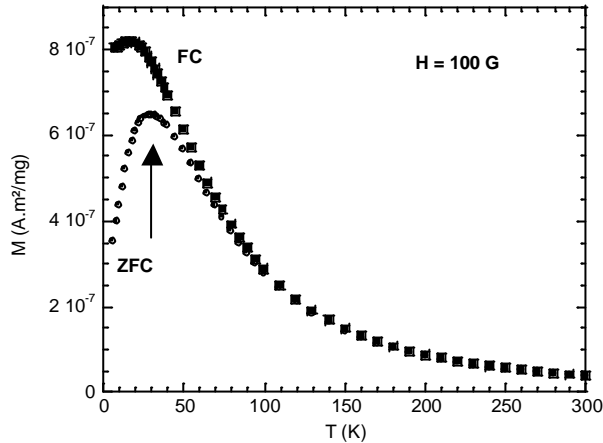


Figure 3.18 - Variation de l'aimantation mesurée sur 19,7 mg d'un échantillon de $\text{Cu}_{86}\text{Co}_{14}$ sous un champ magnétique de 100 G, en fonction de la température.

Ces courbes sont qualitativement semblables à celles obtenues sur $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ et $\text{Cu}_{90}\text{Co}_{10}$ élaborés par pulvérisation cathodique [Childress 91], et qui ont néanmoins un comportement verre de spin beaucoup plus "pur" avec des températures de blocage respectives de 21 et 8 K ; ou encore sur $\text{Cu}_{88}\text{Co}_{12}$ (même méthode d'élaboration) qui a une température de blocage de 10 K [Berkowitz 93].

En conclusion, le comportement observé pour l'échantillon de $\text{Cu}_{86}\text{Co}_{14}$ est assez proche de celui du $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$: les fractions ferromagnétiques ($\sim 1\%$) et superparamagnétiques ($\sim 5,5\%$) sont relativement faibles, et les 2/3 des atomes sont en solution solide dans la matrice riche en cuivre, formant un verre de spin. En revanche, pour une concentration deux fois plus élevée en cobalt, les mesures sont compatibles avec une solution solide homogène et ferromagnétique.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la proportion d'atomes sous forme de particules superparamagnétiques est de l'ordre de 1/3 pour les trois échantillons de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, $\text{Cu}_{94}\text{Fe}_6$ et $\text{Cu}_{86}\text{Co}_{14}$. Concernant l'échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$, la différence de 9,7 % entre les fractions ferromagnétiques mesurées à 5 K et à 300 K correspond à cette même proportion de 1/3. Dans l'hypothèse où la température de Curie du Cu-Co ne suivrait pas une loi de dilution pour $[\text{Co}] = 28\%$, il semblerait qu'un broyage à 30°C avec une intensité de 1000 m/s^2 permette, et ceci au moins pour les systèmes Cu-Fe et Cu-Co, d'insérer 2/3 des atomes en solution solide et de former des particules superparamagnétiques avec le tiers

restant. Ceci est à vérifier pour l'échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ par des techniques d'observation locale telles que la sonde atomique.

3.2.5 EXAFS

Les courbes de XANES mesurées sur l'échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ (Figure 3.19) sont très similaires à celles mesurées sur du cuivre pur. Elles montrent que le cuivre et le cobalt sont tous les deux en structure cfc. Toutefois, l'épaule observé avant les oscillations obtenues au seuil du cobalt est différent de celui observé au seuil du cuivre. Leurs structures électroniques ne sont donc pas identiques. L'observation des transformées de Fourier des signaux d'EXAFS (Figure 3.20) confirme que les environnements atomiques du cobalt et du cuivre dans $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ broyé sont bien de symétrie cfc.

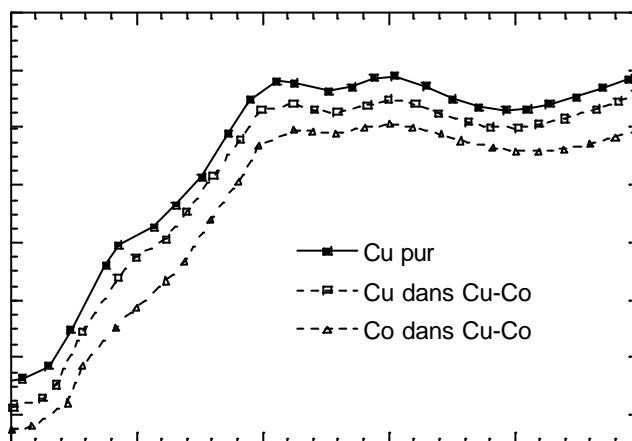


Figure 3.19 - Signaux XANES, en fonction de l'énergie (échelle de 50 eV), normalisés à 1 et décalés en énergie, mesurés aux seuils des différents éléments présents dans un échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$, ainsi que dans une feuille de cuivre pur cfc. Les courbes ont été décalées verticalement afin d'améliorer la lisibilité.

Les résultats des affinements des transformées de Fourier inverses du premier pic des courbes d'EXAFS (Tableau 3.4) obtenues au seuil du cuivre montrent que le paramètre de maille déduit de la courbe mesurée au seuil du cuivre ($a = 3,639 \pm 0,028 \text{ \AA}$) est comparable, compte tenu des barres d'erreur, à celui déduit de la diffraction ($3,6017 \pm 0,0057 \text{ \AA}$). Concernant les atomes de cobalt, leur coordinence est de 12, comme pour le cuivre. On n'observe donc pas de diminution par rapport au matériau massif. Concernant la distance entre premiers voisins, elle est similaire pour les deux seuils.

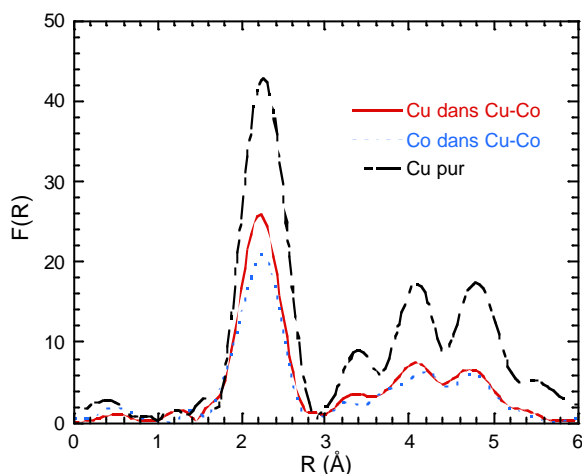


Figure 3.20 - Transformées de Fourier dans l'espace réel du signal d'EXAFS aux seuils du cuivre et du cobalt contenus dans un échantillon de $Cu_{72}Co_{28}$, ainsi que dans une feuille de cuivre pur *cf.*

Seuils	Coordinnence N	Désordre σ (Å)	Distance entre premiers voisins (Å)	χ^2
Cu dans $Cu_{72}Co_{28}$	12 ± 1	0,010	$2,57 \pm 0,02$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Co dans $Cu_{72}Co_{28}$	12 ± 1	0,035	$2,55 \pm 0,02$	$8,6 \cdot 10^{-4}$
Cu pur	12	/	2,556	/
Co pur	12	/	2,506	/

Tableau 3.4 - Résultats de l'affinement des transformées de Fourier inverses du premier pic des signaux d'EXAFS obtenus sur un échantillon de $Cu_{72}Co_{28}$ aux seuils du cobalt et du cuivre, et valeurs attendues pour du cuivre et du cobalt purs *cf.*

Par ailleurs, le désordre cristallographique (Tableau 3.4) est plus élevé au seuil du cobalt qu'au seuil du cuivre. On peut le voir directement sur les courbes des transformées de Fourier (Figure 3.20) : la courbe mesurée au seuil du cobalt est légèrement plus atténuée que celle mesurée au seuil du cuivre. Toutefois, la valeur du désordre au seuil du cuivre étant moins élevée dans l'échantillon de $Cu_{72}Co_{28}$ que dans celui de $Cu_{88}Fe_{12}$ (0,010 Å au lieu de 0,027 Å), l'alliage de $Cu_{72}Co_{28}$ est sans doute plus homogène que celui de $Cu_{88}Fe_{12}$.

Les expériences d'EXAFS montrent que la totalité du cobalt est en structure cfc, avec des distances entre premiers voisins similaires à celles du cuivre. Pour aller plus loin dans la compréhension de l'environnement du cobalt ou du cuivre, il faudrait simuler les voisins plus lointains en tenant compte de la diffusion multiple.

3.2.6 Conclusion

Les systèmes Cu-Fe et Cu-Co présentent un comportement similaire sous broyage à concentration équivalente en atomes magnétiques. En effet, dans les échantillons $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{86}\text{Co}_{14}$, la majorité (2/3) des atomes de fer et de cobalt est en solution solide dans le cuivre, et il existe quelques particules ferromagnétiques ($\leq 1\%$). Pour des teneurs plus élevées en élément magnétique, le système $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ brut de broyage constitue principalement une solution solide ferromagnétique. Il est nécessaire de noter que ses propriétés magnétiques sont très différentes de celles des échantillons préparés par pulvérisation cathodique sur un substrat froid, qui sont sans doute des solutions solides plus "idéales". Pour la concentration $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$, les propriétés magnétiques sont sans doute très sensibles à l'état de percolation du sous-réseau de cobalt, et donc à son état d'ordre à courte distance. On peut imaginer que l'alliage préparé par broyage contient des fluctuations de concentration qui doivent être à une échelle plus petite que la résolution de la microsonde électronique ($\sim 1\ \mu\text{m}$), mais à une échelle suffisante pour ne pas être détectées par DNPA. Les régions les plus riches en cobalt formeraient un ensemble connexe permettant l'établissement d'ordre ferromagnétique à grande distance, avec une température de blocage supérieure à la fois à celle de la solution solide idéale $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ ($\sim 150\ \text{K}$) et à $300\ \text{K}$.

Par ailleurs, la taille des domaines diffractants de la matrice riche en cuivre est similaire dans les deux échantillons ($\sim 20\ \text{nm}$).

3.3 Variation des conditions de broyage

Ce paragraphe présente, dans une première partie, l'étude réalisée afin de déterminer la durée de broyage nécessaire pour atteindre l'état stationnaire. Dans une deuxième partie, au vu des résultats obtenus sur les composés binaires broyés à l'ambiante et avec une intensité de $1000\ \text{m/s}^2$ (paragraphe 3.1 et 3.2), une étude a été réalisée sur des échantillons broyés à plus haute intensité afin d'améliorer la mise en solution solide des éléments magnétiques dans le cuivre.

3.3.1 Durée du broyage

Une étude a permis de montrer qu'une semaine de broyage à température ambiante dans du matériel en acier avec une intensité de $1000\ \text{m/s}^2$, est la durée nécessaire pour atteindre l'état stationnaire. Elle n'est exposée que maintenant afin de comparer les résultats présentés dans les paragraphes 3.1 et 3.2, qui nous ont permis de connaître plus précisément

les échantillons broyés 1 semaine, à ceux obtenus sur des échantillons broyés moins longtemps (4 jours) et plus longtemps (2 semaines).

3.3.1.1 Broyage court (4 jours)

Les échantillons broyés 4 jours n'ont été caractérisés que par diffraction neutronique sur poudre sur le diffractomètre G4-1.

Cu₈₈Fe₁₂

Le diagramme obtenu sur le Cu₈₈Fe₁₂ montre une raie caractéristique du fer α cc, qui représente $2,0 \% \pm 0,3 \%$. Après une semaine de broyage, elle n'était plus observée par diffraction, bien que les mesures d'aimantation montrent une fraction d'atomes sous forme de petites particules magnétiques d'au moins 4 %. Cela laisse supposer qu'après seulement 4 jours de broyage, si on observe toujours une phase cc (résiduelle) par diffraction, le matériau obtenu doit encore contenir beaucoup plus de particules qu'après une semaine.

Le paramètre de maille ($3,6324 \pm 0,0021 \text{ \AA}$) et les tailles apparentes des domaines diffractants ($25,3 \pm 0,6 \text{ nm}$ et $12,3 \pm 0,3 \text{ nm}$) de la matrice déduits de l'affinement réalisé en négligeant les microdéformations, sont similaires à ceux obtenus après une semaine de broyage.

Cu₇₂Co₂₈

Le diagramme obtenu sur le composé de Cu₇₂Co₂₈ broyé seulement 4 jours présente les raies caractéristiques d'une seule phase cfc, comme dans l'échantillon de Cu₇₂Co₂₈ broyé une semaine. En revanche, le paramètre de maille de la matrice est de $3,614 \text{ \AA} \pm 0,009 \text{ \AA}$, donc de l'ordre de celui du cuivre pur ($3,6130 \text{ \AA} \pm 0,0021 \text{ \AA}$). Il semble donc que le cobalt ne soit majoritairement pas en solution solide dans le cuivre. Des pics caractéristiques du cobalt doivent donc être présents, mais certainement indissociables de ceux du cuivre, malgré l'absence de dissymétrie des pics (111) et (200) observés. Un indice est la largeur importante des raies, qui permet en effet de déduire des tailles apparentes des domaines diffractants de la matrice beaucoup plus petites que dans le composé broyé une semaine : $D_{111} = 18 \pm 1 \text{ nm}$ et $D_{200} = 10 \pm 1 \text{ nm}$ (au lieu de ~ 25 et $\sim 12 \text{ nm}$ respectivement).

En conclusion, les résultats de diffraction ont montré qu'un broyage de 4 jours ne suffit pas pour former des solutions solides.

3.3.1.2 Broyage long (2 semaines)

Les échantillons broyés deux semaines ont été caractérisés uniquement par mesures d'aimantation.

Cu₈₈Fe₁₂

Les résultats montrent, dans le composé de Cu₈₈Fe₁₂, une fraction ferromagnétique à 300 K ($1,3 \% \pm 0,1 \%$) légèrement supérieure à celle déduite des mesures réalisées sur le composé de Cu₈₈Fe₁₂ broyé une semaine ($0,65 \% \pm 0,1 \%$). Or, si l'état stationnaire n'était pas atteint après une semaine, on s'attendrait à ce qu'une fraction plus importante soit en solution solide dans le cuivre, ce qui n'est pas observé. Il semble donc que cette augmentation de la fraction ferromagnétique soit due à une contamination légèrement plus importante en bille de broyage.

Cu₇₂Co₂₈

Dans le composé de Cu₇₂Co₂₈ broyé deux semaines, les fractions ferromagnétiques déduites des mesures réalisées à 300 K et à 5 K ne sont pas significativement inférieures (respectivement $13,6 \pm 1,4 \%$ et $22,2 \pm 2,2 \%$) à celles déduites des mesures réalisées sur le composé de Cu₇₂Co₂₈ broyé seulement une semaine (respectivement $14,4 \pm 1,4 \%$ et $24,8 \pm 2,5 \%$), compte tenu des barres d'erreur.

En conclusion, les résultats des mesures d'aimantation ont donc montré qu'une durée de broyage de deux semaines ne favorise pas la mise en solution solide du fer et du cobalt dans le cuivre, mais augmente, en revanche, la contamination, particulièrement dans le cas du Cu-Fe.

3.3.1.3 Conclusion sur la durée du broyage

Nous avons montré que l'état stationnaire des composés binaires (en majorité solution solide + présence de particules magnétiques, dans le cas du Cu₈₈Fe₁₂ ; phénomène de percolation dans le cas du Cu₇₂Co₂₈) broyés à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s² est effectivement atteint au bout d'une semaine de broyage.

3.3.2 Effets de l'intensité de broyage

Au vu des résultats obtenus dans le paragraphe 3.2 révélant que les composés binaires ne sont pas des solutions solides sursaturées absolument parfaites, nous avons broyé les composés avec une intensité plus élevée (4500 m/s^2) afin de tenter d'améliorer la mise en solution solide du fer et du cobalt dans le cuivre. Les broyages ont été réalisés dans du matériel (creuset + bille) en WC fritté avec du cobalt. L'échantillon de Cu-Fe a été caractérisé seulement par EXAFS et celui de Cu-Co, par diffraction neutronique sur poudre, DNPA et EXAFS.

3.3.2.1 Sur le composé $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$

La courbe XANES mesurée au seuil du cuivre (Figure 3.21) confirme que celui-ci est en structure cfc. Le signal obtenu au seuil du fer se rapproche de celui d'une structure cfc lorsque l'intensité de broyage augmente (le premier pic commence à se dédoubler). En revanche, l'épaule avant les oscillations est le même que pour une feuille de fer pur α . Il semble donc que le fer se trouve encore dans deux environnements : d'une part, en solution solide dans le cuivre (majoritairement, avec une fraction de fer en environnement cfc plus importante que lorsque le broyage est réalisé à basse intensité) ; d'autre part, sous forme de particules riches en fer.

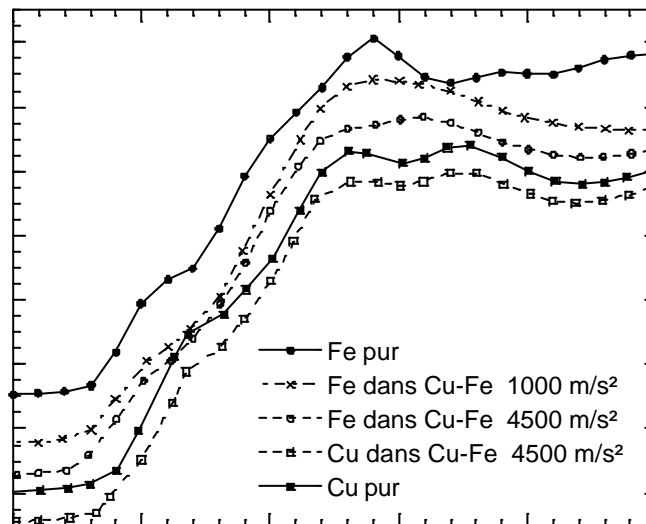


Figure 3.21 - Signaux XANES, en fonction de l'énergie (échelle de 50 eV), normalisés à 1 et décalés en énergie, mesurés aux seuils des différents éléments présents dans un échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 4500 m/s^2 , ainsi que dans des feuilles de fer pur cc et de cuivre pur cfc. La courbe obtenue au seuil du fer dans l'échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ broyé avec une intensité de 1000 m/s^2 a été rappelée. Les courbes ont été décalées verticalement afin d'améliorer la lisibilité.

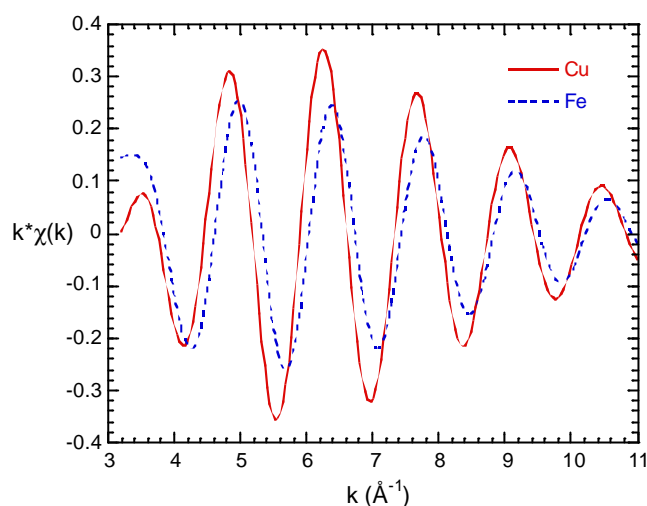


Figure 3.22 - Signaux EXAFS filtrés obtenus aux seuils du cuivre et du fer contenus dans un échantillon de $Cu_{88}Fe_{12}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 4500 m/s².

Seuils	Coordinnence N	Désordre σ (Å)	Distance entre premiers voisins (Å)	χ^2
Cu dans $Cu_{88}Fe_{12}$ (30°C - 4500 m/s ²)	12 ± 1	0,029	2,58 ± 0,02	6,3.10 ⁻⁴
Fe dans $Cu_{88}Fe_{12}$ (30°C - 4500 m/s ²)	12 ± 1	0,054	2,58 ± 0,02	3,6.10 ⁻⁴
Cu dans $Cu_{88}Fe_{12}$ (30°C - 1000 m/s ²)	12 ± 1	0,027	2,585 ± 0,020	1,5.10 ⁻³
Fe dans $Cu_{88}Fe_{12}$ (30°C - 1000 m/s ²)	8 ± 1	0,036	2,575 ± 0,020	3,8.10 ⁻⁴

Tableau 3.5 - Résultats de l'affinement des transformées de Fourier inverses du premier pic des signaux d'EXAFS obtenus sur des échantillons de $Cu_{88}Fe_{12}$ broyés à température ambiante avec différentes intensités aux seuils du fer et du cuivre.

Les affinements des transformées de Fourier inverses du premier pic du signal d'EXAFS (Tableau 3.5) confirment que le cuivre est en structure cfc. En revanche, la coordinnence des atomes de fer est plus élevée que dans l'échantillon broyé à plus basse intensité (12 au lieu de 8). Les signaux EXAFS filtrés montrent également peu de différences aux seuils du fer et du cuivre (Figure 3.22), preuve que le fer est majoritairement en solution solide dans le cuivre. Par ailleurs, les particules riches en fer présentes sont soit plus grosses, soit en épitaxie avec le cuivre, puisque leur coordinnence ne diminue pas. Cette dernière explication nous paraît la plus probable puisque l'augmentation de l'intensité de broyage a en principe pour effet de diminuer la taille des grains soumis au broyage (cf. paragraphe 1.1.3).

Les distances entre premiers voisins aux seuils du fer et du cuivre sont similaires, comme dans le cas de l'échantillon broyé à plus basse intensité, ce qui confirme la structure cfc des particules riches en fer.

Par ailleurs, le désordre est plus important lorsque l'intensité de broyage augmente, en accord avec l'augmentation du nombre d'atomes de fer en solution solide dans le cuivre.

Le fer est donc en partie en solution solide dans le cuivre, en plus grande proportion que lors du broyage réalisé à plus basse intensité, et en partie sous forme de particules riches en fer, vraisemblablement en épitaxie avec le cuivre.

3.3.2.2 Sur le composé $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$

Diffraction

Le diagramme de diffraction neutronique sur poudre obtenu sur l'échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 4500 m/s^2 ne présente toujours qu'un seul type de raie caractéristique d'une structure cfc. Le paramètre de maille de la matrice est de $3,6122 \pm 0,0027 \text{ \AA}$, c'est-à-dire plus proche de celui du cuivre pur que celui de l'échantillon broyé avec une intensité de 1000 m/s^2 ($3,6017 \pm 0,0057 \text{ \AA}$). En supposant que l'échantillon ne contient pas de microdéformations, les tailles apparentes des domaines diffractants sont $D_{111} = 17 \pm 1 \text{ nm}$ et $D_{200} = 9 \pm 1 \text{ nm}$, donc très inférieures à celles déduites des expériences réalisées sur l'échantillon broyé à plus basse intensité (respectivement 25 et 12 nm). Il semble donc qu'une augmentation de l'intensité de broyage entraîne une diminution de la taille des cristallites, ce qui est cohérent avec les conclusions du paragraphe 1.1.3. En revanche, le rapport des tailles $D_{\text{app}}^{(111)}/D_{\text{app}}^{(200)}$ est voisin de 2,0 comme dans le cas de l'échantillon broyé avec une intensité plus faible.

DNPA

Les courbes de DNPA présentent un signal nucléaire diffusé plus élevé à grands q que dans l'échantillon broyé à plus basse intensité (Figure 3.23). La densité de petits objets diffusants est donc plus élevée lorsque l'intensité de broyage augmente. On peut en conclure la même chose de l'affinement du signal ferromagnétique avec deux distributions gaussiennes de tailles de particules sphériques ($d_1 = 9,4 \pm 0,9 \text{ nm}$ et $d_2 = 2,3 \pm 0,2 \text{ nm}$).

Par ailleurs, le rapport A des intensités perpendiculaire et parallèle, après soustraction du bruit de fond, varie en fonction de q entre 1,8 à 1,0 pour $0,2 \text{ nm}^{-1} < q < 1,8 \text{ nm}^{-1}$. Il augmente donc légèrement à petits q (là où le signal est caractéristique des grosses particules)

lorsque l'intensité de broyage augmente, pour tendre vers la valeur théorique (2,1) pour des particules de cobalt pur dans du cuivre pur. Par ailleurs, il diminue pour des q plus grands (là où le signal est caractéristique des petites particules), et tend vers la valeur attendue pour des pores dans une matrice riche en cuivre (~ 1).

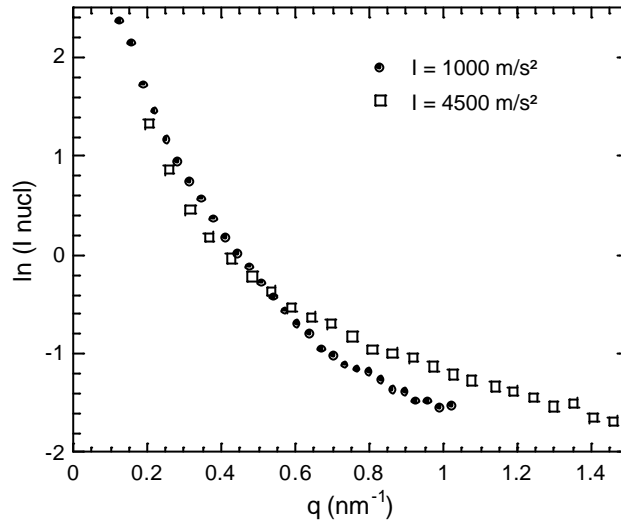


Figure 3.23 - Intensité nucléaire diffusée par des échantillons de $Cu_{72}Co_{28}$ broyés à température avec différentes intensités.

Détermination de la nanoporosité

Dans l'hypothèse où toutes les petites particules ($D = 2,3$ nm) seraient des nanopores, la fraction volumique déduite du signal nucléaire (de façon à s'affranchir du contraste magnétique entre les pores et la matrice $Cu_{72}Co_{28}$, difficilement estimable) est de 0,6 % en supposant que la matrice est une solution solide homogène.

La taille des nanopores, de l'ordre de 2 nm, est en accord avec celle que l'on peut estimer en supposant un empilement cfc compact de sphères. En effet, la taille des vides laissés aux points triples est alors égale à environ 0,05 fois la taille des amas sphériques, soit, dans ce cas :

$$D (\text{nanopores}) \sim 0,05 D (\text{cristallites riches en cuivre}) \sim 1,2 \text{ nm}$$

L'expérience de DNPA a donc montré qu'une élévation de l'intensité de broyage entraîne une augmentation de la densité de nanopores.

EXAFS

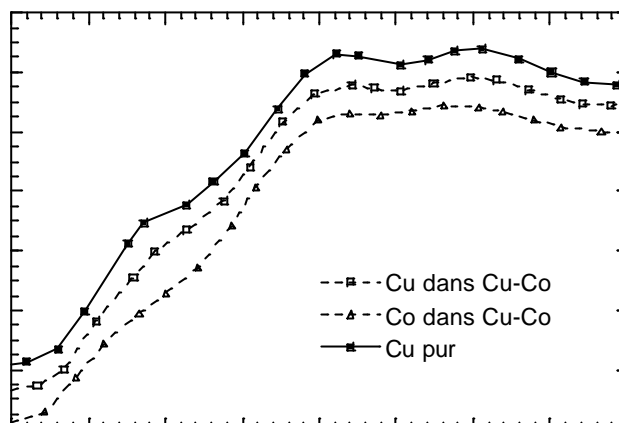


Figure 3.24 - Signaux XANES, en fonction de l'énergie (échelle de 50 eV), normalisés à 1 et décalés en énergie, mesurés aux seuils des différents éléments présents dans un échantillon de $Cu_{72}Co_{28}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 4500 m/s^2 , ainsi que dans une feuille de cuivre pur *cf.* Les courbes ont été décalées verticalement afin d'améliorer la lisibilité.

Seuils	Coordinnence N	Désordre σ (Å)	Distance entre premiers voisins (Å)	χ^2
Cu dans $Cu_{72}Co_{28}$ ($30^\circ\text{C} - 4500\text{ m/s}^2$)	12 ± 1	0,022	$2,57 \pm 0,02$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Co dans $Cu_{72}Co_{28}$ ($30^\circ\text{C} - 4500\text{ m/s}^2$)	12 ± 1	0,043	$2,55 \pm 0,02$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Cu dans $Cu_{72}Co_{28}$ ($30^\circ\text{C} - 1000\text{ m/s}^2$)	12 ± 1	0,010	$2,57 \pm 0,02$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Co dans $Cu_{72}Co_{28}$ ($30^\circ\text{C} - 1000\text{ m/s}^2$)	12 ± 1	0,035	$2,55 \pm 0,02$	$8,6 \cdot 10^{-4}$

Tableau 3.6 - Résultats de l'affinement des transformées de Fourier inverses du premier pic des signaux d'EXAFS obtenus sur un échantillon de $Cu_{72}Co_{28}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 4500 m/s^2 aux seuils du cobalt et du cuivre, et valeurs attendues pour du cuivre et du cobalt purs *cf.*

Les signaux XANES mesurés aux seuils du cobalt et du cuivre (Figure 3.24) sont similaires, et très proches de celui obtenu sur une feuille de cuivre pur. Toutefois, l'épaulement avant les oscillations étant différent aux seuils du cuivre et du cobalt, leurs structures électroniques sont différentes.

Les affinements des transformées de Fourier inverses du premier pic du signal d'EXAFS (Tableau 3.6) ne montrent quasiment aucune différence par rapport à la situation

observée après broyage à seulement 1000 m/s². Seul le désordre augmente aux deux seuils, en accord avec une homogénéisation de la solution solide.

3.3.2.3 Conclusion

Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation importante de l'intensité de broyage facilite légèrement la mise en solution solide du fer (et peut-être du cobalt) dans le cuivre, mais entraîne parallèlement une augmentation de la densité de nanopores. Les échantillons binaires qui seront utilisés pour réaliser les échantillons ternaires seront donc ceux broyés pendant une semaine à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s². Par ailleurs, la taille apparente des domaines diffractants de l'échantillon de Cu₇₂Co₂₈ diminue beaucoup (17 et 9 nm au lieu de 25 et 12 nm) lorsque l'intensité de broyage augmente. Ce phénomène peut être dû, en partie, à une réelle diminution de la taille des cristallites, mais également à l'augmentation du taux de microdéformations.

3.4 Comportement sous recuit

Le composé ternaire va subir des traitements thermiques à 500°C afin de faire précipiter les particules magnétiques. Indirectement, cela permettra ainsi de faire varier les propriétés de magnétorésistance du matériau. L'étude du comportement des échantillons binaires sous recuit à 500°C va alors pouvoir nous permettre, dans le chapitre 5, de comparer leur comportement à celui des échantillons ternaires sous recuit.

Ce paragraphe ne concerne que les échantillons broyés à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s². Les traitements thermiques ont été réalisés à 500°C pendant différentes durées : 4 h (état caractérisé par diffraction et DNPA) et 24 h (état caractérisé uniquement par DNPA).

3.4.1 Composé Cu₈₈Fe₁₂

3.4.1.1 Diffraction

Le diagramme de diffraction obtenu sur l'échantillon de Cu-Fe recuit 4 h à 500°C présente, en plus des deux raies caractéristiques de la structure cfc, une raie caractéristique d'une structure cc (Figure 3.25). La structure cfc a comme paramètre de maille 3,6174 ±

0,0027 Å, donc similaire à celui du cuivre pur ($3,6130 \pm 0,0021$ Å). Le paramètre de maille de la structure cc, égal à $2,8669 \pm 0,0024$ Å, correspond à celui du fer α . Le fer a donc précipité dans la matrice de cuivre pendant le recuit à 500°C. La fraction atomique de fer est de $5,7 \% \pm 0,7 \%$. La taille des domaines diffractants du fer déduite de l'affinement de l'unique raie présente est de 70 ± 30 nm. L'importance de la barre d'erreur est due, d'une part, au fait que l'effet de taille sur l'élargissement est faible devant la largeur instrumentale, d'autre part, à la très faible intensité du pic.

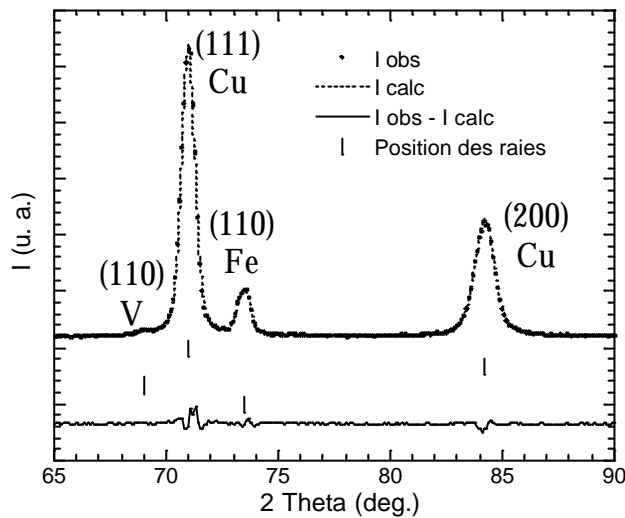


Figure 3.25 - Diagramme de diffraction neutronique sur poudre obtenu sur le diffractomètre G4-1 du LLB sur un échantillon de $Cu_{88}Fe_{12}$ recuit 4 h à 500°C.

Par ailleurs, en négligeant les microdéformations dans l'affinement des raies (111) et (200) de la matrice cfc, les tailles apparentes des domaines diffractants sont respectivement de 44 ± 3 nm et 24 ± 2 nm, donc plus grandes que dans l'échantillon brut de broyage. Par ailleurs, le rapport des tailles apparentes déduites des réflexions de Bragg (111) et (200) diminue lors du recuit : il passe de 2,1 dans l'état brut à 1,8 après 4 h à 500°C, en accord avec la diminution de la densité de fautes d'empilement pendant le recuit.

Un recuit à 500°C entraîne donc une légère augmentation de la taille des domaines diffractants et une diminution de la densité de fautes d'empilements. Par ailleurs, la précipitation du fer est observée.

3.4.1.2 DNPA

Comme le montre la Figure 3.26, la différence entre les intensités diffusées dans les directions perpendiculaire et parallèle est similaire pour les échantillons recuits 4 h et 24 h.

Elle suit un comportement de Porod, à savoir que l'intensité est proportionnelle à q^{-4} sur tout le domaine de q analysé. Ceci montre que les précipités sont de taille importante et qu'il n'existe plus d'objets de taille proche de 1 nm. La surface totale de particules S_T/V peut être déduite de la pente de la droite $\ln(I) = f(\ln(q))$ (cf. paragraphe 2.2.3.3). Elle est égale à $5,65 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, en supposant que les objets diffusants sont constitués de fer pur. En supposant les particules sphériques, et si la fraction volumique est égale à 5,7 % après 4 h de recuit (valeur déduite de l'expérience de diffraction), on déduit une taille de particules de l'ordre de 30 nm, ce qui est légèrement inférieur à la taille déduite de la diffraction.

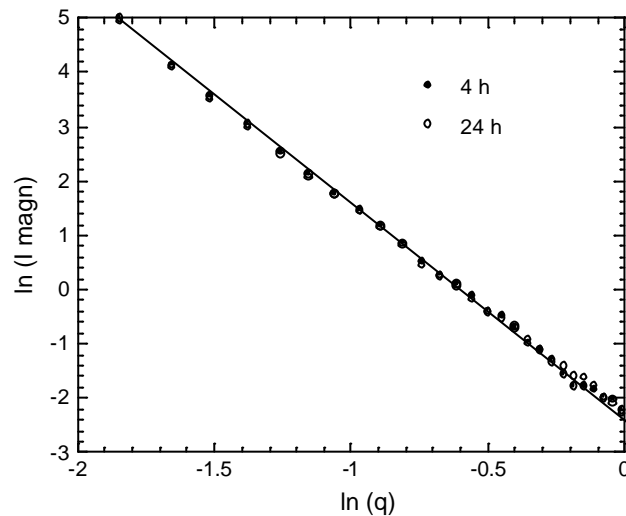


Figure 3.26 - Intensité magnétique diffusée par un échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ recuit pendant différentes durées à 500°C , soumis à un champ magnétique de 2 T. Le fit par la loi de Porod est visible en ligne continue.

Par ailleurs, la valeur du rapport A varie en fonction de q ($0,1 \text{ nm}^{-1} < q < 1,0 \text{ nm}^{-1}$) de façon identique dans les deux échantillons : il est égal à $5,3 \pm 0,2$ à petits q , et décroît progressivement jusqu'à $1,5 \pm 0,1$. Par rapport à l'état brut de broyage ($A = 2,2$ quel que soit q), le rapport A a donc fortement augmenté à petits q , mais reste très inférieur à celui attendu dans le cas de particules de fer pur cc dans une matrice de cuivre (12,7). Donc, soit les grosses particules sont de composition mixte (fer + cuivre), soit les interfaces sont très rugueuses, et elles ont la même signature en DNPA qu'une couche sphérique de composition mixte Cu+Fe.

En conclusion, les expériences de DNPA ont permis de confirmer la précipitation du fer sous forme de particules cc, qui sont de fortes tailles ($\sim 30 \text{ nm}$) puisque le signal magnétique suit une loi de Porod. De plus, entre 4 h et 24 h à 500°C , aucune évolution de la précipitation n'est décelée par DNPA.

3.4.1.3 Conclusion

Les résultats ont donc permis de montrer qu'après un recuit à 500°C, environ la moitié des atomes de fer a précipité sous forme de particules de taille de l'ordre de 30 nm de diamètre. Elles sont vraisemblablement issues des particules ferromagnétiques et superparamagnétiques existant dans l'état brut de broyage. L'autre moitié des atomes de fer, non ferromagnétiques, sont probablement sous forme de particules superparamagnétiques, ou encore en solution solide dans la matrice riche en cuivre. Cette deuxième suggestion paraît improbable du fait de la non miscibilité du fer et du cuivre à l'équilibre à 500°C. Toutefois, des mesures d'aimantation complémentaires méritent d'être réalisées afin de le vérifier. Par ailleurs, sous recuit, la taille des cristallites de la matrice riche en cuivre augmente et la densité de fautes d'empilement diminue.

3.4.2 Composé $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$

3.4.2.1 Diffraction

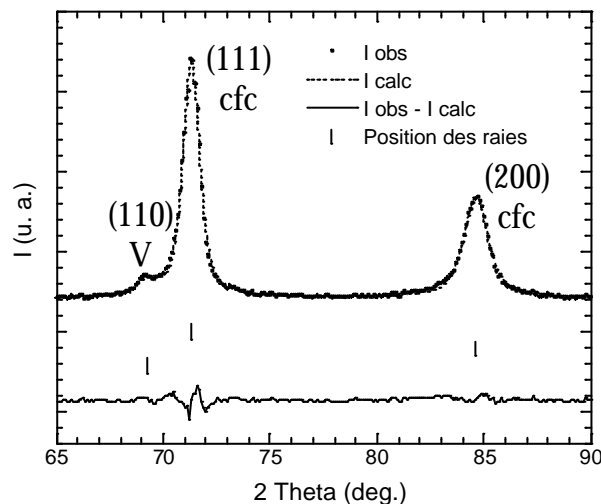


Figure 3.27 - Diagramme de diffraction neutronique sur poudre obtenu sur le diffractomètre G4-1 du LLB sur un échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ recuit 4 h à 500°C. Les bâtonnets indiquent la position des pics pris en compte dans l'affinement : *ici*, les deux raies (111) et (200) caractéristiques de la structure cfc, ainsi que la faible raie (110) du vanadium, dont est composé le porte-échantillon.

Le diagramme de la Figure 3.27 présente, comme dans le cas de l'échantillon brut de broyage, deux raies caractéristiques d'une structure cfc, dont le paramètre de maille vaut $3,6041 \text{ \AA} \pm 0,0039 \text{ \AA}$, donc légèrement inférieur à celui du cuivre pur ($3,6130 \pm 0,0021 \text{ \AA}$). Par ailleurs, le cobalt étant non miscible dans le cuivre, même à 500°C, on s'attend à observer

une démixtion, donc deux types de raies cfc. Il est donc en fait probable que les deux pics visibles soient en réalité la somme de deux pics, l'un caractéristique des particules de cobalt, l'autre de la matrice de cuivre. Le paramètre de maille global mesuré serait alors un paramètre de maille moyen compris entre celui du cuivre pur et celui du cobalt pur. Les raies (111) et (200) sont plus larges que pour l'échantillon brut de broyage, ce qui est probablement dû au fait que les pics caractéristiques du cuivre et du cobalt soient superposés, et non à une diminution de la taille des cristallites.

En conclusion, l'expérience de diffraction est difficilement exploitable sur le système Cu-Co car il est impossible de dissocier les raies caractéristiques du cuivre de celles caractéristiques du cobalt.

3.4.2.2 DNPA

On observe une forte évolution de l'intensité magnétique entre l'état brut de broyage et les états recuits (Figure 3.28). Les échantillons de $\text{Cu}_{172}\text{Co}_{28}$ ont un comportement assez différent de celui des échantillons de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$: l'intensité magnétique ne suit pas un comportement de Porod même après 24 h de recuit à 500°C. Elle est affinée correctement avec deux distributions gaussiennes de tailles de particules sphériques (Figure 3.29). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.7. La taille des petites particules augmente légèrement entre 4 h et 24 h de recuit, tandis que celle des grosses semble stagner entre l'état brut de broyage et les états recuits. La fraction volumique de petites particules est beaucoup plus élevée que celle de grosses en supposant qu'elles ont le même contraste. Par ailleurs, la fraction volumique totale de particules ferromagnétiques, supposées de cobalt pur cfc, augmente nettement pendant le traitement thermique (de 18,2 % après 4 h à 25,8 % après 24 h à 500°C), et atteint pratiquement la fraction de cobalt contenue dans l'échantillon après un long recuit, ce qui montre que presque tout le cobalt a précipité sous forme de particules ferromagnétiques après 24 h à 500°C.

Par ailleurs, le rapport A vaut 1,8 sur tout le domaine de q dans les deux échantillons recuits. Il a augmenté entre l'état brut de broyage et les états recuits. Il devient alors similaire à la valeur attendue dans le cas de particules de cobalt cfc pur dans une matrice de cuivre (1,94). Les particules formées dans les états recuits sont donc effectivement constituées de cobalt pur cfc.

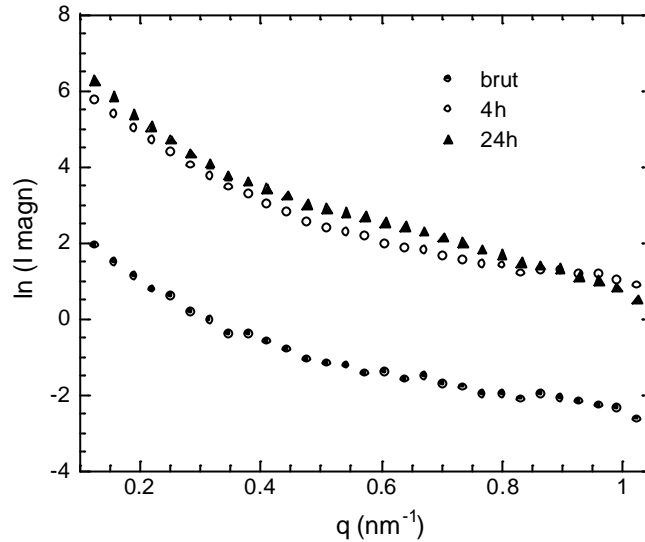


Figure 3.28 - Intensité magnétique diffusée par un échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ recuit pendant différentes durées à 500°C , soumis à un champ magnétique de 2 T.

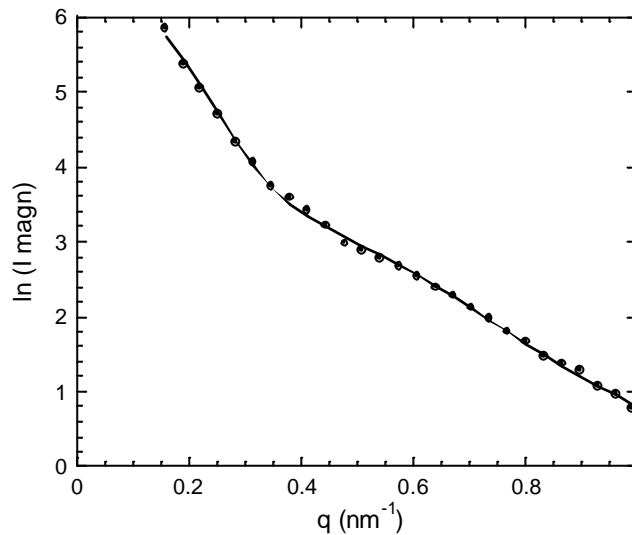


Figure 3.29 - Affinement de l'intensité magnétique diffusée par un échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ recuit 24 h à 500°C .

En conclusion, les expériences de DNPA ont montré que le cobalt précipite dans le cuivre sous forme de particules de cobalt pur cfc, dont la fraction volumique ferromagnétique continue à augmenter entre 4 h et 24 h de recuit. Les tailles des particules formées sont très inférieures à celles des particules caractérisées par diffraction et DNPA dans l'échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, même après un long recuit. Après 24 h à 500°C , le cobalt a entièrement précipité sous forme de particules ferromagnétiques de cobalt pur, majoritairement ($\sim 20\%$) de petite taille (~ 6 nm).

Echantillons	d_1 (nm)	σ_1 (nm)	f_{p1} (%)	d_2 (nm)	σ_2 (nm)	f_{p2} (%)	$f_p \cdot \Delta\rho_{\text{magn}}^2$ (cm ⁻⁴)
Brut de broyage	14,2 ± 1,4	2,8	0,15	3,4 ± 0,3	0,8	0,25	0,760.10 ¹⁹
Recuit 4 h	13,1 ± 1,3	2,6	5,6	3,9 ± 0,4	0,9	12,6	31,7.10 ¹⁹
Recuit 24 h	15,8 ± 1,6	3,0	5,9	6,4 ± 0,6	1,6	19,9	44,9.10 ¹⁹

Tableau 3.7 - Résultats des affinements réalisés avec deux distributions de tailles d_1 et d_2 , de largeurs respectives s_1 et s_2 , sur la différence entre les spectres diffusés dans les directions parallèle et perpendiculaire au champ magnétique appliqué, par des échantillons de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ broyés à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s², puis recuits pendant différentes durées à 500°C. La grandeur f_{p1} est la proportion volumique de particules de taille d_1 par rapport à toutes les particules ferromagnétiques diffusantes. La fraction volumique totale de particules ferromagnétiques f_p est déduite en supposant que les particules diffusantes sont cfc, de cobalt pur, et de moment magnétique par atome 1,72 μ_B . Les résultats obtenus sur l'échantillon brut de broyage ont été rappelés.

3.4.2.3 Conclusion

Cette étude a mis en évidence un comportement sous recuit nettement différent dans les systèmes $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$. Concernant les atomes de cobalt, la quasi-totalité précipite sous forme de particules ferromagnétiques dont la taille moyenne reste faible (~ 5-15 nm), contrairement au $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ dans lequel la taille importante (> 30 nm) des particules de fer entraîne un comportement de Porod de l'intensité magnétique diffusée aux petits angles, et seule la moitié des atomes sont ferromagnétiques. Toutefois, cette différence de comportement est certainement due à la différence de sursaturation des systèmes : une sursaturation plus élevée se traduit par un taux de germination supérieur et un taux de croissance moindre.

3.5 Conclusion générale

Ce chapitre a présenté une étude des composés binaires $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ obtenus par broyage à température ambiante à partir de poudres élémentaires. Nous avons montré que le mode d'élaboration des poudres est satisfaisant car très peu de contamination (par la bille de broyage et oxydation) a été décelée, ce qui a l'avantage majeur de faciliter l'interprétation des résultats. Nous avons également montré que l'état stationnaire, pour les deux systèmes, est atteint au bout d'une semaine de broyage lorsque ce dernier est réalisé à température ambiante avec une intensité de l'ordre de 1000 m/s².

Nous avons montré que les systèmes binaires broyés sont constitués de cristallites cfc riches en cuivre d'une taille de l'ordre de 20-25 nm, et que le broyage induit une densité de fautes d'empilement importante.

Par ailleurs, le broyage a permis de mettre en solution solide une grande partie des atomes magnétiques (8 % pour $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, au moins 14 % pour $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$). Ceci confère au matériau $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ un comportement de verre de spin. Dans le cas du $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$, la solution solide devient alors ferromagnétique. Des particules superparamagnétiques, de très petites tailles (quelques Ångström), ont été mises en évidence dans les alliages $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$. Dans $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$, leur présence est sans doute masquée par le ferromagnétisme de la matrice. Les différences de comportements et de nanostructures observées entre les deux composés ne sont dues qu'à la différence de sursaturation, puisque, à teneur égale, la répartition des atomes magnétiques est similaire. Les propriétés magnétiques des échantillons de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ élaborés par broyage sont très différentes de celles des matériaux préparés par pulvérisation cathodique, mettant en évidence la grande sensibilité des propriétés d'alliages proches de la composition de percolation à l'ordre atomique local et donc aux méthodes de préparation.

Par ailleurs, nous avons montré qu'une augmentation de l'intensité de broyage (4500 m/s^2) entraîne une diminution de la taille des cristallites riches en cuivre, parallèlement à un accroissement de la densité de nanopores, et permet une légère amélioration de la solution solide obtenue.

Enfin, nous avons mis en évidence que la démixtion des systèmes $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ sous recuit à 500°C est très rapide, mais qualitativement différente. Dans le système $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, la moitié seulement du fer précipite sous forme de grosses particules de structure cubique centrée ($\sim 30 \text{ nm}$), le reste des atomes étant vraisemblablement sous forme de très petites particules superparamagnétiques ; dans le système $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$, le cobalt précipite entièrement sous forme de particules ferromagnétiques, majoritairement (20% sur 28 %) d'une taille d'environ 6 nm, donc beaucoup plus petites que dans le système $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$. Le recuit entraîne également, dans le système $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, une légère augmentation de la taille des cristallites de la matrice riche en cuivre (l'effet d'augmentation de la taille sur l'élargissement est supérieur à celui de la diminution du taux de microdéformations (cf. chapitre 5)).

Chapitre 4

Etude du composé ternaire brut de broyage

Ce chapitre présente l'étude du composé ternaire $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ brut de broyage. Une première partie est consacrée exclusivement à l'étude du composé $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 , à partir des poudres des composés $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ étudiés dans le chapitre 3. Le but de cette méthode d'élaboration est de faire réagir les systèmes binaires afin de former de fines particules de stoechiométrie $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ dispersées dans la matrice riche en cuivre. L'effet des variations des conditions de broyage (température T et intensité I) sur la nanostructure, et en particulier sur la répartition des atomes magnétiques, sera abordé dans une deuxième partie. Le chapitre s'achève par la présentation des résultats obtenus sur un échantillon broyé en une seule étape à partir des poudres élémentaires de cuivre, de fer et de cobalt, sans préparation des systèmes binaires, afin de vérifier l'intérêt du co-broyage.

4.1 Broyage à 30°C avec une intensité de 1000 m/s^2

Les conditions de broyage "température ambiante et intensité de 1000 m/s^2 " seront désormais appelées "standard".

4.1.1 Caractérisation des poudres

Après le co-broyage, la poudre est cuivrée, de couleur intermédiaire entre celles des échantillons de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$, brillante et exempte d'oxydation apparente. Sa granulométrie est de l'ordre du millimètre. La caractérisation des poudres se compose d'observations réalisées par microscopie électronique à balayage, d'analyses par microsonde électronique et d'analyses thermiques.

4.1.1.1 Microscopie électronique à balayage

Les observations réalisées par MEB sur l'échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard (30°C , 1000 m/s^2) (Figure 4.1 - photographie de gauche) montrent que les agglomérats observés à l'œil nu sont parfois constitués de 2 ou 3 agrégats, de taille de l'ordre de quelques centaines de microns. Ils sont eux-mêmes constitués de cristallites (Figure 4.1 - photographie de droite) de taille $\sim 20 \text{ nm}$, comme dans les échantillons binaires.

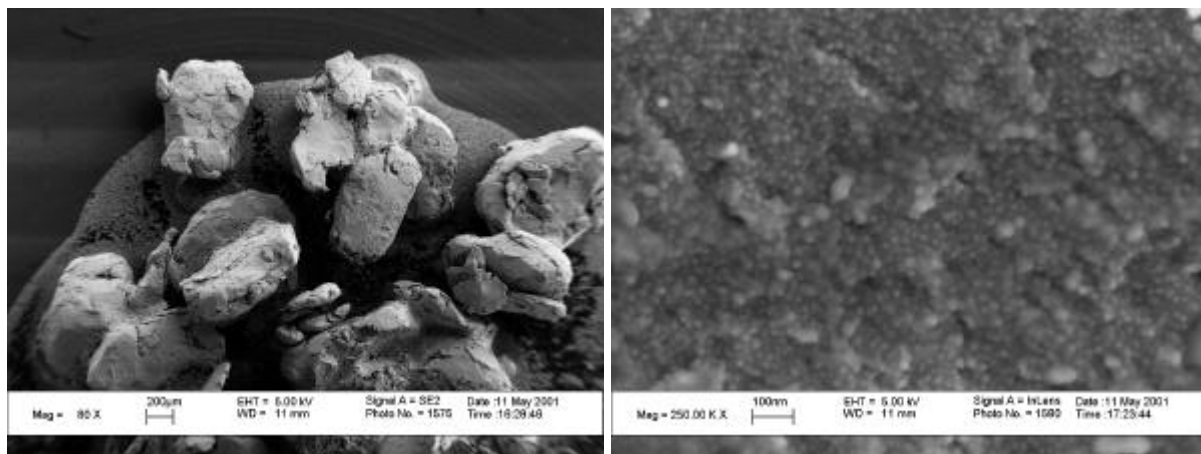


Figure 4.1 - Images obtenues avec un MEB à émission de champ sur un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 . Les échelles sont respectivement de $200 \mu\text{m}$ et 100 nm sur les photographies de gauche et de droite.

4.1.1.2 Analyse par microsonde électronique

Des micrographies ont été réalisées sur ces échantillons. Comme dans le cas des échantillons binaires, les différents éléments sont répartis de façon homogène à l'échelle du micron.

L'évolution de la proportion des trois éléments principaux (cuivre, fer et cobalt) présents dans l'échantillon, en différents points de la surface (Figure 4.2) montre que l'échantillon est globalement homogène. Toutefois, en un point, le taux de fer (resp. de cuivre) est plus (resp. moins) important que sur la moyenne des points, ce qui montre la présence d'une variation locale de composition, probablement du fait de la présence de contamination par la bille de broyage (riche en fer). La composition moyenne, quand même très stable, est donnée dans le Tableau 4.1 à partir des données obtenues sur deux échantillons (cf. Annexe C1). Le rapport des concentrations atomiques mesurées de fer et de cobalt est de $5,1/14,3 = 0,36 (\pm 0,02)$, soit légèrement inférieur au rapport nominal des concentrations ($30/70 = 0,43$). Le rapport des concentrations mesurées d'atomes

magnétiques (fer + cobalt) et de cuivre est de $0,25 \pm 0,01$, égal au rapport nominal ($20/80 = 0,25$). Par ailleurs, la contamination par la bille de broyage (acier) est légèrement supérieure à celle présente dans les échantillons binaires (1 % au lieu de 0,3 %), mais reste faible devant les 20 % d'atomes magnétiques. La proportion en oxygène est semblable à celle mesurée dans les échantillons binaires ($\sim 1,3$ %). Rappelons qu'une partie du taux d'O₂ mesuré est en réalité adsorbé sur la surface des échantillons ; la teneur en oxygène mesurée est donc surestimée. La présence d'une faible fraction d'oxydes magnétiques (< 1 % mass.) est observée sur certains diagrammes de diffraction (cf. Figure 4.5).

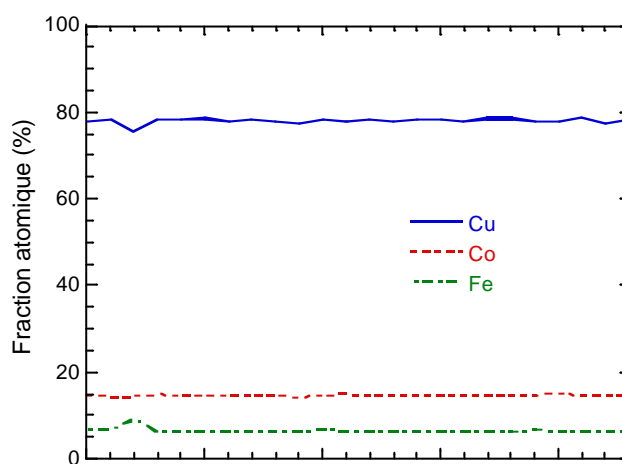


Figure 4.2 - Proportion du cuivre, du fer et du cobalt présents dans un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 , analysé par microsonde électronique en 23 points de sa surface.

Cu	Fe	Co	O	Cr	Contamination par la bille de broyage (85 % Fe + 12 % Cr)
77,7%	5,1%	14,3%	1,7%	0,14%	1,0% ± 0,7%
± 0,5%	± 0,2%	± 0,3%	± 1,1%	± 0,10%	

Tableau 4.1 - Composition atomique moyenne des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyés à différentes températures et avec différentes intensités, analysés par microsonde électronique. Les barres d'erreur inscrites correspondent à l'écart avec les valeurs extrêmes. La proportion de fer provenant de la bille de broyage a été calculée à partir de la proportion de chrome contenu dans l'échantillon, puis soustraite à la proportion totale de fer contenu dans l'échantillon.

4.1.1.3 Analyse thermique

La courbe de flux de chaleur mesurée sur un échantillon broyé dans les conditions standard (30°C, 1000 m/s²) présente une convolution de pics exothermiques vers 415°C (Figure 4.3a), corrélés à l'élimination des microdéformations dans l'échantillon, et à une co-précipitation du fer et du cobalt dans le cuivre. La courbe présente ensuite un pic endothermique assez marqué, visible vers 850°C, caractéristique d'une transition structurale. D'après le diagramme de phases du système Fe-Co (cf. Figure 1.22), il s'agit, soit de la transition $\alpha \rightarrow \alpha+\gamma$ qui se produit pour une composition de Fe₃₀Co₇₀, soit de la transition $\alpha+\gamma \rightarrow \gamma$ pour une composition de Fe₂₃Co₇₇. Par ailleurs, juste avant le pic endothermique observé vers 850°C, de très petits pics endothermiques sont visibles, caractéristiques d'une petite fraction de particules de composition plus riche en cobalt que la composition principale.

Par ailleurs, la courbe de variation de masse (apparente) mesurée sur l'échantillon broyé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s², présente une chute brutale vers 930°C, que nous attribuons à la transition ferromagnétique \rightarrow paramagnétique. Elle ne coïncide pas avec une transition structurale, car aucun pic endothermique n'est observé à cette température, sur la courbe du flux de chaleur. D'après le diagramme de phases du système Fe-Co, la composition des particules serait alors Fe₂₃Co₇₇.

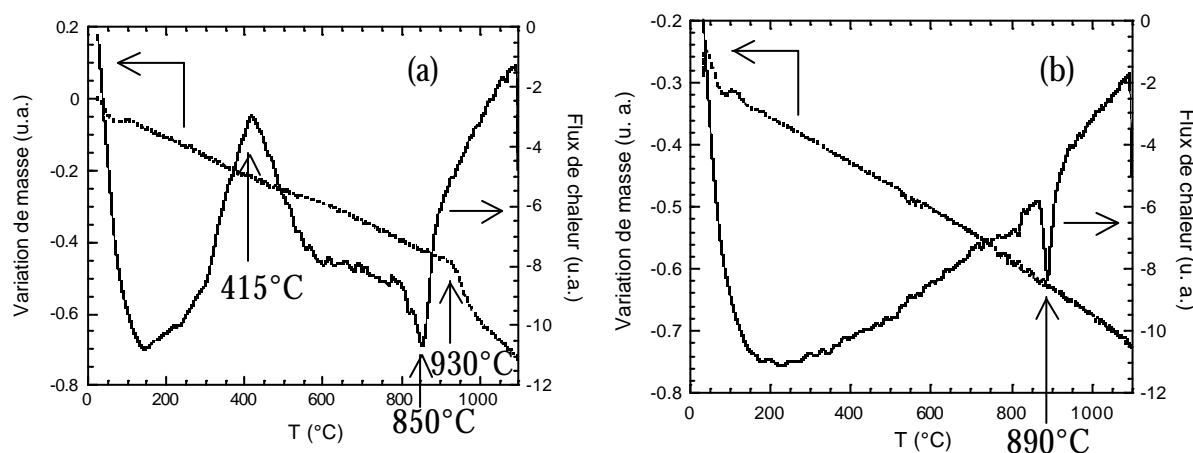


Figure 4.3 - Courbes d'ATD/ATG obtenues sur un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s² (a) lors de la première montée en température, et (b) lors de la deuxième montée en température. Les lignes pointillées et continues représentent respectivement la variation de masse et le flux de chaleur, en fonction de la température.

Nous avons réalisé une deuxième mesure après refroidissement de l'échantillon (Figure 4.3b). La courbe de flux de chaleur ne présente plus de pic exothermique, preuve que tous les défauts ont été éliminés et que tout le fer et le cobalt a précipité dès la première

montée en température, lors de la mesure précédente. Par ailleurs, le pic endothermique se déplace vers la température de 890°C, qui correspond à la transition $\alpha \rightarrow \alpha+\gamma$ pour la composition $\text{Fe}_{33}\text{Co}_{67}$ et/ou à la transition $\alpha + \gamma \rightarrow \gamma$ pour la composition $\text{Fe}_{27}\text{Co}_{63}$. En revanche, aucune chute brutale de masse due à une transition magnétique n'est observée. En effet, pendant leur formation, les particules ferromagnétiques de Fe-Co sont influencées par le faible champ magnétique induit par le four. Lors de la transition magnétique au chauffage, leurs moments magnétiques résultants se désordonnent les uns par rapport aux autres, entraînant un signal non nul dans la courbe de variation de masse. Après la trempe, le champ magnétique n'est pas assez fort pour orienter leurs moments, on n'observe donc pas la transition magnétique à la deuxième montée en température. De très petits pics endothermiques sont toujours visibles autour du pic endothermique principal, attestant d'une légère fluctuation de composition dans une minorité de particules.

4.1.1.4 Conclusion sur la caractérisation des poudres

La composition chimique de l'échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard (30°C, 1000 m/s²) est proche de la composition nominale, et il est globalement homogène à l'échelle du micron. Comme dans le cas des systèmes binaires, les résultats des différentes études, obtenus sur un lot de poudre au hasard, seront considérés comme représentatifs de tous les échantillons, et les expériences seront analysées en supposant que la stœchiométrie des échantillons est $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$. Par ailleurs, après des recuits de faible durée, les particules précipitées présentent une légère carence en fer par rapport à la composition nominale ($\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$), qui devra être prise en compte dans l'analyse des résultats obtenus pour chaque technique utilisée.

4.1.2 Diffraction

4.1.2.1 Analyse structurale

La Figure 4.4 représente le diagramme de diffraction obtenu sur l'échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard (30°C, 1000 m/s²), sur le diffractomètre G4-1 du LLB. Comme dans le cas des échantillons binaires, il ne présente que les deux raies (111) et (200) d'une structure cfc, de paramètre de maille 3,6172 Å ± 0,0027 Å, donc identique à celui du cuivre pur (3,6130 ± 0,0021 Å). Comme le suggère P.P. Macri dans [Macri 95], cette valeur peut résulter des effets compensés, sur le paramètre de maille, des deux éléments magnétiques en solution solide dans la matrice riche en cuivre (cf. chapitre 1

$\Delta a/a$ (6 % Fe) $\sim + 0,15$ % ; $\Delta a/a$ (14 % Co) $\sim - 0,15$ %). Les résultats sont alors compatibles avec une mise en solution solide du fer et du cobalt dans le cuivre. Toutefois, si le co-broyage a réellement été réactif et si de fines particules magnétiques existent (nécessairement de structure cfc, car aucun pic caractéristique d'une structure cc n'est présent), le paramètre de maille est également identique à celui du cuivre pur. La diffraction ne permet donc pas de trancher quant à l'effet réactif du co-broyage, ni à la répartition des atomes magnétiques.

Par ailleurs, les tailles apparentes des domaines diffractants, déduites de l'affinement réalisé sur les raies (111) et (200) de la matrice en négligeant les microdéformations, sont respectivement de $27,5 \pm 1,5$ nm et 12 ± 1 nm. Elles sont similaires à celles obtenues sur les échantillons binaires. Le rapport de ces tailles apparentes, de l'ordre de 2,3, est interprété par la présence de fautes d'empilement, comme dans le cas des binaires.

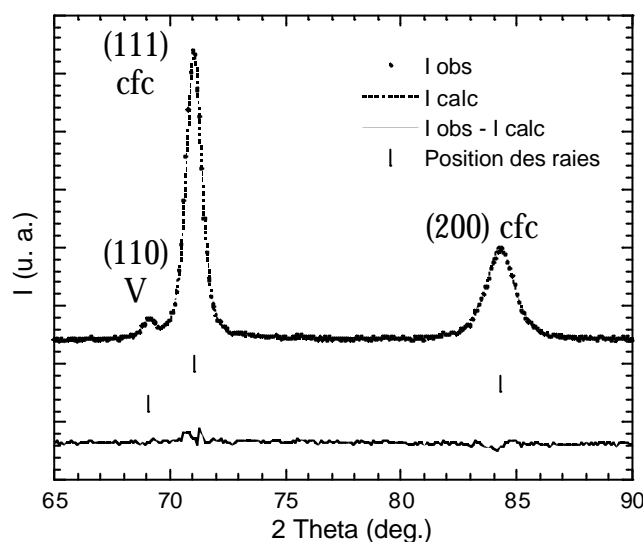


Figure 4.4 - Diagramme de diffraction neutronique sur poudre obtenu sur le diffractomètre G4-1 du LLB sur un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 . La raie (110) du vanadium, présente sur le diagramme, est caractéristique du porte-échantillon.

Le faible nombre de raies accessibles avec ce diffractomètre ne nous a pas permis de décorréler les élargissements dus à la taille des grains, et ceux dus aux microdéformations, si ces dernières existent. Une étude plus détaillée de effets des microdéformations a été réalisée sur le diffractomètre 3T2 qui permet l'accès à un nombre de raies bien supérieur.

4.1.2.2 Analyse spécifique des microdéformations

Une expérience a été réalisée sur l'échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard (30°C , 1000 m/s^2) sur le diffractomètre à haute résolution 3T2, qui

permet l'accès à un plus grand nombre de raies de diffraction (Figure 4.5) grâce à une longueur d'onde disponible plus petite que sur G4-1. Il existe plusieurs méthodes pour traiter le diagramme. Nous en avons choisi deux : d'une part, la méthode de Hall-Williamson, qui permet de déterminer une taille moyenne et un taux moyen de microdéformations des domaines diffractants ; d'autre part, un affinement Rietveld, qui permet une analyse plus précise.

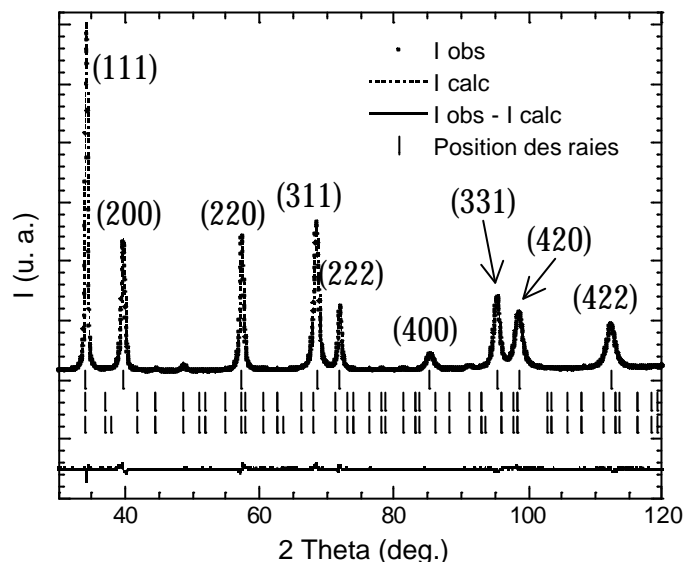


Figure 4.5 - Diagramme de diffraction neutronique sur poudre obtenu sur le diffractomètre 3T2 du LLB sur un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de $1000 \text{ m}^2/\text{s}^2$. Les très petits pics observés sur le diagramme (principalement entre les raies (200) et (220)) sont caractéristiques de l'oxyde de $CoFe_2O_4$, présent à moins de 1 % en fraction massique.

4.1.2.2.1 Méthode de Hall-Williamson

Cette méthode est fréquemment utilisée pour déterminer une taille moyenne D_{moy} et un taux de déformations moyen $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ des domaines diffractants d'un matériau. On s'intéresse à la largeur intégrale β des différentes raies de diffraction⁽¹⁾, corrigée de l'élargissement instrumental, en fonction de l'angle de diffraction θ [Taylor 61] :

$$\frac{\beta \cos(\theta)}{\theta} = \frac{1}{D_{\text{moy}}} + 4 \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \frac{\sin(\theta)}{\theta} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

⁽¹⁾ c'est l'intégrale de l'intensité diffractée $I(2\theta)$ d'un pic, divisée par l'intensité maximale I_{max} de ce même

pic : $\int_0^\infty I(2\theta) d(2\theta) / I_{\text{max}}$

$$\text{où } \beta = \sqrt{\beta_{\text{mes}}^2 - \beta_{\text{instr}}^2} = \frac{p}{180} \sqrt{\left(\frac{\int I(2\theta) d(2\theta)}{I_{\text{max}}} \right)^2 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{p}{\ln(2)}} (U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W)}$$

U, V et W sont les paramètres de la résolution instrumentale, définis dans le paragraphe 2.2.2.1.

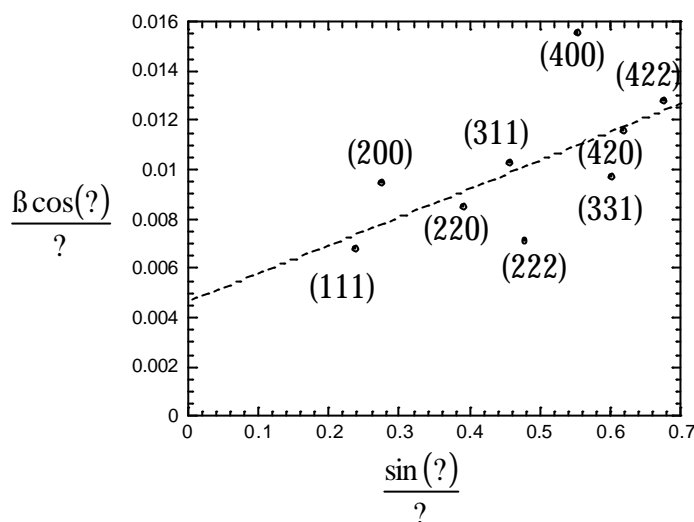


Figure 4.6 - Variation de $\beta \cos(\theta)/\lambda$ en fonction de $\sin(\theta)/\lambda$ pour chaque raie de diffraction du diagramme obtenu sur 3T2 (ronds). La ligne en pointillés représente l'affinement par la droite d'équation 3.1.

Les valeurs de D_{moy} et de $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ déduites par cette méthode (Figure 4.6) sont respectivement 21,4 nm et 0,29 %. Par ailleurs, on remarque que les points sont assez dispersés autour de la droite $\beta \cos(\theta)/\lambda = f(\sin(\theta)/\lambda)$. F.W. Gayle a interprété ce phénomène par la présence de fautes d'empilement [Gayle 95]. Dans ce cas, on assiste, en effet, à un élargissement supplémentaire des pics de Bragg à mi-hauteur, qui vient s'ajouter aux élargissements dus à la taille et aux microdéformations, et qui diffère suivant les plans (hkl). Cet effet spécifique sur l'élargissement, difficilement discernable des deux autres, entraîne une incertitude sur la taille.

4.1.2.2.2 Affinement Rietveld

Le diagramme de diffraction obtenu sur le diffractomètre 3T2 sur l'échantillon $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard (30°C, 1000 m/s²) a d'abord été affiné sans tenir compte des microdéformations, afin de comparer avec les résultats obtenus sur le diffractomètre G4-1. D'une part, le paramètre de maille de la matrice déduit de l'affinement est de $3,6130 \text{ \AA} \pm 0,0003 \text{ \AA}$. Sa valeur étant assez précise, vu le nombre de raies disponibles,

permet donc de confirmer qu'il est égal à celui du cuivre pur. D'autre part, les tailles apparentes des domaines diffractants de la matrice sont très différentes suivant les raies : elles varient de 6 nm à 19 nm (Tableau 4.2). Le rapport des tailles déduites des raies (111) et (200) est de 2,0 et celui des tailles déduites des raies (220) et (200) est de 1,2 ; ces valeurs sont toujours en accord avec les rapports de tailles apparentes prévus pour des fautes d'empilement des plans compacts (111) [Warren 90] (les tailles apparentes déduites des réflexions sur les plans (111) et (220) sont au maximum respectivement $4/\sqrt{3}$ ($\sim 2,3$) et $\sqrt{2}$ ($\sim 1,4$) fois plus grandes que celle déduite de la réflexion sur le plan (200)). Les oscillations suivantes de la taille en fonction des plans de diffraction progressent de façon similaire à celle observée par la méthode de Hall-Williamson.

Indices (hkl) des familles de raies	Tailles (nm) déterminées sans tenir compte des microdéformations	Taille (nm) déterminée en tenant compte des microdéformations	Taux de microdéformations (%)
(111) et (222)	$19,4 \pm 0,9$	24,5	0,33
(200) et (400)	$9,9 \pm 0,6$		0,71
(220)	$11,8 \pm 0,6$		0,46
(311)	$8,6 \pm 0,3$		0,56
(331)	$8,1 \pm 0,6$		0,42
(420)	$6,5 \pm 0,3$		0,56
(422)	$7,1 \pm 0,6$		0,46

Tableau 4.2 - Valeurs des tailles et des microdéformations des domaines diffractants, déduits de l'affinement des raies (hkl) obtenues sur le diffractomètre 3T2 sur un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard. (Les barres d'erreur ne sont pas données par Fullprof lorsque l'on tient compte des microdéformations.)

Dans un deuxième temps, nous avons tenu compte des microdéformations anisotropes dans l'affinement, lequel s'améliore énormément (χ^2 passe de 12,9 à 2,75). Le taux de microdéformations, qui intègre les fautes d'empilement, varie de 0,33 à 0,71 % selon la raie de Bragg considérée. La taille réelle, unique, est de 24,5 nm (Tableau 4.2).

4.1.2.2.3 Conclusion sur l'expérience réalisée sur 3T2

Elle a permis de montrer l'existence de microdéformations dans l'échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s², impossibles

à quantifier lorsque seulement deux raies de Bragg sont disponibles (avec le diffractomètre G4-1). C'est le cas pour tous les affinements réalisés sur des diagrammes obtenus sur le diffractomètre G4-1. Nous ne précisons donc plus, par la suite, qu'ils sont réalisés en négligeant la présence de microdéformations. Notons que, dans les échantillons binaires, il existe donc vraisemblablement aussi des microdéformations, qui n'ont pas été quantifiées, faute de temps pour réaliser d'autres expériences sur le diffractomètre 3T2. En conclusion, les largeurs des raies observées ont trois origines : l'effet de taille de cristallite ($D \sim 24,5$ nm), les déformations isotropes dues au réseau de dislocations ($\langle \varepsilon \rangle^{1/2} \sim 0,3$ %) et l'effet des fautes d'empilement (qui introduit un élargissement anisotrope). Les résultats obtenus par les deux méthodes de traitement (Hall-Williamson et Rietveld) sont en fait cohérents, l'effet des fautes d'empilement étant inclus dans l'effet de taille dans la méthode de Hall-Williamson, et dans l'effet des déformations dans l'affinement Rietveld. Notons que l'utilisation de la méthode de Hall-Williamson oblige à faire plusieurs hypothèses, notamment sur la forme du profil des raies de diffraction de Bragg, supposé uniquement gaussien. Cette méthode reste donc très approximative.

4.1.2 DNPA

Les mesures d'aimantation présentées dans le paragraphe 4.1.3 montrent que la matrice est paramagnétique à 300 K. L'anisotropie du signal DNPA observée sous champ magnétique à cette température est donc due, comme pour l'échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, à des inhomogénéités ferromagnétiques. Nous avons donc fait une analyse similaire à celle de ce composé binaire, et nous avons considéré la différence entre l'intensité diffusée dans les directions parallèle et perpendiculaire au champ magnétique appliqué (Figure 4.7a), représentant la contribution des particules ferromagnétiques. Elle est affinée correctement (Figure 4.7b) avec deux distributions gaussiennes de tailles de particules sphériques de diamètres respectifs $d_1 = 17,3 \pm 1,7$ nm ($\sigma_1 = 3,4$ nm) et $d_2 = 7,4 \pm 0,7$ nm ($\sigma_1 = 1,3$ nm). Le nombre d'atomes sous forme de grosses particules est le même que celui sous forme de petites (si le contraste est le même). La valeur de $f_p \cdot \Delta\rho_{\text{magn}}^2$ étant de $1,90 \cdot 10^{18}$ cm⁻⁴, si toutes les particules diffusantes sont cc, de composition $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ et de moment magnétique par atome $2,20 \mu_B$, leur fraction volumique est égale à 0,07 %, donc très faible par rapport aux 20 % d'atomes magnétiques présents dans l'échantillon, et du même ordre de grandeur que dans les échantillons binaires.

Par ailleurs, le rapport A des intensités diffusées dans les directions perpendiculaire et parallèle, après soustraction du bruit de fond, vaut 2,2 à très petit q, puis est constant, égal à 1,7, pour $0,2 \text{ nm}^{-1} < q < 1,0 \text{ nm}^{-1}$. Or celui de particules cc de composition $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ (de moment magnétique par atome $2,20 \mu_B$) dans une matrice de cuivre pur est de 5,1, et celui de pores dans une matrice de cuivre pur, de 1,0. Le signal nucléaire diffusé peut ainsi résulter de plusieurs contributions, comme dans le cas des échantillons binaires :

- soit de particules ferromagnétiques de $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$, additionnées de pores nanométriques,
- soit de particules ferromagnétiques de moment magnétique plus faible que $2,20 \mu_B$ par atome, c'est-à-dire de composition plus riche en cobalt (le rapport A diminue lorsque la concentration en cobalt augmente),
- soit de la présence de particules distinctes riches en fer et/ou riches en cobalt.

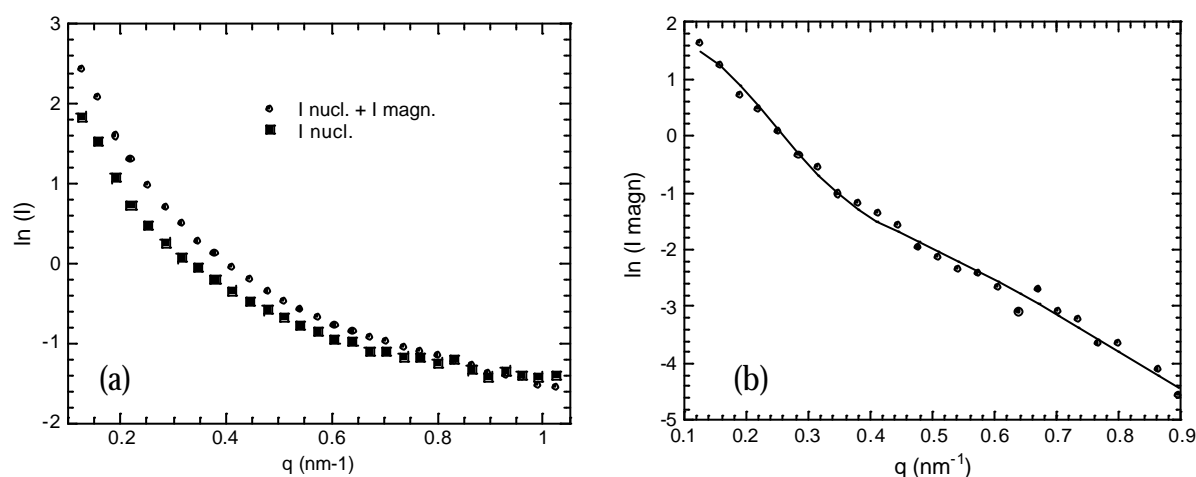


Figure 4.7 - Intensité diffusée par un échantillon brut de broyage de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 , soumis à un champ magnétique de 2 T , (a) dans les directions parallèle (?) et perpendiculaire (·) au champ magnétique appliqué, et (b) représentant la différence entre les intensités diffusées dans ces deux directions (points), ajustée avec deux distributions gaussiennes de tailles de particules sphériques (ligne continue).

4.1.3 Mesures d'aimantation

La courbe d'aimantation $M(H)$ (Figure 4.8a) présente, comme dans le cas des composés binaires, une partie ferromagnétique et une partie paramagnétique. En supposant que la partie ferromagnétique est due à des particules de $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ cc, de moment magnétique par atome $2,20 \mu_B$, la fraction ferromagnétique à 300 K est de $2,1 \% \pm 0,2 \%$, donc supérieure à celle déduite de la DNPA ($0,07 \%$). Par ailleurs, la taille moyenne apparente de ces

particules ferromagnétiques, déduite de l'équation 2.9, est de $4,4 \pm 0,3$ nm, donc inférieure à celles déduites de l'expérience de DNPA (17 et 7 nm), du fait du caractère "multidomaine" des grosses particules.

Par ailleurs, au cas où les particules formées seraient un peu plus riches en cobalt que prévu (cf. paragraphe 4.1), le moment magnétique de la solution solide de Fe-Co diminuerait légèrement, ce qui entraînerait une légère augmentation de la fraction ferromagnétique.

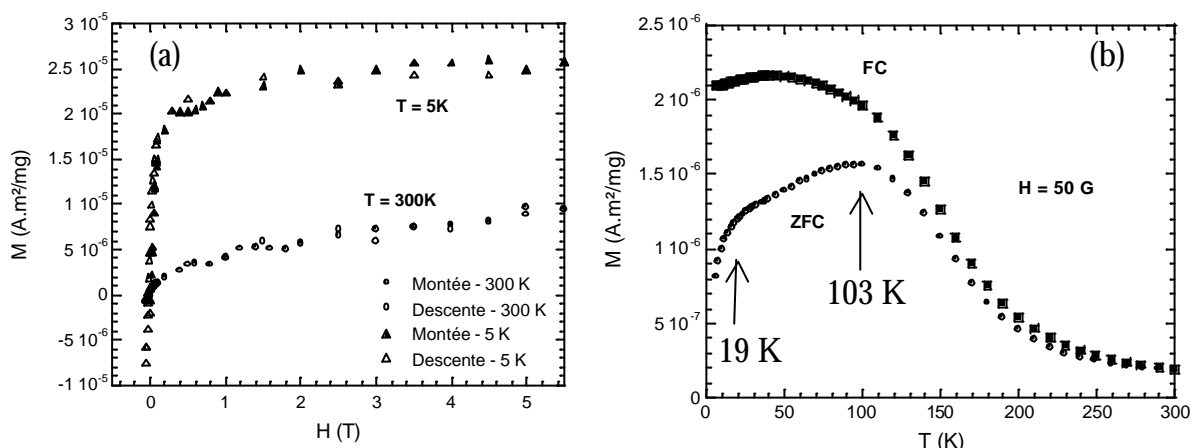


Figure 4.8 - Variation de l'aimantation mesurée sur 12 mg d'échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ brut de broyage (a) à 5 K et à 300 K, en fonction du champ magnétique (courbes d'hysteresis), et (b) sous un champ magnétique de 50G, en fonction de la température (au chauffage, après refroidissement hors champ (ZFC) ou sous un champ (FC) de 50 G). Sur la courbe (a), des symboles différents marquent les points mesurés à la montée ou à la descente en champ magnétique.

Si la partie ferromagnétique à 5 K résulte également d'atomes sous forme de particules de $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ (de moment magnétique $2,20 \mu_B$), ils représentent une fraction de $11,7 \% \pm 1,2 \%$. Donc, dans cette hypothèse, au moins $9,6 \%$ ($11,7 - 2,1$) des atomes sont sous forme de particules superparamagnétiques, et au maximum $8,3 \%$ (sur les 20% d'atomes magnétiques) sont en solution solide dans la matrice riche en cuivre. Une hysteresis et un champ coercitif existent à 5 K, en accord avec le fait que la majorité des particules est gelée à cette température (Figure 4.9).

Par ailleurs, on observe deux pics relativement larges sur la courbe ZFC (Figure 4.8b) aux positions 19 K et 103 K, comportement déjà observé par S.C. Yu *et al* sur un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{20}$ [Yu 99]. Ces derniers l'ont interprété comme la contribution de deux populations de tailles de particules. Ils ont toutefois émis des réserves quant à l'existence de la population de particules dont la température de blocage est la plus faible, qui pourrait être en

réalité un verre de spin. Nous avons interprété les courbes de la même façon. Les deux pics correspondent à des températures de blocage :

- soit de deux populations de tailles de particules superparamagnétiques.
- soit d'une seule population de particules superparamagnétiques (température de blocage de 103 K), et d'un verre de spin constitué des atomes en solution solide dans la matrice (température de blocage de 19 K). Cette deuxième interprétation est la plus probable, puisque, d'après les courbes d'aimantation $M(H)$, un nombre non négligeable d'atomes est en solution solide dans la matrice riche en cuivre. Elle est confirmée par l'interprétation des courbes $M(T)$ des échantillons $\text{Cu}_{75}\text{Co}_{25}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ élaborés par pulvérisation cathodique [Childress 91], qui sont très proches de celles de notre échantillon ternaire brut de broyage, et où la transition de basse température est clairement associée au gel d'un verre de spin.

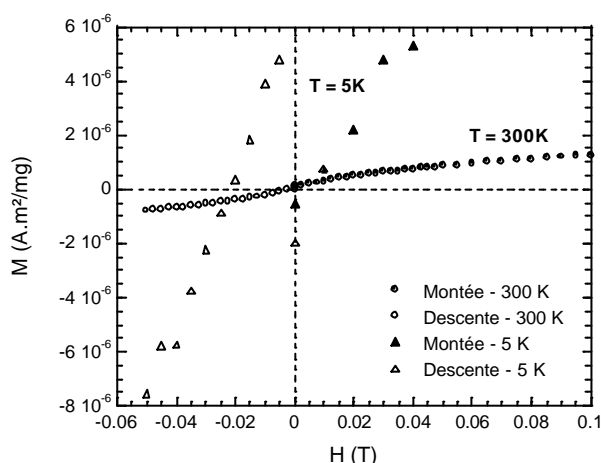


Figure 4.9 - Zoom de la courbe $M(H)$ de la Figure 4.8 autour de $H = 0$ T, montrant clairement l'existence d'une hystéresis et d'une aimantation rémanente à 5 K, qui sont négligeables à 300 K.

Par ailleurs, les courbes FC et ZFC sont presque confondues après le pic à 103 K, ce qui montre qu'il n'existe pas de grosses particules dont la température de blocage serait supérieure à 100 K sous 50 G, contrairement à ce qui est observé dans l'échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$.

4.1.4 EXAFS

La similitude des courbes XANES (Figure 4.10) obtenues au seuil du cuivre dans l'échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard et dans la feuille de cuivre pur, confirme que le cuivre est en structure cfc. Le cobalt se trouve également en structure cfc. Toutefois l'épaulement avant les oscillations étant différent de celui du cuivre,

les structures électroniques du cobalt et du cuivre sont différentes. Concernant le fer, le cas est similaire à celui du fer dans l'échantillon binaire de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, à savoir que sa structure électronique n'est ni celle du cuivre dans l'échantillon, ni celle du fer pur cc. Le fer est probablement dans deux environnements différents. Notons toutefois que le XANES du fer ne peut pas être reproduit par une combinaison linéaire de fer cc et de cuivre cfc.

La transformée de Fourier du signal d'EXAFS (Figure 4.11) confirme que les environnements atomiques du cuivre, du fer et du cobalt sont différents.

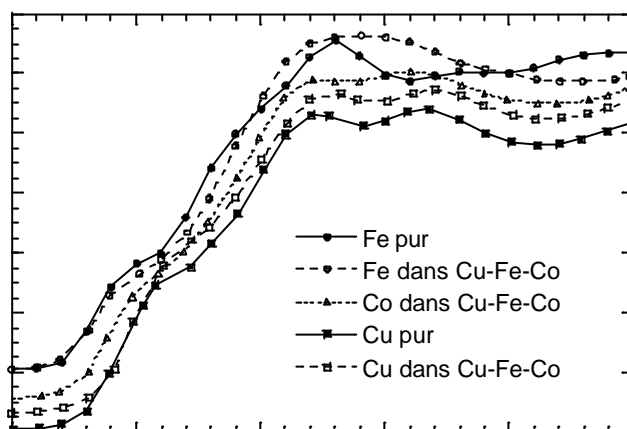


Figure 4.10 - Signaux XANES, en fonction de l'énergie (échelle de 50 eV), normalisés à 1 et décalés en énergie, mesurés aux seuils des différents éléments présents dans un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 , ainsi que dans des feuilles de fer pur cc et de cuivre pur cfc. Les courbes ont été décalées verticalement afin d'améliorer la lisibilité.

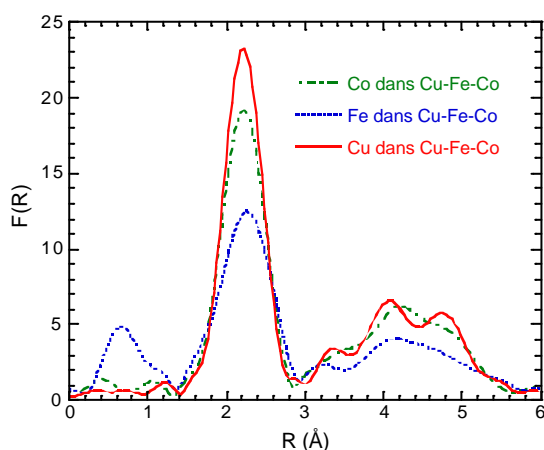


Figure 4.11 - Transformées de Fourier du signal d'EXAFS, dans l'espace réel, aux seuils du cuivre, du fer et du cobalt contenus dans un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 . Le petit pic observé vers $0,7 \text{ \AA}$ sur le signal obtenu au seuil du fer correspond aux distances entre premiers voisins dans l'oxyde de fer.

Par ailleurs, les résultats de l'affinement de la transformée de Fourier inverse du premier pic du signal d'EXAFS mesuré au seuil du cuivre (Tableau 4.3) montrent que la distance entre premiers voisins est identique à celle observée dans les échantillons binaires, correspondant à un paramètre de maille de $3,656 \text{ \AA} \pm 0,029 \text{ \AA}$, soit de l'ordre de celui mesuré par diffraction ($3,617 \text{ \AA} \pm 0,003 \text{ \AA}$).

Seuils	Coordinance N	Désordre σ (Å)	Distance R entre premiers voisins (Å)	χ^2
Cu	12 ± 1	0,020	$2,585 \pm 0,020$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Co	12 ± 1	0,032	$2,56 \pm 0,02$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Fe 1 ^{ère} couche	10 ± 1	0,057	$2,54 \pm 0,02$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Fe 2 ^{nde} couche	4 ± 1	0,071	$2,98 \pm 0,02$	

Tableau 4.3 - Résultats des affinements des transformées de Fourier inverses du premier pic des signaux d'EXAFS obtenus sur un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 .

Concernant le cobalt, sa structure apparaît proche de celle du cuivre, avec une distance entre premiers voisins légèrement inférieure, ce qui se traduit par un petit décalage entre les signaux EXAFS filtrés (Figure 4.12). Ces courbes sont en accord avec l'existence d'atomes de cobalt sous forme de particules cfc détectées par mesures d'aimantation. Elles sont nécessairement en épitaxie avec le cuivre puisque leur coordinance ne diminue pas.

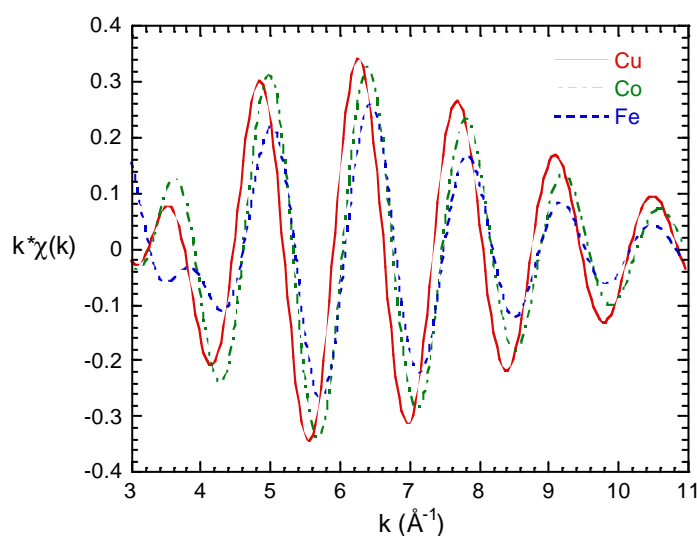


Figure 4.12 - Signaux EXAFS filtrés obtenus aux seuils des différents éléments présents dans un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 .

Concernant le fer, l'affinement est excellent en tenant compte de deux couches de premiers voisins : la plus éloignée (celle de coordinence 4) correspond nécessairement à une structure cc. La plus proche, de coordinence supérieure à 8, tient alors compte des deux structures cc et cfc. Les particules cc ne sont pas de stœchiométrie attendue ($\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$), mais plutôt riches en fer, puisque le cobalt est majoritairement en structure cfc. La coordinence de 4 correspond, soit à une coordinence de 6 réduite si les particules sont petites, soit à une fraction 4/6 des atomes des fer sous forme de particules de structure cc. Toutefois, la DNPA et les mesures d'aimantation montrant une fraction d'atomes ferromagnétiques inférieure ou de l'ordre de 2 %, la première explication est la plus probable. Le reste des atomes est vraisemblablement en coordinence 12, en solution solide dans la matrice riche en cuivre et/ou dans les particules riches en cobalt.

4.1.5 Conclusion

Les résultats de diffraction obtenus sur l'échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard (30°C, 1000 m/s²) ont permis de montrer, d'une part, que la matrice cfc riche en cuivre contient des microdéformations ($\langle \varepsilon \rangle^2 \sim 0,3 \%$) ainsi que des fautes d'empilement des plans compacts (111). La valeur de son paramètre de maille ne permet pas trancher entre la présence d'une solution solide ternaire ou celle de particules de très petite taille ou de structure cfc. Par ailleurs, la taille de ses cristallites est de l'ordre de 25 nm, en accord avec les observations par MEB. D'autre part, les mesures d'aimantation ont montré que la moitié des atomes magnétiques est sous forme de particules superparamagnétiques cfc, de compositions diverses d'après les expériences d'EXAFS : riches en fer, riches en cobalt, et mixtes (fer + cobalt), donc majoritairement pas de stœchiométrie attendue ($\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$). Par ailleurs, une fraction importante du fer et du cobalt (~ 8 % sur les 20 % contenus dans l'échantillon) est en solution solide dans la matrice riche en cuivre et forme un verre de spin. Enfin, la faible fraction restante est sous forme de particules ferromagnétiques à 300 K, multidomaines, réparties en deux populations de taille (~ 20 nm et ~ 7 nm), caractérisées par DNPA, mesures d'aimantation et EXAFS. La différence entre les fractions déduites de la DNPA (0,07 %) et des mesures d'aimantation (~ 2 %) résulte conjointement d'une mauvaise estimation du contraste magnétique en DNPA (si les particules ferromagnétiques ont une nature chimique différente de $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$, ou encore si la nanoporosité contribue au signal magnétique, dans le cas où la matrice serait légèrement ferromagnétique), et de la non prise en compte, lors de l'analyse des mesures d'aimantation, d'une faible fraction émanant des

particules superparamagnétiques (possédant un moment magnétique par atome supérieur à celui du $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ cc massif, et entraînant une surestimation de la fraction déduite).

A ce stade de l'étude, nous n'avons aucune preuve que le co-broyage soit effectivement réactif : dans l'échantillon $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, la présence de particules superparamagnétiques était déjà observée, en plus faible densité, tandis que celle de particules ferromagnétiques était quasiment inexistante ; quant à l'échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$, il formait une solution solide sursaturée ferromagnétique dans laquelle on ne peut exclure la présence de particules superparamagnétiques et ferromagnétiques. Nous pouvons seulement nous contenter de conclure que la nanostructure des trois échantillons (binaires et ternaire) est assez proche, en n'excluant pas que le ternaire puisse être un simple mélange des deux binaires.

Par ailleurs, nous avons réalisé une mesure assez concluante de magnéto-résistance sur l'échantillon ternaire broyé dans les conditions standard (annexe D), justifiant l'étude de ce type de composés : une magnéto-résistance d'environ 10 % est observée à 5 K sous un champ magnétique de 5 T.

4.2 Influence des conditions de broyage sur l'état final

L'analyse structurale et magnétique de cinq échantillons bruts de broyage, de composition $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$, broyés à partir des poudres des composés $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$, à différentes températures comprises entre 30°C et 200°C, et avec différentes intensités de broyage comprises entre 1000 m/s^2 et 4500 m/s^2 , permet d'étudier l'influence des conditions de broyage sur la répartition des atomes magnétiques dans le cuivre. Lorsque la température de broyage augmente, on s'attend (cf. chapitre 1) à ce que le système tende vers son état d'équilibre, c'est-à-dire, dans ce cas, vers une démixtion plus marquée du fer et du cobalt dans le cuivre que dans l'état stationnaire obtenu après broyage dans les conditions standard. En revanche, lorsque l'intensité de broyage augmente, le système devrait s'éloigner de son état d'équilibre, donc tendre vers une solution solide plus homogène.

4.2.1 Caractérisation des poudres

La couleur des poudres est constante avec les conditions de broyage. En revanche, sa granulométrie augmente jusqu'à plusieurs millimètres lorsque la température de broyage augmente, et inversement, diminue jusqu'à une taille de l'ordre du demi-millimètre lorsque l'intensité de broyage augmente. La caractérisation des poudres comporte des observations

réalisées par microscopie électronique à balayage, des analyses par microsonde électronique et des analyses thermiques.

4.2.1.1 Microscopie électronique à balayage

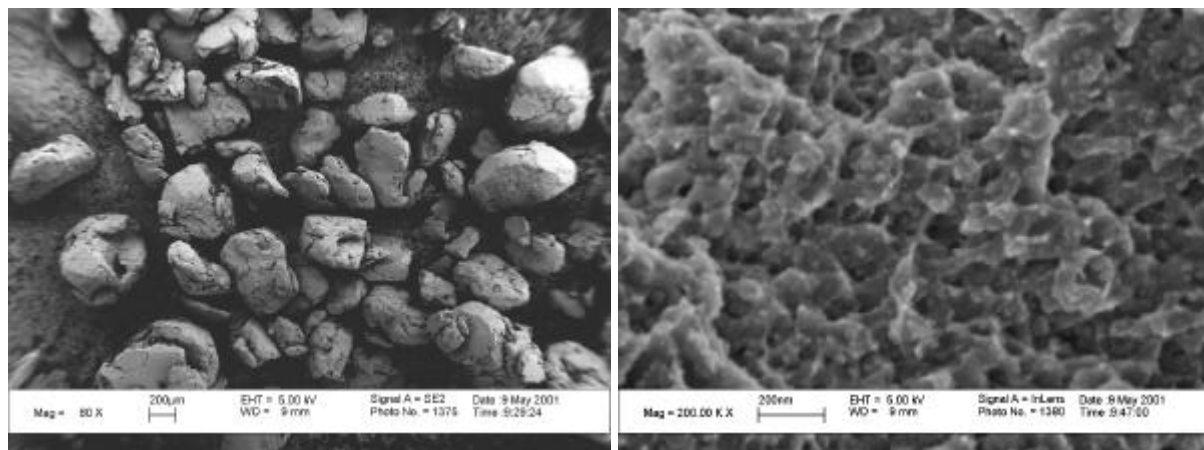


Figure 4.13 - Images obtenues avec un MEB à émission de champ sur un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 4500 m/s^2 . Les échelles sont respectivement de $200 \mu\text{m}$ et 200 nm sur les photographies de gauche et de droite.

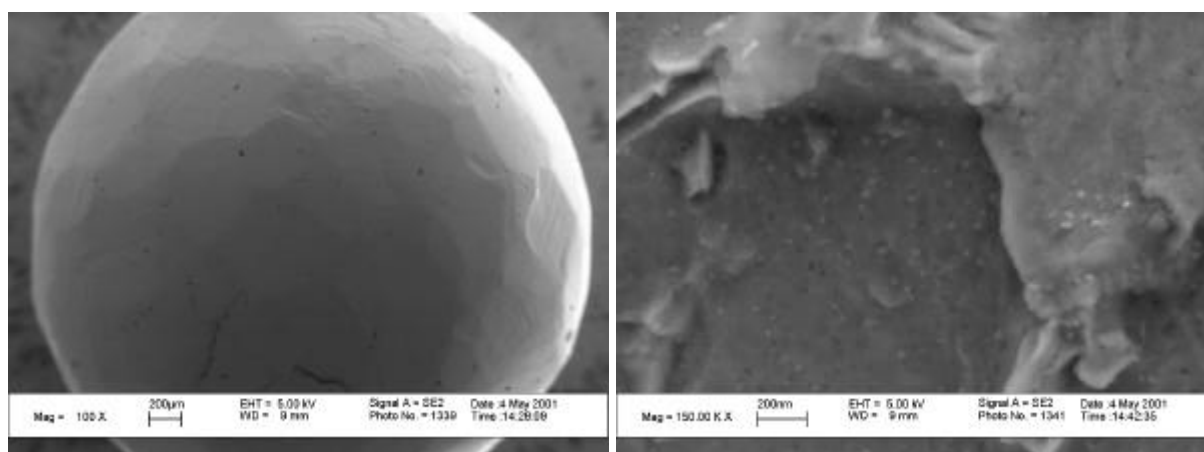


Figure 4.14 - Images obtenues avec un MEB à émission de champ sur un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé à 200°C avec une intensité de 1000 m/s^2 . Les échelles sont respectivement de $200 \mu\text{m}$ et 200 nm sur les photographies de gauche et de droite.

Les observations réalisées par MEB sur les échantillons de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyés à différentes températures et avec différentes intensités (Figure 4.13 et Figure 4.14 - photographies de gauche) confirment l'évolution de la granulométrie des poudres avec les conditions de broyage, observée à l'œil nu. Par ailleurs, la taille des agrégats constituant les agglomérats

varie légèrement avec la température de broyage (photographies de droite), mais pas avec l'intensité : lorsque $T = 30^{\circ}\text{C}$ et $I = 4500 \text{ m/s}^2$, elle est de l'ordre de 20 nm, comme dans l'échantillon broyé dans les conditions standard ; elle augmente jusqu'à environ 30 nm lorsque T augmente. Par ailleurs, lorsque le broyage est réalisé à haute intensité (Figure 4.13 - droite), l'échantillon apparaît beaucoup plus spongieux (à l'échelle de 100 ou 200 nm) que les échantillons broyés à haute température ou dans les conditions standard.

4.2.1.2 Analyse par microsonde électronique

Des micrographies ont été réalisées sur les différents échantillons ternaires. Dans tous, les différents éléments sont répartis de façon homogène à l'échelle du micron.

Broyage réalisé à haute intensité : 2500 et 4500 m/s^2 (avec du matériel en WC)

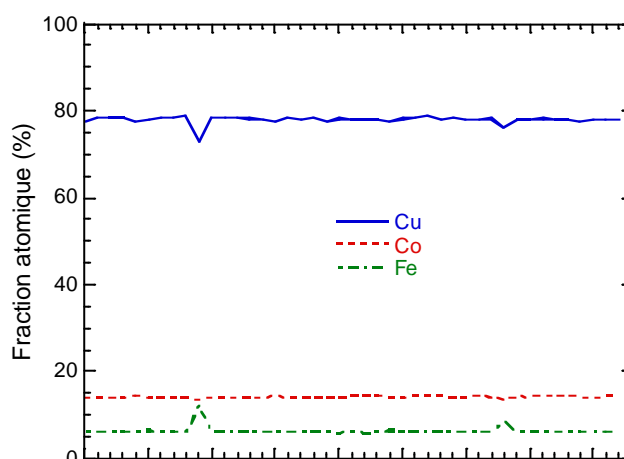


Figure 4.15 - Proportion du cuivre, du fer et du cobalt présents dans un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 2500 m/s^2 analysé par microsonde électronique en 43 points de sa surface.

L'évolution du taux des principaux éléments (cuivre, fer et cobalt) mesuré en différents points de la surface des échantillons broyés avec une intensité de 2500 m/s^2 est tracée sur la Figure 4.15. Une variation locale de composition (enrichissement en fer et appauvrissement en cuivre), comme dans le cas de l'échantillon broyé dans les conditions standard, est observée en deux points. Elle est caractéristique de la contamination par la bille de broyage en acier, qui s'est produite pendant la première phase de broyage. En revanche, la concentration en cobalt est constante. On aurait pu s'attendre à ce qu'elle varie, puisque la bille utilisée durant le co-broyage contient 6% de cobalt servant de liant de frittage. Par ailleurs, la composition en tungstène est nulle ($0,1 \pm 0,2 \%$) en tous les points mesurés,

excepté en un seul, où elle vaut 6 %. En effet, le WC reste sous forme de gros grains de taille de l'ordre de quelques centaines de nanomètres (cf. Figure 4.16) et ne se mélange pas à la poudre. Son analyse par une sonde de $1 \mu\text{m}^3$ ne permet donc pas de le quantifier.

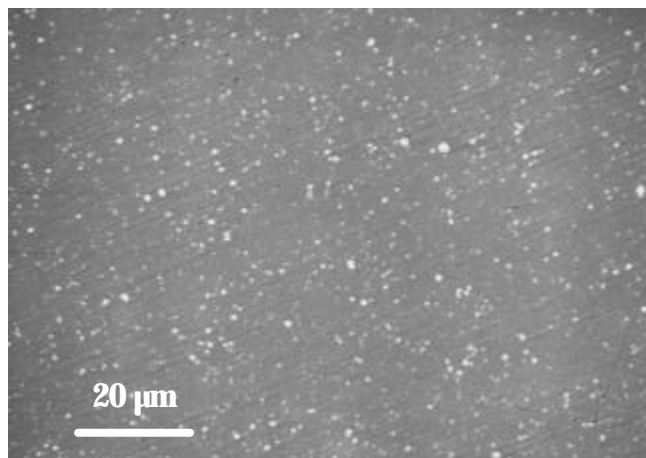


Figure 4.16 - Image obtenue par diffusion d'électrons rétrodiffusés sur un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 2500 m/s^2 . Mise en évidence des grains de WC (en blanc).

Cu	Fe	Co	O	Contamination par la bille de broyage (85 % Fe + 12 % Cr)
$77,6\% \pm 0,3\%$	$5,3\% \pm 0,3\%$	$14,2\% \pm 0,2\%$	$2,4\% \pm 1,0\%$	$0,5\% \pm 0,4\%$

Tableau 4.4 - Composition atomique moyenne des échantillons de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyés à température ambiante avec différentes intensités, analysés par microsonde électronique. Les barres d'erreur inscrites correspondent à l'écart avec les valeurs extrêmes. La proportion de fer provenant de la bille de broyage a été calculée à partir de la proportion de chrome contenu dans l'échantillon, puis soustraite à la proportion totale de fer contenu dans l'échantillon.

La composition des échantillons est stable sur la majorité des points. Leur composition chimique moyenne est présentée dans l'Annexe C1. Les données du Tableau 4.4 sont la moyenne sur plusieurs échantillons broyés à température ambiante avec différentes intensités. Le rapport des concentrations atomiques de fer et de cobalt est de $5,3/14,2 = 0,41 (\pm 0,03)$, soit similaire au rapport nominal des concentrations ($30/70 = 0,43$). Le rapport des concentrations d'atomes magnétiques (fer + cobalt) et de cuivre est de $0,26 \pm 0,01$, identique au rapport nominal ($20/80 = 0,25$). La contamination en acier n'a pas bougé par rapport à celle mesurée dans les échantillons binaires ($\sim 0,3 \%$). En effet, la bille utilisée pour le co-

broyage n'est pas en acier. La proportion en oxygène est similaire à celle mesurée sur l'échantillon broyé dans les conditions standard (~ 1,7 %). Toutefois, cette fraction est fortement surestimée puisqu'une partie du taux d'O₂ mesuré est en réalité adsorbé sur la surface des échantillons.

Broyage réalisé à haute température : 100 et 200°C (avec du matériel en acier)

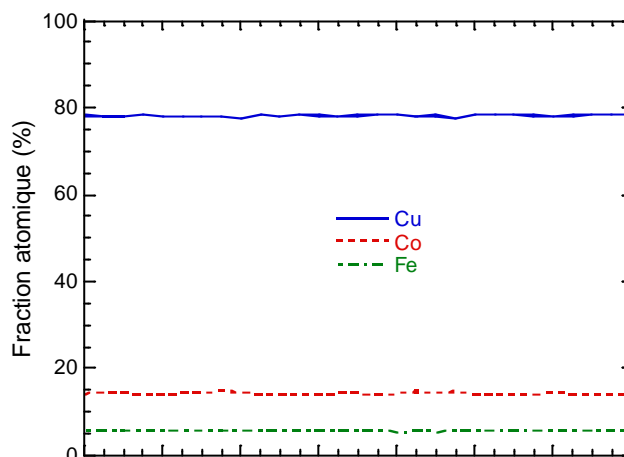


Figure 4.17 - Proportion du cuivre, du fer et du cobalt présents dans un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyé à 100°C avec une intensité de 1000 m/s² analysé par microsonde électronique en 28 points de sa surface.

Cu	Fe	Co	O	Contamination par la bille de broyage (85 % Fe + 12 % Cr)
78,0% ± 0,2%	5,7% ± 0,2%	14,4% ± 0,3%	1,7% ± 0,2%	0,2% ± 0,2%

Tableau 4.5 - Composition atomique moyenne des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyés à différentes températures avec une intensité de 1000 m/s², analysés par microsonde électronique. Les barres d'erreur inscrites correspondent à l'écart avec les valeurs extrêmes. La proportion de fer provenant de la bille de broyage a été calculée à partir de la proportion de chrome contenu dans l'échantillon, puis soustraite à la proportion totale de fer contenu dans l'échantillon.

Comme le montre la Figure 4.17, la concentration des principaux éléments (cuivre, fer et cobalt) est constante sur les différents points de mesure de la surface des échantillons. La composition chimique moyenne des échantillons broyés à haute température est présentée dans l'Annexe C1. Le Tableau 4.5 donne les valeurs moyennes obtenues sur plusieurs échantillons. Elles sont identiques, compte tenu des barres d'erreur, à celles obtenues sur les

échantillons broyés dans des conditions différentes. La contamination par la bille de broyage en acier n'a pas bougé par rapport à celle mesurée dans les échantillons binaires (~ 0,3 %). Bien que la bille utilisée pour le co-broyage soit en acier.

Lorsque l'intensité et la température de broyage sont augmentées simultanément (cf. Annexe C1), la composition chimique est également similaire à celle des autres échantillons analysés.

4.2.1.3 Analyse thermique

Lorsque la température et/ou l'intensité de broyage varie(nt), les allures des courbes d'ATD/ATG restent les mêmes, et ceci pour les deux cycles de mesures (Figure 4.18 et Figure 4.19). Les résultats sont présentés dans l'Annexe C2. Au cours du premier cycle, le relâchement des contraintes et la démixtion du fer et du cobalt dans le cuivre se produisent aux mêmes températures pour tous les échantillons (autour de 420°C). La composition des particules magnétiques qui se forment pendant la montée en température, déduite de la position du pic endothermique observé entre 800°C et 900°C sur la courbe du flux de chaleur, et de la température à laquelle se produit la chute de la variation de masse, est en général moins riche en fer ($[Fe] = 20 \text{ à } 23 \%$) que celle nominale (30 %), sauf pour les échantillons broyés avec une intensité élevée (avec du matériel en WC). La concentration en fer est alors comprise entre 28 et 30 %, soit de l'ordre de la composition nominale. Une forte intensité favoriserait alors la formation de particules ayant la stœchiométrie attendue ($Fe_{30}Co_{70}$). L'état stationnaire obtenu après broyage dépend donc de l'intensité de broyage. Après le deuxième cycle de mesures, la composition oscille autour de sa valeur nominale. On remarque, en outre, que la transition magnétique n'est toujours pas observée pendant le deuxième cycle, lorsque les conditions de broyage changent.

4.2.1.4 Conclusion sur la caractérisation des poudres

La caractérisation des différents échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ a montré que leurs compositions chimiques sont proches de la composition nominale, et qu'ils sont globalement homogènes à l'échelle du micron. Comme dans le cas des autres échantillons étudiés jusqu'à présent (binaires et ternaire broyés dans les conditions standard), les résultats des différentes analyses, obtenus sur un lot de poudre au hasard, seront considérés comme représentatifs de tous les échantillons, et traités en supposant que la stœchiométrie des échantillons est bien

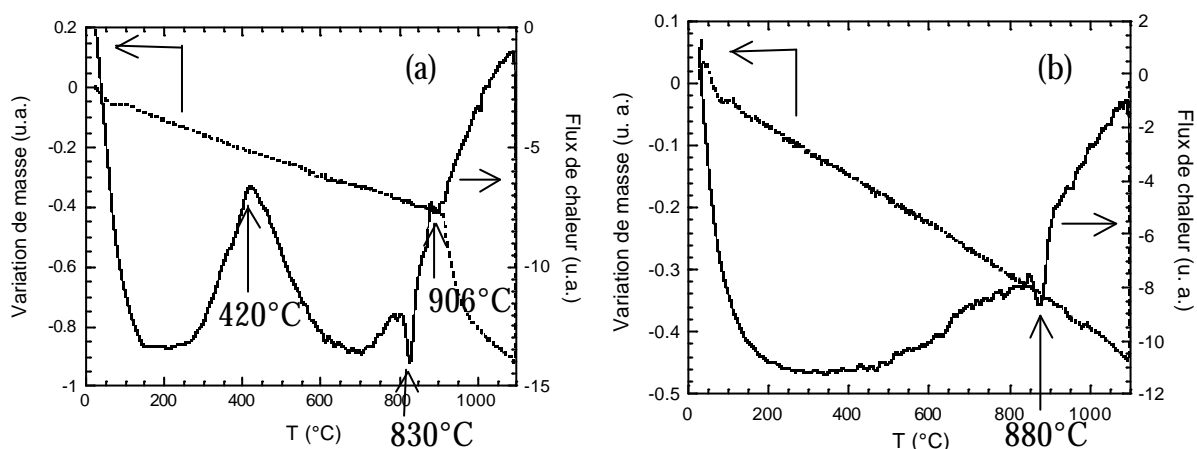


Figure 4.18 - Courbes d'ATD/ATG obtenues sur un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 2500 m/s^2 (a) lors de la première montée en température, et (b) lors de la deuxième montée en température. Les lignes pointillées et continues représentent respectivement la variation de masse et le flux de chaleur, en fonction de la température.

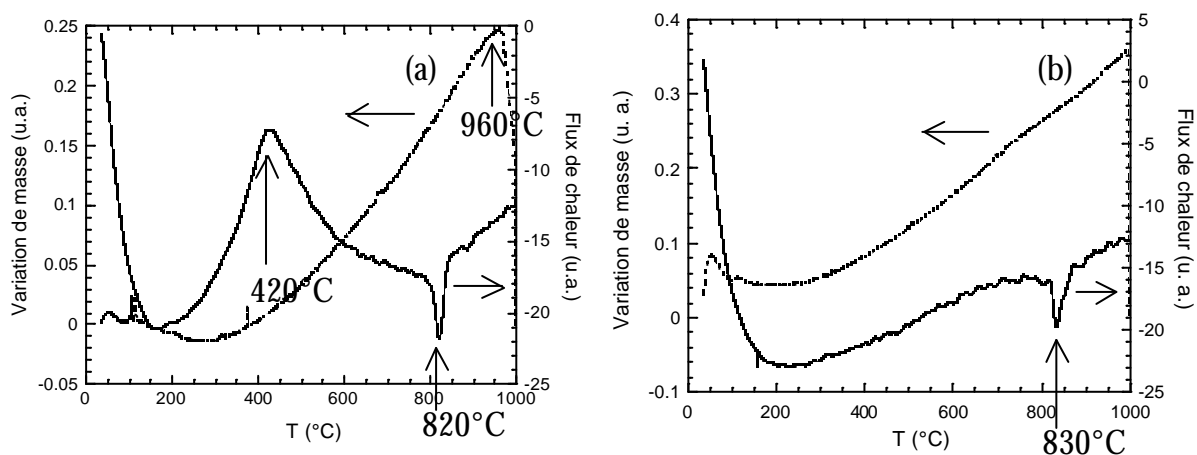


Figure 4.19 - Courbes d'ATD/ATG obtenues sur un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{20}$ broyé à 100°C avec une intensité de 1000 m/s^2 (a) lors de la première montée en température, et (b) lors de la deuxième montée en température. Les lignes pointillées et continues représentent respectivement la variation de masse et le flux de chaleur, en fonction de la température.

$\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$. Par ailleurs, nous avons observé qu'une élévation de la température de broyage entraîne une augmentation de la taille des agrégats, mais n'a *a priori* pas d'effets sur la taille des cristallites riches en cuivre, et qu'une augmentation de l'intensité de broyage facilite la formation de particules de stœchiométrie attendue ($\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$) lors du recuit.

4.2.2 Diffraction

Conditions de broyage	a (cfc) (Å)	$D_{\text{app}}^{(111)}$ (cfc) (nm)	$D_{\text{app}}^{(200)}$ (cfc) (nm)	a (cc) (Å)	f_p (%)
30°C - 1000 m/s ²	3,6172 ± 0,0027	27,5 ± 1,5	11,9 ± 0,9	/	/
30°C - 2500 m/s ²	3,6137 ± 0,0054	26,2 ± 1,8	12,8 ± 1,2	/	/
30°C - 4500 m/s ²	3,6191 ± 0,0021	25,8 ± 1,2	12,2 ± 0,6	/	/
100°C - 1000 m/s ²	3,6084 ± 0,0054	28,1 ± 2,7	13,4 ± 1,5	/	/
200°C - 1000 m/s ²	3,6107 ± 0,0024	31,0 ± 1,5	16,9 ± 0,9	2,8468 ± 0,0075	3,0 ± 1,6 ($\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$)
200°C - 4500 m/s ²	3,6174 ± 0,0012	31,6 ± 1,2	14,8 ± 0,6	2,8513 ± 0,0036	5,4 ± 1,0 ($\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$) ou 3,6 ± 0,8 ($\text{Fe}_{45}\text{Co}_{55}$)

Tableau 4.6 - Résultats des affinements, réalisés en négligeant les microdéformations, des diagrammes de diffraction obtenus sur des échantillons de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyés à différentes températures et avec des intensités différentes. Les colonnes 2 à 4 du tableau concernent la phase cfc (paramètre de maille et tailles apparentes), les deux dernières colonnes concernent la phase cc (paramètre de maille et fraction atomique). La nature chimique probable des particules cc diffractantes est indiquée entre parenthèses dans la dernière colonne.

Les résultats obtenus pour l'échantillon broyé dans les conditions standard (30°C, 1000 m/s²) ont été rappelés.

Comme dans le cas de l'échantillon broyé dans les conditions standard, deux raies caractéristiques d'une structure cfc sont visibles sur les diagrammes de diffraction neutronique obtenus sur G4-1, correspondant à un paramètre de maille qui varie peu avec les conditions de broyage (Tableau 4.6), compte tenu des barres d'erreur. Les tailles apparentes

des domaines diffractants augmentent légèrement avec la température de broyage, mais ne dépendent pas de l'intensité de broyage (Tableau 4.6), en accord avec les résultats de MEB. Ces comportements ont déjà été observés dans la littérature (cf. paragraphe 1.1.3). Par ailleurs, le rapport des tailles apparentes déduites des raies (111) et (200) est d'environ 2,1 pour tous les échantillons, sauf celui broyé à 200°C avec une intensité de 1000 m/s², pour lequel le rapport vaut environ 1,8. Ceci est cohérent avec une diminution des fautes d'empilement quand la température de broyage augmente.

En outre, suivant les conditions de broyage, apparaît ou non une raie caractéristique d'une structure cc. En l'occurrence, elle est visible lorsque la température de broyage est assez élevée (200°C), conformément à nos supputations. Quand le broyage est réalisé avec une intensité de 1000 m/s², la position correspond à celle du composé Fe₃₀Co₇₀. La proportion d'atomes précipités est d'environ 3,0%. La taille des particules formées est de 15 ± 12 nm. Quand le broyage est réalisé avec une intensité de 4500 m/s², la position de la raie caractéristique de la structure cc (2,8513 ± 0,0036 Å) est intermédiaire entre celle du fer α (2,867 Å) et celle du composé Fe₃₀Co₇₀ (2,842 Å). Il est probable que la raie soit caractéristique, à la fois de précipités riches en fer et de précipités de composition attendue (Fe₃₀Co₇₀). Toutefois, au cas où le paramètre de maille serait caractéristique de précipités plus riches en fer que la composition nominale, elles pourraient être de composition Fe₄₅Co₅₅, dont le paramètre de maille est égal à 2,851 Å (cf. paragraphe 1.2.3.1.1). La fraction d'atomes précipités serait alors d'environ 3,6 %. Toutefois, la barre d'erreur sur le paramètre de maille étant probablement sous-estimée, comme on le verra dans le chapitre 5, si les particules sont quand même de stœchiométrie Fe₃₀Co₇₀, leur fraction est d'environ 5,4 %. Dans ce dernier cas, la taille des particules est de 12 ± 5 nm.

4.2.3 DNPA

Comme dans le cas de l'échantillon broyé dans les conditions standard, il existe, dans les échantillons broyés dans d'autres conditions, une contribution magnétique anisotrope, représentant la contribution des particules ferromagnétiques (Figure 4.20). On remarque que les pentes à petits q des trois courbes tracées, représentatives des grosses particules, étant similaires, les tailles des grosses particules diffusantes sont du même ordre de grandeur. Par ailleurs, les courbes obtenues sur les échantillons broyés à température ambiante sont peu différentes en intensité. Ceci montre que l'intensité de broyage a peu d'effet sur la nanostructure des échantillons. En revanche, le spectre mesuré sur l'échantillon broyé à

200°C a une intensité très supérieure à celle des deux autres sur tout le domaine de q , ce qui prouve la présence d'une plus forte fraction volumique, à la fois des grosses et des petites particules (diffusant dans des domaines situés respectivement à petits q et à grands q). Les affinements des courbes sont corrects lorsque deux distributions gaussiennes de tailles de particules sphériques sont considérées. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.7.

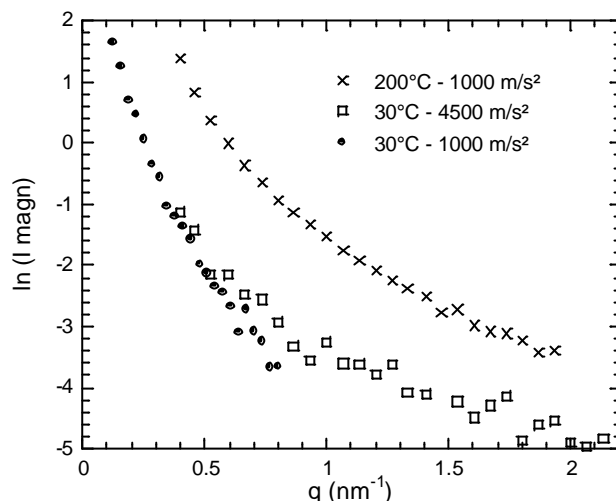


Figure 4.20 - Intensité magnétique diffusée par des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyés dans différentes conditions.

Conditions de broyage	d_1 (nm)	σ_1 (nm)	f_{p1} (%)	d_2 (nm)	σ_2 (nm)	f_{p2} (%)	$f_p \cdot \Delta\rho_{\text{magn}}^2$ (cm^{-4})
30°C - 1000 m/s^2	$17,3 \pm 1,7$	3,4	0,035	$7,4 \pm 0,7$	1,3	0,035	$0,190 \cdot 10^{19}$
30°C - 2500 m/s^2	$14,8 \pm 1,5$	3,0	0,15	$4,9 \pm 0,5$	0,8	0,10	$0,667 \cdot 10^{19}$
30°C - 4500 m/s^2	$23,7 \pm 2,4$	2,5	0,23	$1,9 \pm 0,2$	0,3	0,17	$1,005 \cdot 10^{19}$
100°C - 1000 m/s^2	$16,5 \pm 1,7$	3,6	0,24	$4,5 \pm 0,5$	0,8	0,16	$0,985 \cdot 10^{19}$
200°C - 1000 m/s^2	$21,0 \pm 2,1$	2,9	2,4	$2,2 \pm 0,2$	0,4	0,5	$7,730 \cdot 10^{19}$
200°C - 4500 m/s^2	$20,9 \pm 2,1$	2,9	3,7	$2,1 \pm 0,2$	0,4	0,4	$9,926 \cdot 10^{19}$

Tableau 4.7 - Résultats des affinements réalisés avec deux distributions de tailles d_1 et d_2 , de largeurs respectives s_1 et s_2 , sur la contribution magnétique au signal diffusé par des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyés à différentes températures et avec différentes intensités. f_{p1} et f_{p2} sont les fractions volumiques respectives des particules ferromagnétiques. Elles sont déduites en supposant que les particules diffusantes sont toutes cc, de composition $Fe_{30}Co_{70}$, et de moment magnétique par atome $2,20 \mu_B$. Les résultats obtenus pour l'échantillon broyé dans les conditions standard (30°C, 1000 m/s^2) ont été rappelés.

Concernant les grosses particules ferromagnétiques, leur caractérisation précise est difficile car elle nécessiterait des acquisitions à des valeurs de q beaucoup plus petites. Les variations de taille des grosses particules entre les différents échantillons ne peuvent être considérées comme représentatives d'une réalité physique. Néanmoins, leur taille doit se situer approximativement vers 20 nm et leur fraction volumique semble augmenter légèrement avec l'intensité de broyage. En revanche, la fraction ferromagnétique augmente fortement avec la température de broyage. Les valeurs des fractions volumiques, dans l'hypothèse de particules de $Fe_{30}Co_{70}$, et des tailles, sont en accord avec celles obtenues par diffraction.

Concernant les particules de petite taille, lorsque l'intensité et/ou la température de broyage augmente(nt), leur taille moyenne diminue et leur fraction volumique augmente, ce qui montre l'apparition de nouvelles petites particules, mais pas forcément de même nature chimique.

Conditions de broyage	A à petits q	A à grands q
30°C - 1000 m/s ²	2,2	1,7
30°C - 2500 m/s ²	1,8	1,7
30°C - 4500 m/s ²	1,5	1,1
100°C - 1000 m/s ²	2,7	1,8
200°C - 1000 m/s ²	5,0	2,0
200°C - 4500 m/s ²	4,1	2,1

Tableau 4.8 - Valeur du rapport A pour des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyés à différentes températures et avec différentes intensités, à grands q et à petits q . Les résultats obtenus pour l'échantillon broyé dans les conditions standard (température ambiante, 1000 m/s²) ont été rappelés.

En effet, le rapport A des intensités perpendiculaire et parallèle au champ magnétique appliqué, à petits q (là où le signal est représentatif des grosses particules) (Tableau 4.8), diminue lorsque l'intensité de broyage augmente. Ceci traduirait un accroissement de la densité de pores, et pourrait correspondre à l'aspect plus spongieux observé par MEB sur l'échantillon broyé à haute intensité. A grands q , le rapport A a le même comportement lorsque l'intensité de broyage augmente, avec toutefois une valeur encore plus faible, proche de 1 lorsque $I = 4500 \text{ m/s}^2$. La majorité des petites particules pourrait être vraisemblablement en réalité des nanopores. Elles ont un contraste magnétique du fait du caractère légèrement ferromagnétique de la matrice si la quasi-totalité des atomes magnétiques est en solution

solide. Un ajustement de l'intensité nucléaire permet d'en estimer la fraction volumique, dans l'hypothèse où les nanopores représenteraient la contribution majoritaire à grands q (population de petites tailles). Le carré du contraste nucléaire de pores par rapport à la matrice riche en cuivre, ferromagnétique, étant de $2,46 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-4}$, leur fraction volumique serait alors de 0,9 %, donc de l'ordre de la fraction volumique de pores estimée de la même manière dans l'échantillon de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ (0,6 %).

Le rapport A à petits q augmente avec la température de broyage, pour atteindre la valeur théorique (5,1) obtenue pour des particules cc de stœchiométrie $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$. La composition des grosses particules diffusantes est alors bien celle attendue. A grands q , le rapport A augmente également, mais seulement jusqu'à 2,0. Le rapport A associé aux petites particules peut être plus faible que celui correspondant aux grosses du fait de la présence de plusieurs natures chimiques (riches Fe, riches Co et/ou mixtes Fe+Co). La proportion de petites particules de composition mixte est plus importante lorsque T augmente puisque le rapport A augmente avec elle.

4.2.4 Mesures d'aimantation

Les courbes d'aimantation $M(H)$ mesurées à 300 K et 5 K sont toutes la somme d'une partie ferromagnétique et d'une partie paramagnétique. L'analyse de ces courbes donne accès aux résultats présentés dans le Tableau 4.9.

Conditions de broyage	$f_{\text{ferro}^{\text{at}}}$ à 300 K (%)	$f_{\text{ferro}^{\text{at}}}$ à 5 K (%)	$D_{\text{ferro}^{\text{part}}}$ (nm)
30°C - 1000 m/s ²	2,1 ± 0,2	11,7 ± 1,2	4,4 ± 0,3
30°C - 2500 m/s ²	2,6 ± 0,3	13,0 ± 1,3	3,3 ± 0,2
30°C - 4500 m/s ²	2,2 ± 0,2	12,3 ± 1,2	3,7 ± 0,2
100°C - 1000 m/s ²	4,5 ± 0,5	12,9 ± 1,3	3,9 ± 0,3
200°C - 1000 m/s ²	7,2 ± 0,7	13,9 ± 1,4	4,3 ± 0,3
200°C - 4500 m/s ²	6,0 ± 0,6	12,5 ± 1,3	5,2 ± 0,3

Tableau 4.9 - Résultats des mesures d'aimantation $M(H)$ pour les différentes conditions de broyage étudiées : les valeurs des fractions atomiques ferromagnétiques à 300 K et à 5 K (déduites en supposant que la contribution ferromagnétique provient de particules de composition $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$, de moment magnétique $2,20 \mu_B$), ainsi que celles des tailles moyennes des particules qui sont ferromagnétiques à 300 K. Les résultats obtenus pour l'échantillon broyé dans les conditions standard (30°C, 1000 m/s²) ont été rappelés.

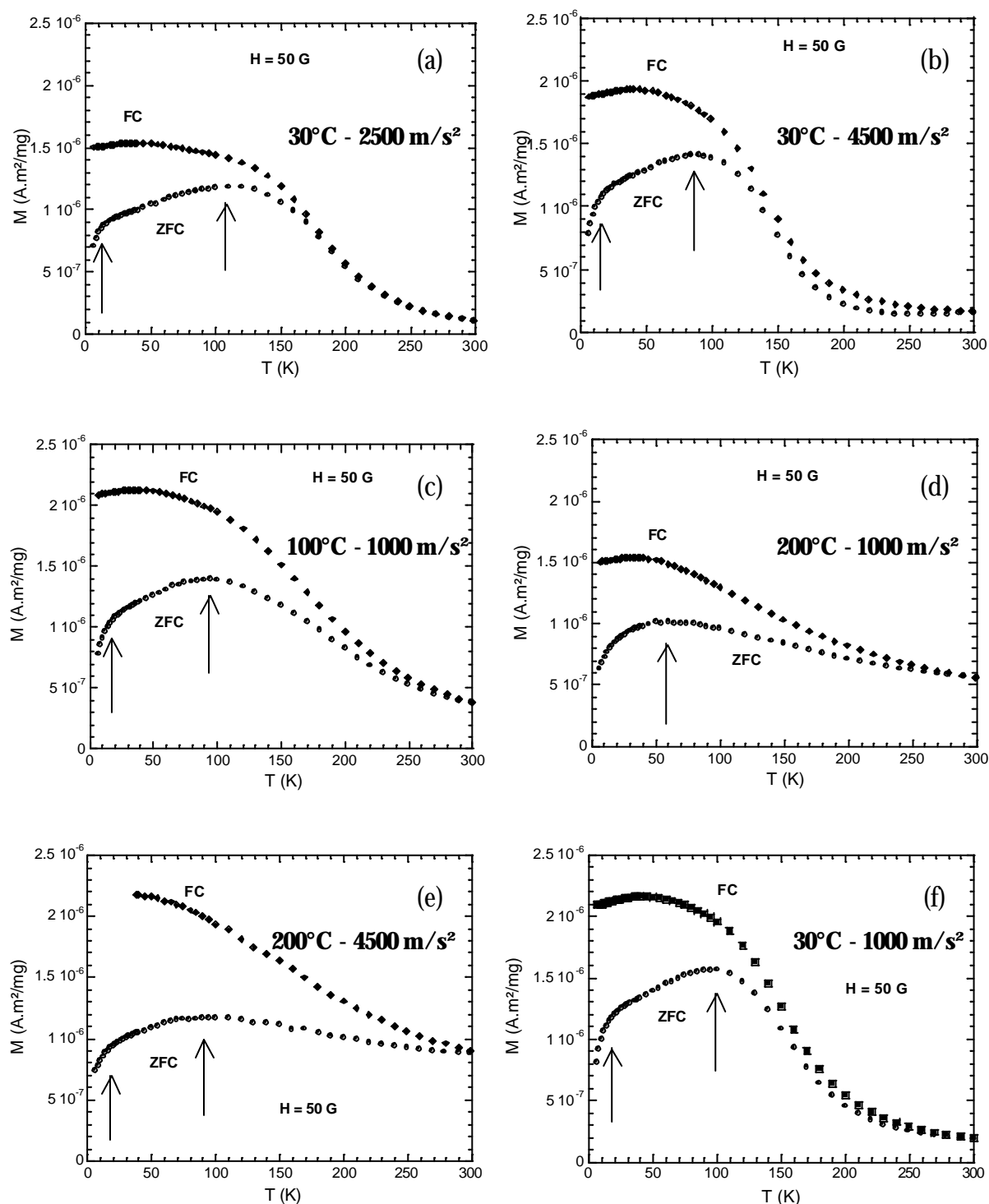


Figure 4.21 - Variation des courbes $M(T)$ mesurées, suivant les procédures FC et ZFC, sur des échantillons de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7})_{20}$ broyés dans différentes conditions. L'aimantation a été divisée par la masse de l'échantillon. La courbe obtenue sur l'échantillon broyé dans les conditions standard a été rappelée.

D'une part, la fraction ferromagnétique à 300 K des particules supposées cc, de composition $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$, augmente avec la température de broyage, mais n'est pas influencée par l'intensité de broyage. La fraction ferromagnétique est toujours supérieure à celles déduites par diffraction et DNPA. Par ailleurs, la taille moyenne des particules ferromagnétiques ne varie quasiment pas avec les conditions de broyage.

D'autre part, la fraction ferromagnétique à 5 K (mêmes hypothèses sur la composition des particules et leur moment) ne varie pas avec les conditions de broyage. La fraction d'atomes sous forme de particules superparamagnétiques diminue donc légèrement (de 10 % à 7 %) lorsque la température de broyage augmente. Rappelons Toutefois qu'il est fort probable que des particules plus petites, dont le moment magnétique ne sature qu'à plus basse température sous un champ magnétique de 5,5 T, soient présentes dans les échantillons. La fraction déduite est donc certainement sous-estimée.

Enfin, les courbes $M(T)$ FC et ZFC sont assez différentes suivant les conditions de broyage (Figure 4.21). Tout d'abord, on remarque que l'intensité de broyage (Figure 4.21b) n'a pas d'effet notable sur les courbes : lorsque $I = 4500 \text{ m/s}^2$, elles ont la même allure que pour l'échantillon broyé dans les conditions standard, avec des pics situés aux mêmes endroits à 10 K près, caractéristiques, respectivement, d'une population de particules et d'un verre de spin. De plus, les courbes se rejoignent pour la descente, signe que toutes les particules sont ferromagnétiques sous 50 G au-dessus de 150-200 K, comme dans l'échantillon broyé dans les conditions standard. Par ailleurs, la valeur de l'aimantation est directement liée au moment, donc à la taille des particules superparamagnétiques : elles augmentent simultanément. Toutefois, la diminution de l'aimantation observée lorsque $I = 2500 \text{ m/s}^2$ (Figure 4.21a) n'a pas d'explication physique évidente et la mesure mérite d'être refaite.

Lorsqu'on augmente la température de broyage (Figure 4.21 c, d et e), les courbes FC et ZFC ne se rejoignent plus pour la descente, preuve que des particules plus grosses (dont le moment sature au-dessus de 300 K) se sont formées. Par ailleurs, la valeur de l'aimantation diminue lorsque $I = 1000 \text{ m/s}^2$ et $T = 200^\circ\text{C}$, et un seul pic large est visible sur la courbe ZFC, situé à plus basse température (62 K) que dans l'échantillon broyé dans les conditions standard, en accord avec une décroissance de la taille des particules superparamagnétiques. Ce comportement est cohérent avec un phénomène de germination. Enfin, la comparaison des Figure 4.21 b, d et e confirme le rôle peu influent de l'intensité de broyage.

On remarque que, dans tous les cas, les pics observés sur les courbes ZFC étant très larges, les distributions de tailles de particules superparamagnétiques sont elles-mêmes très larges.

4.2.5 EXAFS

Seuls les échantillons broyés à température ambiante avec une intensité de 4500 m/s², et à 200°C avec une intensité de 1000 m/s² ont été étudiés par absorption de rayons X.

Concernant l'échantillon broyé à température ambiante avec une intensité de 4500 m/s², les signaux XANES (Figure 4.22a) sont tous similaires à ceux obtenus sur l'échantillon broyé dans les conditions standard. Le cuivre et le cobalt sont donc en structure cfc, et le fer certainement dans plusieurs environnements (solution solide et/ou coprécipité avec le cobalt + particules cfc riches en fer). Les résultats des affinements réalisés sur les transformées de Fourier inverses du premier pic des courbes d'EXAFS (Tableau 4.10) ne montrent quasiment aucune différence avec ceux obtenus sur l'échantillon broyé dans les conditions standard, compte tenu des barres d'erreur. La seule différence se situe au niveau du désordre au seuil du cuivre, plus élevé lorsque l'intensité augmente, probablement dû à la présence d'un nombre plus important d'atomes en solution solide.

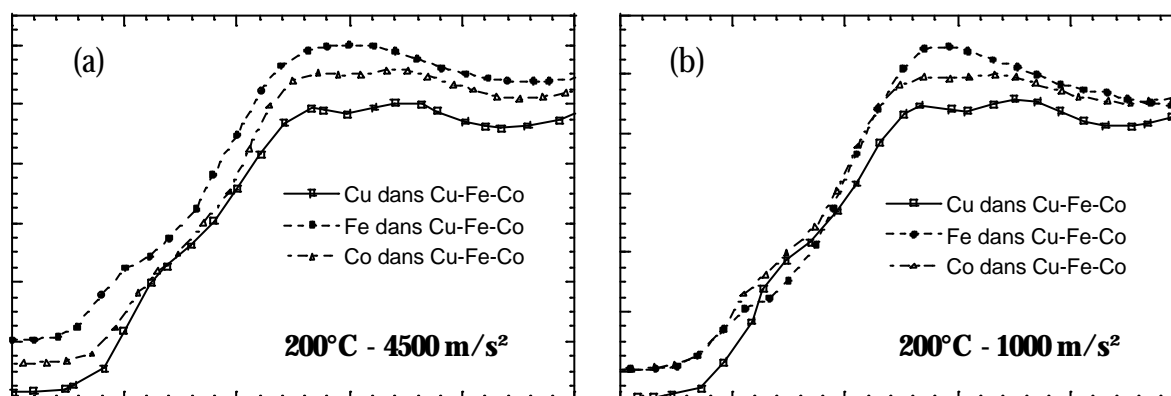


Figure 4.22 - Signaux EXAFS, en fonction de l'énergie (échelle de 50 eV), normalisés à 1 et décalés en énergie, mesurés aux seuils des différents éléments présents dans des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{20}$ broyés (a) à température ambiante avec une intensité de 4500 m/s², et (b) à 200°C avec une intensité de 1000 m/s². Les courbes ont été décalées verticalement afin d'améliorer la lisibilité.

Dans l'échantillon broyé à 200°C avec une intensité de 1000 m/s², les signaux XANES obtenus aux seuils du cuivre et du cobalt sont similaires à celui du cuivre pur. Au seuil du fer, le signal XANES ressemble d'avantage à celui du fer pur cc que dans les autres échantillons, mais avec un premier pic plus large, probablement significatif de la présence de fer dans une structure cc, conformément aux résultats de DNPA et de diffraction. Les résultats des affinements réalisés sur les transformées de Fourier inverses du premier pic des courbes d'EXAFS montrent qu'il est nécessaire de prendre en compte deux couches de voisins au seuil du cobalt afin que l'affinement soit correct, preuve qu'une partie du cobalt est co-précipitée avec du fer sous forme de particules de structure cc. Le désordre, très élevé aux

deux seuils, est cohérent avec l'existence de particules cc mixtes Fe-Co. Par ailleurs, les distances entre premiers voisins de la couche la plus proche, aux seuils du fer et du cobalt, étant caractéristiques d'une structure cfc, une partie des atomes magnétiques se trouvent donc en solution solide dans la matrice riche en cuivre et/ou sous forme de particules de structure cfc. Toutefois, ces distances étant différentes, il existe des particules riches en cobalt et d'autres riches en fer.

Echantillons	Seuils	Coordinnence N	Désordre σ (Å)	Distance R entre premiers voisins (Å)	χ^2
30°C - 1000 m/s ²	Cu	12 ± 1	0,020	2,585 ± 0,020	2,0.10 ⁻³
	Co	12 ± 1	0,032	2,56 ± 0,02	1,3.10 ⁻³
	Fe 1	10 ± 1	0,057	2,54 ± 0,02	1,2.10 ⁻³
	Fe 2	4 ± 1	0,071	2,98 ± 0,02	
30°C - 4500 m/s ²	Cu	12 ± 1	0,035	2,57 ± 0,02	9,0.10 ⁻⁴
	Co	12 ± 1	0,040	2,55 ± 0,02	9,7.10 ⁻⁴
	Fe 1	10 ± 1	0,059	2,54 ± 0,02	7,1.10 ⁻⁴
	Fe 2	4 ± 1	0,078	2,99 ± 0,02	
200°C - 1000 m/s ²	Cu	12 ± 1	0,023	2,57 ± 0,02	1,8.10 ⁻⁴
	Co 1	10 ± 1	0,041	2,52 ± 0,02	1,5.10 ⁻³
	Co 2	4 ± 1	0,040	2,96 ± 0,02	
	Fe 1	10 ± 1	0,048	2,605 ± 0,020	4,1.10 ⁻⁴
	Fe 2	4 ± 1	0,068	2,79 ± 0,02	

Tableau 4.10 - Résultats des affinements des transformées de Fourier inverses du premier pic des signaux d'EXAFS obtenus sur des échantillons de Cu₈₀(Fe_{0,3}Co_{0,7})₂₀ broyés dans différentes conditions.

L'appellation Fe (ou Co) 1 (ou 2) signifie que le pic mesuré au seuil de l'atome de Fe (ou de Co) contient en réalité deux pics, caractéristiques des deux premières couches de voisins. Les résultats obtenus sur l'échantillon broyé à l'ambiante et avec une intensité de 1000 m/s² sont rappelés.

4.2.6 Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus sur les échantillons de Cu₈₀(Fe_{0,3}Co_{0,7})₂₀ broyés dans différentes conditions ont montré, d'une part, que la taille des cristallites de la matrice riche en cuivre, de l'ordre de 20-25 nm, est peu sensible aux variations des conditions de broyage :

elle augmente légèrement avec la température de broyage, mais ne varie pas avec l'intensité de broyage. Par ailleurs, la présence de fautes d'empilement, dont la densité diminue lorsque la température de broyage augmente, a été mise en évidence.

D'autre part, la répartition du fer et du cobalt dans le cuivre est fortement corrélée à la température de broyage : lorsque T augmente, la fraction d'atomes magnétiques en solution solide dans la matrice riche en cuivre diminue de 8 % à 6 %, en même temps que celle d'atomes sous forme de particules superparamagnétiques (de 10 % à 7 %). Parallèlement, la fraction ferromagnétique augmente de 2 % à 7 %. En revanche, l'intensité a peu d'effet sur la répartition des atomes magnétiques : elle permet une amélioration de la solution solide.

Les particules superparamagnétiques sont de structure cfc, ou intermédiaire entre cc et cfc, et de compositions diverses (riches en fer à riches en cobalt). Leur taille moyenne diminue lorsque la température de broyage augmente, en accord avec la formation de nombreux germes. Concernant les atomes en solution solide, ils forment un verre de spin, excepté lorsque $T = 200^{\circ}\text{C}$ et $I = 1000 \text{ m/s}^2$, état pour lequel le nombre d'atomes en solution solide est devenu trop petit pour qu'il y ait des interactions magnétiques entre eux. Les précipités ferromagnétiques sont répartis en deux populations de tailles :

- les gros ($\sim 20 \text{ nm}$ de diamètre), dont la fraction augmente fortement avec la température de broyage (de $< 0,1 \%$ à $\sim 3 \%$). Les particules présentent la stœchiométrie attendue ($\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$) seulement à haute température. Dans les autres cas, les précipités sont riches en fer et riches en cobalt. Nous n'excluons pas qu'ils peuvent également être rugueux et/ou accompagnés de nanopores. La fraction des gros précipités n'est influencée par l'intensité de broyage que lorsque I et T augmentent en même temps. Dans ce cas, la fraction de grosses particules est la plus élevée, en accord avec l'augmentation de la densité de défauts ponctuels introduits par la forte intensité de broyage, renforçant ainsi la diffusion thermique.

- les petits (quelques nanomètres), dont la taille moyenne est plus faible et la fraction sensiblement plus élevée quand la température de broyage augmente, compatible avec un phénomène de germination. Lorsque l'intensité de broyage augmente, la taille moyenne des petits objets diffusants diminue, ces derniers étant certainement des nanopores.

Concernant la fraction ferromagnétique déduite des mesures d'aimantation, elle est toujours supérieure à celles déduites de la diffraction et de la DNPA, comme on l'avait déjà observé dans le cas de l'échantillon broyé dans les conditions standard. Ceci s'explique par une mauvaise estimation du contraste magnétique en DNPA, entraînant une sous-estimation de la fraction déduite, et de la non prise en compte, lors de l'analyse des mesures d'aimantation, d'une faible fraction émanant des particules superparamagnétiques, et entraînant une surestimation de la fraction déduite.

4.3 Etude d'un broyage réalisé en une seule étape

L'étude des échantillons obtenus par co-broyage des systèmes $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ n'a pas permis de montrer clairement l'effet réactif de la méthode : d'une part, il reste une fraction assez importante de fer et de cobalt en solution solide dans la matrice, d'autre part, les particules formées n'ont majoritairement pas la stœchiométrie attendue. Afin de vérifier l'intérêt d'une élaboration en deux étapes, un échantillon de composition $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$, préparé en une seule étape à partir des trois poudres élémentaires de cuivre, de fer et de cobalt, a été étudié. Il a été broyé dans les conditions standard pendant deux semaines. Cette durée, correspondant à la somme des durées des deux étapes conventionnelles, nous a paru judicieuse.

4.3.1 Diffraction

Comme dans le cas de l'échantillon broyé en deux étapes, seules les deux raies caractéristiques d'une structure cfc sont présentes. Le paramètre de maille de cette structure est de $3,6147 \text{ \AA} \pm 0,0030 \text{ \AA}$, équivalent à celui mesuré dans les autres échantillons ternaires. Les tailles apparentes déduites des affinements des raies (111) et (200) de la structure cfc, sont respectivement de $28,3 \pm 1,5 \text{ nm}$ et $13,1 \pm 0,9 \text{ nm}$, également similaires à celles observées dans le composé broyé en deux étapes.

L'expérience de diffraction neutronique n'a donc pas montré de différences structurales entre l'échantillon broyé en une seule étape et celui broyé en deux étapes.

4.3.2 DNPA

Comme le montre la Figure 4.23, les spectres DNPA obtenus sur les échantillons broyés en une seule et en deux étapes n'ont pas été mesurés dans les mêmes configurations (à plus petits q pour l'échantillon de référence). Aussi, afin de comparer des courbes mesurées dans des domaines similaires, et parce que l'effet de l'intensité de broyage est peu important à l'échelle de la DNPA, nous avons également représenté, sur la Figure 4.23, la courbe de l'intensité magnétique diffusée par l'échantillon broyé en deux étapes à température ambiante, mais avec une intensité de 4500 m/s^2 . On remarque que le signal est peu différent de celui diffusé par l'échantillon broyé en une seule étape dans les conditions standard. Comme dans le cas des autres échantillons étudiés, la contribution magnétique de la diffusion mesurée sur l'échantillon broyé en une seule étape est affinée correctement avec deux distributions gaussiennes de tailles de particules sphériques de diamètres respectifs $d_1 = 22,3 \pm 2,2 \text{ nm}$

($\sigma_1 = 2,5$ nm) et $d_2 = 2,5 \pm 0,3$ nm ($\sigma_1 = 0,4$ nm). La taille des grosses particules est très incertaine du fait de la configuration choisie. Le nombre d'atomes sous forme de grosses particules est similaire à celui sous forme de petites (si elles ont le même contraste). La valeur de $f_p \cdot \Delta\rho_{\text{magn}}^2$ est de $7,750 \cdot 10^{18}$ cm⁻⁴. Si toutes les particules sont cc, de composition Fe₃₀Co₇₀ (et de moment magnétique par atome 2,20 μ_B), leur fraction volumique est de 0,3 %. Les résultats (tailles, fractions volumiques) sont donc similaires à ceux obtenus pour l'échantillon broyé en deux étapes à haute intensité (30°C, 4500 m/s²).

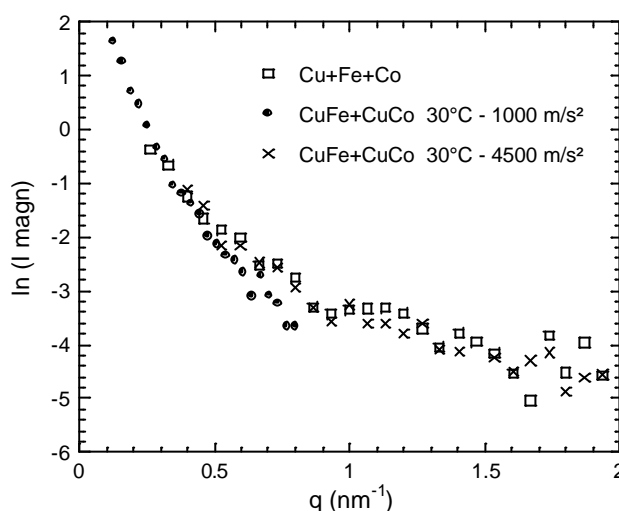


Figure 4.23 - Intensité magnétique diffusée par des échantillons de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyés dans différentes conditions, et en une seule ou en deux étapes.

Par ailleurs, le rapport A est égal à 2,0 à petits q, valeur similaire à celle obtenue sur l'échantillon broyé en deux étapes, ce qui montre que les grosses particules sont certainement de même nature chimique dans les deux échantillons (soit de stœchiométrie attendue (Fe₃₀Co₇₀) mais accompagnées de pores ayant une contribution à l'intensité nucléaire diffusée, soit de composition plus riche en cobalt, soit distinctes riches en fer et riches en cobalt). Le rapport A à grands q est égal à 1,5. Il est légèrement plus petit que celui obtenu pour l'échantillon broyé en deux étapes, mais le domaine de q exploré pour ce dernier est limité à des valeurs de q plus petites.

L'expérience de DNPA n'a donc pas mis en évidence de différence entre les deux modes d'élaboration.

4.3.3 Mesures d'aimantation

Les courbes $M(H)$ mesurées à 300 K et à 5 K sur un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé en une seule étape dans les conditions standard, présentent un comportement similaire à celles mesurées sur un échantillon de même composition broyé en deux étapes dans les mêmes conditions. La fraction ferromagnétique à 300 K (si elle est due à des particules de composition $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$, de moment magnétique par atome $2,20 \mu_B$) est de $2,3 \% \pm 0,2 \%$. La fraction ferromagnétique à 5 K, avec les mêmes hypothèses, est de $13,1 \% \pm 1,3 \%$. Ces fractions sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans l'échantillon broyé en deux étapes. Au moins 10,8 % des atomes (sur 20 % d'atomes de fer et de cobalt) sont sous forme de particules superparamagnétiques, et au maximum 6,9 % sont en solution solide dans la matrice riche en cuivre. De plus, la taille moyenne des particules ferromagnétiques, déduite grâce à l'équation 2.9, est de $3,5 \pm 0,2 \text{ nm}$, équivalente à celle obtenue pour l'échantillon broyé en deux étapes (4,4 nm).

La présence des particules superparamagnétiques est confirmée par l'absence d'hysteresis et de champ coercitif à 300 K. Une hysteresis apparaît à 5 K, comme dans tous les autres échantillons.

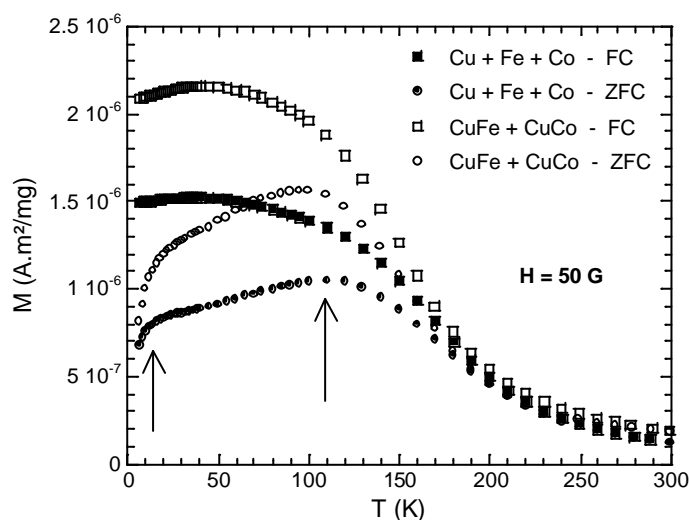


Figure 4.24 - Variation de l'aimantation mesurée, sous un champ magnétique de 50G, en fonction de la température (au chauffage, après refroidissement hors champ ou sous un champ de 50 G), sur des échantillons de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé en une seule étape ou en deux étapes dans les conditions standard (30°C , 1000 m/s^2).

Par ailleurs, les courbes $M(T)$ FC et ZFC (Figure 4.24) sont très similaires à celles obtenues sur l'échantillon broyé en deux étapes dans les mêmes conditions. Toutefois, les courbes obtenues pour l'échantillon broyé en une seule étape sont situées en-dessous de

celles obtenues pour l'échantillon broyé en deux étapes. Il est donc possible, comme pour l'échantillon broyé en deux étapes à haute température, que la taille (donc le moment) des particules superparamagnétiques soit plus faible.

En conclusion, les mesures d'aimantation ont montré que les propriétés magnétiques du composé ternaire sont peu différentes après un broyage en une seule ou en deux étapes.

4.3.4 EXAFS

Comme le montre la Figure 4.25, les signaux XANES mesurés aux seuils des trois éléments contenus dans l'échantillon sont peu différents de ceux mesurés dans l'échantillon broyé en deux étapes : le cuivre et le cobalt sont en structure cfc, et le fer dans deux environnements (en solution solide dans la matrice et sous forme de particules cfc). Toutefois, le signal mesuré au seuil du fer est légèrement plus proche de celui du cuivre que dans l'échantillon de référence.

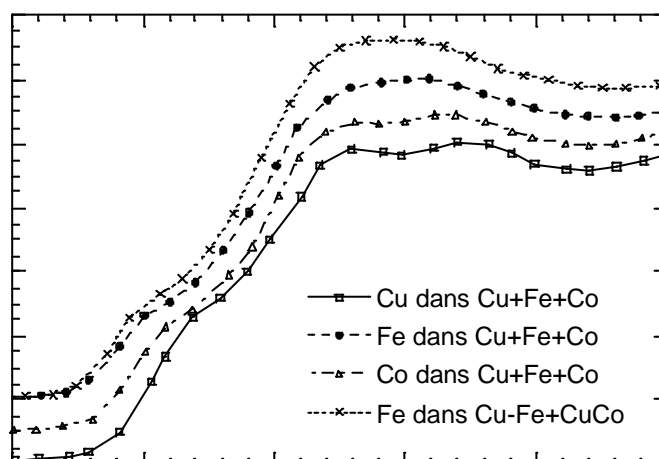


Figure 4.25 - Signaux EXAFS, en fonction de l'énergie (échelle de 50 eV), normalisés à 1 et décalés en énergie, mesurés aux seuils des différents éléments présents dans un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{20}$ broyé à partir des poudres élémentaires à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 , pendant 2 semaines. Les courbes ont été décalées verticalement afin d'améliorer la lisibilité. Le spectre obtenu au seuil du fer dans l'échantillon broyé dans les conditions standard a été rappelé.

Les résultats des affinements réalisés sur le premier pic des signaux d'EXAFS (Tableau 4.11) ne montrent, au seuil du cobalt, aucune différence avec l'échantillon broyé en deux étapes. En revanche, au seuil du fer, une seule couche de premiers voisins contribue au signal EXAFS, située à une distance similaire à celle d'une structure cfc. Les particules formées sont

donc vraisemblablement de structure différente. Par ailleurs, le désordre au seuil du cuivre étant plus important quand le broyage est réalisé en une seule étape, le nombre d'atomes en solution solide croît certainement. Toutefois, la comparaison des signaux EXAFS filtrés (Figure 4.26) montre que la différence entre les échantillons broyés en une étape ou en deux au seuil du fer reste minime.

Les expériences d'absorption de rayons X ont donc montré que l'état initial d'un matériau broyé a peu d'effet sur la nanostructure de l'état stationnaire à l'échelle atomique.

Echantillons	Seuils	Coordinance N	Désordre σ (Å)	Distance R entre premiers voisins (Å)	χ^2
Cu + Fe + Co	Cu	12 ± 1	0,035	$2,58 \pm 0,02$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	Co	12 ± 1	0,037	$2,56 \pm 0,02$	$6,8 \cdot 10^{-4}$
	Fe	10 ± 1	0,043	$2,57 \pm 0,02$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
CuFe + CuCo	Cu	12 ± 1	0,020	$2,585 \pm 0,020$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	Co	12 ± 1	0,032	$2,56 \pm 0,02$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	Fe 1	10 ± 1	0,057	$2,54 \pm 0,02$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
	Fe 2	4 ± 1	0,071	$2,98 \pm 0,02$	

Tableau 4.11 - Résultats des affinements des transformées de Fourier inverses du premier pic des signaux d'EXAFS obtenus sur un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyé en une seule étape à partir des poudres élémentaires pendant deux semaines à l'ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 . Les résultats obtenus sur l'échantillon broyé dans les mêmes conditions en deux étapes sont rappelés.

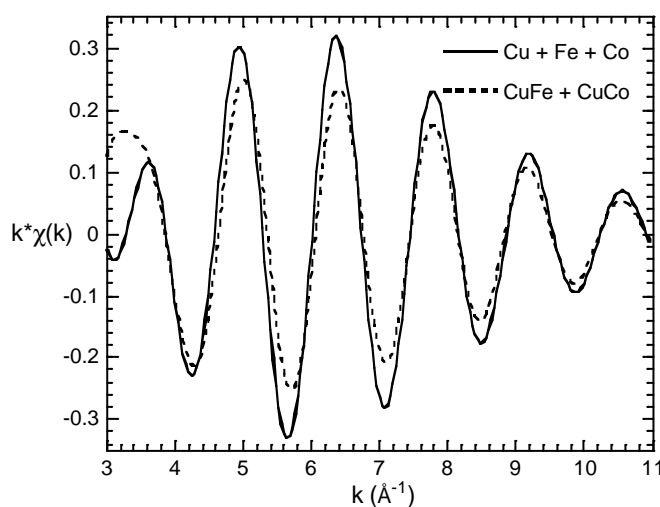


Figure 4.26 - Signaux EXAFS filtrés obtenus, au seuil du fer, sur des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyés en une seule ou en deux étapes.

4.4 Conclusion générale

Ce chapitre a présenté une étude sur le composé $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé dans différentes conditions (température et intensité de broyage). La complémentarité des différentes techniques utilisées a donc permis de caractériser les échantillons par différentes approches, permettant ainsi une connaissance assez précise de leur nanostructure.

Nous avons montré que les cristallites de la matrice riche en cuivre ont une taille de l'ordre de 20 nm, qui augmente légèrement avec la température de broyage. Elle contient, par ailleurs, des microdéformations et des fautes d'empilements. La densité de ces dernières diminue lorsque la température de broyage augmente fortement. L'intensité de broyage n'a pas d'effet notable sur la matrice riche en cuivre.

Concernant la répartition des atomes magnétiques (fer et cobalt), nous avons mis en évidence que la majorité (12 % à 14 %) des atomes est sous forme de particules ferromagnétiques et superparamagnétiques. Le reste (6 % à 8 %), en solution solide dans la matrice, forme un verre de spin, sauf lorsque le broyage est réalisé à haute température avec une intensité de 1000 m/s^2 . Deux effets de l'intensité sur la répartition des atomes magnétiques ont été mis en évidence : son augmentation permet d'accroître, d'une part, le nombre d'atomes en solution solide, d'autre part, la densité de nanopores. Quant à la température de broyage, son augmentation entraîne un accroissement important de la fraction de particules ferromagnétiques. Ces comportements illustrent parfaitement la compétition qui a lieu entre ces deux paramètres, introduite dans le chapitre 1. Par ailleurs, une augmentation simultanée de la température et de l'intensité entraîne l'augmentation de la fraction de particules formées, la diffusion thermique étant facilitée par une densité accrue de défauts ponctuels. Enfin, la composition des particules magnétiques formées est comprise dans une large gamme de concentrations (de riche en fer à riche en cobalt). Leur structure passe progressivement de cfc à cc lorsque la température de broyage augmente.

Par ailleurs, nous avons montré que l'état initial joue un rôle minime sur l'état stationnaire obtenu après broyage du composé $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$: lorsqu'il est élaboré en une seule étape, sans passer par l'étape intermédiaire des composés binaires $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{70}\text{Co}_{28}$, le nombre d'atomes en solution solide est augmenté, et la taille des particules superparamagnétiques formées diminue légèrement.

Chapitre 5

Evolution de la nanostructure du composé ternaire sous recuit à 500°C

Le composé ternaire a été soumis à des traitements thermiques à 500°C de différentes durées comprises entre ¼ h et 1 semaine, dans le but d'étudier l'évolution de la précipitation à cette température. La maîtrise de la cinétique de précipitation sous recuit postérieur au broyage est indispensable pour modifier la répartition spatiale des particules magnétiques en vue d'influer sur les propriétés de magnéto-résistance géante du composé. La description de l'évolution de la précipitation à 500°C à partir de l'état broyé dans les conditions standard sera donnée dans une première partie. Puis, l'effet des conditions de broyage sur la cinétique de précipitation ultérieure sera abordé. Enfin, nous présenterons l'incidence d'un broyage en une ou deux étapes sur l'évolution de la population des particules magnétiques.

5.1 Cas d'un recuit réalisé après un broyage à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s²

La nanostructure du composé Cu₈₀(Fe_{0,3}Co_{0,7})₂₀ broyé dans les conditions standard, à partir des poudres des composés Cu₈₈Fe₁₂ et Cu₇₂Co₂₈ étudiés dans les paragraphes 3.1 et 3.2, a été caractérisée après 8 durées de recuit à 500°C : ¼ h, ½ h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 24 h et 168 h (1 semaine).

5.1.1 Caractérisation des poudres

Dès ¼ h de recuit, la poudre a une couleur plus cuivrée qu'après broyage. Aucun signe apparent d'oxydation n'est présent. L'échantillon recuit 24 h à 500°C a été caractérisé par MEB, microsonde électronique et analyses thermiques.

Les observations par MEB réalisées sur la fracture de l'échantillon pastillé (Figure 5.1) montrent le faciès d'une rupture ductile avec des cupules contenant quelques gros cristallites

(100 à 200 nm) et beaucoup de très petits de taille de l'ordre de 30 nm. La taille moyenne des cristallites a donc légèrement augmenté après 24 h de recuit à 500°C (elle était d'environ 20 nm après broyage).

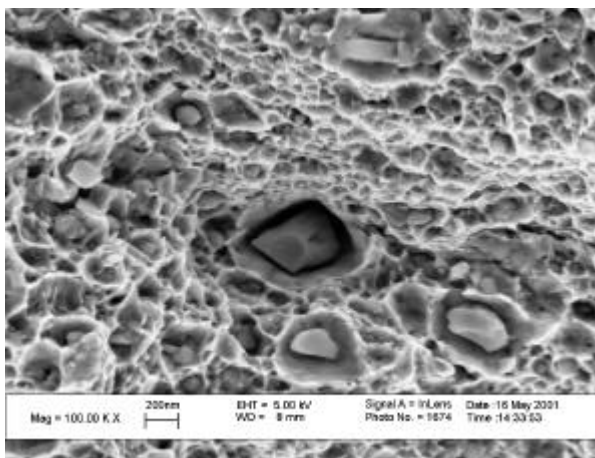


Figure 5.1 - Image obtenue avec un MEB à émission de champ sur un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard (30°C, 1000 m/s²), puis recuit pendant 24 h à 500°C. Les observations ont été réalisées sur la poudre compactée, puis fracturée.

Les analyses de microsonde électronique donnent des résultats équivalents à ceux obtenus dans les états bruts de broyage. Les échantillons n'ont donc pas subi d'oxydation supplémentaire pendant les traitements thermiques.

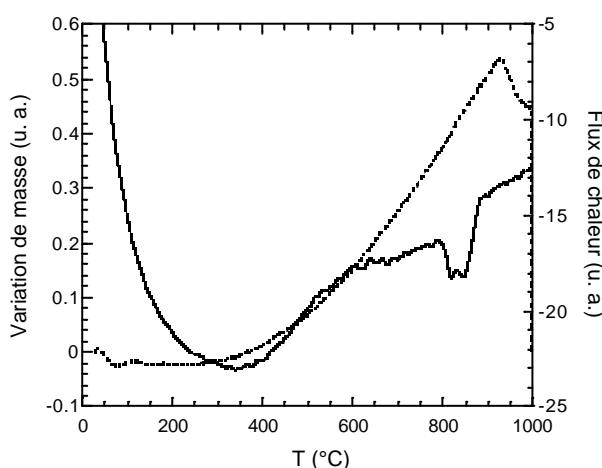


Figure 5.2 - Courbes d'ATD/ATG obtenues sur un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard (30°C, 1000 m/s²), puis recuit pendant 1 semaine à 500°C. Les lignes pointillées et continues représentent respectivement la variation de masse et le flux de chaleur.

Enfin, la courbe de flux de chaleur (Figure 5.2) ne présente pas de pic exothermique de démixtion, ni de relaxation des contraintes, preuve qu'après 24 h à 500°C, à la précision

des analyses thermiques près, tout le fer et le cobalt a précipité et les contraintes ont entièrement relaxées. En revanche, deux pics endothermiques très proches sont visibles sur la courbe aux températures 820 K et 840 K, caractéristiques de deux natures chimiques de précipités. La masse (apparente) chute vers 930 K. Les compositions des particules formées sont proches de $\text{Fe}_{20}\text{Co}_{80}$ et $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$.

5.1.2 Diffraction

5.1.2.1 Analyse structurale

Tous les diagrammes de diffraction analysés sur le diffractomètre G4-1 présentent les deux raies (111) et (200) caractéristiques d'une structure cfc de paramètre de maille $3,6138 \text{ \AA} \pm 0,0056 \text{ \AA}$, similaire à celui du cuivre pur ($3,6130 \text{ \AA} \pm 0,0021 \text{ \AA}$). On observe, de plus, dès $\frac{1}{4}$ h de recuit à 500°C, la raie (110) caractéristique d'une structure cc de paramètre de maille $2,8452 \text{ \AA} \pm 0,0058 \text{ \AA}$ (Tableau 5.1), correspondant à celui du composé $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ ($2,8422 \text{ \AA}$). A partir de 8 h de recuit, on voit également apparaître la raie de surstructure (100) à $50,2^\circ$, correspondant au $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ ordonné (cf. Figure 5.3). La prise en compte de cette deuxième raie dans l'affinement montre que 50 % du fer et du cobalt, aux barres d'erreur près (le pic de surstructure est très faible en intensité), sont en structure ordonnée B2 et 50 % en structure désordonnée A2. Cette répartition n'évolue pas avec la durée du traitement thermique, ce qui n'est pas surprenant puisque la composition $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ se situe à la limite d'existence de ces deux phases d'après le diagramme d'équilibre (cf. paragraphe 1.2.3.1.1).

Les tailles apparentes des domaines diffractants de la matrice (Tableau 5.1), déduites des raies (111) et (200), augmentent fortement entre l'état brut de broyage et l'état recuit $\frac{1}{4}$ h à 500°C, mais ne varient plus pour des temps de recuit plus longs : elles valent respectivement $43 \pm 6 \text{ nm}$ et $24 \pm 4 \text{ nm}$. Le rapport des tailles $D_{\text{app}}^{(111)}/D_{\text{app}}^{(200)}$ vaut 1,8, en accord avec une diminution de la densité de fautes d'empilement sous recuit.

Par ailleurs, la taille des domaines diffractants des particules de $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ augmente nettement (jusqu'à $\sim 30 \text{ nm}$) pendant les premiers temps du recuit (jusqu'à 4 h) (Figure 5.4a). Au-delà, l'importance des barres d'erreur ne permet pas de considérer comme fiables les fortes valeurs déterminées par diffraction. Parallèlement, la fraction volumique des particules ferromagnétiques augmente également rapidement avec la durée du recuit (Figure 5.4b), et atteint environ 16 % après 1 semaine. Cette valeur, restant inférieure à la fraction atomique

totale des atomes de fer et de cobalt (20%), laisse supposer que le reste des atomes doit être sous forme de particules plus petites et non détectables par diffraction.

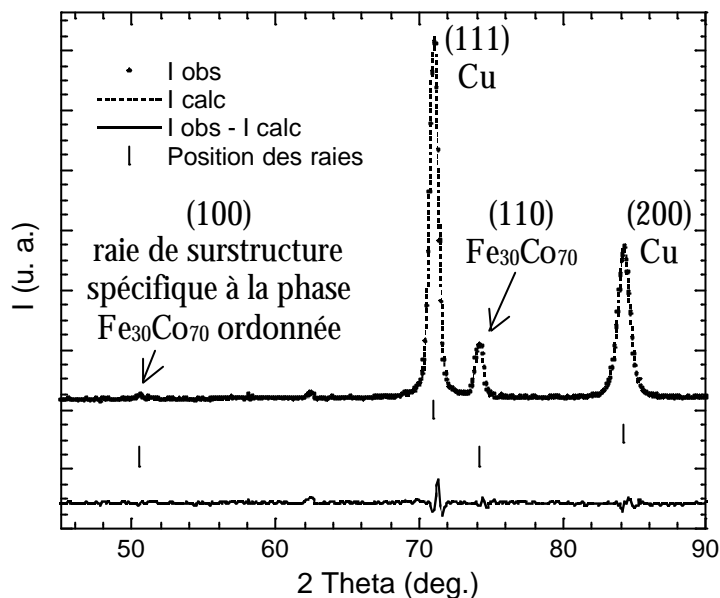


Figure 5.3 - Diagramme de diffraction neutronique sur poudre obtenu sur le diffractomètre G4-1 du LLB sur un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard ($30^{\circ}C$, 1000 m/s^2), puis recuit pendant 1 semaine à $500^{\circ}C$.

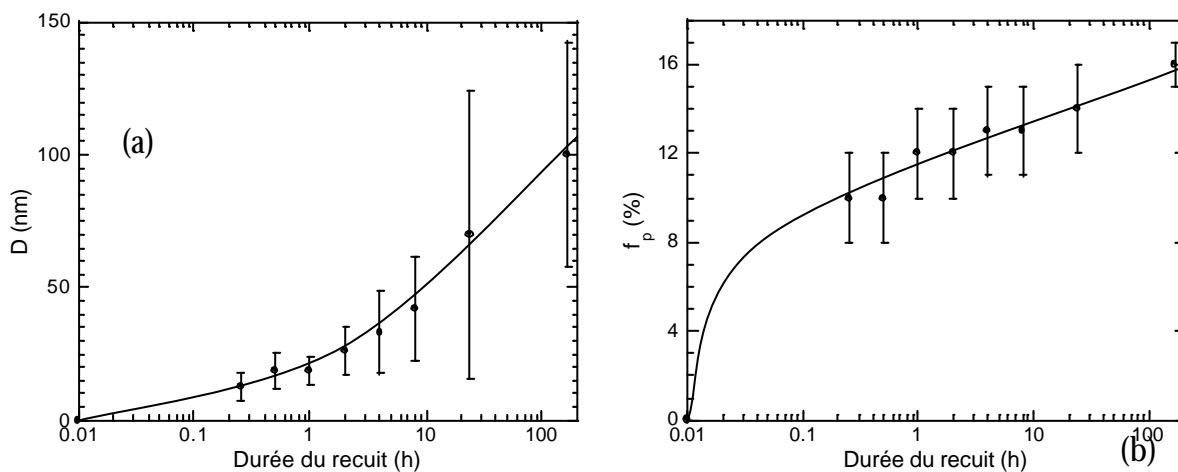


Figure 5.4 - Evolution, déduite des affinements des diagrammes obtenus sur G4-1, (a) de la taille des domaines diffractants, et (b) de la fraction volumique f_p des particules de $Fe_{30}Co_{70}$, en fonction de la durée du recuit à $500^{\circ}C$.

Durée du recuit	a (cfc) (Å)	D _{app} ⁽¹¹¹⁾ (cfc) (nm)	D _{app} ⁽²⁰⁰⁾ (cfc) (nm)	a (cc) (Å)	D _{app} (cc) (nm)	f _p (%)
0 h	3,6172 ± 0,0027	27,5 ± 1,5	12 ± 1	/	/	/
¼ h	3,6131 ± 0,0036	44 ± 4	21 ± 2	2,8468 ± 0,0051	13 ± 5	10 ± 2
½ h	3,6143 ± 0,0030	38 ± 2	23 ± 2	2,8460 ± 0,0033	19 ± 7	10 ± 2
1 h	3,6122 ± 0,0024	41 ± 2	23 ± 2	2,8453 ± 0,0027	19 ± 5	12 ± 2
2 h	3,6136 ± 0,0030	44 ± 3	22 ± 2	2,8453 ± 0,0027	26 ± 9	12 ± 2
4 h	3,6149 ± 0,0036	44 ± 4	22 ± 2	2,8462 ± 0,0033	33 ± 16	13 ± 2
8 h	3,6139 ± 0,0036	45,5 ± 4,0	25 ± 2	2,8459 ± 0,0033	42 ± 20	13 ± 2
24 h	3,6096 ± 0,0042	39 ± 4	29 ± 4	2,8406 ± 0,0036	70 ± 54	14 ± 2
1 semaine	3,6185 ± 0,0018	48 ± 3	28 ± 2	2,8459 ± 0,0033	100 ± 42	16 ± 1

Tableau 5.1 - Résultats des affinements, réalisés en négligeant les microdéformations, des diagrammes de diffraction obtenus sur G4-1 sur un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s² et recuit à 500°C pendant différentes durées. Les colonnes 2 à 4 du tableau concernent la matrice riche en cuivre (paramètre de maille et tailles apparentes des domaines diffractants), les trois dernières colonnes concernent le $Fe_{30}Co_{70}$ (paramètre de maille, taille apparente et fraction atomique des précipités). Les résultats obtenus pour l'échantillon brut de broyage ont été rappelés.

5.1.2.2 Analyse spécifique des microdéformations

Comme on l'a vu depuis le début de ce manuscrit, les expériences réalisées sur G4-1, ne donnant accès qu'à deux raies de diffraction caractéristiques de la matrice riche en cuivre cfc, ne permettent pas de décorréler les effets d'élargissements dus à la taille de ceux dus aux microdéformations. Pour l'étude spécifique des microdéformations résiduelles, nous avons donc réalisé une expérience sur le diffractomètre 3T2, donnant accès à un plus grand nombre de raies, sur l'échantillon broyé dans les conditions standard, puis recuit 24 h. Or, nous avons montré, grâce aux analyses thermiques, que la relaxation des contraintes a lieu avant 400°C. Par conséquent, après une semaine à 500°C, le taux de microdéformations devrait être très réduit. Nous avons utilisé les mêmes méthodes d'analyses que pour l'échantillon brut de broyage (cf. paragraphe 4.1.2.2).

5.1.2.2.1 Méthode de Hall-Williamson

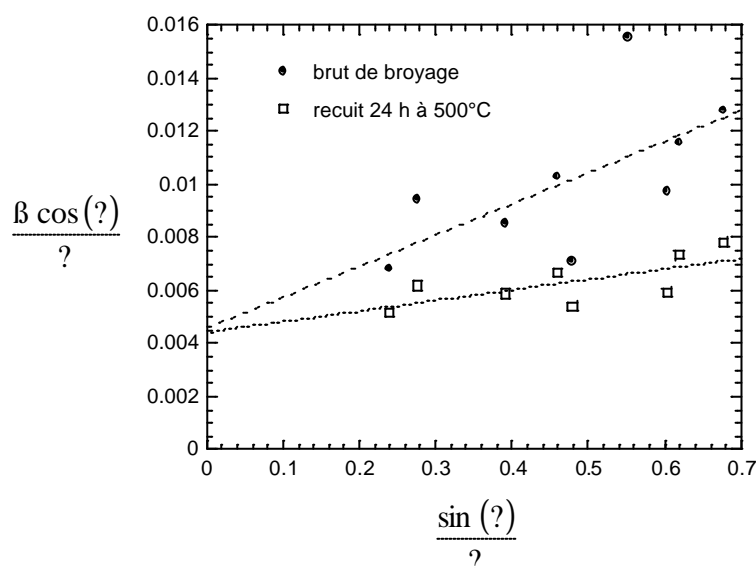


Figure 5.5 - Variation de la largeur intégrale b avec l'angle de diffraction q pour chaque raie de diffraction du diagramme de poudre obtenu sur le diffractomètre 3T2 du LLB sur un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard, brut de broyage et après 24 h à 500°C. La ligne en pointillés représente l'affinement par la droite d'Equation 3.1.

L'utilisation de cette méthode (cf. paragraphe 4.1.2.2.1) nous a permis de déduire une taille moyenne D_{moy} des domaines diffractants de la matrice d'environ 22,7 nm, donc à peine plus élevée que celle obtenue dans l'échantillon brut de broyage (21,4 nm), et un taux moyen de déformations $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ qui a beaucoup baissé (0,10 %) par rapport à l'échantillon brut de

broyage (0,29 %). Par ailleurs, l'amplitude de dispersion des points autour de la droite moyenne $\beta\cos(\theta)/\lambda = f(\sin(\theta)/\lambda)$ (Figure 5.5) a nettement diminué après recuit, ce qui est cohérent avec une réduction de la densité de fautes d'empilement.

5.1.2.2.2 Affinement Rietveld

Le paramètre de maille de la matrice est de $3,6138 \text{ \AA} \pm 0,0006 \text{ \AA}$, identique à celui obtenu sur G4-1, mais beaucoup plus précis, étant donné le nombre de raies disponibles. Il est égal à celui du cuivre pur, comme dans l'échantillon brut de broyage. Deux affinements ont été réalisés : avec et sans la prise en compte des microdéformations, le dernier étant nettement moins bon ($\chi^2 = 15,4$ au lieu de 3,1). Globalement, les tailles des domaines diffractants sont légèrement plus élevées après recuit que dans l'état brut de broyage (27,9 nm au lieu de 24,5 nm) (Tableau 5.2). Le taux de microdéformations anisotropes (qui intègre l'élargissement des raies dû aux fautes d'empilement) varie de 0,13 à 0,28 % suivant les plans (hkl). Il a donc fortement diminué après recuit.

Indices (hkl) des familles de raies	Tailles (nm) déterminées sans tenir compte des microdéformations	Taille (nm) déterminée en tenant compte des microdéformations	Taux de microdéformations (%)
(111) et (222)	34 ± 2	27,9	0,13
(200) et (400)	21 ± 1		0,28
(220)	23 ± 1		0,18
(311)	17 ± 1		0,22
(331)	16 ± 1		0,16
(420)	13 ± 1		0,22
(422)	14 ± 1		0,18

Tableau 5.2 - Valeurs des tailles et des microdéformations des domaines diffractants, déduits de l'affinement des raies (hkl) obtenues sur le diffractomètre 3T2 sur un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard après 24 h de recuit à 500°C. (Les barres d'erreur ne sont pas données par Fullprof lorsque l'on tient compte des microdéformations.)

5.1.2.2.3 Conclusion sur les expériences de diffraction neutronique

En conclusion, les expériences de diffraction neutronique sur poudre réalisées sur l'échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard (30°C, 1000 m/s²), puis

recuit à 500°C, ont permis de montrer que, sous recuit, d'une part, le taux de microdéformation (comprenant une contribution isotrope due à la présence de défauts ponctuels et de dislocations (~ 0,1 %), et une contribution anisotrope due aux fautes d'empilement) diminue, et que la taille des domaines diffractants de la matrice augmente légèrement, en accord avec les observations par MEB. Ce comportement est, par ailleurs, observé dès 15 min de recuit. La taille des domaines est ensuite relativement stable. Elle est, en moyenne, plus petite que celle déduite des observations par MEB, puisque les très grosses particules (> 50 nm) contribuent de façon négligeable à l'élargissement des raies de diffraction. D'autre part, une précipitation rapide des atomes de fer et de cobalt sous forme de particules ayant la stœchiométrie attendue ($\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$) se produit lors du recuit, conformément à ce qui est prévu par le diagramme d'équilibre thermodynamique. La taille moyenne de ces particules augmente de façon significative avec la durée du recuit jusqu'à au moins 4 h. Leur fraction volumique croît continûment mais n'atteint que 16 % après 1 semaine.

5.1.3 DNPA

La Figure 5.6 montre une forte évolution de la contribution magnétique de l'intensité diffusée par un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard, entre l'état brut de broyage et les états recuits.

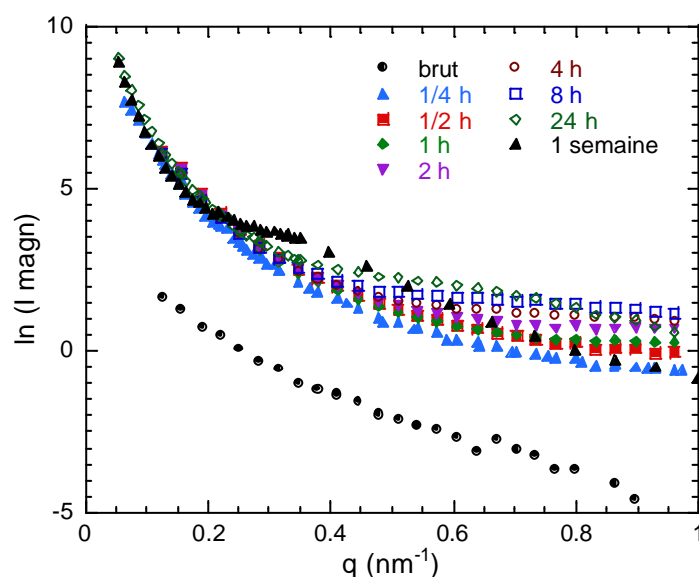


Figure 5.6 - Intensité magnétique diffusée à 300 K sous un champ magnétique saturant de 2 T par un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard (30°C, 1000 m/s²) puis recuit à 500°C pendant différentes durées.

Après recuit, on distingue nettement deux comportements :

- à petits q ($q < 0,2 \text{ nm}^{-1}$) : le signal, caractéristique de particules de grosses tailles, présente une forte intensité. Or, la majorité des expériences de DNPA ont été réalisées avec une configuration permettant d'accéder aux grands q (1 à 2 nm^{-1}), au détriment des petits angles ($q < 0,2 \text{ nm}^{-1}$), pour caractériser au mieux les petits précipités. Par conséquent, dans ces cas-là, les tailles des gros précipités déduites des intensités aux petits angles peuvent être entachées d'erreur du fait du manque d'informations à $q < 0,2 \text{ nm}^{-1}$. Pour remédier à cette incertitude, des mesures complémentaires ont été réalisées avec une autre configuration, plus adaptée aux grosses tailles ($0,05 < q < 0,35 \text{ nm}^{-1}$) sur les échantillons vieillis $\frac{1}{4}$ h et 1 semaine. Les valeurs déduites de ces ajustements sont supérieures à celles obtenues à partir d'un domaine angulaire plus restreint (Tableau 5.7). Ces valeurs, en accord avec les expériences de diffraction, sont certainement plus proches des valeurs réelles. Dans la suite, nous nous limiterons à une interprétation "qualitative" de l'évolution de cette population de particules. Ainsi, un recuit à 500°C , même de courte durée, entraîne un net accroissement de l'intensité diffusée à petits q , caractéristique d'une augmentation de la fraction volumique f_{p1} des particules de grosses tailles. En effet, à partir de 15 min, f_{p1} est de l'ordre de 3 % et ne semble pas varier jusqu'à une semaine de recuit (Figure 5.7).

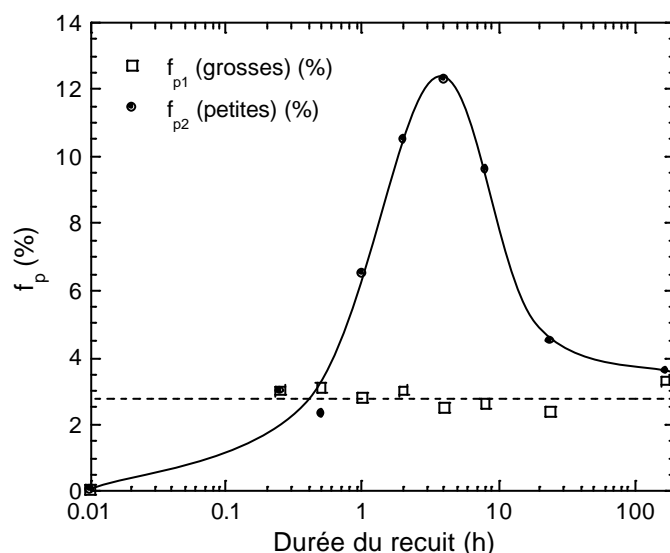


Figure 5.7 - Evolution des fractions volumiques des deux populations de tailles de particules ferromagnétiques déduites des expériences de DNPA.

- à grands q , où l'intensité diffusée est représentative de la présence de petits objets ($\sim 1 \text{ nm}$). L'évolution du signal avec le temps de recuit témoigne clairement de l'apparition et du grossissement de petites particules. A partir de 4 h, on observe l'apparition d'une bosse

résultant des phénomènes d'interférences entre particules. Cette bosse se déplace vers les petits q lorsque la durée du recuit augmente, en accord avec l'accroissement de la distance entre particules. L'analyse quantitative montre que le diamètre des précipités, de l'ordre de 2,5 nm, est stable jusqu'à 4 h de recuit. En revanche, la fraction volumique augmente continûment jusqu'à atteindre une valeur maximale de 12,3 % après 4 h. Cette période constitue essentiellement la phase de germination. Au-delà de 4 h à 500°C, la taille moyenne des petites particules augmente nettement et, parallèlement, la fraction volumique décroît. Cette diminution s'explique par le fait qu'au-delà d'une certaine taille, les particules ne contribuent plus à l'intensité diffusée dans ce domaine angulaire. Elles sont alors prises en compte dans la fraction f_{p1} de grosses particules caractérisées par DNPA. f_{p1} n'augmente elle-même pas puisque les particules caractérisées ont elles-mêmes grossi et ne sont plus visibles que par diffraction. Ceci illustre bien la complémentarité des mesures effectuées en DNPA et en diffraction sur poudre. En effet, les précipités de grosses tailles détectés par DNPA appartiennent à la population de particules observées par diffraction, ce qui permet une évaluation de la fraction volumique plus précise. En revanche, les petites particules jusqu'à une taille de 5 à 10 nm ne sont caractérisables que par DNPA. La somme des fractions volumiques (i) déduite de la diffraction, correspondante aux gros précipités, et (ii) déduite de la DNPA, correspondante aux fines particules, est représentative de "l'ensemble" de la précipitation. Après ¼ h, elle est environ égale à 13 %, et atteint une valeur maximale après 4 h (25 %). Cette valeur est un peu supérieure à la valeur maximale attendue (20 %) du fait du recouvrement possible entre les deux techniques pour les particules de 5 à 10 nm et des barres d'erreur. Elle montre néanmoins que, très rapidement, tout le fer et le cobalt est précipité sous forme de particules ferromagnétiques. Au-delà de 4 h, la taille des particules augmente à fraction volumique constante, ce qui correspond à la phase de coalescence.

Le rapport A des intensités diffusées dans les directions perpendiculaire et parallèle au champ magnétique appliqué augmente fortement entre l'état brut de broyage (2,2 à petits q et 1,7 à grands q) et les états recuits. Pour ces derniers, il est, d'une part, constant sur tout le domaine de q , ce qui montre que les particules diffusantes à petits et à grands q sont de même nature chimique. D'autre part, le rapport A, égal à $3,5 \pm 0,3$, ne varie pas avec le temps de recuit. Sa valeur est un peu inférieure à celle attendue pour des particules cc de composition $Fe_{30}Co_{70}$ dans une matrice de cuivre pur (5,1). La différence est certainement due à une mauvaise évaluation des paramètres de calcul des contrastes nucléaire et magnétique. La nature chimique des précipités peut en fait être de plusieurs types :

- soit la concentration en cobalt est plus importante que pour la composition nominale, entraînant une diminution du rapport A.
 - soit les particules ont des interfaces rugueuses, entraînant une diminution du contraste magnétique par la prise en compte de cuivre.
 - soit des pores sont présentes, entraînant une augmentation du contraste nucléaire.
- Toutefois, après recuit, leur fraction volumique devient très faible devant celle des particules magnétiques, et leur présence ne devrait pas modifier sensiblement le rapport A.

Durée du recuit	d_1 (nm)	σ_1 (nm)	f_{p1} (%)	d_2 (nm)	σ_2 (nm)	f_{p2} (%)	$f_p \cdot \Delta\rho_{\text{magn}}^2$ (cm ⁻⁴)
0 h	17,3 ± 1,7	3,4	0,035	7,4 ± 0,7	1,3	0,035	0,190.10 ¹⁹
¼ h (tout le domaine de q)	25,2 ± 2,5	5,5	3,0	2,4 ± 0,2	0,2	3,0	15,9.10 ¹⁹
¼ h (grands q)	17,2 ± 1,7	4,4	2,5	1,7 ± 0,2	0,3	5,8	22,1.10 ¹⁹
½ h	19,0 ± 1,9	4,7	3,1	2,9 ± 0,3	0,6	2,3	14,5.10 ¹⁹
1 h	19,0 ± 1,9	4,8	2,8	2,2 ± 0,2	0,4	6,5	24,9.10 ¹⁹
2 h	19,2 ± 1,9	4,7	3,0	2,6 ± 0,3	0,4	10,5	36,1.10 ¹⁹
4 h	20,4 ± 2,0	4,7	2,5	2,6 ± 0,3	0,6	12,3	39,5.10 ¹⁹
8 h	21,6 ± 2,2	4,6	2,6	3,6 ± 0,4	0,5	9,6	32,6.10 ¹⁹
24 h	22,0 ± 2,2	4,5	2,4	6,0 ± 0,6	0,5	4,5	18,6.10 ¹⁹
1 semaine (tout le domaine de q)	47,0 ± 4,7	11,0	3,3	8,8 ± 0,9	1,7	3,6	18,5.10 ¹⁹
1 semaine (grands q)	32,4 ± 3,2	5,3	2,0	8,4 ± 0,9	1,8	3,3	14,1.10 ¹⁹

Tableau 5.3 - Résultats des affinements réalisés avec deux distributions de tailles d_1 et d_2 , de largeurs respectives s_1 et s_2 , sur la contribution magnétique à l'intensité diffusée par un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard (température ambiante, 1000 m/s²), puis recuit pendant différentes durées à 500°C. f_{p1} et f_{p2} sont leurs fractions volumiques respectives, déduites en supposant que les particules diffusantes sont cc, de composition $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$, et de moment magnétique par atome 2,20 μ_B . Les mesures de l'intensité diffusée par les échantillons recuits ¼ h et 24 h ont été réalisées dans deux configurations différentes.

La DNPA a donc permis de montrer clairement l'existence de deux populations de tailles de précipités : des grosses particules (~ 25 nm) qui sont observées par diffraction, des petites particules (~ 2 à 3 nm) dont la taille moyenne est stable jusqu'à 4 h de recuit, mais dont la fraction volumique augmente continûment jusqu'à atteindre la valeur maximale de

12,3 %. Les grosses particules pourraient correspondre aux germes existant dans l'état brut de broyage, alors que les petites sont issues d'une nouvelle phase de germination. Par ailleurs, le rapport A montre que la nature chimique des particules ferromagnétiques est proche de celle attendue.

5.1.4 Mesures d'aimantation

Deux états recuits à 500°C ont été étudiés par mesures d'aimantation : ¼ h et 24 h. Les courbes d'aimantation $M(H)$ sont caractéristiques d'un signal essentiellement ferromagnétique (Figure 5.8a). Après ¼ h à 500°C, la fraction ferromagnétique à 300 K, en supposant qu'elle est due à des particules cc de composition $Fe_{30}Co_{70}$ (et de moment magnétique $2,20 \mu_B$), est de $14,9 \% \pm 1,5 \%$, ce qui correspond à peu près à la somme des fractions ferromagnétiques déduites de la diffraction (9 %) et des petites particules caractérisées par DNPA (3 %). A 5 K, en faisant les mêmes hypothèses pour l'analyse des données, elle est égale à $17,0 \% \pm 1,7 \%$. Ceci montre que, dès ¼ h à 500°C, les ¾ des atomes magnétiques ont déjà précipité, alors que dans l'état brut de broyage, seul un dixième des atomes magnétiques était ferromagnétique. La précipitation est donc très rapide à 500°C. Par ailleurs, au maximum 3% des atomes (sur les 20 % d'atomes magnétiques contenus dans l'échantillon) sont encore en solution solide dans la matrice de cuivre. Il est possible toutefois que cette fraction d'atomes se trouve en réalité sous forme de petites particules superparamagnétiques dont le moment magnétique ne sature qu'en dessous de 5 K.

Après 24 h à 500°C, les fractions ferromagnétiques à 300 K et à 5 K sont égales ; elles valent toutes les deux $18,7 \% \pm 1,9 \%$. Ceci confirme que l'ensemble des atomes magnétiques est effectivement ferromagnétique après 24 h.

Par ailleurs, les tailles des particules ferromagnétiques à 300 K, déduites des courbes d'hysteresis grâce à l'équation 2.9, sont respectivement de $3,4 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$, et de $4,2 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$ après ¼ h et 24 h à 500°C. Or, on a vu, par diffraction et DNPA, que la taille des particules augmente nettement sous recuit dès ¼ h à 500°C. Si les grosses particules ne sont plus monodomaines, la taille déduite des mesures d'aimantation est alors caractéristique des domaines ferromagnétiques, et non plus des particules.

Les courbes d'aimantation $M(T)$ FC et ZFC sont assez différentes après ¼ h et après 24 h à 500°C (Figure 5.8b). Pour le temps le plus court, le pic de verre de spin a disparu, et on n'observe plus qu'un pic dans la courbe ZFC, caractéristique de particules

superparamagnétiques, positionné vers 55 K, c'est-à-dire à plus basse température que pour l'échantillon brut de broyage, ce qui montre que la taille moyenne des particules superparamagnétiques est plus petite, en accord avec la présence d'une nouvelle phase de germination. Après 24 h à 500°C, l'aimantation a beaucoup augmenté sur toute la gamme de température et la courbe ZFC ne présente plus de pic. Ce comportement confirme la présence de grosses particules dont la température de blocage se situe au-dessus de 300 K sous un champ de 50G.

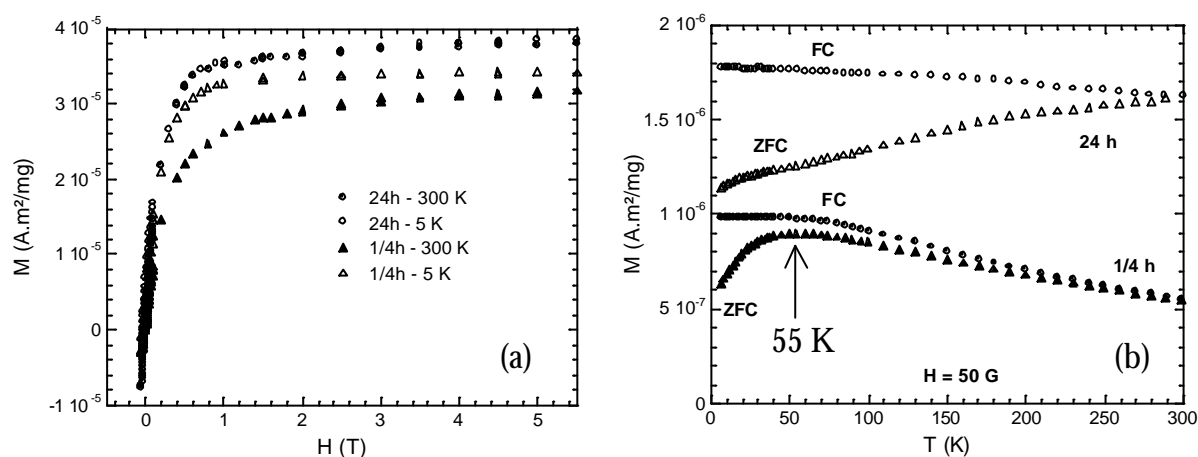


Figure 5.8 - Variation de l'aimantation mesurée sur un échantillon de $Cu_{80}(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{20}$, broyé dans les conditions standard (30°C, 1000 m/s²), puis recuit ¼ h ou 24 h à 500°C, (a) à 5 K et à 300 K, en fonction du champ magnétique (courbes d'hysteresis), et (b) sous un champ magnétique de 50G, en fonction de la température (au chauffage, après refroidissement hors champ ou sous un champ de 50 G).

Les mesures d'aimantation ont donc confirmé la précipitation très rapide sous recuit à 500°C : dès ¼ h, les trois quarts des atomes magnétiques sont sous forme de particules ferromagnétiques. Après 24 h, la totalité des atomes magnétiques est sous forme de précipités ferromagnétiques.

5.1.5 EXAFS

Deux échantillons (recuits ¼ h et 1 semaine) ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption X. Les signaux XANES mesurés au seuil du cuivre montrent qu'il est en structure cfc dans les deux échantillons (Figure 5.9). Ceux mesurés aux seuils du fer et du cobalt montrent qu'après ¼ h de recuit, le fer et le cobalt sont dans des structures proches, certainement dans deux environnements (solution solide + particules de structure cc, cfc et/ou intermédiaire entre cc et cfc). Donc au moins une partie du fer et du cobalt co-précipitent. Après 1 semaine à 500°C, le fer et le cobalt sont tous les deux en structure cc. Par

ailleurs, le décalage progressif vers les grands k des signaux EXAFS filtrés (Figure 5.10) confirme une évolution de la structure du fer et du cobalt de cfc vers cc après recuit (cf. Figure 2.25 du chapitre 2).

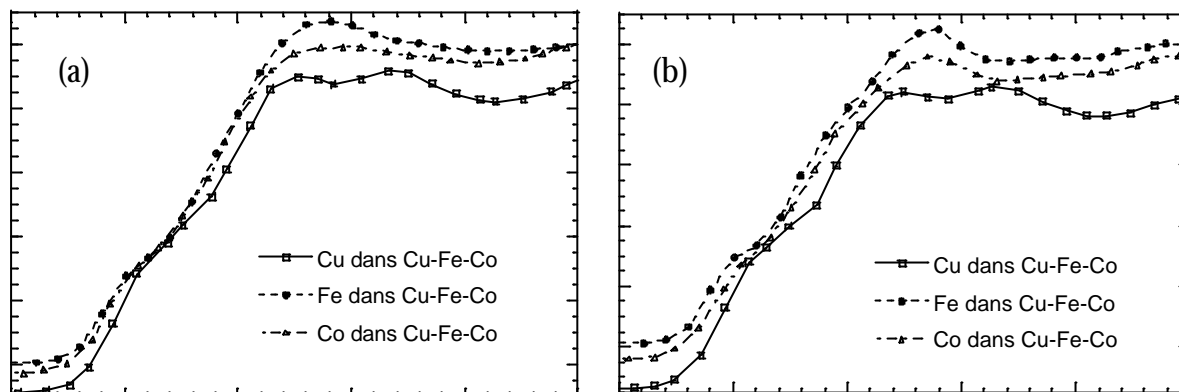


Figure 5.9 - Signaux XANES, en fonction de l'énergie (échelle de 50 eV), normalisés à 1 et décalés en énergie, mesurés aux seuils des différents éléments présents dans un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard (température ambiante, 1000 m/s^2), ayant subi des traitements thermiques à 500°C pendant (a) $\frac{1}{4}$ h, et (b) 1 semaine. Les courbes ont été décalées verticalement afin d'améliorer la lisibilité.

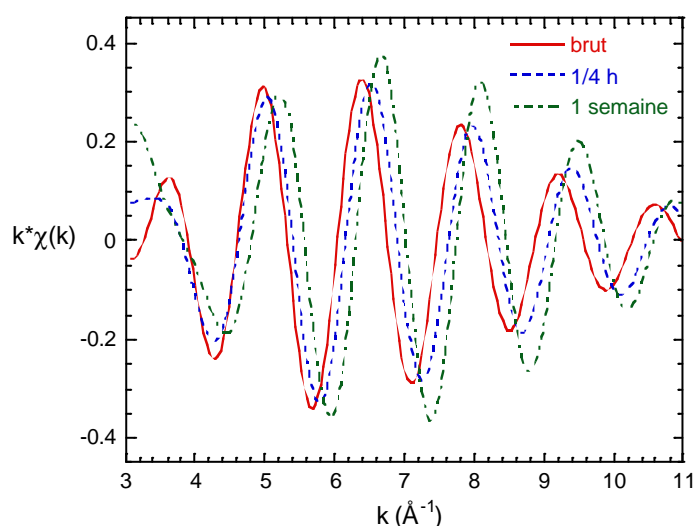


Figure 5.10 - Signaux EXAFS filtrés obtenus, au seuil du cobalt, sur un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard (température ambiante, 1000 m/s^2), brut de broyage et recuit pendant différentes durées.

Les affinements réalisés sur les transformées de Fourier inverses du signal d'EXAFS obtenu au seuil du cuivre (Tableau 5.4) confirment qu'il est en structure cfc dans les deux

échantillons. La distance avec ses premiers voisins est la même qu'après broyage. Ceci est confirmé par la comparaison des signaux EXAFS filtrés.

Echantillons	Seuils	Coordinnence N	Désordre σ (Å)	Distance R entre premiers voisins (Å)	χ^2
Brut de broyage	Cu	12 ± 1	0,020	2,585 ± 0,020	2,0.10 ⁻³
	Co	12 ± 1	0,032	2,56 ± 0,02	1,3.10 ⁻³
	Fe 1	10 ± 1	0,057	2,54 ± 0,02	1,2.10 ⁻³
	Fe 2	4 ± 1	0,071	2,98 ± 0,02	
Après ¼ h à 500°C	Cu	12 ± 1	0,035	2,58 ± 0,02	1,2.10 ⁻³
	Co 1	10 ± 1	0,018	2,485 ± 0,020	1,0.10 ⁻³
	Co 1	6 ± 1	0,120	2,90 ± 0,02	
	Fe 1	8 ± 1	0,036	2,455 ± 0,020	3,9.10 ⁻⁴
	Fe 2	6 ± 1	0,071	2,87 ± 0,02	
Après 1 semaine à 500°C	Cu	12 ± 1	0,023	2,58 ± 0,02	8,9.10 ⁻⁴
	Co 1	10 ± 1	0,010	2,46 ± 0,02	1,5.10 ⁻³
	Co 2	6 ± 1	0,020	2,855 ± 0,020	
	Fe 1	10 ± 1	0,005	2,455 ± 0,020	4,2.10 ⁻³
	Fe 2	6 ± 1	0,015	2,86 ± 0,02	

Tableau 5.4 - Résultats des affinements des transformées de Fourier inverses du premier pic des signaux d'EXAFS obtenus sur des échantillons de Cu₈₀(Fe_{0,3}Co_{0,7})₂₀ broyé à l'ambiante avec une intensité de 1000 m/s² ayant subi des traitements thermiques à 500°C pendant ¼ h et 1 semaine. L'appellation Fe (ou Co) 1 (ou 2) signifie que le pic mesuré au seuil de l'atome de Fe (ou de Co) contient en fait deux pics, caractéristiques des deux premières couches de voisins (rencontré lorsque la structure du matériau étudié est cc).

Concernant l'échantillon recuit ¼ h à 500°C, une partie du cobalt est en structure cc, puisque deux couches de premiers voisins contribuent au signal EXAFS. De plus, les distances entre premiers voisins sont identiques à celles trouvées au seuil du fer. Or, le cobalt pur étant de structure cfc, ceci montre que le cobalt et le fer ont co-précipité. Par ailleurs, la coordinnence de 10 sur la première couche montre qu'une partie du cobalt est encore sous forme de particules riches en cobalt et/ou en solution solide dans la matrice riche en cuivre. En revanche, le fer a entièrement démixé. Toutefois, le premier pic du signal XANES au seuil du fer étant plus large que celui obtenu sur du fer pur cc, une partie du fer est donc vraisemblablement en structure intermédiaire entre cc et cfc. Rappelons que la transition

entre les structures cc et cfc (par exemple pour des précipités de fer dans du cuivre) se fait par l'intermédiaire d'une structure complexe dite "9R" [Othen 91].

Concernant l'échantillon recuit 1 semaine à 500°C, les résultats des affinements, aux seuils du fer et du cobalt, sont identiques. Les distances entre premiers voisins sont parfaitement égales à celles attendues pour le $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$. Par conséquent, l'écart des valeurs des coordinences (10 et 6 au lieu de 8 et 6), est difficilement explicable. Pour réduire l'imprécision sur celles-ci, il faudrait simuler les voisins plus lointains en tenant compte de la diffusion multiple.

En conclusion, la matrice n'est pas influencée à l'échelle atomique par le recuit. En revanche, la coprécipitation du fer et du cobalt est confirmée par les expériences d'absorption X. A ce stade, les résultats sont compatibles avec une stoechiométrie $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$. La structure des précipités est certainement intermédiaire entre cc et cfc après $\frac{1}{4}$ h à 500°C, et devient cc après 1 semaine.

5.1.6 Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus sur le composé $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 nous a permis de montrer, d'une part, que la taille des cristallites de la matrice augmente entre l'état brut de broyage et l'état recuit $\frac{1}{4}$ h, puis ne varie plus. Ce comportement a déjà été observé sur l'échantillon de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ broyé (cf. chapitre 3). Parallèlement, le taux de microdéformations et la densité de fautes d'empilement diminuent.

Nous avons également montré que les atomes de fer et de cobalt précipitent très rapidement sous forme de deux populations de tailles de particules : des grosses ($\sim 20\text{-}30$ nm), caractérisées par diffraction et DNPA, dont la taille augmente avec la durée du recuit, de stoechiométrie proche de celle attendue ($\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$), et qui proviennent vraisemblablement de germes déjà présents dans l'état brut de broyage ; des petites de taille de l'ordre de 3 nm, caractérisées par DNPA, et qui proviennent de la formation de nouveaux germes. Leur taille est constante jusqu'à 4 h de recuit, et leur fraction volumique, parallèlement, augmente avec le temps de recuit. Au-delà de 4 h, la taille de ces particules augmente et leur fraction volumique diminue, en accord avec un changement de régime de précipitation : les particules coalescent alors. Après 24 h de recuit, la totalité des atomes de fer et de cobalt sont sous forme de

particules ferromagnétiques. Malgré la complexité du système, l'accord entre les résultats des différentes techniques de caractérisation est remarquable.

La précipitation dans l'échantillon ternaire présente une cinétique intermédiaire entre celles observées dans les échantillons binaires, en accord avec une sursaturation comprise entre celles de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$.

5.2 Influence des conditions de broyage sur les états recuits

L'évolution de la précipitation sous recuit à 500°C a été étudiée sur les différents échantillons de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyés en deux étapes étudiés dans le chapitre 4 : la température de broyage varie entre l'ambiante et 200°C et l'intensité de broyage entre 1000 m/s^2 et 4500 m/s^2 .

5.2.1 Diffraction

L'ensemble des résultats est présenté dans l'Annexe E. Le paramètre de maille de la structure cfc est similaire à celui du cuivre pur, quels que soient les échantillons. Les tailles apparentes des domaines diffractants de la matrice, déduites de l'affinement des raies (111) et (200), ne varient pas avec les conditions de broyage. En revanche, comme dans le cas de l'échantillon broyé dans les conditions standard (30°C, 1000 m/s^2), elles augmentent légèrement après recuit (Tableau 5.5).

Conditions de broyage	$D_{\text{app}}^{(111)}$ (cfc) (nm)		$D_{\text{app}}^{(200)}$ (cfc) (nm)	
	brut de broyage	recuit	brut de broyage	recuit
30°C - 1000 m/s^2	27,5 ± 1,5	43 ± 6	12 ± 1	24 ± 4
30°C - 2500 m/s^2	26 ± 2	37 ± 5	13 ± 1	22 ± 5
30°C - 4500 m/s^2	26 ± 1	41 ± 9	12 ± 1	22 ± 8
100°C - 1000 m/s^2	28 ± 3	41 ± 16	13 ± 2	25 ± 10
200°C - 1000 m/s^2	31 ± 2	44 ± 6	17 ± 1	29 ± 4
200°C - 4500 m/s^2	32 ± 1	48 ± 22	15 ± 1	28 ± 4

Tableau 5.5 - Résultats des affinements des diagrammes de diffraction obtenus sur le diffractomètre G4-1 sur les échantillons de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyés à différentes températures avec différentes intensités et ayant subi des traitements thermiques à 500°C.

Par ailleurs, quelles que soient les conditions de broyage, la présence de particules de $Fe_{30}Co_{70}$ est observée dès $\frac{1}{4}$ h de recuit à 500°C. Leur taille augmente avec le temps de recuit jusqu'à au moins quelques heures (Figure 5.11a). Leur fraction volumique augmente continûment avec la durée du recuit. Aucun effet notable de l'intensité de broyage n'est observé sur la fraction précipitée. En revanche, lorsque la température de broyage augmente, la précipitation est beaucoup plus lente que pour l'échantillon broyé dans les conditions standard (après 24 h à 500°C, elle n'est que de 6 % dans l'échantillon broyé à 100°C avec une intensité de 1000 m/s², au lieu de 14 % dans l'échantillon broyé dans les conditions standard).

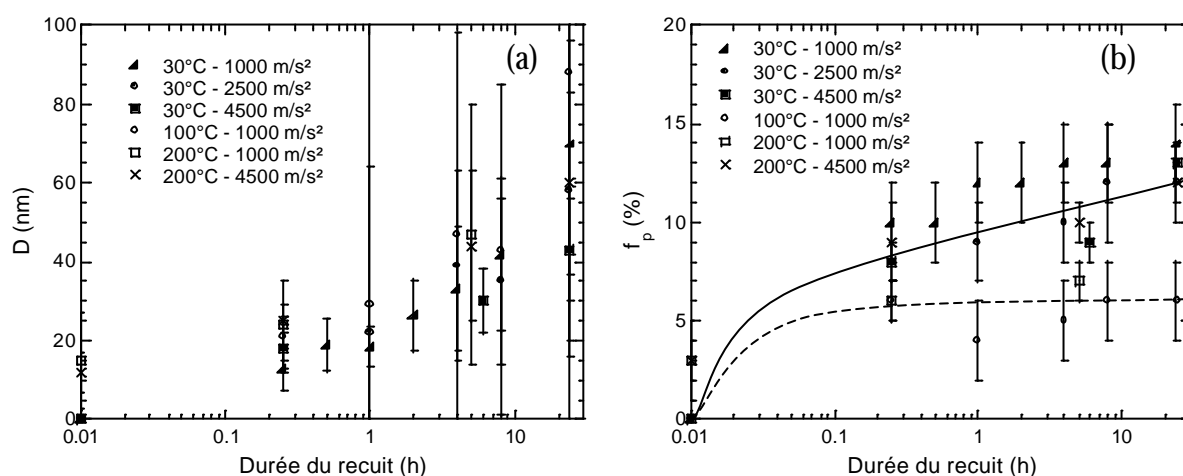


Figure 5.11 - Evolution (a) de la taille et (b) de la fraction volumique des domaines diffractants des particules de $Fe_{30}Co_{70}$, après recuit à 500°C des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyés à différentes températures avec différentes intensités, déduites des expériences de diffraction neutronique sur poudre sur le diffractomètre G4-1. Les lignes continues (resp. pointillées) montrent l'évolution générale suivie lorsque l'intensité (resp. la température) de broyage est augmentée.

En conclusion, les expériences de diffraction neutronique réalisées sur les échantillons ternaires recuits ont permis de montrer, d'une part, que les tailles des domaines diffractants de la matrice et des particules de $Fe_{30}Co_{70}$ sont indépendantes des conditions de broyage ; d'autre part, qu'il existe un effet important de la température de broyage (mais aucun de l'intensité de broyage) sur l'évolution de la précipitation du fer et du cobalt : celle des grosses particules est fortement ralentie lorsque T augmente.

5.2.2 DNPA

Comme pour tous les échantillons étudiés jusqu'à présent, les intensités magnétiques diffusées par les échantillons ternaires recuits sont toutes caractéristiques de deux distributions de tailles de particules sphériques. La Figure 5.12 (a et b) montre que les

intensités diffusées à petits q , représentatives des grosses particules, varient peu avec les conditions de broyage. En revanche, à grands angles, le signal diffusé par les petits précipités varie avec I et T . Les différences vont donc concerner la population de petites particules. Par ailleurs, le signal diffusé évolue considérablement entre les états recuits $\frac{1}{4}$ h et 24 h, comme pour l'échantillon broyé dans les conditions standard. Les résultats des affinements sont présentés dans l'annexe F.

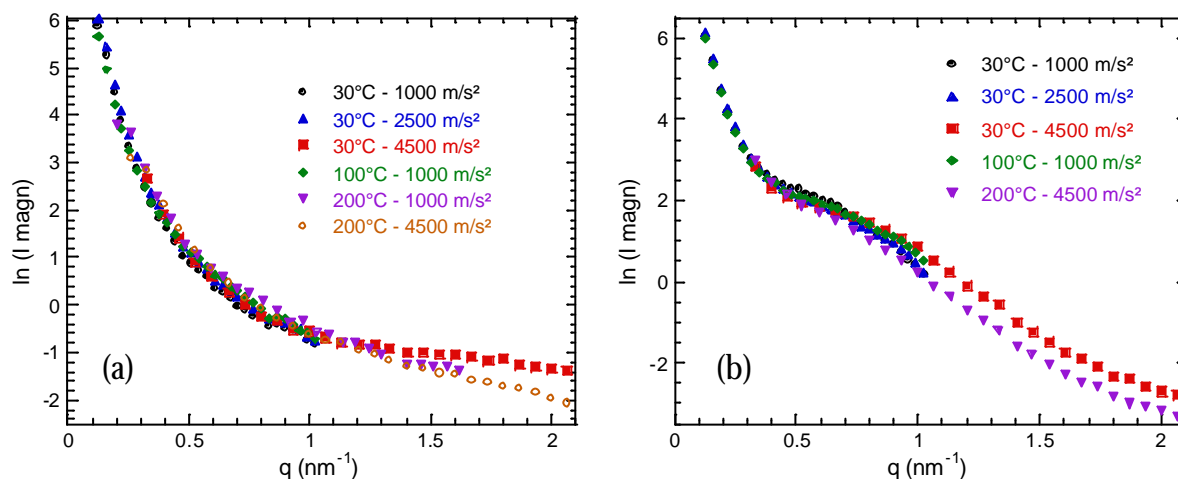


Figure 5.12 - Intensité magnétique diffusée sous un champ magnétique saturant de 2 T par des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyés à différentes températures avec différentes intensités, puis recuits (a) $\frac{1}{4}$ h et (b) 24 h.

Concernant les petites particules, leur taille est de l'ordre de 2 à 3 nm jusqu'à 5 h de recuit, et augmente pour des durées supérieures. L'évolution de la taille ne varie pas de façon notable avec les conditions de broyage. En revanche, la fraction volumique des petites particules présente un comportement fortement dépendant des conditions de broyage (Figure 5.13) :

- lorsque I augmente faiblement (?), l'évolution de la fraction volumique précipitée est similaire à celle observée pour l'échantillon de référence (?), mais les valeurs atteintes sont plus faibles. En revanche, avec une intensité beaucoup plus forte (|), une nette augmentation de f_{p2} est observée dans les premiers stades de la précipitation, mais la valeur maximale, atteinte après $\frac{1}{4}$ h, ne dépasse pas 7 %. Puis, à fort temps de recuit (24 h), les fractions volumiques sont similaires.
 - une augmentation de T , faible (?) ou importante (?), modifie faiblement l'évolution de f_{p2} , bien que les valeurs atteintes soient toujours plus faibles.
 - si I et T augmentent simultanément (?), f_p est très faible et n'atteint que 4 % après 24 h.
- L'effet le plus important observé est donc celui d'une forte intensité de broyage.

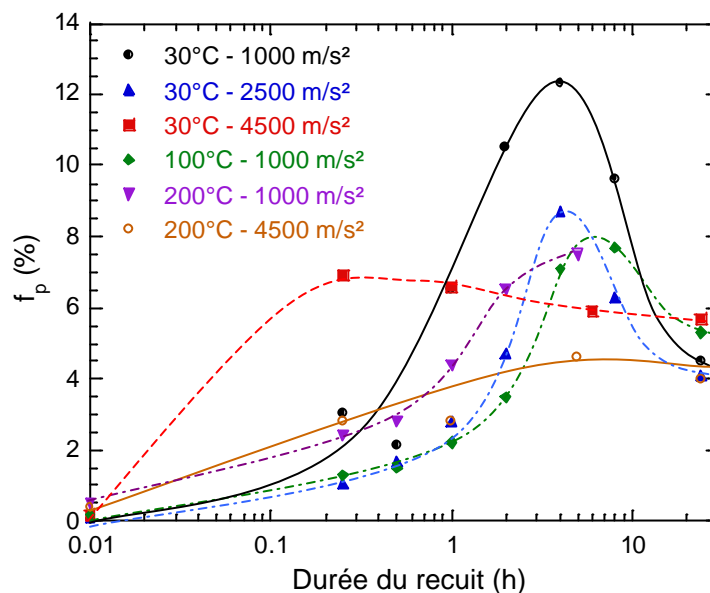


Figure 5.13 - Evolution, en fonction du temps de recuit, de la fraction volumique f_{p2} des petites particules ferromagnétiques déduites des expériences de DNPA réalisées sur des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{20}$ broyés à différentes températures avec différentes intensités, puis recuits à 500°C.

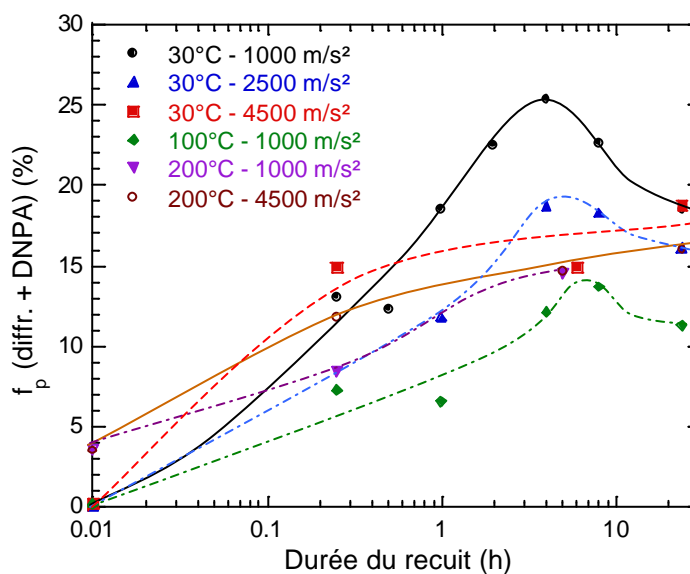


Figure 5.14 - Evolution de la somme des fractions déduites de la diffraction et des petites tailles déduites de la DNPA avec la durée du recuit à 500°C dans des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0.3}Co_{0.7})_{20}$ broyés à différentes températures avec différentes intensités.

Afin de comprendre l'origine de ces effets, l'évolution de la fraction volumique totale (DNPA + diffraction) sous recuit à 500°C a été étudiée (Figure 5.14). Les effets observés sur l'ensemble de la précipitation (grosses et petites tailles confondues) sont les suivants :

- lorsque I augmente légèrement, peu d'effet est observé compte tenu des barres d'erreur ; en revanche, une forte augmentation de I entraîne une importante accélération de la précipitation dans les premiers stades de la précipitation.

- lorsque T augmente, la précipitation est fortement ralentie ($f_p \text{ max} = 14 \%$).

Par ailleurs, on observe peu de différences entre les valeurs de rapports A (Tableau 5.6), qui sont comprises entre 3 et 3,5 sur tout le domaine de q, excepté lorsque la température de broyage augmente, cas où le rapport A à grands q devient égal à 2. Dans tous les cas, le rapport A est inférieur à la valeur théorique pour des particules sphériques de $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ cc dans du cuivre pur (5,1), ce qui est dû, soit à une variation de la stœchiométrie (plus de cobalt que pour la composition nominale), soit à une rugosité importante des particules.

Conditions de broyage	Domaine de q	Rapport A
30°C - 1000 m/s ²	0,1 à 1,0 nm ⁻¹	3,5 ± 0,3
30°C - 2500 m/s ²	0,1 à 1,0 nm ⁻¹	2,8 ± 0,2
30°C - 4500 m/s ²	0,2 à 0,5 nm ⁻¹	3,6 ± 0,2
	0,8 à 2,1 nm ⁻¹	2,9 ± 0,2
100 °C - 1000 m/s ²	0,1 à 1,0 nm ⁻¹	2,4 ± 0,2
200°C - 1000 m/s ²	0,05 à 0,5 nm ⁻¹	3,8 ± 0,2
	0,8 à 2,1 nm ⁻¹	2,0 ± 0,2
200°C - 4500 m/s ²	0,2 à 0,5 nm ⁻¹	3,3 ± 0,3
	0,8 à 2,1 nm ⁻¹	1,9 ± 0,1

Tableau 5.6 - Valeurs du rapport A obtenues pour les échantillons de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyés à différentes températures avec différentes intensités, après recuit à 500°C.

5.2.3 Mesures d'aimantation

L'effet des conditions de broyage sur les états recuits a été étudié par mesures d'aimantation sur deux échantillons ayant subi un traitement thermique de 24 h à 500°C : l'un, broyé à 100°C avec une intensité de 1000 m/s², l'autre, broyé à température ambiante avec une intensité de 2500 m/s².

Dans l'échantillon broyé à 30°C avec une intensité de 2500 m/s², les fractions ferromagnétiques à 300 K et à 5 K (en supposant des particules cc de composition $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$

et de moment magnétique $2,20 \mu_B$) sont respectivement égales à $17,5 \% \pm 1,8 \%$ et $18,4 \% \pm 1,8 \%$, ce qui confirme que la quasi-totalité du fer et du cobalt a précipité sous forme de particules ferromagnétiques.

Dans l'échantillon broyé à 100°C avec une intensité de 1000 m/s^2 , les fractions ferromagnétiques à 300 K et à 5 K (en faisant les mêmes hypothèses que pour l'autre échantillon) sont toutes les deux égales à $16,1 \% \pm 1,6 \%$, soit légèrement inférieures à la fraction totale d'atomes magnétiques présents dans l'échantillon (20 %). Il est fort peu probable qu'une petite partie des atomes soit toujours en solution solide dans le cuivre après un recuit de 24 h à 500°C . Il est possible en revanche que la fraction déduite soit sous-estimée si la nature chimique des particules n'est pas tout à fait celle supposée.

Par ailleurs, la taille des domaines ferromagnétiques à 300 K (déduite grâce à l'équation 2.9) est similaire dans les deux échantillons, et égale à celle déduite pour l'échantillon de référence ($4,2 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$). Les conditions de broyage n'ont donc pas d'effet sur la taille des domaines ferromagnétiques des particules devenues multidomaines sous recuit.

Enfin, les courbes d'aimantation $M(T)$ FC et ZFC (Figure 5.15) sont similaires dans les deux échantillons, et très proches de celles obtenues sur celui broyé dans les conditions standard : elles sont caractéristiques de grosses particules dont la température de blocage se situe au-dessus de 300 K sous un champ de 50 G.

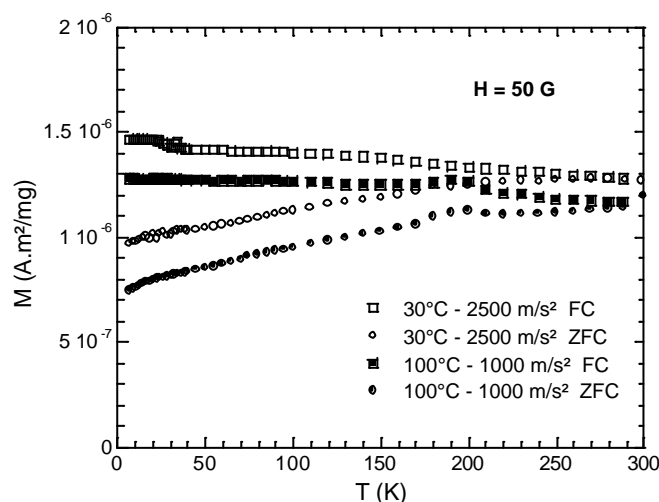


Figure 5.15 - Variation des courbes d'aimantation en fonction de la température mesurées sous un champ magnétique de 50 G en suivant les procédures FC et ZFC sur des échantillons de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyés à température ambiante avec une intensité de 2500 m/s^2 , et à 100°C avec une intensité de 1000 m/s^2 .

En conclusion, les mesures d'aimantation confirment les comportements observés après 24 h de recuit à 500°C par diffraction et DNPA, à savoir que la quasi-totalité du fer et du cobalt reste précipitée sous forme de particules ferromagnétiques lorsque l'intensité de broyage augmente peu.

5.2.4 EXAFS

Deux échantillons recuits $\frac{1}{4}$ h à 500°C ont été caractérisés par absorption de rayons X : l'un, broyé à 200°C avec une intensité de 1000 m/s², l'autre, broyé à température ambiante avec une intensité de 4500 m/s².

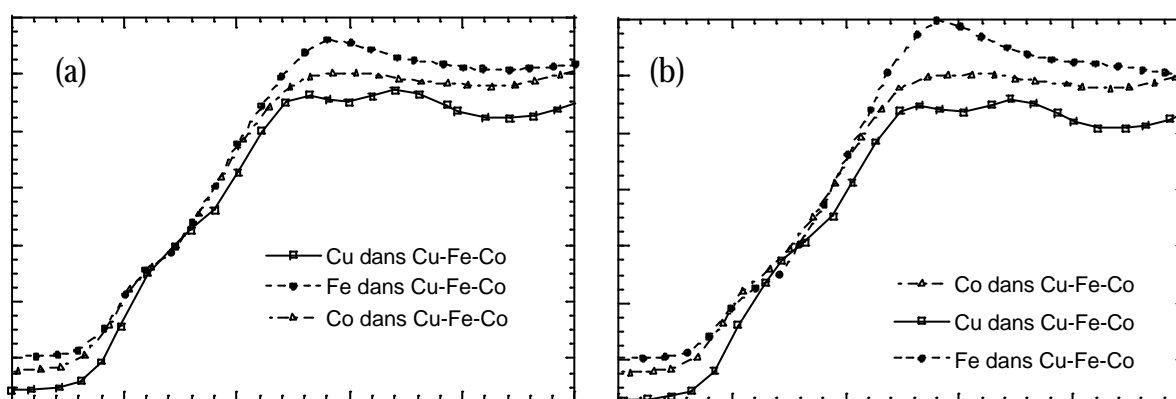


Figure 5.16 – Signaux XANES, en fonction de l'énergie (échelle de 50 eV), normalisés à 1 et décalés en énergie, mesurés aux seuils des différents éléments présents dans des échantillons de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ (a) broyé à température ambiante avec une intensité de 4500 m/s², puis recuit $\frac{1}{4}$ h à 500°C, et (b) broyé à 200°C avec une intensité de 1000 m/s², puis recuit $\frac{1}{4}$ h à 500°C. Les courbes ont été décalées verticalement afin d'améliorer la lisibilité.

Les signaux XANES ne montrent aucun effet de l'intensité de broyage (Figure 5.16). En revanche, un accroissement de la température de broyage entraîne un changement de structure du fer, dont au moins une partie devient franchement cc, mais n'a aucun effet sur le cobalt ni sur le cuivre. Ce comportement était déjà observé dans l'état brut de broyage. La comparaison des signaux EXAFS filtrés (Figure 5.17) confirme ces comportements. Il semble toutefois que la structure du fer n'ait pas été influencée par le recuit. Ceci confirme le ralentissement de la précipitation observé par diffraction lorsque la température de broyage augmente. Les affinements du premier pic des transformées de Fourier inverses des signaux d'EXAFS (Tableau 5.7) confirment ces tendances.

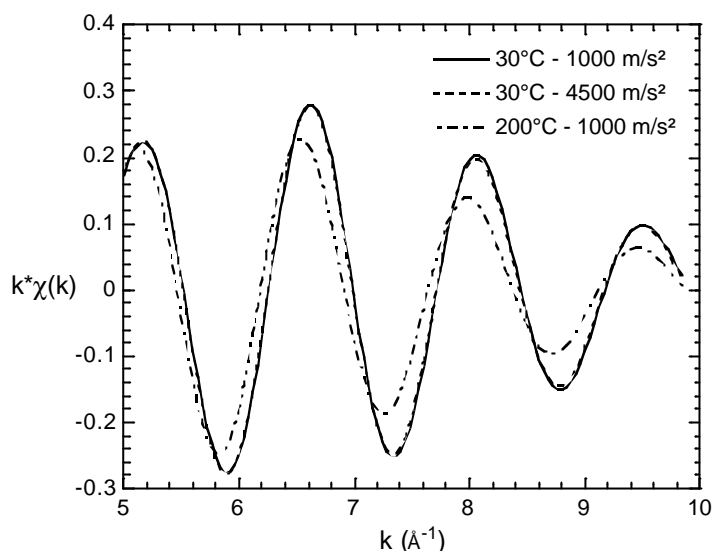


Figure 5.17 - Signaux EXAFS filtrés obtenus, au seuil du fer, sur des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyés dans différentes conditions, puis recuits $\frac{1}{4}$ h à $500^{\circ}C$.

Conditions de broyage	Seuils	Coordinnence N	Désordre σ (Å)	Distance R entre premiers voisins (Å)	χ^2
30°C – 1000 m/s ²	Cu	12 ± 1	0,035	2,58 ± 0,02	1,2.10 ⁻³
	Co 1	10 ± 1	0,018	2,485 ± 0,020	1,0.10 ⁻³
	Co 2	6 ± 1	0,120	2,90 ± 0,02	
	Fe 1	8 ± 1	0,036	2,455 ± 0,020	3,9.10 ⁻⁴
	Fe 1	6 ± 1	0,071	2,87 ± 0,02	
30°C – 4500 m/s ²	Cu	12 ± 1	0,011	2,58 ± 0,02	9,7.10 ⁻⁴
	Co 1	10 ± 1	0,020	2,48 ± 0,02	8,7.10 ⁻⁴
	Co 2	6 ± 1	0,120	2,89 ± 0,02	
	Fe 1	8 ± 1	0,036	2,46 ± 0,02	2,3.10 ⁻⁴
	Fe 2	6 ± 1	0,071	2,88 ± 0,02	
200°C – 1000 m/s ²	Cu	12 ± 1	0,020	2,58 ± 0,02	1,3.10 ⁻³
	Co 1	10 ± 1	0,030	2,47 ± 0,02	1,1.10 ⁻³
	Co 2	6 ± 1	0,083	2,90 ± 0,02	
	Fe 1	8 ± 1	0,036	2,49 ± 0,020	7,6.10 ⁻⁴
	Fe 2	6 ± 1	0,112	2,91 ± 0,02	

Tableau 5.7 – Résultats des affinements des transformées de Fourier inverses du premier pic des signaux d'EXAFS obtenus sur des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyés dans différentes conditions, puis recuits $\frac{1}{4}$ h à $500^{\circ}C$.

5.2.5 Conclusion

L'ensemble des expériences réalisées sur les échantillons ternaires recuits ont permis de montrer que les cristallites de la matrice ne sont pas influencés par les conditions de broyage.

Nous avons également mis en évidence que le fer et le cobalt précipitent sous forme de deux populations de tailles quelles que soient les conditions de broyage.

L'effet de l'intensité de broyage n'est visible que lorsqu'elle est très élevée (4500 m/s²). Son accroissement entraîne, dans les premiers stades du recuit, une importante accélération de la précipitation des petites particules caractérisées par DNPA, due, soit à la densité de défauts (ponctuels, joints de grain) plus élevée introduits pendant le broyage, entraînant une mobilité accrue des atomes au tout début du recuit ; soit à une quantité de sites de germination hétérogène plus élevée, du fait, en particulier, de la concentration importante de nanopores présents dans l'état brut de broyage.

Une augmentation de la température de broyage entraîne, en revanche, un fort ralentissement de la précipitation, visible en particulier sur la fraction de grosses particules caractérisées par diffraction. La densité de germes présents après broyage dans l'échantillon étant certainement plus élevée, le régime de coalescence est atteint plus rapidement et la cinétique de précipitation est alors plus lente que dans la phase de croissance.

Enfin, une augmentation simultanée de la température et de l'intensité de broyage entraîne un fort ralentissement de la précipitation des petites particules, plus important que lorsque seule la température de broyage croît.

5.3 Etude d'un broyage réalisé en une seule étape

Très peu de différences ayant été observées après broyage entre l'échantillon broyé en deux étapes, à partir des systèmes Cu₈₈Fe₁₂ et Cu₇₂Co₂₈, et celui broyé en une seule étape, tous les deux dans les conditions standard (cf paragraphe 4.3), nous avons comparé l'évolution sous recuit de ces deux échantillons.

5.3.1 Diffraction

Comme dans le cas de l'échantillon broyé en deux étapes, la structure cfc a un paramètre de maille (3,6185 Å ± 0,0023 Å) proche de celui du cuivre pur. Les tailles moyennes des domaines diffractants (Tableau 5.8) déduits de l'affinement réalisé sur les raies

(111) et (200) de la matrice sont respectivement égales à $46,5 \pm 6,0$ nm et $23,2 \pm 2,3$ nm, similaires à celles déduites de l'échantillon broyé en deux étapes. Par ailleurs, une raie caractéristique d'une structure cc apparaît dès $\frac{1}{4}$ h de recuit à 500°C. Son paramètre de maille est de $2,8481 \text{ \AA} \pm 0,0024 \text{ \AA}$, proche de celui du $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$. La taille et la fraction volumique de cette phase augmentent, avec la durée du recuit (Figure 5.18), de façon similaire à ce qui est observé pour l'échantillon broyé en deux étapes.

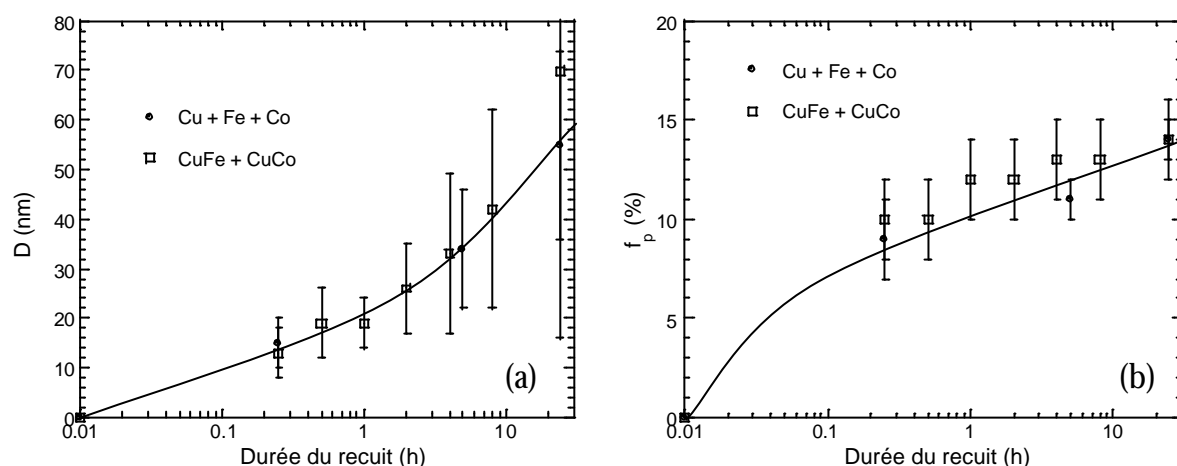


Figure 5.18 - Evolution (a) de la taille et (b) de la fraction volumique des particules de $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$, en fonction de la durée du recuit à 500°C, dans des échantillons de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyés en une ou en deux étapes.

Durée du recuit	a (cfc) (Å)	$D_{\text{app}}^{(111)}$ (cfc) (nm)	$D_{\text{app}}^{(200)}$ (cfc) (nm)	a (cc) (Å)	D_{app} (cc) (nm)	f_p (%)
0 h	3,6147 $\pm 0,0030$	28 ± 2	13 ± 1	/	/	/
$\frac{1}{4}$ h	3,6169 $\pm 0,0021$	42 ± 3	21 ± 1	2,8466 $\pm 0,0027$	15 ± 5	9 ± 2
5 h	3,6184 $\pm 0,0018$	52 ± 4	24 ± 2	2,8481 $\pm 0,0018$	34 ± 12	11 ± 1
24 h	3,6202 $\pm 0,0024$	46 ± 3	25 ± 2	2,8485 $\pm 0,0021$	55 ± 19	14 ± 1

Tableau 5.8 - Résultats des affinements, réalisés en négligeant les microdéformations, des diagrammes de diffraction obtenus sur le composé $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé en une seule étape à partir des trois poudres élémentaires à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 , puis recuit à 500°C. Les colonnes 2 à 4 du tableau concernent la matrice riche en cuivre (paramètre de maille et tailles apparentes), les trois dernières colonnes concernent le $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ (paramètre de maille, taille apparente et fraction atomique).

Les expériences de diffraction neutronique n'ont montré aucune différence entre les évolutions de la nanostructure (matrice et précipitation du fer et du cobalt) sous recuit à 500°C entre les échantillons broyés en deux étapes ou en une seule.

5.3.2 DNPA

On ne commentera pas les résultats obtenus sur les grosses particules ferromagnétiques, pour les mêmes raisons que précédemment.

En ce qui concerne les petites particules ferromagnétiques, leur taille augmente dès 5 h de recuit à 500°C, avec des valeurs similaires à celles obtenues pour l'échantillon broyé en deux étapes. En revanche, l'évolution de leur fraction volumique est plus rapide que dans l'échantillon de référence (Figure 5.19). Par ailleurs, la somme des fractions déduites de la diffraction et des petites tailles détectées par DNPA vaut $\sim 14\%$ dès $\frac{1}{4}$ h, et $19\% \pm 2\%$ entre 5 h et 24 h. Donc la quasi-totalité du fer et du cobalt précipite dès au plus tard 5 h, comme dans l'échantillon standard.

Par ailleurs, le rapport A vaut $3,05 \pm 0,25$ à petits q, et $2,5 \pm 0,1$ à grands q. Il est donc à peine inférieur à celui obtenu pour l'échantillon de référence ($3,5 \pm 0,3$), ce qui montre que les particules sont peu différentes.

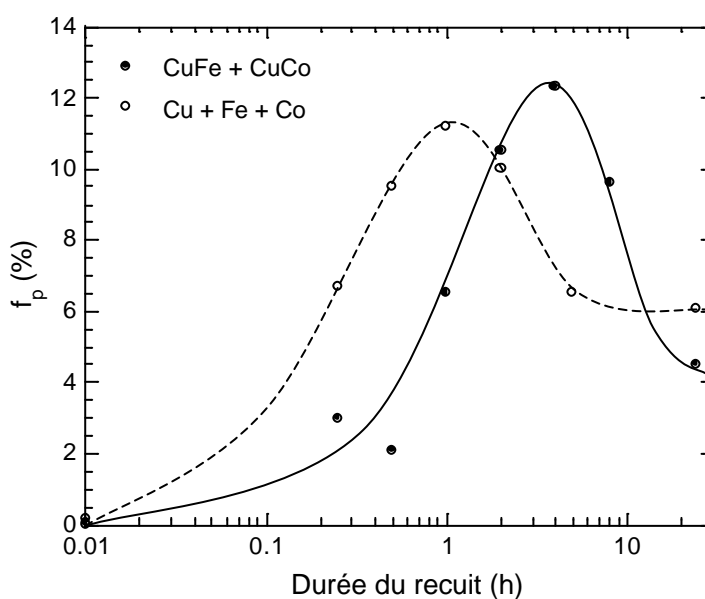


Figure 5.19 - Evolution de la fraction volumique des petites particules détectées par DNPA dans des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyés dans les conditions standard. Les lignes continue et en pointillés représentent l'évolution dans les échantillons broyés respectivement en deux étapes et en une seule.

Durée du recuit	d_1 (nm)	σ_1 (nm)	f_{p1} (%)	d_2 (nm)	σ_2 (nm)	f_{p2} (%)	$f_p \cdot \Delta\rho_{\text{magn}}^2$ (cm ⁻⁴)
0 h	22,3 ± 2,2	2,5	0,15	2,5 ± 0,3	0,4	0,15	0,775.10 ¹⁹
¼ h	19,8 ± 2,0	5,2	2,5	1,6 ± 0,2	0,3	6,7	24,7.10 ¹⁹
½ h	20,0 ± 2,0	5,3	3,1	1,4 ± 0,2	0,4	9,5	33,6.10 ¹⁹
1 h	19,0 ± 1,9	4,9	3,0	1,8 ± 0,2	0,3	11,2	37,9.10 ¹⁹
2 h	18,5 ± 1,9	4,9	3,0	2,2 ± 0,2	0,3	10,0	34,8.10 ¹⁹
5 h	20,8 ± 2,1	4,9	2,5	3,9 ± 0,4	0,1	6,5	23,9.10 ¹⁹
24 h	23,7 ± 2,4	4,7	2,3	5,8 ± 0,6	0,8	6,1	22,5.10 ¹⁹

Tableau 5.9 – Résultats des affinements réalisés avec deux distributions de tailles d_1 et d_2 , de largeurs respectives s_1 et s_2 , sur la contribution magnétique à l'intensité diffusée par l'échantillon $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé en une seule étape à partir des trois poudres élémentaires, à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s², puis recuit à 500°C pendant différentes durées. f_{p1} et f_{p2} sont leurs fractions volumiques respectives, déduites en supposant que les particules diffusantes sont cc, de composition $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$, et de moment magnétique par atome 2,20 μ_B .

5.3.3 EXAFS

Les résultats d'absorption de rayons X ne montrent aucune différence entre les échantillons broyés en une ou en deux étapes, aussi bien au niveau des signaux XANES (Figure 5.20) que des signaux EXAFS filtrés, ou des résultats des affinements (Tableau 5.10).

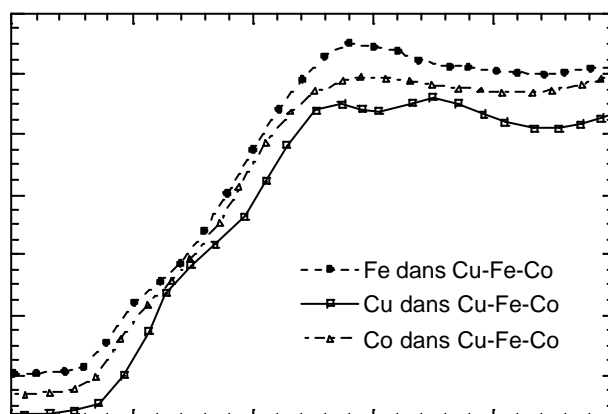


Figure 5.20 – Signaux XANES, en fonction de l'énergie (échelle de 50 eV), normalisés à 1 et décalés en énergie, mesurés aux seuils des différents éléments présents dans un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé en une seule étape, puis recuit ¼ h à 500°C. Les courbes ont été décalées verticalement afin d'améliorer la lisibilité.

Conditions de broyage	Seuils	Coordinnence N	Désordre σ (Å)	Distance R entre premiers voisins (Å)	χ^2
Cu+Fe+Co	Cu	12 ± 1	0,020	2,58 ± 0,02	6,0.10 ⁻²
	Co 1	10 ± 1	0,032	2,48 ± 0,02	1,0.10 ⁻³
	Co 2	6 ± 1	0,080	2,89 ± 0,02	
	Fe 1	8 ± 1	0,027	2,465 ± 0,020	1,7.10 ⁻⁴
	Fe 2	6 ± 1	0,090	2,88 ± 0,02	
CuFe+CuCo	Cu	12 ± 1	0,035	2,58 ± 0,02	1,2.10 ⁻³
	Co 1	10 ± 1	0,018	2,485 ± 0,020	1,0.10 ⁻³
	Co 2	6 ± 1	0,120	2,90 ± 0,02	
	Fe 1	8 ± 1	0,036	2,455 ± 0,020	3,9.10 ⁻⁴
	Fe 2	6 ± 1	0,071	2,87 ± 0,02	

Tableau 5.10 - Résultats des affinements des transformées de Fourier inverses du premier pic des signaux d'EXAFS obtenus sur des échantillons de $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyés dans les conditions standard (température ambiante, 1000 m/s²) en une seule étape ou en deux étapes, puis recuits ¼ h à 500°C.

5.3.4 Conclusion

Seule la DNPA a permis d'observer une différence entre l'échantillon broyé en une seule étape et celui broyé en deux étapes : la précipitation des petites particules ferromagnétiques est légèrement accélérée lorsque le broyage a lieu en une seule étape.

5.4 Conclusion générale

Ce chapitre a présenté l'étude du comportement sous recuit à 500°C du matériau $Cu_{80}(Fe_{0,3}Co_{0,7})_{20}$ broyé. Nous avons montré, d'une part, que la taille des cristallites de la matrice augmente légèrement entre l'état brut de broyage (20 nm) et l'état recuit ¼ h (30 nm), puis ne varie plus. Parallèlement, le taux de microdéformations et la densité de fautes d'empilement diminue. Par ailleurs, elle n'est pas influencée par les conditions de broyage à l'échelle des techniques d'analyse que nous avons utilisées.

Nous avons également montré que les atomes de fer et de cobalt précipitent très rapidement sous forme de deux populations de tailles de particules : des grosses (~ 20-30 nm), dont la taille augmente avec la durée du recuit, de stoechiométrie proche de celle attendue ($Fe_{30}Co_{70}$), provenant vraisemblablement de germes déjà présents dans l'état brut de

broyage ; des petites de taille de l'ordre de 3 nm, issues de la formation de nouveaux germes. La taille des petites particules, indépendante des conditions de broyage, est constante jusqu'à 4 à 6 h de recuit, puis augmente. Dans l'échantillon standard, la fraction volumique des petites particules augmente avec le temps de recuit jusqu'à 4 h, puis diminue apparemment, en accord avec un changement de régime de précipitation : les particules coalescent et renforcent donc la population constituée de grosses particules. Après 24 h de recuit, la quasi totalité des atomes de fer et de cobalt sont sous forme de particules ferromagnétiques.

Nous avons montré que les conditions de broyage jouent un rôle sur la cinétique de précipitation à 500°C : elle est fortement accélérée dans les premiers stades du recuit lorsque l'intensité de broyage augmente, en accord avec une densité plus importante de défauts et/ou de sites de germination hétérogène introduits pendant le broyage ; elle est en revanche nettement ralentie lorsque la température de broyage augmente, ce qui est cohérent avec une densité importante de germes formés pendant le broyage. Enfin, un accroissement simultané de I et T entraîne un ralentissement encore plus important de la précipitation.

Nous avons également mis en évidence que l'état initial avant le co-broyage (poudres élémentaires ou alliages binaires pré-broyés) joue un rôle peu important sur l'état stationnaire du composé ternaire obtenu et donc sur la précipitation ultérieure.

Conclusion

Ce travail a été consacré à l'étude structurale et magnétique des composés $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ et $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ élaborés par broyage à haute énergie, les deux premiers directement à partir des poudres élémentaires, le troisième par co-broyage à partir des deux premiers. Le but de cette étude a été de déterminer le plus précisément possible leurs nanostructures, en particulier la répartition (en solution solide et/ou sous forme de précipités) des atomes magnétiques dans la matrice riche en cuivre, en fonction des conditions de broyage et de la durée des recuits post-broyage à 500°C . La complexité des systèmes nous a contraints à utiliser plusieurs techniques expérimentales d'analyse fine des échantillons, que nous avons choisi pour leur complémentarité. En effet, la diffraction neutronique sur poudre utilisée seule peut entraîner à conclure à l'existence d'une solution solide lorsque les raies d'une unique structure cfc sont présentes, alors que des particules superparamagnétiques, caractérisables par mesures d'aimantation, sont également présentes. De même, les mesures d'aimantation utilisées seules permettent difficilement de distinguer entre ferromagnétisme homogène ou de précipités : des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles sous champ magnétique sont alors nécessaires. Toutefois, malgré l'utilisation de différentes techniques complémentaires, la caractérisation d'un nanomatériau reste difficile : en particulier, il est quasiment impossible de faire la différence entre une fine précipitation à l'échelle nanométrique et une ségrégation. Précisons maintenant les résultats importants obtenus dans cette étude et dégageons les questions restant encore ouvertes concernant la compréhension de ces systèmes.

Dans le cas des échantillons bruts de broyage préparés dans les conditions "standard" (température ambiante, 1000 m/s^2), l'étude de la matrice riche en cuivre, réalisée principalement par diffraction neutronique sur poudre, a permis de mettre en évidence, dans les trois types de composés étudiés, des cristallites d'une taille de l'ordre de 20 à 30 nm, contenant des microdéformations et une densité importante de fautes d'empilement. Une différence fondamentale entre ces systèmes est la valeur du paramètre de maille de la matrice, qui augmente ou diminue lors de la présence respectivement de fer ou de cobalt en

substitution dans le cuivre. Les mesures d'aimantation ont permis de confirmer qu'une grande partie des atomes magnétiques (2/3 dans les composés binaires, 2/5 dans le ternaire) est en solution solide dans la matrice riche en cuivre, et de mettre en évidence l'existence de nombreuses particules superparamagnétiques (représentant 1/3 des atomes dans les composés binaires, 1/2 des atomes dans le ternaire). Les mesures d'absorption de rayons X ont montré que ces dernières sont de structure cfc. En complémentarité des mesures d'aimantation, la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) a permis de mettre en évidence deux populations de tailles de particules ferromagnétiques de diamètres moyens de l'ordre de 20 et 5 nm, représentant une relativement faible fraction volumique (< 1 % dans le $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, vraisemblablement masquée par le caractère ferromagnétique de la matrice dans le cas du $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$, ≤ 2 % dans le ternaire). Les précipités formés dans le système ternaire sont de différentes natures chimiques : riches en fer, riches en cobalt, et mixtes (Fe+Co).

Un étude spécifique de l'influence de l'état initial (avant le co-broyage) sur l'état stationnaire a été réalisée sur le composé ternaire de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$, en élaborant un échantillon en une seule étape, dans les mêmes conditions de broyage (température ambiante, 1000 m/s^2) que celui élaboré en deux étapes ; elle a permis de mettre en évidence l'unicité de l'état stationnaire pour un broyage réalisé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 .

L'étude de la variation des conditions de broyage lors du co-broyage des composés binaires pré-broyés a révélé un effet négligeable de l'intensité de broyage : seule une augmentation de la nanoporosité a été clairement observée lorsque I croît. En revanche, la température joue un rôle important dans l'état stationnaire obtenu après broyage : elle facilite la précipitation du fer et du cobalt, mais n'a pas d'effet notable sur la matrice. Un accroissement simultané de l'intensité et de la température de broyage, induisant une diffusion thermique facilitée par une densité accrue de défauts ponctuels, entraîne une accélération encore plus importante de la précipitation.

Sous recuit post-broyage, la taille des cristallites de la matrice augmente, parallèlement à une décroissance du taux de microdéformations et de la densité de fautes d'empilement. Nous avons également mis en évidence que la précipitation est très différente suivant la concentration en fer et/ou en cobalt : dans le composé de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$, la moitié du fer précipite rapidement sous forme de très grosses particules ferromagnétiques, le reste ne précipitant pas ou beaucoup plus lentement ; dans le composé de $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$, la totalité du cobalt précipite sous forme de particules majoritairement (20 % sur 28 %) de petite taille ($\sim 6 \text{ nm}$) ; enfin, dans le composé ternaire, une co-précipitation très rapide du fer et du cobalt sous forme de deux populations de tailles de particules ferromagnétiques se produit. Leur structure évolue

de cfc à cc au cours du recuit. Leur cinétique de précipitation est fortement dépendante des conditions de broyage : lorsque l'intensité augmente, la précipitation est accélérée dans les premiers stades du recuit. Cette accélération peut être due, d'une part, à une fraction de défauts plus importante après broyage, favorisant la mobilité atomique au tout début du recuit, d'autre part, à une densité de sites de précipitation hétérogène plus élevée. En revanche, un accroissement de la température de broyage entraîne un ralentissement de la précipitation, qui peut être expliqué par un taux de germination beaucoup plus important après le co-broyage (germes superparamagnétiques non observables par DNPA), qui induirait alors une cinétique de coalescence durant le recuit.

Plusieurs questions restent encore en suspens et demandent des études complémentaires. Il serait intéressant :

- (i) de réaliser des mesures d'aimantation sur le composé $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ après un long recuit (24 h) à 500°C afin de vérifier l'existence d'atomes de fer sous forme de particules superparamagnétiques ou en solution solide.
- (ii) de vérifier la non-dépendance de l'état initial sur la nanostructure de l'état stationnaire obtenu, après broyage dans des conditions plus extrêmes que les conditions standard.
- (iii) de réaliser des mesures de DNPA à basse température (5 K) afin de corréler les résultats à ceux obtenus par mesures d'aimantation à la même température.
- (iv) de réaliser des mesures de magnétorésistance sur les composés ternaires bruts de broyage et recuits afin de corréler la nanostructure à la valeur mesurée.

Références bibliographiques

- [Abdellaoui 94] M. Abdellaoui and E. Gaffet, "A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ball-milled $Ni_{10}Zr_7$ ", J. All. Comp. **209** (1994), 351-361
- [Bai 01] H.Y. Bai, C. Michaelsen, C. Gente and R. Bormann, "Amorphization by mechanical alloying in metallic systems with positive Gibbs energy of formation", Phys. Rev. B **63** (064202) (2001), 1-10
- [Baibich 88] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuset, A. Friederich and J. Chazelas, "Giant magnetoresistance of (001) Fe / (001) Cr magnetic superlattices", Phys. Rev. Lett. **61** (21) (1988), 2472-2475
- [Bakker 92] H. Bakker and L.M. Di, "Atomic disorder and phase transitions in intermetallic compounds by high energy ball milling", Mat. Sci. For. **88-90** (1992), 27-34
- [Barthélémy 91] A Barthélémy and A. Fert, "Theory of the magnetoresistance in magnetic multilayers: analytical expressions from a semiclassical approach", Phys. Rev. B **43** (16) (1991), 13124-13129
- [Batteazzi 92] L. Batteazzi, M. Baricco, S. Enzo, L. Schiffini, I. Soletta and G. Cocco, "Ball milling of CuTiH: amorphization reactions and hydride stability", Mat. Sci. For. **88-90** (1992), 771-778
- [Bellon 95] P. Bellon and R.S. Averback, "Nonequilibrium roughening of interfaces in crystals under shear: application to ball milling", Phys. Rev. Lett. **74** (10) (1995), 1819-1822
- [Benjamin 70] J.S. Benjamin, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying", Metall. Trans. **1** (1970), 2943-2951
- [Berkowitz 92] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carey, A.P. Young, S. Zhang, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten and G. Thomas, "Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys", Phys. Rev. Lett. **68** (25) (1992), 3745-3748
- [Berkowitz 93] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carey, A.P. Young, D. Rao, A. Starr, S. Zhang, F.E. Spada, F.T. Parker, A.K. Hutten and G. Thomas, "Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co and Ag-Co alloy films", J. Appl. Phys. **73** (10) (1993), 5320-5325
- [Bonetti 98] E. Bonetti, E.G. Campari, L. Pasquini, E. Sampaolesi and G. Valdre, "Structural and elastic properties of nanocrystalline iron and nickel prepared by ball milling in controlled thermodynamic environment", Mat. Sci. For. **269-272** (1998), 1005-1010

- [Borowski 97] M. Borowski, "Size determination of small Cu-clusters by EXAFS", J. Phys. IV, France, Vol. **7** (2) (1997), 259-260
- [Bove 00] L.E. Bove, C. Petrillo, F. Sacchetti and G. Mazzone, "Experimental study of the spin density of metastable fcc ferromagnetic Fe-Cu alloys", Phys. Rev. B **61** (14) (2000), 9457-9466
- [Brünning 92] R. Brünning, K Samwer, C. Kuhrt and L. Schultz, "The mixing of iron and cobalt during mechanical alloying", J. Appl. Phys. **72** (7) (1992), 2978-2983
- [Cagliotti 58] G. Cagliotti, A. Paoletti and F.P. Ricci, "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction", Nucl. Instr. **3** (1958), 223-228
- [Cannella 72] V. Cannella and J.A. Mydosh, "Magnetic ordering in gold-iron alloys", Phys. Rev. B **6** (11) (1972), 4220-4237
- [Cardellini 98] F. Cardellini, V. Contini, G. d'Agostino and A. Filipponi, "On X-Ray diffraction and X-Ray absorption spectroscopy characterization of ball milled iron copper solid solution", Mat. Sci. For. **269-272** (1998), 473-478
- [Chaffron 93] L. Chaffron, Y. Chen and G. Martin, "Preparation of nanocomposites by reactive milling", Ann. Chim. Fr. **18** (1993), 395-402
- [Chen 92] Y. Chen, "Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse", Thèse de l'Université d'Orsay : rapport CEA R-5620 (1992)
- [Chen 93] Y. Chen, M. Bibole, R. Le Hazif and G. Martin, "Ball-milling-induced amorphisation in Ni_xZr_y compounds: a parametric study", Phys. Rev. B **48** (1) (1993), 14-21
- [Childress 91] J.R. Childress and C.L. Chien, "Reentrant magnetic behaviour in fcc Co-Cu alloys", Phys. Rev. B **43** (10) (1991), 8089-8093
- [Cohen 99] N.S. Cohen, Q.A. Pankhurst and L.F. Barquin, "Structural and magnetoresistive properties of mechanically alloyed Fe-Co-Ag", J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999), 8839-8853
- [Collins 63] M.F. Collins and J.B. Forsyth, "The magnetic moment distribution in some transition metal alloys", Phil. Mag. **8** (1963), 401-410
- [Cullity 72] B.D. Cullity, "Introduction to magnetic materials", eds. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts (1972)
- [De Boer 88] "Cohesion in metals - Transition metal alloys", eds. F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema and A.K. Niessen, North-Holland Physics Publishing, Netherlands (1988)
- [Del Bianco 97] L. Del Bianco, A. Hernando, E. Bonetti and E. Navarro, "Grain-boundary structure and magnetic behaviour in nanocrystalline ball-milled iron", Phys. Rev. B **56** (14) (1997), 8894-8901
- [Dormann 97] J.L. Dormann, in "Advances in chemical physics - volume XCVIII", eds. I. Prigogine and S.A. Rice, An Interscience® Publication John Wiley and Sons, Inc., New York (1997)
- [Eckert 88] J. Eckert, L. Schultz and K. Urban, "Formation of quasicrystals by mechanical alloying", Appl. Phys. Lett. **55** (1988), 117-119

- [Eckert 92] J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. krill III, and W.L. Johnson, "Structural and thermodynamical properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition", *J. Mater. Res.* **7** (7) (1992), 1751-1761
- [Eckert 92 bis] J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. krill III, and W.L. Johnson, "Reversible grain size changes in ball-milled nanocrystalline Fe-Cu alloys", *J. Mater. Res.* **7** (8) (1992), 1980-1983
- [Eckert 93] J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. krill III, and W.L. Johnson, "Mechanically driven alloying and grain size changes in nanocrystalline Fe-Cu powders", *J. Appl. Phys.* **73** (6) (1993), 2794-2802
- [Eckert 93 bis] J. Eckert, J.C. Holzer and W.L. Johnson, "Thermal stability and grain growth behaviour of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-Cu alloys", *J. Appl. Phys.* **73** (1) (1993), 131-141
- [Enrique 00] R.A. Enrique and P. Bellon, "Composition patterning in systems driven by competing dynamics of different length of scale", *Phys. Rev. Lett.* **84** (13) (2000), 2885-2888
- [Eskandarany 94] M.S. Eskandarany, K. Sumiyama, K. Aoki, T. Masumoto and K. Suzuki, "Mechanism of solid-gas reaction for formation of metastable niobium-nitride alloy powders by reactive milling", *J. Mat. Res.* **9** (11) (1994), 2891-2898
- [Fecht 90] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W.L. Johnson, "Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling", *Metal. Trans.* **21A** (1990), 2333-2337
- [Fecht 92] H.J. Fecht, "Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition", *Nanostruct. Mat.* **1** (1992), 125-130
- [Fert 97] A. Fert, R. Morel, A. Barthélémy, V. Cros, J.L. Duvail, J.M. Georges, F. Parent, F. Petroff and C. Vouille, "Magnétorésistance géante dans les nanostructures magnétiques", *J. Phys. IV, France, Vol. 7* (6) (1997), 151-161
- [Fullprof 00] ftp://charybde.saclay.cea.fr/pub/divers/fullprof.2k/Windows/fichier : App_fp2k_man.zip
- [Gaffet 92] E. Gaffet and L. Yousfi, "Crystal to non-equilibrium phase transition induced by ball-milling", *Mat. Sci. For.* **88-90** (1992), 51-58
- [Gaffet 95] E. Gaffet, M. Abdellaoui and N. Malhouroux-Gaffet, "Formation of nanostructural materials induced by mechanical processings", *Mat. Trans. JIM* **36** (2) (1995), 198-209
- [Gaffet 98] E. Gaffet, F. Bernard, J.-C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J.-L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin and O. Tillement, "Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis", *J. Mater. Chem.* **9** (1999), 305-314
- [Gayle 95] F.W. Gayle and F.S. Biancaniello, "Stacking faults and crystallite size in mechanically alloyed Cu-Co", *Nanostruct. Mat.* **6** (1995), 429-432
- [Gay-Sanz 99] N. Gay-Sanz, C. Prieto, A. Muñoz-Martin and A. de Andres, "Time evolution of the structural short-range order during the mechanical milling of Fe-Co-Cu nanocrystalline alloys", *J. Mater. Res.* **14** (10) (1999), 3882-3888

- [Gente 93] C. Gente, M. Oehring and R. Bormann, "Formation of thermodynamically unstable solid solutions in the Cu-Co system by mechanical alloying", Phys. Rev. B **48** (18) (1993), 13244-13252
- [Girardeau 92] T. Girardeau, J. Mimault, M. Jaouen, P. Chartier and G. Tourillon, "Sampling depth in conversion-electron X-ray absorption", Phys. Rev. B **46** (11) (1992), 7144-7152
- [Goodrich 96] D.M. Goodrich and M. Atzmon, "Microstructural evolution in ball-milled iron powder", Mat. Sci. For. **225-227** (1996), 223-228
- [Hall 49] W.H. Hall, "X-ray line broadening in metals", Proc. Phys. Soc. (London) **62** (1949), 741-743
- [Hansen 58] M. Hansen and K. Anderko, "Constitution of binary alloys", eds. McGraw-Hill Book Company, New York (1958)
- [Harris 93] A.M. Harris, G.B. Schaffer and N.W. Page, "The Russian Doll effect by mechanical alloying", J. Mat. Sci. Lett. **12** (1993), 1103-1104
- [Harris 96] V.G. Harris, K.M. Kemmner, B.N. Das, N.C. Koon, A.E. Ehrlich, J.P. Kirkland, J.C. Woicik, P. Crespo, A. Hernando and A. Garcia Escorial, "Near-neighbour mixing and bond dilatation in mechanically alloyed Cu-Fe", Phys. Rev. B **54** (10) (1996), 6929-6940
- [Hasebe 80] M. Hasebe and T. Nishizawa, "Calculation of phase diagrams of the iron-copper and cobalt-copper systems", Calphad **4** (1980), 83
- [Heer 00] W.A. de Heer, in "Characterisation of nanophase materials", eds. Z. L. Wang, Wiley-VCH, Weinheim (2000)
- [Hellstern 87] E. Hellstern and L. Schultz, "Glass formation in mechanically alloyed transition-metal-Zr alloys", Phil. Mag. B **56** (4) (1987), 443-448
- [Hellstern 89] E. Hellstern, H.J. Fecht, Z. Fu and W.L. Johnson, "Structural and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and AlRu", J. Appl. Phys. **65** (1) (1989), 305-310
- [Herpin 68] A. Herpin, "Théorie du magnétisme", eds. Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, INSTN, Saclay, (1968)
- [Hong 98] L.B. Hong and B. Fultz, "Two-phase coexistence in Fe-Cu alloys synthesized by ball milling", Acta Mat. **46** (8) (1998), 2937-2946
- [Huang 94] J.Y. Huang, Y.K. Wu, A.Q. He and H.Q. Ye, "Direct evidence of nanocrystal enhanced complete mutual solubility in mechanically alloyed Co-Cu powders", Nanostruct. Mat. **4** (3) (1994), 293-302
- [Huang 96] J.Y. Huang, Y.K. Wu, and H.Q. Ye, "Deformation structures in ball milled copper", Acta Mat. **44** (3) (1996), 1211-1221
- [Huang 96 bis] J.Y. Huang, Y.K. Wu, and H.Q. Ye, "Allotropic transformation of cobalt induced by ball milling", Acta Mat. **44** (3) (1996), 1201-1209
- [Huang 97] J.Y. Huang, Y.D. Yu, Y.K. Wu, D.X. Li and H.Q. Ye, "Microstructure and nanoscale composition analysis of the mechanical alloying of $F_{x}Cu_{100-x}$ ($x=16, 60$)", Acta Mater. **45** (1) (1997), 113-24

- [Huang 97 bis] J.Y. Huang, Y.D. Yu, Y.K. Wu, D.X. Li and H.Q. Ye, "Microstructure and homogeneity of nanocrystalline Co-Cu supersaturated solid solutions prepared by mechanical alloying", *J. Mater. Res.* **12** (4) (1997), 936-946
- [Huang 98] J.Y. Huang, J.Z. Jiang, H. Yasuda and H. Mori, "Kinetic process of mechanical alloying in $Fe_{50}Cu_{50}$ ", *Phys. Rev. B* **58** (18) (1998), R11817-R11820
- [Hylton 94] T.L. Hylton, K.R. Coffrey, M.A. Parker and J.K. Howard, "Low field giant magnetoresistance in discontinuous magnetic multilayers", *J. Appl. Phys.* **75** (10) (1994), 7058-7060
- [Jiang 93] J.Z. Jiang, U. Gonser, C. Gente and R. Bormann, "Mössbauer investigations of mechanical alloying in the Fe-Cu system", *Appl. Phys. Lett.* **63** (20) (1993), 2768-2770
- [Kimura 89] H. Kimura, "Process design for solid state amorphization in high-energy ball milling", *Sol. State Phen.* **8-9** (1989), 47-60
- [Kimura 95] Y. Kimura and S. Takari, "Microstructural changes during annealing of work-hardened mechanically milled metallic powders", *Mat. Trans. JIM* **36** (2) (1995), 289-296
- [Koch 83] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey and J.O. Scarbrough, "Preparation of amorphous $Ni_{60}Nb_{40}$ by mechanical alloying", *Appl. Phys. Lett.* **43** (1983), 1017-1019
- [Koch 89] C.C. Koch, "Materials synthesis by mechanical alloying", *Annu. Rev. Mater. Sci.* **19** (1989), 121-143
- [Kordesch 84] M.E. Kordesch and R.W. Hoffman, "Electron-yield X-ray absorption fine structure with the use of a gas-flow electron detector", *Phys. Rev. B* **29** (1) (1984), 491-492
- [Kuhrt 92] C. Kuhrt and L. Schultz, "Formation and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-Co", *J. Appl. Phys.* **71** (4) (1992), 1896-1900
- [LB n°III-25] Landolt-Börnstein, "Atomic defects in metals", *Crystal and solid state physics* **25**, eds. O. Madelung and H. Ullmaier, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1991)
- [LB n°III-26] Landolt-Börnstein, "Diffusion in solid metals and alloys", *Crystal and solid state physics* **26**, eds. O. Madelung and H. Mehrer, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1990)
- [Li 95] T. Li, Y. Li, Y. Zhang, C. Gao, S. Wei and W. Liu, "Hyperfine magnetic field in mechanically alloyed Fe-Cu", *Phys. Rev. B* **52** (2) (1995), 1120-1122
- [Lorrain 99] N. Lorrain, L. Chaffron and C. Carry, "Sintering and evolution of the microstructure of nanocomposite powders $Ag-SnO_2$ prepared by reactive milling", *Mat. Sci. For.* **312-314** (1999), 153-158
- [Lynch 74] "CRC handbook of material science", eds. C.T. Lynch, CRC Press, Inc., Florida (1974)
- [Ma 93] E. Ma, M. Atzmon and F.E. Pinkerton, "Thermodynamic and magnetic properties of metastable Fe_xCu_{100-x} solid solutions formed by mechanical alloying", *J. Appl. Phys.* **74** (2) (1993), 955-962

- [Ma 95] E. Ma and M. Atzmon, "Phase transformations induced by mechanical alloying in binary systems", *Mat. Chem. Phys.* **39** (1995), 249-267
- [Macri 95] P.P. Macri, S. Enzo, N. Cowlam, R. Frattini, G. Principis and W.X. Hu, "Mechanical alloying of immiscible $Cu_{70}TM_{30}$ alloys ($TM=Fe,Co$)", *Phil. Mag B* **71** (2) (1995), 249-259
- [Mahon 96] S.W. Mahon, R.F. Cochrane and M.A. Howson, "GMR and precipitation kinetics in mechanically alloyed $Cu_{90}Co_{10}$ ", *Nanostruct. Mat.* **7** (1-2) (1993), 195-204
- [Martin 88] G. Martin and P. Bellon, "Metastable phase formation under irradiation", *J. Less Com. Met.* **140** (1988), 211-218
- [Martin 94] G. Martin and P. Bellon, "Alloys under external forcing: steady-states and microstructural evolutions", *Statics and dynamics of alloy phase transformations*, eds. P.E.A. Turchi and A. Gonis, Plenum Press, New York (1994), 605-633
- [Martin 97] G. Martin and P. Bellon, "Driven alloys", *Sol. State Phys.* **50** (1997), 189-331
- [Massalski 90] "Binary alloys phase diagrams", eds. T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian and L. Kacprzak, W.W. Scott, Jr., ASM International, USA (1990)
- [Maurice 90] D.R. Maurice and T.H. Courtney, "The physics of mechanical alloying: a first report", *Metall. Trans. A* **21A** (1990), 289-303
- [Michalowicz 97] A. Michalowicz, "EXAFS pour le Mac: a new version of an EXAFS data analysis code for the Macintosh", *J. Phys. IV, France*, Vol. **7** (2) (1997), 235-236
- [Millet 95] P. Millet and A. Calka, "Ball milling of soft metals : the formation of gallium nitride", *Mat. Sci. For.* **179-181** (1995), 321-324
- [Mydosh 93] "Spin glasses: an experimental introduction", eds. J.A. Mydosh, Taylor and Francis, London (1993)
- [Nagamine 97] L.C.C.M. Nagamine, A. Chamberod, P. Auric, S. Auffret and L. Chaffron, "Giant magnetoresistance and magnetic properties of $(Co_{0.7}Fe_{0.3})_{20}Cu_{80}$ prepared by mechanical alloying", *J. Mag. Mag. Mat.* **174** (1997), 309-315
- [Nagamine 99] L.C.C.M. Nagamine, B. Mevel, B. Dieny, B. Rodmacq, J.R. Ragnard, C. Revenant-Brizard and I. Manzini, "Magnetic properties and magnetoresistance of as-deposited and annealed Co_xAg_{1-x} and Ni_xAg_{1-x} ($x=0.2,0.37$) heterogeneous alloys", *J. Mag. Mag. Mat.* **195** (1999), 437-451
- [Nishizawa 84] T. Nishizawa and K. Ishida, "The Co-Fe (cobalt-iron) system", *Bull. All. Ph. Diag.* **5** (3) (1984), 250-259
- [Othen 91] P.J. Othen, M.L. Jenkins, G.D.W. Smith and W.J. Pyhthian, "Transmission electron microscope investigations of the structure of copper precipitates in thermally-aged Fe-Cu and Fe-Cu-Ni", *Phil. Mag. Lett.* **64** (6) (1991), 383-391
- [Pallone 00] E.M.J.A. Pallone, R. Tomasi and W.J. Botta F., "Synthesis of Al_2O_3 -TiC by reactive milling", *Mat. Sci. For.* **343-346** (2000), 393-398

- [Parette 69] G. Parette, *"Magnetism and metallurgy"*, eds. A. Berkowitz and E. Kneller, Academic Press, New York, **2** (1969)
- [Pearson 85] *"Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases"*, eds. P. Villars and L.D. Calvert, American Society for Metals, Ohio (1985)
- [Percus 58] J.K. Percus and G.J. Yevick, *"Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates"*, Phys. Rev. **110** (1) (1958), 1-13
- [Perez 96] R.J. Perez, B. Huang and R.J. Laverna, *"Effect of in-situ formation of nanoscale γ - Al_2O_3 and AlN on thermal stability of cryomilled nanocrystalline Fe"*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **400** (1996), 31-42
- [Pochet 96] P. Pochet, P. Bellon, L. Chaffron and G. Martin, *"Order-disorder transition under shearing: application to ball milling"*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **400** (1996), 13-18
- [Pochet 97] P. Pochet, *"Etude expérimentale et modélisation des changements de phases sous broyage à haute énergie"*, Thèse de l'Université de Lille I (1997)
- [Poerschke 91] *"Magnetic properties of metals, Data in science and technology"*, eds. R. Poerschke and H.P.J. Wijn, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1991)
- [Prieto 99] C. Prieto, A. de Barnabé, N. Gay-Sanz, M. Vasquez and S.-C. Yu, *"Structural study of the mechanically alloyed Fe-Co-Cu nanocrystalline system"*, J. Non-cryst. Sol. **246** (1999), 169-176
- [Proux 98] O. Proux, *"Spectroscopie d'absorption X par détection d'électrons : cas de non-linéarité dans les structures massives et les poudres. Ordre local dans les films minces déposés Ni_xAg_{1-x} "*, Thèse de l'Université de Poitiers (1998)
- [Puttaswamy 99] M. Puttaswamy, Y. Chen, B. Jar and J.S. William, *"Investigation of combustion reactions under different milling conditions"*, Mat. Sci. For. **312-314** (1999), 79-84
- [Rado 63] *"Magnetism"*, eds. T. Rado and H. Suhl, Academic Press, New York (1963)
- [Rodriguez 91] J. Rodriguez-Carvajal, M.T. Fernandez-Diaz and J.L. Martinez, *"Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of La_2NiO_4 "*, J. Phys.: Condens. Matter **3** (1991), 3215-3234
- [Rodriguez 93] J. Rodriguez-Carvajal, *"Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction"*, Physica B **192** (1993), 55-69
- [Rodriguez 97] J. Rodriguez-Carvajal, *"An introduction to the Program Fullprof"*, disponible sur le site internet du Laboratoire Léon Brillouin <http://www-llb.cea.fr>
- [Sappey 97] R. Sappey, *"Etude de la dynamique de l'aimantation de nanoparticules magnétiques dans la limite des très basses températures"*, Thèse de l'Université d'Orsay (1997)
- [Schaffer 90] B.G. Shaffer and P.G. McCormick, *"Displacement reactions during mechanical alloying"*, Metall. Trans. **21A** (1990), 2789-2794
- [Schilling 99] P.J. Schilling, J.H. He, R.C. Tittsworth and E. Ma, *"Two-phase coexistence region in mechanically alloyed Cu-Fe: an X-ray absorption near-edge structure study"*, Acta Mat. **47** (8) (1999), 2525-2537

- [Schwarz 85] R.B. Schwarz, R.R. Petrich and C.K. Saw, "*The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy powders by mechanical alloying*", J. Non-Cryst. Sol. **76** (1985), 281-302
- [Schwarz 86] R.B. Schwarz and C.C. Koch, "*Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics*", Appl. Phys. Lett. **49** (3) (1986), 146-148
- [Sears 92] V.F. Sears, "*Neutron scattering lengths and cross sections*", Neutron News **3** (3) (1992)
- [Shechtman 84] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn, "*Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry*", Phys. Rev. Lett. **53** (1984), 1951-1953
- [Sumiyama 84] K. Sumiyama, T. Yoshitake and Y. Nakamura, "*Magnetic properties of metastable bcc and fcc Fe-Cu alloys produced by vapor quenching*", J. Phys. Soc. Jpn **53** (9) (1984), 3160-3165
- [Suriñach 94] S. Suriñach, J.J. Sunol and M.D. Baro, "*Preparation of Fe-Ni based metal-metalloid amorphous powders by mechanical alloying*", Mat. Sci. Eng. **A181-A182** (1994), 1285-1290
- [Suryanarayana 01] C. Suryanarayana, "*Mechanical alloying and milling*", Prog. in Mat. Sci. **46** (2001), 1-184
- [Taylor 61] A. Taylor, "*X-Ray metallography*", eds. J. Wiley and Sons, Inc., New York (1961)
- [Techniques 93] "*Techniques du laboratoire de science des matériaux*", eds. Y. Adda, J.-M. Dupouy, J. Philibert et Y. Quéré, CEA, Gif-sur-Yvette (1993)
- [Thiele 63] E. Thiele, "*Equation of state for hard spheres*", J. Chem. Phys. **39** (2) (1963), 474-479
- [Tokumitsu 99] K. Tokumitsu, "*Magnetic properties of Fe-Cu solid solutions prepared by mechanical alloying*", Mat. Sci. For. **312-314** (1999), 557-562
- [Tokumitsu 99 bis] K. Tokumitsu, "*Atomic distribution change of Fe-Cu solid solutions prepared by mechanical alloying*", Mat. Sci. For. **312-314** (1999), 405-410
- [Tourillon 89] G. Tourillon, F. Bartol, M. Badeyan and M. Lemonnier, "*Electron yield X-ray absorption spectroscopy at atmospheric pressure*", J. Chim. Phys. **86** (7-8) (1989), 1813-1822
- [Traverse 94] A. Traverse, S. Pizzini, S. Andrieu, A. Fontaine and M. Piecuch, "*Structural properties of (100) Fe/Ir superlattices*", Surf. Sci. **319** (1-2) (1994), 131-140
- [Tsunoda 89] Y. Tsunoda, "*Spin-density wave in cubic g-Fe and g-Fe_{100-x}Co_x precipitates in Cu*", J. Phys.: Condens. Matter **1** (1989), 10427-10438
- [Valdrè 99] G. Valdrè, G.A. Botton and L.M. Brown, "*High spatial resolution peels characterization of FeAl nanograins prepared by mechanical alloying*", Acta Mater. **47** (7) (1999), 2303-2311
- [Vincent] Communication privée avec E. Vincent (données non publiées)
- [Viret 00] M. Viret, "*Cours thématiques des Journées de la Diffusion Neutronique 2000*"

- [Von Helmholt 95] R. von Helmholt, J. Wecker and K. Samwer, "Magnetoresistance of $Cu_{90}Fe_xCo_{10-x}$ heterogeneous alloys and the effect of boron addition", J. Mag. Mag. Mat. **139** (1995), L235-L239
- [Warren 90] "X-Ray diffraction", eds. B. Warren, Dover Publications, New York (1990)
- [Wei 97] S. Wei, H. Oyanagi, C. Wen, Y. Yang and W. Liu, "Metastable structures of immiscible Fe_xCu_{100-x} system induced by mechanical alloying", J. Phys.: Condens. Matter **9** (1997), 11077-11083
- [Wertheim 63] M.S. Wertheim, "Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard spheres", Phys. Rev. Lett. **10** (8) (1963), 321-323
- [Wolski 96] K. Wolski, G. Le Caër, P. Delcroix, R. Fillit, T. Thévenot and J. Le Coze, "Influence of milling conditions on the FeAl intermetallic formation by mechanical alloying", Mat. Sci. Eng. **A207** (1996), 97-104
- [Wu 01] F. Wu, P. Bellon, A.J. Melmed and T.A. Lusby, "Forced mixed and nanoscale decomposition in ball-milled Cu-Ag characterized by APFIM", Acta Mater. **49** (2001), 453-461
- [Xiao 92] J.Q. Xiao, J.S. Jiang and C.L. Chien, "Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems", Phys. Rev. Lett. **68** (25) (1992), 3749-3752
- [Xiao 93] J.Q. Xiao, J.S. Jiang and C.L. Chien, "Giant magnetoresistive properties in granular transition metals", IEEE Trans. Mag. **29** (6) (1993), 2688-2693
- [Xiong 92] P. Xiong, G. Xiao, J.Q. Wang, J.Q. Xiao, J.S. Jiang and C.L. Chien, "Extraordinary Hall effect and giant magnetoresistance in the granular Co-Ag system", Phys. Rev. Lett. **69** (1992), 3220-3223
- [Xu 99] J. Xu, G.S. Collins, L.S.J. Peng and M. Atzmon, "Deformation-assisted decomposition of unstable $Fe_{50}Cu_{50}$ solid solution during low-energy ball milling", Acta Mat. **47** (4) (1999), 1241-1253
- [Yang 99] D.S. Yang, Y.G. Yoo and S.C. Yu, "EXAFS study on nanocrystalline $Fe_{40}Co_{10}Cu_{50}$ alloy processed by mechanical alloying", Nanostuct. Mat. **12** (1999), 665-668
- [Yavari 92] A.R. Yavari and P.J. Desré, "Thermodynamics and kinetics of amorphisation during mechanical alloying", Mat. Sci. For. **88-90** (1992), 43-50
- [Yavari 92 bis] A.R. Yavari, P.J. Desré and T. Benameur, "Mechanically driven alloying of immiscible elements", Phys. Rev. Lett. **68** (14) (1992), 2235-2238
- [Yermakov 96] A.Y. Yermakov, M.A. Uimin, A.V. Shangurov, A.V. Zarubin, Y.V. Chechetkin, A.K. Shtolz, V.V. Kondratyev, G.N. Konygin, Y.P. Yelsukov, S. Enzo, P.P. Macri, R. Frattini and N. Cowlam, "Magnetoresistance and structural state of Cu-Co, Cu-Fe compounds obtained by mechanical alloying", Mat. Sci. For. **225-227** (1996), 147-156
- [Yoo 95] Y.G. Yoo, S.C. Yu and W.T. Kim, "Magnetic properties of nanocrystalline Cu-Fe-Co alloys processed by mechanical alloying", IEEE Trans. Mag. **31** (6) (1995), 3769-3771

- [Yoo 96] Y.G. Yoo, S.C. Yu and W.T. Kim, "Microstructure and magnetic properties of $Cu_{0.8}(Fe_{1-x}Co_x)_{0.2}$ alloy powders manufactured by a mechanical alloying process", J. Appl. Phys. **79** (8) (1996), 5476-5478
- [Yu 99] S.C. Yu, Y.Y. Song, L.F. Kiss and I. Vincze, "Study on the magnetic behaviour of nanogranular $Cu_{80}Fe_{10}Co_{10}$ solid solution", J. Mag. Mag. Mat. **203** (1999), 316-318
- [Zhao 01] Y.H. Zhao, H.W. sheng and K. Lu, "Microstructure evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition", Acta Mater. **49** (2001), 365-375
- [Zhou 96] G.F. Zhou and H. Bakker, "Spinglass formation by milling as a consequence of chemical disordering", Mat. Sci. For. **225-227** (1996), 655-664
- [Ziller 00] T. Ziller, "Etude du mélange à l'état solide lors de la mécanosynthèse d'alliages Fe-X (X = Cr, Mn, V, Mo) et étude de la mise en ordre d'alliages Fe-V élaborés par cette technique", Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2000)

Annexe A

Configuration des expériences de DNPA

Echantillons		λ (Å)	$D^{\text{éch-dét}}$ (m)	q (nm ⁻¹)	H (T)
Binaires	Cu ₈₈ Fe ₁₂ brut et recuit (broyé 1 ou 2 semaine(s), T = 30°C, I = 1000 m/s ²)	6	3,275	0,13 à 0,96	2
	Cu ₇₂ Co ₂₈ brut et recuit (broyé 1 ou 2 semaine(s), T = 30°C, I = 1000 m/s ²)	6	3,275	0,13 à 0,96	2
	Cu ₇₂ Co ₂₈ (T = 30°C, I = 4500 m/s ²) brut	5,5	2,117	0,2 à 1,7	2
Ternaires	30°C - 1000 m/s ² brut	6	3,275	0,05 à 0,96	2
		8,3	6,842		1,7
	30°C - 1000 m/s ² recuit ¼ h	6	3,275	0,05 à 1,7	2
		5,5	2,117		2
		8,3	6,842		1,7
	30°C - 1000 m/s ² recuit de ½ h à 8 h	6	3,275	0,13 à 0,96	2
	30°C - 1000 m/s ² recuit 24 h	6	3,275	0,05 à 0,96	2
		8,3	6,842		1,7
	30°C - 1000 m/s ² recuit 1 semaine	5	1,885	0,05 à 2,1	1,7
		8,3	6,842		1,7
	30°C - 2500 m/s ² brut et recuit	6	3,275	0,13 à 0,96	2
	30°C - 4500 m/s ² brut et recuit	5	1,885	0,2 à 2,1	1,7
	100°C - 1000 m/s ² brut et recuit de ¼ h à 24 h	6	3,275	0,13 à 0,96	2
	200°C - 1000 m/s ² brut	5	1,885	0,05 à 2,1	1,7
		8,3	6,842		1,7
	200°C - 1000 m/s ² recuit ¼ h	5	1,885	0,2 à 2,1	1,7
	200°C - 1000 m/s ² recuit de ¼ h à 2 h	5,5	2,117	0,2 à 1,7	2
200°C - 1000 m/s ² recuit 5 h	5,5	2,117	0,05 à 1,7	2	
	8,3	6,842		1,7	

Echantillons		λ (Å)	$D_{\text{éch-dét}}$ (m)	q (nm ⁻¹)	H (T)
Ternaires	200°C - 4500 m/s ² brut et recuit de ¼ h à 5 h	5	1,885	0,2 à 2,1	1,7
	200°C - 4500 m/s ² recuit 24 h	5	1,885	0,05 à 2,1	1,7
		8,3	6,842		1,7
	Fe+Co+Cu brut et recuit ¼ h (broyé en une seule étape pendant 2 semaines, T = 30°C, I = 1000 m/s ²)	5	1,885	0,2 à 2,1	1,7
Fe+Co+Cu recuit > ¼ h (broyé en une seule étape pendant 2 semaines, T = 30°C, I = 1000 m/s ²)	5,5	2,117	0,2 à 1,7	2	

Tableau A.1 - Configurations utilisées sur le spectromètre aux petits angles PAXY du LLB pour chaque échantillon caractérisé par DNPA : longueurs d'onde incidentes λ , distances entre l'échantillon et le détecteur $D_{\text{éch-dét}}$, domaine de vecteur de diffusion q étudié et champ magnétique appliqué.

Annexe B

Résultats des analyses de microsonde électronique réalisées sur les échantillons binaires de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$

Echantillons	Cu	Fe	O	Cr
A	86,4 % ± 0,2 %	12,0 % ± 0,2 %	1,5 % ± 0,2 %	0,1 % ± 0,05 %
C	87,6 % ± 0,2 %	10,9 % ± 0,2 %	1,4 % ± 0,2 %	0,02 % ± 0,02 %
D	87,6 % ± 0,2 %	11,6 % ± 0,2 %	0,8 % ± 0,2 %	0,04 % ± 0,02 %
G	86,0 % ± 0,2 %	12,4 % ± 0,2 %	1,6 % ± 0,2 %	0,00 % ± 0,00 %

Tableau B.1 - Composition atomique des échantillons de Cu-Fe broyés à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s² pendant 1 semaine analysés par microsonde électronique. Les barres d'erreur inscrites correspondent à l'écart avec les valeurs extrêmes.

Echantillons	Cu	Co	O	Fe
B	70,3 % ± 0,5 %	27,6 % ± 0,4 %	1,9 % ± 0,3 %	0,15 % ± 0,08 %
D	69,6 % ± 0,3 %	28,6 % ± 0,2 %	1,7 % ± 0,2 %	0,07 % ± 0,04 %
E	69,2 % ± 0,6 %	28,5 % ± 0,5 %	1,1 % ± 0,4 %	0,8 % ± 0,2 %
H	70,2 % ± 0,5 %	28,7 % ± 0,4 %	1,0 % ± 0,3 %	0,09 % ± 0,05 %

Tableau B.2 - Composition atomique des échantillons de Cu-Co broyés à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s² pendant 1 semaine analysés par microsonde électronique. Les barres d'erreur inscrites correspondent à l'écart avec les valeurs extrêmes.

Annexe C

Résultats des analyses macroscopiques réalisées sur les échantillons ternaires de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$

C.1 Analyses de microsonde électronique

Echantillons	Cu	Fe	Co	O	Cr
30°C - 1000 m/s ² B	78,2 % ± 0,4 %	6,3 % ± 0,2 %	14,6 % ± 0,2 %	0,7 % ± 0,2 %	0,14 % ± 0,10 %
30°C - 1000 m/s ² D	77,2 % ± 0,2 %	6,0 % ± 0,1 %	14,1 % ± 0,2 %	2,8 % ± 0,2 %	Non mesuré
30°C - 2500 m/s ² A	77,5 % ± 0,2 %	5,5 % ± 0,1 %	14,1 % ± 0,2 %	2,9 % ± 0,2 %	0,02 % ± 0,02 %
30°C - 2500 m/s ² B	78,1 % ± 0,3 %	6,1 % ± 0,2 %	14,2 % ± 0,2 %	1,4 % ± 0,2 %	0,12 % ± 0,05 %
30°C - 4500 m/s ² B	77,3 % ± 0,9 %	5,7 % ± 0,2 %	14,2 % ± 0,3 %	2,8 % ± 1,1 %	Non mesuré
100°C - 1000 m/s ² A	78,2 % ± 0,3 %	5,7 % ± 0,2 %	14,2 % ± 0,2 %	1,9 % ± 0,2 %	0,02 % ± 0,03 %
200°C - 1000 m/s ² A	77,8 % ± 0,3 %	6,1 % ± 0,2 %	14,6 % ± 0,3 %	1,5 % ± 0,2 %	Non mesuré
200°C - 1000 m/s ² B	77,9 % ± 0,3 %	5,8 % ± 0,2 %	14,2 % ± 0,2 %	2,2 % ± 0,2 %	Non mesuré
200°C - 4500 m/s ² D	78,3 % ± 0,5 %	5,4 % ± 0,2 %	14,2 % ± 0,3 %	2,1 % ± 0,4 %	Non mesuré

Tableau C.1 - Composition atomique des échantillons de Cu-Fe-Co analysés par microsonde électronique. Les barres d'erreur inscrites correspondent à l'écart avec les valeurs extrêmes.

C.2 Analyses thermiques

Echantillons	1 ^{er} cycle				2 ^{ème} cycle	
	Position du pic exothermique	Position du pic endothermique	Position de la transition magnétique	Pourcentage de fer contenu dans les particules précipitées	Position du pic endothermique	Pourcentage de fer contenu dans les précipités
30°C - 1000 m/s ² B	415°C	850°C	930°C	23 %	890°C	27 % et/ou 33 %
30°C - 2500 m/s ² B	420°C	830°C	906°C	29 %	880°C	27 % et/ou 33 %
30°C - 4500 m/s ² A	420°C	820°C	895°C	28-29 %	Non mesuré	/
100°C - 1000 m/s ² B	420°C	820°C	960°C	20 %	830°C	21 % et/ou 29 %
200°C - 1000 m/s ² A	430°C	820°C	940°C	21 %	Non mesuré	/
200°C - 1000 m/s ² B	430°C	820°C	930°C	21 %	Non mesuré	/
200°C - 4500 m/s ² A	420°C	850°C	860°C	30 %	860°C	23 % et/ou 30 %

Tableau C.2 - Positions des pics visibles sur les courbes de flux de chaleur (colonnes 2,3 et 6) et de variation de masse (colonne 4) pour les différents échantillons broyés à partir des poudres de $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$, et pourcentage de fer déduit, sous forme de précipités.

Annexe D

Mesure de magnétorésistance

Une mesure de magnétorésistance a été réalisée avec l'aide de M. Ocio au Service de Physique de l'Etat Condensé (SPEC) au CEA Saclay sur un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 , brut de broyage. Elle a consisté à mesurer la résistance électrique de l'échantillon en fonction du champ magnétique auquel on l'a soumis. Des fils de cuivre ont été soudés par ultrasons sur la surface d'un agrégat de poudre compacté. La surface concernée par la mesure est de $0,84 \times 0,64 \text{ mm}^2$. L'épaisseur de l'échantillon est de $0,39 \text{ mm}$.

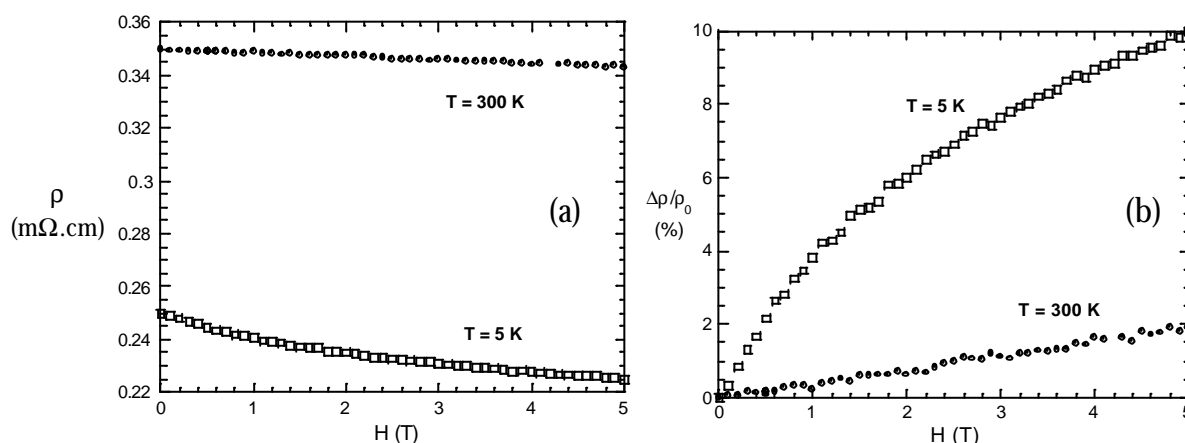


Figure D.1 - Evolution (a) de la résistivité et (b) de la magnétorésistance $(r_0 - r(H)) / r_0$ à 5 K et à 300 K, en fonction du champ magnétique appliqué, sur un échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé à température ambiante avec une intensité de 1000 m/s^2 .

La courbe de résistivité est tracée sur la Figure D.1a. On remarque que la valeur de la résistivité de l'échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ à température ambiante et sans champ magnétique ($0,35 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) est beaucoup plus élevée que celle du cuivre pur ($1,67 \mu\Omega\cdot\text{cm}$). La présence d'atomes de fer et de cobalt en solution solide et sous forme de particules, ainsi que les défauts introduits par le broyage (lacunes, joints de grains, dislocations, fautes

d'empilement, ...) modifient donc considérablement les propriétés électriques du cuivre. La valeur de résistivité obtenue n'est pas surprenante : elle est de l'ordre de grandeur de celle rencontrée dans les alliages très désordonnés (voire amorphes) de métaux de transition magnétiques.

La magnétorésistance mesurée sur l'échantillon de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé dans les conditions standard (30°C , 1000 m/s^2) est un peu supérieure à celle mesurée par L. Nagamine *et al* sur le même système, broyé également en deux étapes, mais moins longtemps et à plus haute intensité : après broyage, ils obtiennent une magnétorésistance inférieure à 0,2 % à 300 K sous un champ de 1,2 T [Nagamine 97], alors que nous obtenons, sous le même champ, 0,45 %. Sous un champ de 5 T, nous avons mesuré une magnétorésistance de $\sim 2\%$ à 300 K et de $\sim 10\%$ à 5 K. Ces résultats sont donc tout à fait encourageants, et il est dommage que nous n'ayons pas eu le temps de réaliser une mesure sur des échantillons broyés dans des conditions différentes et/ou recuits.

Annexe E

Expériences de diffraction (G4-1) réalisées sur les échantillons ternaires de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$

Conditions de broyage	Durée du recuit	a (cfc) (Å)	$D_{\text{app}}^{(111)}$ (cfc) (nm)	$D_{\text{app}}^{(200)}$ (cfc) (nm)	a (cc) (Å)	D_{app} (cc) (nm)	f_p (%)
30°C - 2500 m/s ²	0 h	3,6137 ± 0,0054	26 ± 2	13 ± 1	/	/	/
	1 h	3,6131 ± 0,0033	37 ± 3	22 ± 2	2,8420 ± 0,0039	22 ± 12	9 ± 2
	4 h	3,6129 ± 0,0039	37 ± 3	23 ± 2	2,8412 ± 0,0036	39 ± 24	10 ± 2
	8 h	3,6143 ± 0,0042	37 ± 3	21 ± 2	2,8421 ± 0,0039	35 ± 21	12 ± 3
	24 h	3,6131 ± 0,0036	38 ± 3	24 ± 2	2,8404 ± 0,0033	58 ± 38	12 ± 2
30°C - 4500 m/s ²	0 h	3,6191 ± 0,0021	26 ± 1	12 ± 1	/	/	/
	¼ h	3,6177 ± 0,0018	39 ± 2	20 ± 1	2,8465 ± 0,0027	18 ± 6	8 ± 1
	6 h	3,6154 ± 0,0015	44 ± 2	25 ± 1	2,8435 ± 0,0018	30 ± 8	9 ± 1
	24 h	3,6200 ± 0,0021	40 ± 2	22 ± 1	2,8491 ± 0,0018	43 ± 13	13 ± 1
100°C - 1000 m/s ²	0 h	3,6084 ± 0,0054	28 ± 3	13 ± 2	/	/	/

Conditions de broyage	Durée du recuit	a (cfc) (Å)	D _{app} ⁽¹¹¹⁾ (cfc) (nm)	D _{app} ⁽²⁰⁰⁾ (cfc) (nm)	a (cc) (Å)	D _{app} (cc) (nm)	f _p (%)
100°C - 1000 m/s ²	¼ h	3,6146 ± 0,0015	46 ± 2	26 ± 1	2,8433 ± 0,0024	21 ± 8	6 ± 1
	1 h	3,6102 ± 0,0036	38 ± 3	23 ± 2	2,8386 ± 0,0069	29 ± 35	4 ± 2
	4 h	3,6113 ± 0,0033	38 ± 3	24 ± 2	2,8394 ± 0,0042	47 ± 51	5 ± 2
	8 h	3,6129 ± 0,0027	36 ± 3	23 ± 2	2,8393 ± 0,0036	43 ± 42	6 ± 2
	24 h	3,6105 ± 0,0033	37 ± 3	25 ± 2	2,8376 ± 0,0036	88 ± 125	6 ± 2
	1 sem.	3,6163 ± 0,0018	51 ± 4	31 ± 2	2,8417 ± 0,0018	109 ± 62	14 ± 1
200°C - 1000 m/s ²	0 h	3,6107 ± 0,0024	31 ± 2	17 ± 1	2,8468 ± 0,0075	15 ± 12	3 ± 2
	¼ h	3,6149 ± 0,0021	45 ± 3	28 ± 2	2,8441 ± 0,0033	24 ± 2	6 ± 1
	5 h	3,6167 ± 0,0021	43 ± 3	30 ± 2	2,8450 ± 0,0027	47 ± 33	7 ± 1
200°C - 4500 m/s ²	0 h	3,6174 ± 0,0012	32 ± 1	15 ± 1	2,8513 ± 0,0036	12 ± 5	3 à 5
	¼ h	3,6171 ± 0,0027	41 ± 3	27 ± 2	2,8456 ± 0,0030	25 ± 10	9 ± 2
	5 h	3,6147 ± 0,0015	55 ± 4	27 ± 2	2,8440 ± 0,0015	44 ± 19	10 ± 1
	24 h	3,6188 ± 0,0021	46 ± 3	28 ± 2	2,8472 ± 0,0018	60 ± 23	12 ± 1

Tableau E.1 - Résultats des affinements, réalisés en négligeant les microdéformations, des diagrammes de diffraction obtenus sur le composé $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyé à différentes températures avec différentes intensités, puis recuit à 500°C pendant différentes durées. Les colonnes 3 à 5 du tableau concernent la matrice riche en cuivre (paramètre de maille et tailles apparentes), les trois dernières colonnes concernent le $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ (paramètre de maille, taille apparente et fraction atomique).

Annexe F

Expériences de DNPA réalisées sur les échantillons ternaires de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$

Conditions de broyage	Durée du recuit	d_1 (nm)	σ_1 (nm)	f_{p1} (%)	d_2 (nm)	σ_2 (nm)	f_{p2} (%)	$f_p \cdot \Delta\rho_{\text{magn}}^2$ (cm^{-4})
30°C - 2500 m/s^2	0 h	$14,8 \pm 1,5$	3,0	0,15	$4,9 \pm 0,5$	0,8	0,10	$0,667 \cdot 10^{19}$
	¼ h	$19,0 \pm 1,9$	4,6	2,7	$3,6 \pm 0,4$	0,7	1,05	$10,0 \cdot 10^{19}$
	½ h	$18,8 \pm 1,9$	4,6	2,8	$3,2 \pm 0,3$	0,6	1,65	$11,9 \cdot 10^{19}$
	1 h	$19,0 \pm 1,9$	4,5	2,9	$3,0 \pm 0,3$	0,5	2,8	$15,1 \cdot 10^{19}$
	2 h	$18,8 \pm 1,9$	4,5	3,1	$2,8 \pm 0,3$	0,4	4,7	$20,8 \cdot 10^{19}$
	4 h	$19,4 \pm 1,9$	4,5	2,9	$2,8 \pm 0,3$	0,5	8,7	$31,0 \cdot 10^{19}$
	8 h	$20,0 \pm 2,0$	4,3	2,7	$3,7 \pm 0,4$	0,4	6,3	$23,9 \cdot 10^{19}$
	24 h	$20,8 \pm 2,1$	4,4	2,7	$5,9 \pm 0,6$	0,3	4,1	$18,3 \cdot 10^{19}$
30°C - 4500 m/s^2	0 h	$23,7 \pm 2,4$	2,5	0,23	$1,9 \pm 0,2$	0,3	0,17	$1,005 \cdot 10^{19}$
	¼ h	$19,6 \pm 2,0$	5,4	2,7	$1,5 \pm 0,2$	0,3	6,9	$25,7 \cdot 10^{19}$
	1 h	$19,5 \pm 2,0$	5,0	2,9	$2,0 \pm 0,2$	0,3	6,6	$25,4 \cdot 10^{19}$
	6 h	$20,5 \pm 2,0$	4,8	2,5	$3,3 \pm 0,3$	0,4	5,9	$22,3 \cdot 10^{19}$
	24 h	$21,3 \pm 2,1$	4,4	2,4	$4,5 \pm 0,5$	0,6	5,7	$21,7 \cdot 10^{19}$
100°C - 1000 m/s^2	0 h	$16,5 \pm 1,7$	3,6	0,24	$4,5 \pm 0,5$	0,8	0,16	$0,985 \cdot 10^{19}$
	¼ h	$19,0 \pm 1,9$	4,4	1,7	$4,3 \pm 0,4$	0,8	1,3	$7,89 \cdot 10^{19}$
	½ h	$19,0 \pm 1,9$	4,5	1,9	$3,8 \pm 0,4$	0,7	1,5	$9,16 \cdot 10^{19}$
	1 h	$18,6 \pm 1,9$	4,3	2,1	$3,4 \pm 0,3$	0,6	2,2	$11,5 \cdot 10^{19}$
	2 h	$18,8 \pm 1,9$	4,4	2,0	$3,0 \pm 0,3$	0,5	3,5	$14,7 \cdot 10^{19}$
	4 h	$19,2 \pm 1,9$	4,4	2,2	$3,0 \pm 0,3$	0,5	7,1	$24,9 \cdot 10^{19}$

Conditions de broyage	Durée du recuit	d_1 (nm)	σ_1 (nm)	f_{p1} (%)	d_2 (nm)	σ_2 (nm)	f_{p2} (%)	$f_p \cdot \Delta\rho_{\text{magn}}^2$ (cm ⁻⁴)
100°C - 1000 m/s ²	8 h	19,6 ± 2,0	4,5	2,2	3,2 ± 0,3	0,6	7,7	26,4.10 ¹⁹
	24 h	21,2 ± 2,1	4,3	2,3	5,0 ± 0,5	0,5	5,3	20,2.10 ¹⁹
200°C - 1000 m/s ²	0 h	21,0 ± 2,1	2,9	2,4	2,2 ± 0,2	0,4	0,5	7,730.10 ¹⁹
	¼ h	16,1 ± 1,6	3,6	2,4	2,5 ± 0,3	0,5	2,4	12,7.10 ¹⁹
	½ h	17,7 ± 1,8	4,6	3,4	2,2 ± 0,2	0,4	2,8	16,5.10 ¹⁹
	1 h	17,1 ± 1,7	3,9	2,9	2,2 ± 0,2	0,4	4,4	19,4.10 ¹⁹
	2 h	16,9 ± 1,7	3,9	3,0	2,1 ± 0,2	0,8	6,5	25,4.10 ¹⁹
	5 h (tout le domaine de q)	26,0 ± 2,6	6,0	3,8	2,9 ± 0,3	0,7	7,5	30,1.10 ¹⁹
	5 h (grands q)	19,2 ± 1,9	4,5	2,8	3,0 ± 0,3	0,6	6,9	25,9.10 ¹⁹
200°C - 4500 m/s ²	0 h	20,9 ± 2,1	2,9	3,7	2,1 ± 0,2	0,4	0,4	9,926.10 ¹⁹
	¼ h	14,5 ± 1,5	3,2	2,5	1,9 ± 0,2	0,4	2,8	14,2.10 ¹⁹
	1 h	19,4 ± 1,9	4,8	3,1	2,0 ± 0,2	0,4	2,8	15,7.10 ¹⁹
	5 h	20,0 ± 2,0	5,1	2,8	3,3 ± 0,3	0,4	4,6	19,8.10 ¹⁹
	24 h (tout le domaine de q)	31,5 ± 3,2	8,1	3,0	4,9 ± 0,5	0,9	4,0	18,7.10 ¹⁹
	24 h (grands q)	20,8 ± 2,1	5,4	2,6	4,8 ± 0,5	0,7	3,5	16,4.10 ¹⁹

Tableau F.1 - Résultats des affinements réalisés sur l'intensité magnétique diffusée par des échantillons de $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$ broyés à différentes températures avec différentes intensités, puis recuits à 500°C pendant différentes durées, en supposant que les particules ferromagnétiques diffusantes sont sphériques, réparties sous forme de deux distributions de tailles d_1 et d_2 , de largeurs respectives s_1 et s_2 . f_{p1} et f_{p2} sont leurs fractions volumiques respectives, déduites en supposant que les particules sont de structure cc, de composition $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ et de moment magnétique $2,20 \mu_B$.

RESUME : Ce travail a porté sur les corrélations entre les conditions de broyage (température et intensité) et la nanostructure du composé $\text{Cu}_{80}(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7})_{20}$, élaboré par broyage à haute énergie : il est constitué d'une matrice de cuivre dans laquelle sont dispersées des particules de Fe-Co, dont la répartition spatiale influe fortement sur ses propriétés de magnéto-résistance géante.

L'élaboration du matériau a été réalisée en deux étapes : d'abord, obtention de systèmes métastables très sursaturés $\text{Cu}_{88}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Cu}_{72}\text{Co}_{28}$ par broyage de poudres élémentaires ; puis, co-broyage de ces derniers afin de former des nanoparticules de $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$, qui est un composé stable. L'utilisation de méthodes de caractérisation complémentaires (diffraction et diffusion de neutrons aux petits angles, mesures d'aimantation, absorption de rayons X) a apporté une description fine de la nanostructure à chaque étape de l'élaboration.

Ainsi, dans les systèmes binaires, l'élément magnétique n'est que partiellement en solution solide, le reste étant sous forme de particules superparamagnétiques et ferromagnétiques. Après le co-broyage, les atomes de Fe et de Co sont majoritairement répartis dans des particules superparamagnétiques de différentes compositions chimiques : Co, Fe et Co+Fe. Des traitements thermiques post-broyage réalisés à 500°C ont alors permis de faire évoluer la précipitation : les particules grossissent rapidement, deviennent ferromagnétiques avec une stoechiométrie $\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}$.

L'augmentation de la température ou la diminution de l'intensité de broyage lors de la deuxième étape de l'élaboration, entraîne l'apparition d'une fraction importante de particules ferromagnétiques, et modifie fortement la cinétique de précipitation sous recuit.

DISCIPLINE : Sciences des Matériaux

MOTS-CLES : Alliages métalliques
Nanomatériaux
Etats métastables
Broyage à haute énergie
DNPA
Magnétisme
EXAFS

ADRESSE : Laboratoire Léon Brillouin (CEA/CNRS)
CEA Saclay (Bât. 563)
91191 Gif-sur-Yvette
