

# THESE DE DOCTORAT

Présentée à

**l'Université du Maine**

Spécialité :

**Physique des Matériaux et des Surfaces**

Par

**Moussa GRAFOUTE**

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'Université du Maine

## **ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET MODELISATIONS DE POUDRES NANOSTRUCTUREES DE FER OBTENUES PAR BROYAGE MECANIQUE**

Soutenue le 07 Octobre 2004 devant la commission d'examen

M <sup>r</sup> Jean Claude Levy, Professeur à l'Université de Paris VII	Rapporteur
M <sup>me</sup> Catherine Djéga-Mariadassou, Professeur à l'Université de Paris	Rapporteur
M <sup>r</sup> Yvan Labaye, Maître de Conférences à l'IUT du Mans	co-Directeur
M <sup>r</sup> Florent Calvayrac, Maître de Conférences à l'Université du Maine	co-Directeur
M <sup>r</sup> Gérard Le Caër, Directeur de Recherche au CNRS	Président
M <sup>r</sup> Jean Marc Grenèche, Directeur de Recherche au CNRS,	Directeur de thèse





# THESE DE DOCTORAT

Présentée à

**l'Université du Maine**

Spécialité :

**Physique des Matériaux et des Surfaces**

Par

**Moussa GRAFOUTE**

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'Université du Maine

[ 2004 LEMAN 016 ]

## **ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES ET MODELISATIONS DE POUDRES NANOSTRUCTUREES DE FER OBTENUES PAR BROYAGE MECANIQUE**

Soutenu le 07 Octobre 2004 devant la commission d'examen



M <sup>f</sup> Jean Claude Levy, Professeur à l'Université de Paris VII	Rapporteur
M <sup>me</sup> Catherine Djéga-Mariadassou, Professeur à l'Université de Paris	Rapporteur
M <sup>f</sup> Yvan Labaye, Maître de Conférences à l'IUT du Mans	co-Directeur
M <sup>f</sup> Florent Calvayrac, Maître de Conférences à l'Université du Maine	co-Directeur
M <sup>f</sup> Gérard Le Caër, Directeur de Recherche au CNRS	Président
M <sup>f</sup> Jean Marc Grenèche, Directeur de Recherche au CNRS,	Directeur de thèse

089072278



## Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique de l'état condensé du Mans. Je tiens à remercier très vivement Monsieur Jean Marc Grenèche Directeur de Recherche au CNRS, de m'avoir accueilli au laboratoire et d'avoir mis à ma disposition les moyens techniques et informatiques qui ont permis sa réalisation.

Je remercie Messieurs Yvan Labaye, Maître de Conférences à l'IUT du Mans et Florent Calvayrac, Maître de Conférences à l'Université du Mans pour m'avoir assisté et dirigé tout au long de ces trois années. Leur expérience, leur disponibilité, les nombreuses discussions que nous avons eues et la confiance qu'ils m'ont accordé, m'ont permis de mener à bien ce travail.

Que Monsieur Jean Claude Levy, Professeur à l'Université de Paris VII Jussieu et Madame Catherine Djéga-Mariadassou, Professeur à l'Université de Thiais soient remerciés d'avoir accepté de rapporter ce travail.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur Gérard Le Caër Directeur de Recherche au CNRS qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier particulièrement Laurent Berger qui, avec patience et gentillesse, m'a initié aux joies de la programmation C++ et m'a encouragé dans les moments difficiles.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Nirina Randrianantoandro et Mokrane Tamine pour les nombreuses discussions, ainsi qu'à Dominique Joly pour sa contribution technique.

Je remercie également Anna Slawska-Waniewska et Petro Diduch pour leur accueil à Varsovie, leur disponibilité et leur contribution aux mesures magnétiques.

Mes remerciements vont également à ceux qui de près ou de loin, dans le laboratoire, ont contribué à la réalisation de ce travail. En particulier, Hugues Guérault, N. Jean et R. Ould Fella pour leur bonne humeur.

## Sommaire

<b><u>Introduction générale</u></b>	<b>1</b>
<b><u>Chapitre I : Les matériaux nanostructurés</u></b>	
<b>I.1. Introduction</b>	<b>4</b>
<b>I.2. Types de matériaux nanostructurés</b>	<b>5</b>
I.2.1. Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle	
I.2.2. Les couches multiples et les couches simples nanostructurées de une ou deux dimensions	
I.2.3. Les matériaux nanostructurés ou nanocristallins tridimensionnels	
<b>I.3. Elaboration de poudres nanostructurées obtenues par mécanosynthèse</b>	<b>10</b>
I.3.1. Introduction	
I.3.2. Différents types de broyeurs	
I.3.3. Transformation de phase	
1. Mécanisme de broyage d'alliages et de composés	
2. Composé intermétallique désordonné	
3. Mécanisme d'amorphisation	
<b>I.4. Propriétés physiques et magnétiques nouvelles</b>	<b>17</b>
I.4.1. Propriétés des fines particules	
1. Particules monodomaines	
2. Le superparamagnétisme	
3. Relaxation superparamagnétique	
I.4.2. Anisotropie dans les fines particules	
I.4.3. Calcul du temps de relaxation	
I.4.4. Interaction interparticules	
I.4.5. Exemple de mesures expérimentales : <i>Field Cooled</i> et <i>Zero-Field Cooled</i>	
I.4.6. Cycle d'hystérésis	
I.4.7. Champ coercitif	
I.4.8. Nanostructures antiferromagnétiques	

## **Chapitre II : Elaboration de la poudre par Mécanosynthèse**

<b>II. 1. Introduction</b>	<b>35</b>
<b>II. 2. Polymorphisme</b>	<b>35</b>
II. 2. 1. Structures cristallines	
<b>II. 3. Mode de préparation des poudres nanostructurées</b>	<b>36</b>
II. 3. 1. Description du broyeur planétaire P7	
II. 3. 2. Paramètres influençant la nature du produit obtenu par broyage haute énergie	
a. La nature des équipements de broyage	
b. Atmosphère	
c. Vitesse de broyage	

## **Chapitre III : Analyse structurale et microstructurale**

<b>III.1. Introduction</b>	<b>44</b>
<b>III.2. Effet de taille et microdéformations</b>	<b>45</b>
III. 2. 1. L'effet de taille	
III.2.2. L'effet de distorsion	
<b>III.3. Les méthodes d'analyse de profil des raies</b>	<b>47</b>
III. 3.1. Choix de la méthode et du programme	
<b>III.4. Conditions expérimentales</b>	<b>51</b>
III.4.1. Porte échantillon	
III.4.2. Acquisition des données	
III.4.3. Paramètres instrumentaux	
<b>III.5. Microstructure des poudres broyées</b>	<b>53</b>
III.5.1. Résultats	
III.5.2. Affinement des diffractogrammes	
III.5.2.1 Une composante : Programme Rietquan	
III.5.2.2 Une composante + anisotropie de forme : Programme Maud	
III.5.2.3 Deux composantes + anisotropie de forme : Programme Maud	
<b>III.6. Remarque</b>	<b>63</b>
<b>III.7. Estimation de l'épaisseur des joints de grains</b>	<b>63</b>
<b>III.8. Conclusion</b>	<b>64</b>

**Annexe**

**Chapitre IV : Etude par spectrométrie Mössbauer**

<b>IV.1. Introduction</b>	<b>72</b>
<b>IV. 2. La spectrométrie Mössbauer</b>	<b>73</b>
IV.2. 1 Principe de la spectrométrie Mössbauer	
1. Le facteur f (facteur Debye Waller)	
2. Action de l'environnement sur les niveaux nucléaires	
<b>IV. 3. Rappels</b>	<b>78</b>
<b>IV. 4. Partie expérimentale</b>	<b>79</b>
<b>IV. 5. Résultats</b>	<b>80</b>
IV. 5. 1 Etude des spectres à 300K	
IV. 5. 2. Etude des spectres à basse température 77 K.	
IV. 5. 3. Discussion	
<b>IV.6. Conclusion</b>	<b>85</b>

**Chapitre V : Mesures Magnétiques**

<b>V.1. Mesures expérimentales</b>	<b>90</b>
<b>V.2. Résultats</b>	<b>91</b>
V.2.1. Mesures de FC et ZFC	
V.2.2. Cycles d'hystérésis	
V.2.3. Champ Coercitif	
<b>V. 3. Discussion</b>	<b>96</b>
V. 3. 1. FC – ZFC	
V. 3. 3. Susceptibilité réelle et imaginaire	
<b>V.4. Conclusion</b>	<b>104</b>

**Chapitre VI : Modélisation numérique de poudres de fer nanostructurées**

<b>VI.1 Introduction</b>	<b>107</b>
<b>VI.2. Présentation des principales méthodes de simulation</b>	<b>109</b>
VI.2.1 Méthodes ab initio	

---

VI.2.2 La Dynamique Moléculaire	
VI.2.3 La méthode de Monte Carlo	
<b>VI.3 Les modèles énergétiques pour un composé métallique nanostructuré</b>	<b>111</b>
VI.3.1 Choix de la méthode de description de l'énergie totale	
1. Potentiel de paires de Lennard-Jones	
2. Embedded Atom Method « EAM »	
<b>VI.4. Choix des configurations de simulation de joints de grains</b>	<b>114</b>
VI.4.1 Préparation de la boîte de simulation	
1. Méthode 1 :	
2. Méthode 2 :	
VI.4.2 Taille de l'échantillon /conditions aux limites	
VI.4.3. Amplitude de déplacement des atomes	
VI.4.4. Technique de relaxation des grains nanocristallins	
<b>VI.5. Grandeurs mesurées sur le système</b>	<b>118</b>
VI.5.1. Cas du bicristal	
1. L'histogramme de distribution radiale	
2. L'histogramme de distribution angulaire	
VI.5.2. Cas du Joint De Grain « JDG »	
VI.5.3. Restriction de la zone de mesure des paramètres	
<b>VI.6. Résultats</b>	<b>122</b>
VI.6.1. Trempe et Relaxation : méthode I	
VI.6.2. Rapprochement – Relaxation : Méthode 2	
a) Histogramme de Distribution radiale	
b) Histogramme de distribution angulaire	
c) Excès d'énergie – Densité	
d) Distribution du nombre de voisin aux joints de grains	
VI.6.3. Relaxation du système à 10 K	
<b>VI.7. Conclusion</b>	<b>132</b>
<b><u>Conclusion générale et Perspectives</u></b>	<b>135</b>

# **Introduction Générale**

## Introduction Générale

Les nanomatériaux et les matériaux nanostructurés ont été largement étudiés au cours de cette dernière décennie en raison des applications potentielles extrêmement variées. Ils intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique, ... . Ces matériaux, variant sur une échelle de l'ordre de quelques nanomètres, se présentent sous diverses formes selon la dimensionnalité et sont caractérisés par la présence d'une fraction d'atomes associés à une zone interfaciale avec un arrangement désordonné appelée communément joint de grain dans le cas des poudres nanostructurées. La particularité de ces matériaux est qu'ils présentent une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques, par comparaison à celles du matériau massif. Ainsi la présence des joints de grains est de toute évidence un facteur important pour expliquer ces différences. Il devient nécessaire de comprendre la composition chimique et la structure de la surface ou du joint de grain: nombre de proches voisins et densité.

L'élaboration de ces matériaux à nanograins repose sur des voies d'élaboration extrêmement variées. Parmi ces modes de synthèse, nous pouvons citer entre autres la méthode de chimie douce (sol-gel, précipitation), de consolidation des clusters d'atomes ou le traitement thermique d'une phase métastable, la dévitrification partielle d'une phase métallique amorphe, la mécanosynthèse. En raison de cette diversité de méthodes de synthèse des matériaux nanostructurés, de l'existence d'une liaison étroite entre structure et mode d'élaboration et des caractéristiques communes (présence de grains parfaitement cristallisés, joint de grains, dislocation, ...), nous avons choisi de synthétiser les poudres nanostructurées de fer par broyage haute énergie. Cette technique permet la réalisation d'alliages par un mélange d'éléments chimiques d'une part, et d'autre part, d'élaborer des poudres nanostructurées par broyage de systèmes cristallins. Ainsi, malgré les progrès enregistrés dans l'étude des matériaux nanostructurés, l'obtention d'un échantillon propre, bien défini,

nécessite le contrôle d'un certain nombre de paramètres de broyage, ainsi qu'un bon conditionnement des échantillons destinés aux techniques de caractérisation. Il faut noter que l'utilisation du broyage haute énergie entraîne l'introduction par des déformations d'une très grande densité de défauts (dislocations, impureté ou lacunes) dans les grains microcristallins, conduisant à des nanograins cristallins séparés par des joints de grains. En général, ces impuretés sont localisées aux joints de grains.

Notre travail se place dans le cadre d'une étude générale sur les propriétés structurales et magnétiques de poudres nanostructurées de fer. Les joints de grains ont fait l'objet de plusieurs études. Par ailleurs, la nature et l'observation de ces joints de grains restent de nos jours controversées. Il est donc essentiel de mettre en évidence les joints de grains. Afin de clarifier les résultats quelquefois ambigus voire contradictoires, plusieurs techniques de sensibilités différentes et complémentaires ont été utilisées pour caractériser les poudres nanostructurées (diffraction de rayons X, spectrométrie Mössbauer, mesures magnétiques). Le choix de ces techniques est basé sur la faisabilité instrumentale (conditionnement des échantillons). De plus, pour comprendre les propriétés des poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage à haute énergie, nous avons utilisé la simulation numérique sur des systèmes modèles simples. Ainsi dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés structurales et microstructurales par diffraction de rayons X. Ceci a permis de mettre en évidence une structure de joint de grain peu désordonnée. L'étude par spectrométrie Mössbauer a confirmé une structure peu désordonnée mais n'a pas pu permettre de conclure sur l'existence et donc le rôle des joints de grains. L'investigation des propriétés magnétiques par VSM (« *Vibrating sample Magnetometer* ») a encore montré que l'hypothèse de joints de grains est indispensable pour comprendre le comportement des courbes d'aimantation de FC (« *Field Cooled* ») et ZFC (« *Zero Field Cooled* »). De plus les résultats de simulations numériques ont révélé une structure de joint de grain peu désordonnée avec faible épaisseur et proche de la structure du fer alpha.

Le plan de ce mémoire de thèse se présente de la façon suivante :

- Le premier chapitre est consacré à une étude détaillée des propriétés physiques et magnétiques des différentes catégories de matériaux nanostructurés et leurs modes d'élaboration. Ce rappel est nécessaire pour faciliter l'analyse des résultats et donner un aperçu de la complexité de



l'observation et la nature des joints de grains. Le second chapitre est consacré à la synthèse des poudres nanostructurées et les précautions prises pour éviter la contamination des poudres.

- Dans les chapitres III, IV et V, nous exposons les résultats portant sur la caractérisation des poudres respectivement par diffraction de rayon X, spectrométrie Mössbauer et mesures magnétiques.
  
- Enfin dans le chapitre VI, nous avons développé par simulation numérique sur des systèmes modèles simples deux techniques différentes pour décrire la structure des joints de grains dans les poudres nanostructurées.

# **Chapitre I**

## **Les matériaux nanostructurés**

## Chapitre I

### Les matériaux nanostructurés

#### I.1. Introduction

Lors de la dernière décennie ont été étudiés les matériaux nanostructurés qui ont constitué une nouvelle classe de matériaux, présentant non seulement un intérêt sur le plan fondamental (compréhension de la physique qui gouverne la croissance, la structure et les propriétés de ces matériaux), mais offrant également la perspective de réaliser des matériaux aux propriétés contrôlables et très souvent attrayantes dans de nombreuses applications. Ce dernier aspect est très pertinent pour le développement de nouvelles structures, par exemple dans le cas de la magnétorésistance géante.

La caractéristique commune des matériaux nanostructurés est la variation à l'échelle nanométrique (de quelques nm jusqu'à des dizaines de nm) d'au moins un des paramètres microstructuraux (dimension, taille des grains, composition chimique, densité atomique, orientation cristallographique). Les dimensions recherchées dans les matériaux nanostructurés sont en général inférieures à 100 nm, car c'est dans cette gamme de dimension que diverses propriétés commencent à évoluer de manière significative en raison d'un certain nombre d'effets liés au confinement. Les matériaux nanostructurés sont synthétisés artificiellement par une large variété de méthodes physiques, chimiques et mécaniques et peuvent être classés en fonction de leur dimensionnalité. Par exemple, certaines de ces propriétés changent en fonction de la méthode utilisée. Darozci et al. [1-2] ont montré que l'aimantation à saturation obtenue sur des échantillons de n-Ni préparés par broyage mécanique ou par galvanisation (electroplating) est pratiquement indépendante de la taille des grains. Cependant par la

technique de condensation de gaz inerte, on observe une forte diminution de l'aimantation d'environ 40% [3], attribuée à la présence de joints de grains dans les échantillons de n-Ni. En effet cette diminution est liée à la variation de densité du système ou à la nature des différents défauts (pores, ...).

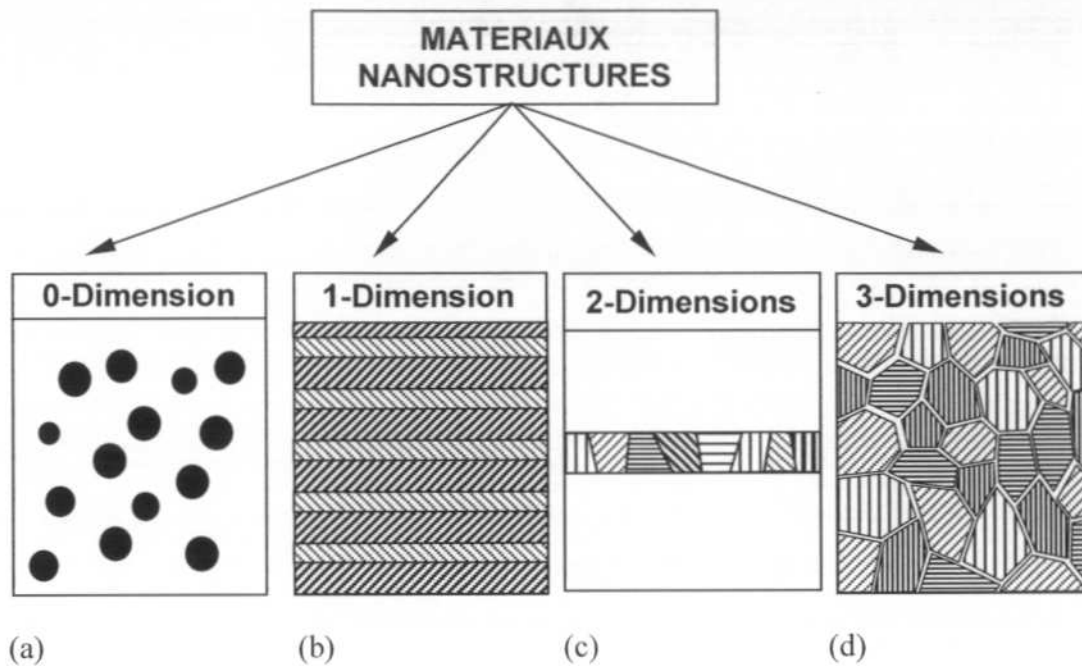
De nombreux laboratoires mènent activement des recherches à caractère pluridisciplinaire dans ce domaine. Les applications potentielles de ces "nanomatériaux" sont extrêmement variées et intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique, ... . De ce fait, les termes nanomatériaux et nanochimie sont indissociables. Ainsi, les progrès enregistrés dans l'étude des nanostructures résultent à la fois de la maîtrise des méthodes de synthèse et de la performance des moyens d'observation à l'échelle atomique.

Ce chapitre présente de façon générale les matériaux nanostructurés. Tout d'abord nous présentons les différents types de matériaux nanostructurés [4, 5] et les modes d'élaboration utilisés pour leur obtention. Ensuite une description détaillée des phénomènes induits lors du broyage haute énergie de poudres est également illustrée. Enfin dans la dernière partie du chapitre, nous nous focaliserons essentiellement sur l'investigation des propriétés physiques et magnétiques nouvelles que présentent les matériaux à nanograins en comparaison avec les composés massifs correspondants.

## **I.2. Types de matériaux nanostructurés**

Les matériaux nanostructurés peuvent être classés selon différents critères : la dimensionnalité apparaît dans la littérature comme le critère le plus pertinent. Ainsi, nous avons représenté sur la figure 1 une classification des nanomatériaux proposée par Siegel [4] :

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



**Figure I-1** : Représentation des quatre types de matériaux à nanostructure, d'après R.W. Siegel [4]

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

### 1. Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle

Les amas ou clusters d'atomes sont de petites particules isolées contenant moins de  $10^4$  atomes ou molécules dilués dans une matrice solide ou en suspension dans un liquide (ferrofluides). L'un des intérêts de ces clusters est l'importance scientifique de leurs propriétés physiques et chimiques mais également dans la réalisation de matériaux selon le concept de « Bottom-up ». Leur étude permet ainsi d'explorer la transition progressive des systèmes atomiques ou moléculaires vers la matière condensée. En effet, les clusters sont stables thermodynamiquement et fournissent un système unique pour la compréhension des mécanismes tels que la nucléation, l'adsorption ou les transitions de phases.

Par ailleurs, les nanoparticules sont des systèmes plus importants, composés d'environ  $10^6$  atomes. Comme pour les amas, les nanoparticules sont généralement synthétisées à partir

de la phase vapeur par un nombre important de techniques physiques (méthode de condensation de gaz inerte). Les procédés sol-gel et de co-précipitation entre autres permettent de synthétiser plus particulièrement les nanoparticules, qui peuvent être ensuite insérées dans une matrice polymère ou céramique ou exposées à des atmosphères réactives (exemple l'oxygène). Enfin, il faut mentionner que leur composition et leur état de surface sont étroitement liés aux conditions d'élaboration.

## **2. Les couches multiples et les couches simples nanostructurées de une ou deux dimensions**

Un matériau nanostructuré à 1 D est constitué d'empilements de couches monocristallines ou d'alliages homogènes d'épaisseur nanométrique tandis qu'une nanostructure à 2 D est constituée d'une monocouche polycristalline d'épaisseur nanométrique. Il est important de noter qu'une couche nanométrique aura un comportement quasi bidimensionnel et ses propriétés seront étroitement liées à la nature du substrat et à l'interface (phénomène de mismatch). Pour des matériaux multicouches composés de couches successives présentant aux interfaces un arrangement parfait de couches successives, on parle de super-réseaux. Généralement les multicouches possèdent des interfaces dont la structure et la composition chimique peuvent différer de celles des couches individuelles. De plus, la faible distance entre deux interfaces successives entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Ce type de matériaux présente une grande densité d'interface ( $10^{25} \text{ m}^{-3}$  pour des grains de 10 nm de diamètre).

Les principales méthodologies utilisées pour la préparation des couches sont extrêmement nombreuses et bien connues et requièrent des conditions d'ultra vide. En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, d'abord celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat. Elles s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs. Enfin, les autres méthodes impliquent un environnement à pression très réduite dans lesquelles le matériau sera déposé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique. Ici nous ne citerons que les techniques couramment employées :

- le processus d'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy),
- l'électrodéposition,

- la technique de spin coating pour les films minces de polymères,
- l'irradiation d'un matériau cible par une impulsion laser.

En raison de leurs propriétés spécifiques, telle que la magnétorésistance géante, les multicouches revêtent un intérêt fondamental, notamment pour l'étude des mécanismes quantiques élémentaires. En plus, elles trouvent de nombreuses autres applications pratiques dans divers domaines, par exemple l'optique ou la mécanique (capteurs, microprocesseurs pour conduire à des réalisations dites "intelligentes"...) )

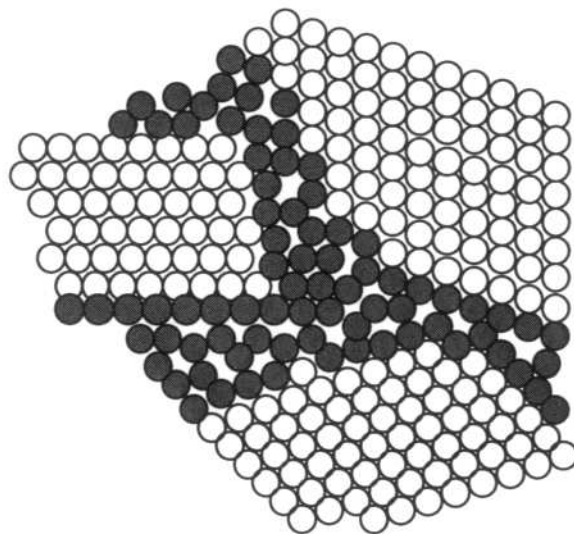
### 3. Les matériaux nanostructurés ou nanocristallins tridimensionnels

Les matériaux nanostructurés sont constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille est inférieure à ~ 50 nm. Ces matériaux sont composés essentiellement de deux grandes parties, une phase cristallisée et une phase interfaciale avec un arrangement désordonné communément appelée joint de grain [7-9]. A cause de la taille des grains une large fraction d'atomes dans ces matériaux est localisée à l'interface. Cette fraction volumique d'atome influençable est de l'ordre de  $V_g = 3e/\langle d \rangle$ , où  $e$  est l'épaisseur effective moyenne de la zone d'influence du joint de grain et  $\langle d \rangle$  est la taille moyenne des grains. Pour une épaisseur  $e \sim 1$  nm et une taille de 10nm,  $V_g$  est ainsi d'environ 30%. On distingue généralement une épaisseur de zone intergranulaire variable. Le matériau présente alors une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques, par comparaison à celles du matériau massif.

L'élaboration de ces matériaux à nanograins repose sur des voies d'élaboration extrêmement variées. Parmi ces modes de synthèse, nous pouvons citer la méthode de chimie douce (sol-gel, précipitation), de consolidation des clusters d'atomes ou le traitement thermique d'une phase métastable, la dévitrification partielle d'une phase métallique amorphe, la mécanosynthèse utilisée sur des alliages intermétalliques. Par exemple Gleiter et al [8-10] ont synthétisé des poudres nanostructurées de fer par compaction de nanoparticules obtenues à l'aide de la méthode de condensation dans un gaz inerte. La densité mesurée sur des disques est d'environ 75% de la densité du matériau polycristallin. L'étude par spectrométrie Mössbauer a mis en évidence la présence des joints de grains présentant une structure désordonnée, séparant des grains cristallins ayant pour structure la phase cubique centrée (CC).

Les propriétés et la structure des nanograins ne dépendent pas seulement de la composition chimique, de la taille et de la forme des grains. Elles dépendent également du mode d'élaboration [11-14]. Par exemple, l'utilisation de la mécanosynthèse (broyage) ou irradiation à très haute énergie entraîne l'introduction par des déformations d'une très grande densité de défauts (dislocations, impuretés ou lacunes) dans les grains microcristallins, conduisant à des nanograins cristallins séparés par des joints de grains.

La caractéristique commune de ces systèmes est la forte influence des zones interfaciales et superficielles sur les propriétés macroscopiques. L'effet de surface ou interface confère alors au matériau un caractère biphasé. Il devient nécessaire de comprendre la composition chimique et la structure de la surface ou du joint de grain: nombre de proches voisins et densité. Par ailleurs l'orientation cristallographique varie d'un grain à un autre. Sur la figure ci-dessous nous avons schématisé un modèle de nanostructure 3D composé de grains cristallins séparés par des joints de grains.



**Figure I-2 :** Représentation schématique d'une nanostructure 3D, où les grains cristallisés (en blanc) sont liés par des joints de grains (en gris) possédant un ordre topologique et /ou chimique différent.

Nous venons de voir qu'au cours des dernières décennies, plusieurs techniques de synthèse ont permis l'obtention de matériaux nanocristallins reproductibles avec contrôle des paramètres nanostructuraux. On peut classer les techniques en deux catégories :



- Les méthodes à une étape qui produisent directement des matériaux solides à structure nanocristalline. On peut citer par exemple la méthode d'électrodéposition, la recristallisation à partir de l'état amorphe et la déformation plastique.
  
- Les méthodes à deux étapes consistent en la synthèse de poudres ultrafines, suivie de la compaction de la poudre pour constituer un matériau nanocristallin. Parmi ces techniques à deux étapes on peut citer la méthode de condensation en gaz inerte. Cette méthode présente quelques inconvénients, notamment l'introduction de gaz inerte et d'autres gaz résiduels tels l'oxygène et l'hydrogène dans le matériau final. La technique de mécanosynthèse est une autre méthode largement utilisée pour la production de poudres nanostructurées. Dans cette technique, les nanograins sont obtenus par décomposition d'une poudre composée de grains microcristallins. En raison de la diversité des méthodes de synthèse des matériaux nanostructurés, de l'existence d'une liaison étroite entre structure et mode d'élaboration et des caractéristiques communes (présence de grains parfaitement cristallisés, joint de grains, dislocation...), nous nous limiterons dans le paragraphe suivant au broyage haute énergie afin de comprendre son rôle pendant la transformation de phase induite par le broyage et développer ainsi de nouveaux alliages à fonctionnalité et/ou propriétés spécifiques.

### **I.3. Elaboration de poudres nanostructurées obtenues par mécanosynthèse**

#### **1. Introduction**

Deux termes sont couramment utilisés dans la littérature anglo-saxonne pour désigner le processus de broyage réactif haute énergie. La mécanosynthèse proprement dite est un puissant outil permettant la production de poudres nanostructurées métastables à partir d'un mélange de poudres élémentaires (Mechanical alloying). Parallèlement à la mécanosynthèse « directe », le broyage mécanique (Mechanical grinding) consiste à confiner des poudres (de métal pur, intermétallique, alliages) de composition stœchiométrique pour obtenir un matériau nanostructuré qui n'est pas nécessairement homogène.

Développée à la base par Benjamin et al. [15] pour produire des alliages à dispersion d'oxyde et alliages à base de fer pour l'industrie aérospatiale, cette technique a montré sa

capacité à synthétiser une variété de phases d'alliage en équilibre ou hors équilibre à partir d'alliages parents ou de poudres élémentaires. La phase hors équilibre synthétisée peut être alors décrite par une nanostructure, une solution solide supersaturée, une phase cristalline métastable, ... [16-18]

Depuis les années 80, suite aux travaux de Yermakov et al. [19] et de C.C. Koch et al.[17, 21] qui ont montré les potentialités de la mécanosynthèse dans le domaine de l'amorphisation à l'état solide, on assiste à une inflation du nombre de publications relatives aux transitions de phases induites par mécanosynthèse.

Le problème de la fabrication de nouveaux matériaux (amorphes, alliages immiscibles, nanomatériaux, phases hautes températures, etc.) à une échelle industrielle tient à leur métastabilité qui impose des techniques de synthèse qui limitent les quantités produites. Par exemple un broyeur de type laboratoire utilise entre 1 et 10 grammes tandis le broyeur de type industriel peut utiliser jusqu'à une tonne. La mécanosynthèse, de mise en oeuvre aisée, devrait permettre un passage de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle malgré le faible rendement énergétique de cette méthode d'élaboration. Pour ces deux raisons, métastabilité et applications envisageables, la synthèse par voie mécanique fait l'objet de nombreux travaux destinés à caractériser ce procédé et à comprendre les mécanismes selon lesquels des matériaux aussi variés peuvent être produits.

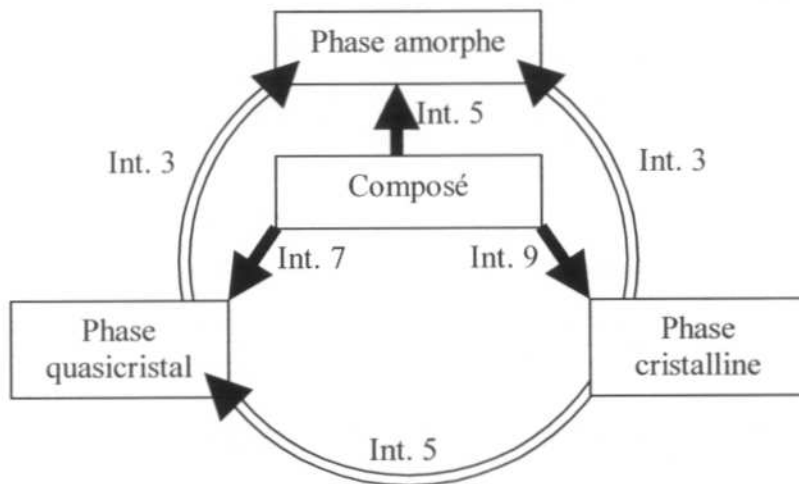
## **2. Différents types de broyeurs**

Le broyage mécanique s'effectue généralement sous atmosphère contrôlée (argon, azote, ...) dans différents types de broyeurs. Par exemple, on peut citer les broyeurs de type attriteur, vibrant (Fritsch, Spex) et planétaire (P7). Pour l'expérience décrite dans le chapitre suivant, nous utiliserons un broyeur planétaire. Les poudres élémentaires sont mélangées et chargées dans les jarres contenant des billes de 10 mm de diamètre.

## **3. Transformation de phase**

Le broyage haute énergie n'induit pas implicitement une transformation de phase. La structure du composé de départ peut être conservée. Dans ce cas, on obtient une poudre nanostructurée composée de grains cristallins avec des tailles moyennes de l'ordre de 10-20 nm et une forte présence de joints de grains.

Lors du broyage haute énergie des transformations de phases peuvent se produire [21]. Cette transformation provient en général des chocs mécaniques intervenant lors du broyage. Il est intéressant de rappeler que selon le choix des conditions expérimentales, une phase amorphe, quasi-cristalline ou cristalline peut se produire directement par une réaction de l'état solide comme illustrée sur la figure 3. Cette phase formée dépend de l'intensité de broyage (voir tableau 1) et de la température (poudre – broyeur) lors du broyage. Michel et al.[22] ont mis en évidence des modifications structurales intervenant dans des composés d'oxydes broyés, par exemple la transition de  $ZrO_2$  monoclinique vers la structure cubique.



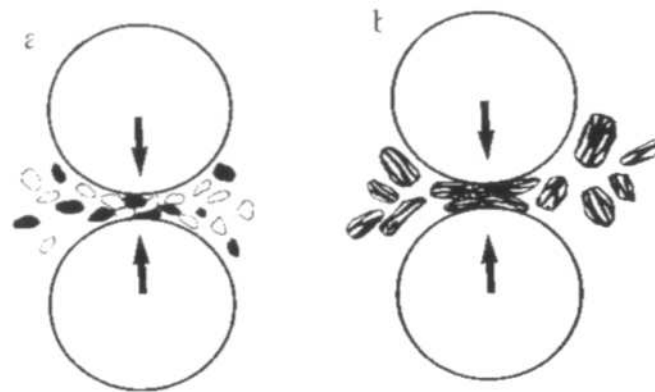
Int. : Intensité de broyage

**Figure I-3 :** Schéma illustrant les transitions possibles par mécanosynthèse.

#### a. Mécanisme de broyage d'alliages et de composés

Lors du broyage haute énergie les particules de la poudre sont respectivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées. A chaque collision, une certaine quantité de poudre (environ 1000 particules) sont piégées entre les billes. La force de l'impact déforme les particules entraînant une fracture. La nouvelle surface ainsi créée est capable d'accepter le ressoudage. Dans ce cas, ceci conduit à la croissance de la taille des particules. En utilisant des matériaux malléables, ductiles, souples, cassants et fragiles, la tendance des particules à se souder et former de grosses particules devient importante. Une distribution de taille de particules est développée avec des particules pouvant atteindre la taille des particules initiales.

En régime stationnaire, on obtient sans difficulté des poudres nanostructurées constituées de grains orientés différemment et une forte proportion de joint de grains due à la taille finale des grains. Cette taille finale dépend plus des constantes mécaniques caractéristiques du matériau que des conditions de broyage (énergie, rapport masse billes/poudre, ...). Ces derniers paramètres influencent généralement la cinétique et éventuellement l'épaisseur des joints de grains qui est typiquement de une à quelques couches atomiques.



**Figure 1-4 :** Schéma de la dynamique, fragmentation et de ressoudage des poudres lors du broyage.

Initialement limitée aux matériaux métalliques, le broyage haute énergie s'est depuis étendu aux matériaux ioniques, semi-conducteurs, céramiques et plus récemment aux matériaux organiques. La mécanosynthèse dite indirecte permet par activation mécanique d'accélérer et/ou de modifier des processus liés à la diffusion thermique tels que les transitions de phases induites par recuit, les réactions exothermiques autoentretenues et le frittage.

### **b. Composé intermétallique désordonné**

Le broyage haute énergie introduit une forte énergie libre dans le matériau pendant le processus. Cette énergie peut être stockée sous forme de désordre anti-site ou de joint de grain telle que

$$\Delta G (\text{broyage}) = \Delta G (\text{désordre}) + \Delta G (\text{joint de grain}). \quad (1)$$

Le désordre atomique dans les intermétalliques se manifeste de trois manières différentes [23]. D'abord, deux atomes concernés occupent des sites inappropriés. Ils portent

le nom d'anti-site désordonné. Ceci introduit une contrainte dans le réseau. Ce type de désordre s'observe dans plusieurs composés broyés avec la structure A15 (Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Si ...) et B2 (CoGa et AlRu). Ensuite, des défauts triples peuvent être générés. Dans un matériau équiatomique tel que CoGa, les atomes du métal de transition Co peuvent se substituer sur les sites de Ga entraînant un désordre anti-site. Mais comme tous les atomes de Ga restent sur leurs propres sites, ceci conduit impérativement à la présence de lacunes dans les sites de Co pour maintenir la stœchiométrie. Ainsi les lacunes sur les sites de Co et les anti-sites formés par les atomes de Co avec un taux de 2/1 constituent un défaut triple. Enfin, on peut avoir également redistribution des interstitiels où les atomes occupant des sites octaédriques sont transférés sur des sites tétraédriques (cas de Mn<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>). De plus, l'affinement des grains induit une croissance de la zone interfaciale et l'énergie libre du système s'élève. La somme de l'énergie de ces deux effets (désordre et création de joint de grain) sera l'énergie totale introduit lors du broyage.

En général, le broyage d'intermétallique ordonné aboutit à l'une des trois transformations suivantes [23-24]:

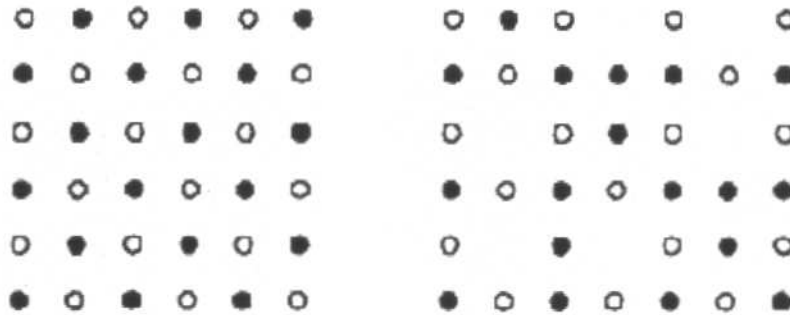
- Formation d'une phase amorphe observée dans par exemple dans NiZr, CoZr, ...,
- Formation d'une phase différente avec une structure cristalline complexe : TiSi<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>.
- Formation d'une solution solide d'une composante dans les autres CoZr ;

De plus Gialanella S. et al. [25] ont montré que le paramètre de maille peut augmenter légèrement (0,3 – 0,8%) dans l'état désordonné si le désordre provient des anti-sites désordonnés tandis que le paramètre décroît s'il s'agit d'un désordre triple.

Dans le CoZr (désordonné), Cho et Koch [20] n'ont pas observé de décroissance des intensités de réflexion avant l'amorphisation. Ils ont ensuite conclu que l'énergie très élevée du joint de grain dans ce système doit conduire à une transition cristal-amorphe et non par destruction progressive de l'ordre à longue portée.

La transformation de l'intermétallique en solution solide ou amorphe par broyage mécanique est déterminée par l'énergie libre de la phase amorphe et la phase cristalline. Par exemple l'intermétallique se transforme en solution solide si l'enthalpie de l'état amorphe est

plus grande que celle de la solution solide [26]. Ainsi si  $\Delta G(\text{broyage}) > \Delta G^{a-c}$ , une amorphisation se produit. D'autre part si  $\Delta G < \Delta G$  il n'y a pas d'amorphisation. On a dans ce cas une solution solide.



**Figure I-5** : Représentation à 2D d'un défaut triple désordonné.

- a- structure ordonnée
- b- défaut triple désordonné, Co sur les sites de Ga et lacunes sur les sites de Co.

### c. Mécanisme d'amorphisation

Pour expliquer le mécanisme d'amorphisation par mécanosynthèse ou broyage, Ermakov et al. [27-28] ont supposé lors des premières investigations que les particules de poudres se fusionnent à cause du fort taux de déformation plastique aboutissant ainsi à une élévation importante de la température locale des poudres. Cependant les mesures de température effectuées lors du broyage indiquent une valeur de température en dessous de la température de fusion des particules. Pour expliquer ce mécanisme, les auteurs émettent comme hypothèse que l'amorphisation lors du broyage n'est pas purement un processus mécanique puisqu'une réaction d'état solide similaire a été observée dans les films minces [29].

Pendant le broyage, la déstructuration de la phase cristalline provient d'une accumulation de défauts structuraux tels que dislocations, lacunes, joints de grains. La diminution progressive de la taille des grains et par conséquent l'augmentation de la région interfaciale et l'expansion du paramètre de maille pourrait contribuer à accroître l'énergie libre du système [30]. J. Eckert [31] et al ont montré que l'énergie emmagasinée pendant le broyage peut atteindre 50% de l'enthalpie de montée. Ses défauts élèvent l'énergie libre du

système à un niveau plus élevé que celle de la phase amorphe. Par conséquent la formation de la phase amorphe devient possible.

Dans le cas des alliages ordonnés, le processus d'amorphisation se produit quand le paramètre d'ordre à longue portée est inférieur à 0.6 avec une expansion volumique d'environ 2% [32].

L'irradiation de matériaux cristallins par des particules énergétiques ou des électrons est également connue pour causer une amorphisation quand les conditions suivantes sont réunies :

- température de transition ordre désordre des intermétalliques supérieure à la température de fusion ( $T > T_m$ ),
- structure cristalline complexe,
- fraction de l'atome de type A est supérieur à 1/3 ( $f_A > f_B$ ) et
- composé intermétallique avec une gamme d'homogénéité restreinte.

Les intermétalliques peuvent être amorphisés par mécanosynthèse quand les critères ci-dessus ont été suivis. Beke et al [33-34] ont estimé que l'énergie de mismatch élastique stockée dans une solution solide ordonnée est détruite quand il est à longue portée. Les auteurs ont montré que si  $T > T_m$  et le rapport de l'énergie de mismatch à l'énergie du système ordonné est élevée, l'amorphisation peut se produire.

Quand la distorsion locale atteint une valeur critique, l'ordre à longue portée est détruit (déstabilisation de la phase cristalline) et on assiste à la formation d'une phase amorphe. La synthèse de phase amorphe à partir d'un mélange de poudres a entraîné la croissance de l'activité de recherche dans ce domaine.

#### **1.4. Propriétés physiques et magnétiques nouvelles**

Les nanoparticules magnétiques ont généré des intérêts croissants au cours de ces dernières années en raison de leur propriétés fondamentales nouvelles, constituant ainsi à la fois un challenge scientifique et technologique compte tenu de leur potentiel d'application



(enregistrement magnétique, stockage, ...). En effet, les techniques de préparation (sol-gel, condensation en phase gazeuse) ont permis de mieux contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules avec des compositions reproductibles et donc de comprendre ou d'appréhender les développements fondamentaux du magnétisme intraparticulaire et interparticulaire, initié par les travaux de Néel [36, 37].

Les matériaux nanostructurés avec des grains dont la taille est de l'ordre de 10 nm, présentent des propriétés différentes et souvent supérieures à celles des matériaux conventionnels (massif), en raison de la longueur caractéristique ( $<20$  nm) de certaines propriétés, à savoir les propriétés magnétiques.

Parmi ces propriétés améliorées, le magnétisme représente un bon exemple, avec une importante implication technologique; par exemple amélioration du champ coercitif, de l'aimantation rémanente dans les alliages nanostructurés en diminuant la taille des particules. En effet, l'augmentation de la fraction atomique liée à la surface et/ou interface entraîne un effet de plus en plus important sur les propriétés magnétiques. Les propriétés intrinsèques du matériau (aimantation spontanée, anisotropie magnétocristalline) sont fortement influencées par la taille des particules. L'arrangement atomique désordonné et la faiblesse du nombre de voisins atomique sur la surface sont responsables de la décroissance de l'aimantation spontanée d'un matériau ferromagnétique en diminuant la taille.

Dans le cas contraire, un matériau non magnétique ou antiferromagnétique peut acquérir un moment pour des particules de très faibles tailles. Cependant l'énergie d'anisotropie totale peut croître en diminuant la taille des particules en dessous d'une certaine valeur de la taille à cause de la croissance de la contribution de l'anisotropie de surface.

#### **1.4.1. Propriétés des fines particules**

##### **1. Particules monodomaines**

Il est établi que les matériaux magnétiques de tailles de quelques microns sont constitués de multitudes de domaines structuraux, qui sont divisés uniformément en domaines magnétiques séparés par des parois magnétiques appelées paroi de Bloch afin de minimiser



l'énergie magnétostatique. Cependant cette énergie à minimiser (énergie totale) est la somme de plusieurs termes :

- contribution magnétostatique,
- contribution d'échange,
- contribution dipolaire et
- contribution d'anisotropie.

En conséquence c'est la balance finale de l'énergie qui déterminera la structure du domaine et la forme. En diminuant la dimension du cristal, la taille du domaine est également réduite et leur structure peut changer aussi bien la largeur et la structure de la paroi. A cause de la valeur de l'énergie de formation des domaines de paroi, l'équilibre avec l'énergie magnétostatique limite la subdivision en domaines. Par conséquent, le cristal atteint une valeur limite en dessous de laquelle on a un système monodomaine [38].

Pour des particules magnétiques, la limitation de la dimension des grains dépend de l'aimantation spontanée, de l'énergie d'échange et de l'anisotropie. Pour un cristal sphérique, le rayon caractéristique  $R_c$  est donné par :

$$R_c = \frac{9}{\mu_0} \frac{E_\sigma}{M_s^2} \quad (2),$$

où  $M_s$  est l'aimantation à saturation et  $E_\sigma$  l'énergie de la paroi de domaine par unité de surface donnée par la formule :

$$E_\sigma = 2\sqrt{\frac{K}{A}} \quad (3)$$

avec  $K$  : constante d'anisotropie

$A$  : densité d'énergie d'échange

Par exemple, une estimation de  $R_c$  pour le Fe est 15nm alors qu'elle est de 35 nm pour le Co.

## 2. Le superparamagnétisme

Pour des particules monodomaines, l'énergie d'anisotropie est proportionnelle en première approximation au volume de la particule. Cette énergie est associée à l'énergie de

barrière qui indique la facilité avec laquelle le moment magnétique résultant de la particule va pouvoir basculer d'une direction de facile aimantation vers une autre. Pour une anisotropie uniaxiale l'énergie de barrière est donnée par :

$$E_B = KV \quad (4)$$

Ainsi en diminuant la taille des grains, l'anisotropie diminue et pour un grain de taille plus faible que le rayon caractéristique  $R_c$ , il devient si faible qu'on pourrait le comparer à l'énergie thermique  $kT$ . Ceci implique que l'énergie de barrière pour l'aimantation réversible peut être surmontée ; le moment magnétique total des particules peut alors fluctuer thermiquement comme un spin dans un matériau paramagnétique : ce comportement est appelé communément superparamagnétisme que Néel fut le premier à décrire [36, 37]. Les spins dans le système monodomaine restent couplés (ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement, selon le cas) et leur dynamique peut répondre à des mécanismes complexes (curling, ...). En effet, lorsque les particules sont très petites, la plupart des atomes se trouve en surface entraînant de fortes modifications des propriétés magnétiques et électroniques, conduisant ainsi au concept d'anisotropie de surface. La caractéristique de la nanoparticule superparamagnétique [39] dépend essentiellement de la constante d'anisotropie et de  $M_s$  ( $K=5.10^5$  erg /cm<sup>3</sup> pour  $\phi < 20$  nm).

### 3. Relaxation superparamagnétique

Généralement le comportement magnétique des particules fines dépend du temps de mesure de  $\tau_m$  associé au temps de relaxation  $\tau$  lié à l'énergie de barrière. L'énergie d'anisotropie magnétique totale considérée souvent comme uniaxiale peut être donnée par :

$$E(\theta) = E_B \sin^2(\theta) \quad (5),$$

avec  $\theta$  : angle entre le vecteur d'aimantation et l'axe de facile aimantation et  $E_B = KV$  : énergie de barrière.

En absence de champ extérieur, on obtient deux minima en  $\theta = 0$  et  $\theta = \pi$  séparés par une énergie de barrière égale à  $KV$ . En présence d'un champ orienté selon l'axe de facile aimantation, l'énergie d'une particule ferromagnétique devient :

$$E(\theta) = E_B \sin^2(\theta) - HVM_S \cos(\theta) \quad (6),$$

Pour  $H < 2E_B$ , il y a deux minima en  $\theta = 0$  et  $\theta = \pi$ . La variation d'énergie est donnée par  $\Delta E$  suivant le sens de parcours :

$$\Delta E = E_B \left( 1 + \frac{HVM_S}{2E_B} \right)^2 \text{ entre } 0 \text{ et } \pi \quad (7),$$

et

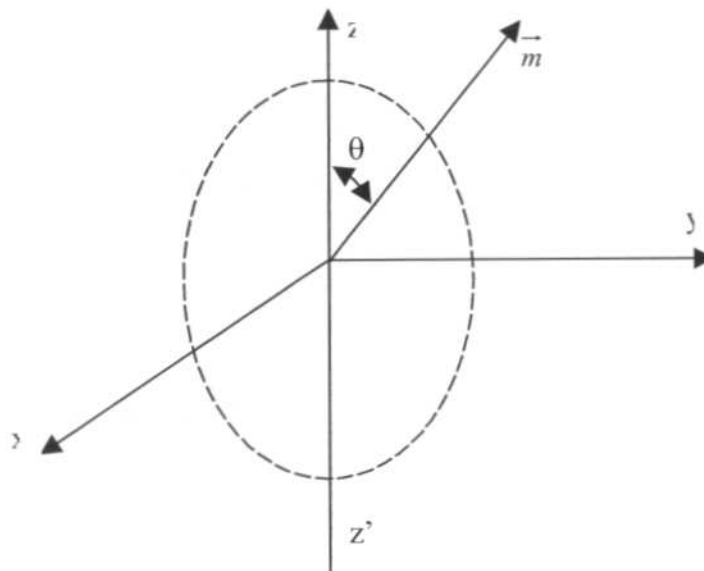
$$\Delta E = E_B \left( 1 - \frac{HVM_S}{2E_B} \right)^2 \text{ entre } \pi \text{ et } 0 \quad (8),$$

En revanche pour  $H > 2E_B$ , il existe seulement un seul minimum en  $\theta = 0$ .

A la température thermodynamique, la probabilité  $f(\theta)d\theta$  pour que l'aimantation forme un angle  $\theta$  avec les axes de facile aimantation est donnée par :

$$f(\theta) = \frac{1}{Z} e^{\frac{-E}{kT}} \sin(\theta) \quad (9),$$

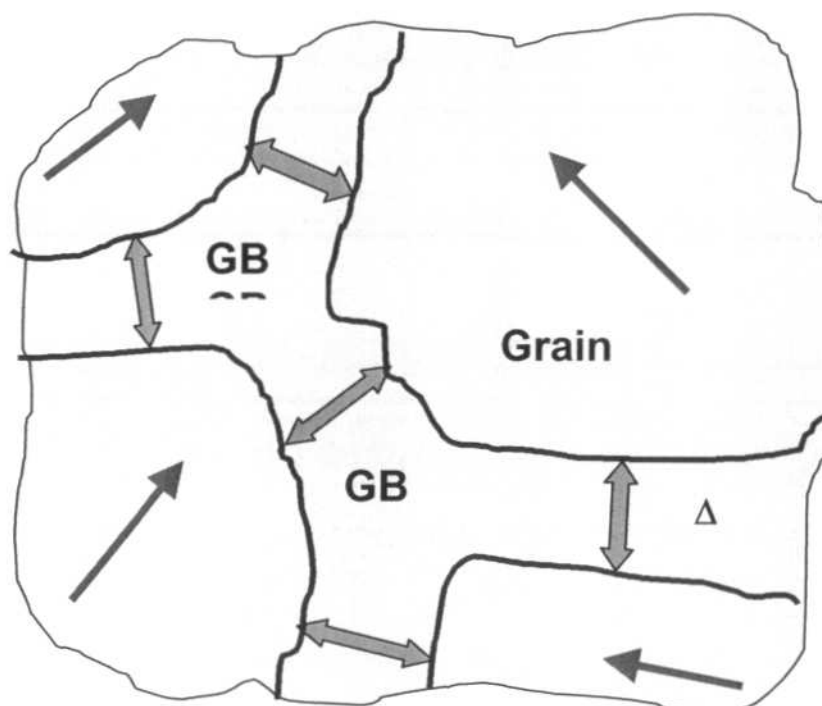
avec  $Z = \int_0^\pi e^{\frac{-E}{kT}} \sin(\theta) d\theta$  représentant la constante de Boltzmann



**Figure I-6:** Particule uniaxiale, de moment magnétique  $\vec{m}$  orienté selon l'angle  $\theta$  par rapport à son axe de facile aimantation.

La probabilité sera la même pour  $\theta = 0$  et  $\theta = \pi$ . L'aimantation pourrait alors être considérée comme fixée selon l'une des directions correspondant au minimum. C'est le cas dans un cristal ordonné avec une large aimantation. Si  $H$  est petit, la probabilité sera différente selon les deux directions. Pour une faible énergie d'anisotropie et  $H$  donné,  $f(\theta)$  devient large autour des minima et l'aimantation peut fluctuer autour des axes de facile aimantation. Cette fluctuation correspond à un saut d'un puits vers l'autre puits de potentiel.

Dans les systèmes réels, il existe généralement une distribution plus ou moins large de taille de nanoparticules. Cependant différents termes contribuent à l'énergie d'anisotropie totale d'un système monodomaine ; par exemple anisotropie magnétocristalline, magnétostatique, magnétoélastique, de forme et de surface. La dernière qui est liée à la nature chimique de la surface et le joint de grain peut devenir la plus dominante de l'énergie d'anisotropie des petites particules de 4 à 5 nm. Plusieurs études ont été effectuées sur ce thème. La rupture de symétrie en surface et à l'interface résulte d'une anisotropie magnétique de surface. Le désordre surfacique entraîne une modification de la valeur magnétique différente de celle attendue dans le cas d'une saturation d'aimantation dans le matériau massif. Un autre effet dû au désordre induit par la diminution de la taille et la contribution surfacique est la décroissance de  $T_c$  en comparaison du massif.



**Figure I-7** : Représentation de grains nanométriques séparés de joint de grains.

Pour une assemblée de nanoparticules, la dispersion influe sur le magnétisme collectif. En effet, les interactions interparticules de type dipolaire jouent un rôle selon la distance entre particules (centre-centre). S'il y a formation d'agrégats, les interactions d'échange deviennent prépondérantes. Dans le cas de poudres nanostructurées, la nature (épaisseur et composition) et la structure du joint de grain influera sur le mécanisme d'interactions entre grains, par comparaison de l'épaisseur et de la longueur de corrélation ferromagnétique.

#### **I.4.2. Anisotropie dans les fines particules**

Dans les matériaux 3D, l'énergie magnétocristalline, magnétostatique sont les principales sources d'anisotropie. D'autres types d'anisotropie peuvent être du même ordre de grandeur. Comme les propriétés sont liées au temps de relaxation  $\tau$  du moment magnétique de la particule,  $\tau$  est gouverné par  $E_B$  : énergie de barrière. Il est donc important de connaître les sources possibles d'anisotropie et leur contribution dans totale à l'énergie de barrière [40, 41].

##### **a. Anisotropie magnétocristalline**

Cette énergie due au couplage spin-orbite dans le potentiel cristallin représente l'orientation préférentielle de l'aimantation par rapport aux axes cristallographiques. Cette énergie est très importante dans la détermination des propriétés magnétiques de matériaux ferromagnétiques. Pour un cristal uniaxial (par exemple la structure hexagonale de Co ou tétragonale), cette énergie à l'ordre 2 s'écrit :

$$E_C = K_0 + VK_1 \sin^2(\theta) \quad (10),$$

où  $K_0$  et  $K_1$  sont les constantes d'anisotropie magnétocristalline,  $V$  le volume de la particule et  $\theta$  l'angle entre l'axe de facile aimantation et la direction du vecteur aimantation.

##### **b. Anisotropie de forme**

Dans le cas de particules ferromagnétiques ou ferrimagnétiques, des pôles magnétiques opposés sont présents aux extrémités opposées à la direction du spin. Les lignes de champ magnétiques qui joignent les pôles créent un champ démagnétisant à l'intérieur du système, ce qui est responsable de l'énergie magnétostatique.

Comme son nom l'indique, cette énergie est liée à la forme de la particule. Puisque les particules sont monodomaines, cette énergie est liée aux composantes du moment magnétique  $\vec{m}$  et s'écrit :

$$E = \frac{1}{2V} (N_x m_x^2 + N_y m_y^2 + N_z m_z^2) \quad (11),$$

où  $m_x$ ,  $m_y$  et  $m_z$  les composantes de  $\vec{m}$  et  $N_x$ ,  $N_y$  et  $N_z$  les facteurs démagnétisants. Pour une particule de forme ellipsoïdale, l'expression littérale de cette énergie est donnée par :

$$E = \frac{m^2}{2V} (N_x - N_z) \sin^2 \theta \quad (12),$$

### c. Anisotropie de surface

Cette énergie d'origine surfacique vient de l'existence de surface qui représente une discontinuité pour l'interaction magnétique. Cette forme d'énergie a été mise en évidence dans les films minces. L'expression de cette énergie pour une symétrie cubique s'écrit :

$$E = K_s \cos^2(\theta) \quad (13),$$

avec  $K_s$  : représente la constante d'anisotropie surfacique.

### d. Anisotropie magnétoélastique

C'est l'énergie due à la magnétostriction provenant dans la direction de l'aimantation d'une particule aimantée. Pour un matériau à magnétostriction isotrope, l'énergie magnétoélastique associée est :

$$E = -\frac{3}{2} \lambda_s \sigma S \cos^2 \theta \quad (14),$$

où  $\sigma$  est la valeur de la contrainte par unité de surface et  $\theta$  l'angle entre l'aimantation et l'axe du tenseur de contrainte.

e. Valeurs relatives

La figure regroupe les énergies d'anisotropies pour des symétries uniaxiale et cubique. D'autres termes peuvent contribuer à l'énergie totale d'anisotropie, citons l'anisotropie d'échange à l'interface s'il existe deux systèmes magnétiques différents en contact étroit [42], les modifications de l'énergie magnétocristalline dues aux distorsions cristallographiques ou aux effets d'un recuit et refroidissement sous champ magnétique qui peuvent créer de nouvelles directions de facile aimantation ou anisotropie de surface qui va dépendre aussi de la nature de l'interface et de l'adsorption éventuelle d'atomes.

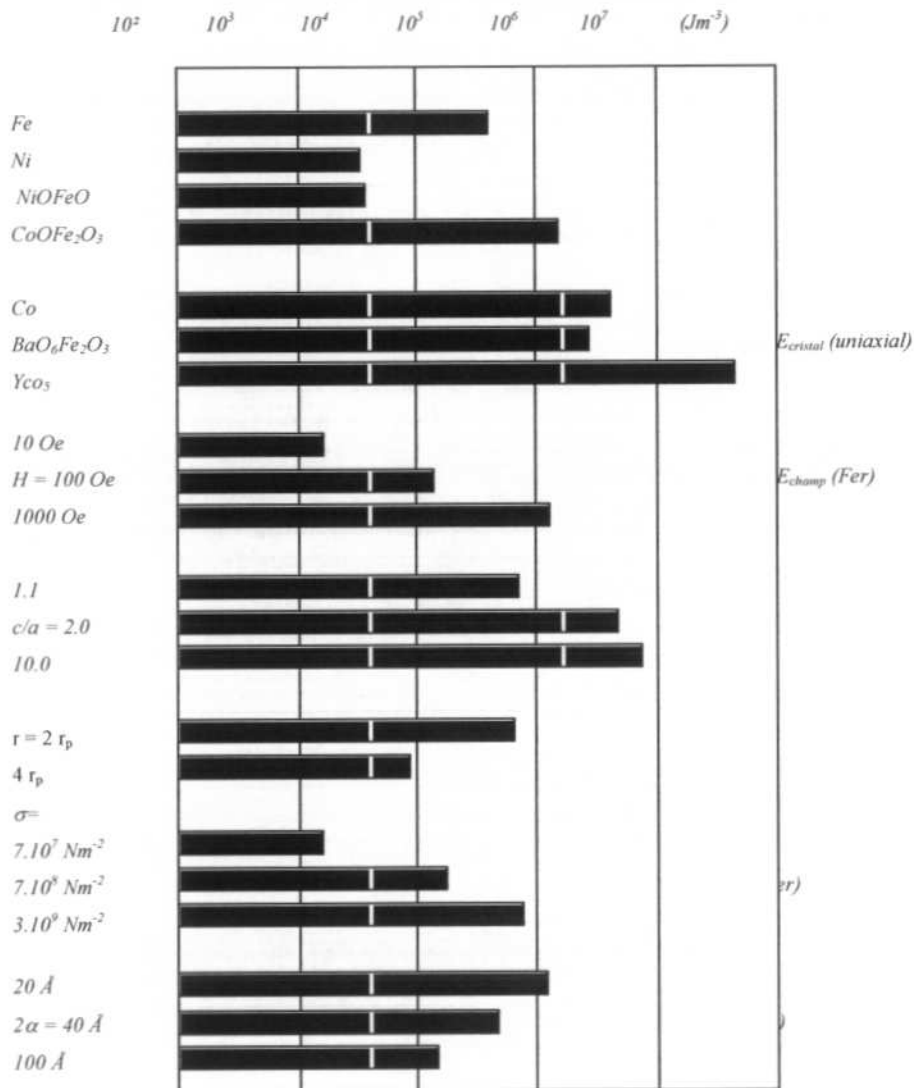


Figure I-8 : Comparaison des différentes énergies d'anisotropies pour les symétries uniaxiale et cubique [43]

### I.4.3. Calcul du temps de relaxation

Le calcul de  $\tau$  du moment magnétique  $m$  d'une particule est très important à cause de la valeur de  $\tau$  dans toutes les expériences. Une formule exacte est exigée mais difficile à établir en raison de la variété de l'anisotropie, interaction entre particules, effet de surface. Plusieurs types de modèles ont été proposés pour le calcul. Nous ne présenterons que trois modèles, à savoir le modèle de Néel [36, 37], de Brown [44, 45] et de Dormann [46].

Considérons un système de  $N$  particules avec une symétrie uniaxiale. Pour  $H_{ext} = 0$ , l'énergie d'anisotropie est :

$$E = KV \sin^2(\theta),$$

$\theta$  correspondant à l'angle entre l'aimantation et l'axe de facile aimantation comme indiqué sur la figure 6.

Pour  $K > 0$ , l'énergie aux minima ont la même valeur. A l'équilibre thermodynamique, les deux minimums sont égaux avec un nombre de particules identiques ( $N_1 = N_2 = N$ ). Considérons que  $P$  particules ont leur moment magnétique autour de l'axe  $oz$  et ( $N - P$ ) autour de  $oz'$  à l'instant  $t'$  après un temps  $dt$ . Le nombre de particules qui ont des moments suivants  $oz$  et  $oz'$  sont modifiés et l'échange donne :

$$dP = \frac{(N - P)}{2\tau} dt - \frac{P}{2\tau} dt \quad (15),$$

$\frac{1}{2\tau}$  représente la probabilité par unité de temps du moment magnétique réversible.

Le tableau ci dessous résume les valeurs caractéristiques du temps de mesure pour quelques techniques de mesures.



Type de mesure magnétique	$\tau_m$
Susceptibilité continue	Plusieurs dizaines de secondes Variables suivant la procédure de mesure
Susceptibilité alternative	$10^2$ - $10^4$ s expériences à basses fréquences
	$10^{-1}$ - $10^{-5}$ s expériences classiques
	$10^{-5}$ - $10^{-8}$ s expériences à hautes fréquences
Spectrométrie Mössbauer	$10^{-7}$ - $10^{-9}$ s
Résonance ferromagnétique	$10^{-9}$ s
Diffraction de neutrons	$10^{-8}$ - $10^{-12}$ s

**Tableau I-1** : valeur du temps de mesure pour quelques techniques.

#### a. Modèle de Néel

Le premier calcul de  $\tau$  a été effectué par Néel [36, 37]. Dans son calcul, les spins sont supposés couplés rigidement et se retourner en mode synchrone. Ce phénomène se produit quand le moment  $m$  est réversible. Il considère uniquement le cas de la symétrie uniaxiale et le calcul a été effectué pour  $\frac{E_B}{kT} \gg 1$ , où les moments sont orientés le long de l'axe de facile aimantation. L'assimilation du système de spins à un gyroscope permet de déduire l'expression de  $\tau$  :

$$\tau = \tau_0 e^\alpha \text{ avec } \alpha = \frac{KV}{kT} \quad (16),$$

### b. Modèle de Brown

Le calcul de Néel a été critiqué par Brown parce que le système n'est pas traité explicitement de façon gyromagnétique et en plus le modèle de Néel suppose une orientation approximative discrète (m suivant axe cristallographique). Brown[44] a donc proposé une nouvelle approche fondée sur un processus stochastique en supposant que l'orientation du moment magnétique peut être décrit par l'équation de Gilbert augmentée par un champ aléatoire  $h(t)$ . Le modèle de Brown [45] permet le calcul de  $\tau$  de façon générale. L'hypothèse nécessite l'existence de différentes directions des spins. Les spins sont parallèles avec le même moment et sont rigidement couplés. La validité de ce phénomène implique nécessairement une rotation synchrone. Malgré ce fait, en surface le désordre existe.

### c. Modèle de Dormann

D'autres méthodes ont été développées pour l'interprétation d'expériences particulières. On peut citer par exemple le modèle de Dormann [41, 46]. D'une part, le modèle permet d'affiner les calculs classiques du temps de relaxation (Brown [45], Aharoni [47]) pour un système de nanoparticules sans aucune hypothèse simplificatrice sur la forme de l'énergie. Ainsi la formule analytique [46] du temps de relaxation s'écrit :

$$\tau = \tau_0 e^\alpha \quad (17),$$

$$\text{avec } \tau_0 = \frac{V}{k_b T h'} \frac{1}{2(1 + \alpha/4)^{5/2}} \text{ et } \alpha = \frac{KV}{k_b T}$$

Cette formulation présente l'avantage d'être valable pour les basses et hautes énergies, alors que dans les approximations passées, deux formules étaient proposées, ce qui était gênant lorsque le temps de relaxation est dans la fourchette  $10^{-10}$ - $10^3$  s (spectrométrie Mössbauer, neutrons, ...).

#### I.4.4. Interaction interparticules

Quand la matrice est isolée, des interactions de superéchange peuvent exister selon la structure, la nature de la matrice et la liaison à l'interface entre particule et matrice. Pour un matériau isolé, nous savons que l'interaction d'échange est à courte portée mais si la liaison est favorable, des interactions de superéchange peuvent s'étendre jusqu'à une large distance.

#### I.4.5. Exemple de mesures expérimentales : *Field Cooled* et *Zero-Field Cooled*

Les expériences d'aimantation *Field Cooled* et *Zero-Field-Cooled* à bas champ sont très utiles pour mettre en évidence les propriétés de superparamagnétisme. Elles sont relativement simples à mettre en oeuvre et permettent de mettre en évidence les propriétés d'irréversibilité en dessous d'une certaine température, la température de blocage qui est corrélée au temps caractéristique de mesure. Une analyse précise du phénomène requiert aussi un processus expérimental bien défini, à savoir commencer le refroidissement sous champ dans le domaine paramagnétique. En pratique, les dispositifs instrumentaux ne permettent pas systématiquement de travailler dans la gamme de température requise. Ainsi, de nombreuses informations peuvent être déduites à partir d'une telle analyse concernant principalement la distribution d'énergie de barrière et la distribution volumique ; l'état magnétique des particules et les effets d'interactions interparticules à partir d'un point de vue dynamique aussi bien que statique. Au contraire, un refroidissement sous champ du système en partant d'un état magnétique (non bloqué) ne permet qu'une analyse qualitative.

##### a. *Zero-Field-Cooled* (ZFC)

Pour effectuer la mesure de *Zero-Field-Cooled*, l'échantillon est refroidi sans champ appliqué à partir d'une température où toutes les particules sont dans l'état superparamagnétique jusqu'à la plus basse température  $T_{min}$ . Ensuite un champ faible (de quelques dizaines à quelques centaines d'Oersted) est appliqué et la mesure de l'aimantation est effectuée en augmentant la température. Pour déterminer  $T_B$ , il suffit que les moments magnétiques des particules soient gelés dans une orientation aléatoire à  $T_{min}$ . Ceci peut être contrôlé facilement à partir de la valeur de l'aimantation *Zero-Field-Cooled* qui doit être nulle. Ainsi à basse température quand tous les moments sont bloqués,  $M_{ZFC}$  suit toujours la même variation, qui peut s'écrire :

$$M_{ZFC} = \frac{M_{nr}^2 H_{eff}}{3K} \quad (18),$$

où

$M_{nr}$  : l'aimantation non relaxée,  $K$  : constante d'anisotropie et  $H_{eff}$  : champ effectif de la particule.

Cette expression correspond à l'aimantation d'un système monodomaine avec une symétrie uniaxiale mais ne prend pas en compte l'existence d'un éventuel moment  $m$ . En augmentant la température,  $M_{nr}$  croît jusqu'à une valeur maximale reliée à  $T_B$ . Par la suite  $M_{ZFC}$  décroît et à partir d'une certaine température,  $M_{ZFC}$  décrit les propriétés thermodynamiques en équilibre, dans l'état superparamagnétique, à condition que le temps de relaxation des particules les plus grandes soit plus petit que le temps de chauffage.

Dans l'état superparamagnétique, en négligeant les interactions interparticules, la distribution volumique et l'anisotropie,  $M_{ZFC}$  est donnée par la formule suivante :

$$M_{ZFC} = M_{nr} L\left(\frac{M_{nr} V H_{eff}}{kT}\right) \quad (19),$$

où  $L$  est la fonction de Langevin

Pour un échantillon où les particules sont très loin les unes des autres, assimilées à des particules sans interaction,  $H_{eff} = H_{app}$ . Dans le cas contraire, la formule ci-dessus n'est plus valable.

### ***b. Field-Cooled (FC)***

Le processus de mesure de l'aimantation *Field-Cooled* est très proche de celui de l'aimantation *Zero-Field-Cooled* sauf que le refroidissement s'effectue sous champ, comme mentionné précédemment. Si une population appréciable de larges particules est bloquée à la température initiale (faible temps de relaxation), l'état magnétique initial de l'échantillon n'est pas bien connu, à cause du fait que l'état magnétique des particules bloquées dépend de l'histoire thermique de l'échantillon. Ceci change donc la valeur de  $M_{FC}$  selon la température initiale de refroidissement. En diminuant cette température,  $M_{FC}$  reste confondue à  $M_{ZFC}$  jusqu'à une température  $T_{bra}$ .

La forme des courbes de FC dépend fortement de la vitesse de refroidissement,  $rc$ , qui induit une température de blocage  $T_B(rc)$ . Chantrell et Wolhfarth [48] ont développé un modèle qui tient compte de la vitesse de refroidissement  $rc$ . Ce modèle prédit que pour une température  $T > T_B(rc)$  correspondant à la température de blocage, le système reste à l'équilibre thermodynamique (thermique) et  $M_{FC}$  suit la loi de superparamagnétisme comme

$M_{ZFC}$  en passant par  $T_B$ . Lorsque  $T < T_B(rc)$ , l'aimantation à l'équilibre est bloquée, et  $M_{FC}$  reste constante à la valeur  $(M_{FC})_{max}$ .

Une distribution de volume de particules donne une distribution de ces valeurs, donc des courbes adoucies. Cependant, la stabilité de  $M_{FC}$  s'obtient pour une température égale à  $T_B(rc)$  correspondant aux particules de volume le plus faible. De la même façon  $T_{bra} = T_B(rc)$  relative au plus grand volume appréciable.

Notons que en dessous de  $T_B(rc)$ ,  $M_{FC}$  est toujours hors d'équilibre thermodynamique et la variation de  $M_{FC}$  avec le temps sera observé si le temps d'observation est suffisamment long. De même, il est intéressant de savoir que  $(M_{FC})_{max}$  ne dépend pas de  $V$  en première approximation mais seulement de  $rc$  et du champ appliqué. Enfin, il faut noter qu'il n'y a pas de différence appréciable si les vitesses de refroidissement  $rc$  et de chauffage  $rh$  ne sont pas très différentes.

#### **1.4.6. Cycle d'hystérésis**

Le cycle d'hystérésis représente la réponse d'un matériau à un champ appliqué. Il donne les caractéristiques magnétiques d'un échantillon intéressant. D'un point de vue pratique, le cycle d'hystérésis peut s'expliquer par des considérations de déplacements et d'ancrages des parois de Bloch dans le cas d'un système multidomaine.

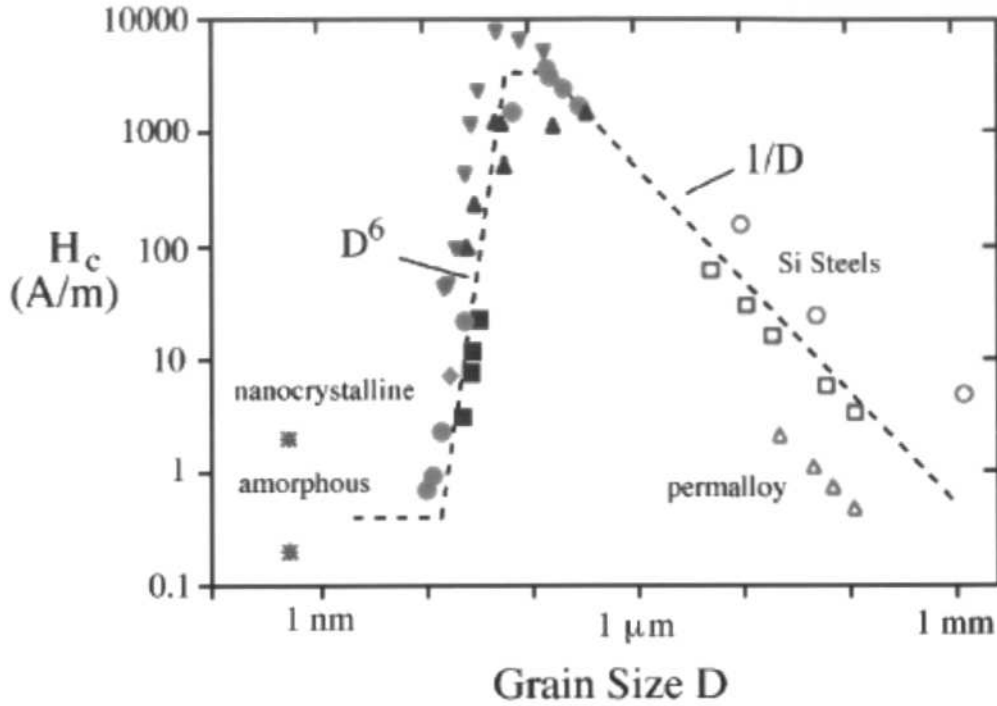
Ainsi lorsqu'on soumet à un champ magnétique croissant sur l'échantillon, l'évolution de l'aimantation dans le cas d'une particule multidomaine se divise en trois grandes étapes. Une évolution lente aux faibles champs, les parois de Bloch se déforment ; ce mécanisme entraîne une augmentation réversible de l'aimantation. Si le champ est supprimé, l'aimantation devient nulle. Dans la région intermédiaire correspondant à un champ supérieur à une valeur critique, l'aimantation croît très rapidement de façon irréversible. Cette augmentation s'accompagne d'un déplacement des parois qui vont s'ancrer sur des défauts. Pour les régions champ fort, la variation d'aimantation change de courbure et tend asymptotiquement vers une limite notée  $M_s$  et désignée comme aimantation à saturation. Le processus de rotation des spins initialement perpendiculaire au champ magnétique appliqué devient majoritaire.

En général pour expliquer le cycle d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques, on utilise en général deux grandeurs physiques : l'aimantation rémanente  $M_r$  et le champ coercitif  $H_c$ . L'aimantation rémanente  $M_r$  est l'aimantation résiduelle en champ nul après saturation. Dans cette configuration, les parois sont bloquées et de plus une partie des spins reste orientée dans la direction du champ appliqué initialement. Le champ coercitif  $H_c$  correspond au champ inverse qu'il faut appliquer pour obtenir une aimantation nulle après que le matériau ait été saturé.

Dans le cas d'un système constitué de particules monodomaine en interaction, le cycle d'hystérésis ne peut pas être décrit de la même manière. Pour ces systèmes, l'interaction d'échange impose le parallélisme des moments magnétiques dans une échelle de longueur. Cette longueur appelée longueur de corrélation d'échange, va favoriser la formation de domaine magnétique. L'application d'un champ entraîne l'orientation progressive des moments dans la direction du champ.

#### **1.4.7. Champ coercitif**

Les différentes contributions de l'anisotropie magnétocristalline diffèrent fortement de ceux du système microcristallin. En plus, le concept de paroi de domaine disparaît parce que les grains deviennent monodomaines. Cependant l'anisotropie magnétocristalline d'une assemblée de nanograins cristallins distribués aléatoirement peut être modélisée par le modèle d'anisotropie aléatoire [49, 50]. Cette approche a été initialement développée par Alben et al [51] pour expliquer les propriétés magnétiques de matériaux ferromagnétiques amorphes. Ce modèle a par la suite été étendu par Herzer et al [52] pour expliquer le comportement magnétique d'alliages nanocristallins. Le modèle prédit ainsi la forte variation de l'anisotropie effective et le champ coercitif en fonction de la taille des grains. Ceci est supporté par des observations expérimentales (figure I-9).



**Figure I-9:** Variation du champ coercitif, en fonction de la taille des grains  $D$ , dans un certain nombre d'alliages magnétiques doux [52]

#### I.4.8. Nanostructures antiferromagnétiques

Les fines particules de matériau antiferromagnétique possèdent des moments magnétiques différents de zéro. Ceci provient du fait que les deux sous-réseaux magnétiques ne se compensent pas. Pour expliquer ce phénomène Néel a proposé une approche pour la détermination du moment. Pour les petites particules, l'appartenance des spins à l'un ou l'autre sous réseau est aléatoire. Dans ce cas le moment non nul est égale à  $\pi_s \sqrt{N}$  avec  $N$  le nombre de spins dans la particule  $\pi_s$  le spin du moment magnétique. Ainsi pour de larges particules, seuls les moments de surface sont aléatoires.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Darozczi, D. L. Beke, G. Posgay, G. F. Zhou and H. Bakker, *Nanostructured Materials*, **2**, 515 (1993).
- [2] L. Darozczi, D. L. Beke, G. Posgay and M. Kis-Varga, *Nanostructured Materials*. **6**, 981 (1995)
- [3] M. J. Aus, B. Szpunar, A. M. el-Sherik, U. Erb, G. Palumbo and K. T. Aust, *Scr. Metall. Mater.* **27**, 1639 (1992)
- [4] R W Siegel, *Nanostructured. Materials*, **3**, 1 (1993)
- [5] H. Gleiter, *Materials Science Forum* **67**, 189-190 (1995)
- [6] X. Zhu, R. Birringer, U. Herr et H. Gleiter, *Phys. Rev. B*, **35**, 9085 (1987)
- [7] G. Le Caër and P. Delcroix, *Nanostructured Materials*, **7**, 127-135 (1996)
- [8] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* **32**, 223 (1989)
- [9] U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 472 (1987)
- [10] S. J. Campbell and H. Gleiter, *Mössbauer Spectrometry Applied to Magnetism and Materials Science, Vol 1*, 241-303. Ed G. Long Année
- [11] E. A. Stern, R W Siegel, M. Newville, P. G. Sandres et D. Haskel, *Phys. Rev. Lett.*, **75** 3874 (1995)
- [12] C. C Koch, D. G. Morris, K. Lu. Et A. Inoue, *MRS Bulletin*, **24**, 54 (1999)
- [13] R. Z. Valiev, I.V. Alexandrov, W. A. Chiou, R. S. Mishra et A. K. Mukherjee, *Mater. Science Forum* **235-238**, 497 (1997)
- [14] H. J. Flecht, *Nanostructured. Materials*, **6**, 33 (1995)
- [15] J. S. Benjamin, *Metall. Trans.* **1**, 2943 (1970)
- [16] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* **46**, 1-184. (2001)
- [17] C.C. Koch, *Mechanical Milling and Alloying in Materials Science and Technology*, ed R W Cahn, P Haasen, E J Kramer, p 193 (1991)
- [18] T. Fukunga, Y. Homma, M. Misawa, K. Suzuki, *J. Non-Cryst. Solids* **721**, 117-118 (1990)
- [19] A. E. Yermakov, E. E. Yurchikov, V. A. Barinov, *Phys. Metall.*, **52**, 50 (1981)
- [20] YS Cho, CC.Koch, *J. Alloys and Compounds* **194**, 287-294 (1993)
- [21] N. T. Rochman, K. Kawamoto, H. Sueyoshi, Y. Nakamura and T. Nishida, *J. Mater. Proc. Tech.* **89 – 90** 367-372 (1999).
- [22] D. Michel, F. Faudot, E. Gaffet, L. Mazerolles *La Revue de Metallurgie-CIT / Science et Génie des Matériaux*, Février, 219 (1993).



- [23] H. Bakker, G. F. Zhou and H. Yang, *Progress in Materials Science* **39**, 159-241 (1995).
- [24] H. Bakker, G. F. Zhou and H. Yang, *Mater Sci Forum*, **47-52**, 179-181, (1995).
- [25] S. Gialanella, S. B. Newcomb, R. W. Cahn In: Yavari AR Editor. *Ordering and Advances in alloys.*, p. 67-78. (1992).
- [26] M. Oehring, R. J. Bormann *Physique C4*; **51** 169-74. (1990).
- [27] A. E. Ermakov, E. E. Yurchikov, V. A. Barinov *Phys Met Metallogr* **52**, 50-8 (1981).
- [28] AE Ermakov, VA Barinov, EE Yurchikov, *Phys Met Metallogr* **54**, 90-6 (1982).
- [29] RB Schwarz, JB Rubin, *J. Alloys and Compounds* **194**, 189-97 (1993).
- [30] E. Gaffet, F. Faudot, M. Harmelin *Mater. Sci. Forum* **88-90**, 375-82 (1992).
- [31] J. Eckert, JC Holzer, Krill III CE, Johnson WL. *Mater. Sci. Forum* **88-90**, 505-12 (1992).
- [32] C. J Massobrio de *Physique C4* **51**, 55-61 (1990).
- [33] DL Beke, PI Loeff, H Bakker, *Acta Metall Mater* **39**, 1259-66 (1991).
- [34] DL Beke, H Bakker, PI Loeff, *Acta Metall Mater* **39**, 1267-73 (1991).
- [35] Chakk Y, Berger S, Weiss BZ, Brook-Levinson E. *Acta Metall Mater* **42**, 3679-85 (1994).
- [36] L. Néel, *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **228**, 664 (1949).
- [37] L. Néel, *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949).
- [38] C. Kittel, *Phys. Rev.*, **70**, 965
- [39] C. P. Bean, *J. Appl. Phys.* **26**, 1381 (1955).
- [40] J. L. Dormann, *Revue Phys. Appl.*, **16**, 275 (1981).
- [41] J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.*, Vol XCVIII, **283** (1997).
- [42] A. E. Berkowitz, K. Takano, *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 552 (1999).
- [43] S. Mørup, J. Dumeric, H. Topsøe, "Applications of Mössbauer Spectrometry", R. C. Cohen, ed., Vol. **2**, Academic Press, New-York, p 1 (1980).
- [44] Brown W. F., *J. Appl. Phys.* **30**, 130 (1959).
- [45] Brown W. F., *Phys. Rev.* **130**, 1677 (1963).
- [46] L. Bessais, L. B. Jaffel, and J. L. Dormann, *Phys. Rev. B* **45**, 7805 (1992).
- [47] A. Aharoni, *Phys. Rev.* **135**, A447 (1964).
- [48] R. W. Chantrell and E. P. Wohlfarth, *Phys. Stat. Sol. A.* **91**, 619 (1985).
- [49] E. M. Chudnovsky, W. M. Saslow and R. A. Serota, *Phys. Rev. B* **33**, 251 (1986).
- [50] J. F. Löffler, J. P. Meier, B. Doudin, J. P. Ansermet and W. Wagner, *Phys. Rev. B* **57**(5), 2915 (1998).
- [51] R. Alben and J. J. Becker, *J. Appl. Phys.* **49**(3), March (1978).
- [52] G. Herzer, *Physica Scripta*, **49**, 30 (1993).

**Chapitre II**  
**Elaboration de la poudre par**  
**Mécanosynthèse**

## Chapitre II

### Elaboration de la poudre par Mécanosynthèse

#### II. 1. Introduction

Le fer est l'un des éléments les plus abondants de la planète et certainement l'un des plus importants car il est largement utilisé par rapport à n'importe quel autre métal. Il intervient dans plusieurs domaines d'applications dont les plus importantes sont la métallurgie des poudres, les alliages métalliques, les oxydes de Fe systèmes pour l'enregistrement magnétique ou magnéto-optique et la catalyse. A l'état métallique, il réagit au contact de l'humidité et de l'air en formant un revêtement d'oxydes et d'hydroxydes de surface, par corrosion ou passivation.

#### II. 2. Polymorphisme

Selon la température, le fer pur cristallise sous trois formes différentes:

- Le fer alpha ( $\alpha$ -Fe) : est une forme réseau cubique centré qui est stable en dessous de 906 °C. Il est ferromagnétique jusqu'à 768 °C.
- Le fer gamma ( $\gamma$ -Fe) a une structure de type fcc (cubique à face centrée) et est stable entre 906 °C et 1503 °C et est non magnétique. En présence de carbone ou nickel, sa stabilité est réduite.
- Le fer delta ( $\delta$ -Fe) est stable entre 1403 °C et le point de fusion. Il a un réseau identique au fer alpha.

Dans le cas de ce travail, c'est la forme stable (structure du fer  $\alpha$ ) à la température ambiante, qui nous intéresse.

### II. 2. 1. Structures cristallines

La maille du fer  $\alpha$  est cubique centrée (figure 1). Les atomes occupent les sommets et le centre du cube. La coordination est de 8, il y a deux atomes par maille élémentaire et les directions de densité maximale sont les quatre diagonales (111) du cube. Il résulte que les plans de densité atomique maximale sont les plans [110] qui ne sont pas des plans d'empilement compact. La structure du fer  $\alpha$  est généralement décrite dans le groupe d'espace  $Im\bar{3}m$  et son paramètre de maille de référence est :  $a_0 = 2.866 \text{ \AA}$ .

La propriété principale du fer métallique est le ferromagnétisme et son inconvénient majeur est son oxydation très facile à l'air et la perte de ses propriétés lors de l'oxydation. On distingue plusieurs types d'oxydes de fer, d'hydroxydes  $FeOOH$  (variétés goethite, lépidocrocite, akaganéite); l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , la maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , la magnétite  $Fe_3O_4$  (de structure type spinelle), ainsi les compositions intermédiaires, la wüstite  $FeO$  monoxyde non stable, et des phases oxydes amorphes ou désordonnées de type ferrihydrite.

Pour éviter l'oxydation, il est donc nécessaire de travailler sous atmosphère inerte. Nous devons donc prendre des précautions tout au long de nos travaux au cours du broyage tout d'abord, mais aussi lors du conditionnement des poudres. Dans le cas du broyage haute énergie, ce problème est amplifié en raison de la plus grande réactivité des poudres liées à l'augmentation dynamique de la surface des joints de grains.

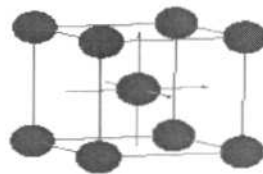


Figure II-1 : Structure du fer  $\alpha$ .

### II. 3. Mode de préparation des poudres nanostructurées

Les poudres fines de fer peuvent être obtenues par broyage mécanique. Le broyage à haute énergie présente l'intérêt de former des phases métastables [1-3]. En revanche la

méthode ne permet pas de contrôler la morphologie et la répartition granulométrique des particules. Plusieurs types de broyeurs peuvent être utilisés. Ces broyeurs diffèrent par leur capacité, leur vitesse et leur habilité à réduire la contamination.

Les broyeurs de type attriteur sont utilisés généralement en industrie pour produire de larges quantités de poudres (0.5 à 40 kg). Récemment ces broyeurs ont connu des développements permettant leur optimisation tant en ce qui concerne l'homogénéisation du produit, que l'efficacité des chocs mécaniques. Leur vitesse est beaucoup plus faible que les broyeurs planétaires et vibrants. Ces broyeurs, efficaces à l'échelle industrielle, sont nettement moins utilisés pour les études de recherche et développement. Par contre les broyeurs planétaires d'une capacité de 10 à 250 cm<sup>3</sup> sont largement utilisés.

Les broyeurs à vibrations verticales (Spex 8000) de capacité plus faible (10 cm<sup>3</sup>) présentent l'avantage d'être relativement simple et limités par les performances en termes d'énergie de chocs. Pouvant contenir environ 10-20 grammes de poudre, ce broyeur est couramment utilisé en laboratoire pour produire des alliages, poudres nanostructurées, ... . Fabriqué par Spex, le Spex 8000 possède une seule jarre qui contient les billes. Son principe est basé sur un mouvement de vibration à haute fréquence d'un cylindre contenant la poudre à broyer et des billes dans trois directions orthogonales. Le Caër et al. [4] ont permis respectivement de modifier des modèles existants ou de créer des modèles de grande capacité permettant de mieux contrôler les paramètres comme la fréquence de chocs. Pour ces derniers, les performances du broyeur vibratoire vertical sont les suivantes : fréquence = 17 Hz, 30 mm d'amplitude, vitesse d'impact = 3.5 m/s, quantité de poudre maximale : 250g.

Les broyeurs planétaires et des broyeurs vibrants verticaux sont les broyeurs ayant connu au cours des cinq dernières années les développements les plus importants. Selon le type de broyeur utilisé, I. Börner et J. Eckert [5] ont montré que la taille finale des grains diffère en fonction des paramètres intrinsèques des broyeurs (vitesse, énergie cinétique, fréquence des chocs, ...). Dans le tableau ci-dessous nous présentons les différentes caractéristiques des différents types de broyeurs.

### **II. 3. 1. Description du broyeur planétaire P7**

Pour notre étude, nous utilisons le broyeur planétaire P7. C'est un broyeur constitué d'un plateau animé d'un mouvement de rotation sur lequel on dispose deux jarres tournant

autour de leur axe dans le sens opposé au mouvement du plateau. Les forces centrifuges résultantes de ces mouvements agissent sur le contenu des jarres en produisant des effets à très haute énergie de chocs, de frottements des billes sur les parois des jarres. Ce procédé particulièrement efficace permet ainsi d'obtenir des poudres nanostructurées métastables.

En effet l'énergie d'impact des billes lors du broyage dépend des paramètres d'opérations, spécialement de la vitesse de rotation des jarres et du plateau. Il faut noter que parmi ces paramètres, la vitesse du disque exerce la plus significative influence sur la force radiale qui accentue la déformation. Pour notre étude, l'utilisation du broyeur planétaire P7 n'est pas fortuite. Ce modèle de broyeur est muni d'un index de rotation permettant de contrôler la vitesse de rotation. Plusieurs études ont été effectuées pour modéliser la fréquence de chocs, le type de chocs ainsi que la quantité d'énergie associée afin de définir les conditions opératoires sur le résultat final. Les études effectuées par Abdellaoui et Gaffet [6, 7] sur la mécanique de ce système ont conduit à la détermination des paramètres physiques tels que la fréquence de choc, la puissance ou encore le taux d'énergie de choc.

Différents types de jarres et de billes sont disponibles; agate, nitrure de silicium, oxyde de zirconium, acier chromé, acier inoxydable, carbure de tungstène.

Paramètres	Attriteur	Vibrant	Planétaire	
			Pulvérisette P5	Pulvérisette G7
Vitesse des billes (m/s)	0-0.8	<3.9	2.5-4.0	0.24-6.58
Energie cinétique (10-3J/billes)	<10	<120	10-400	0.4-303.2
Fréquence des chocs	>1000	200	100	5.0-92.4
Puissances des chocs	<0.001	<0.24	0.01-0.8	0-0.56
Température moyenne d'enceinte (°C)	150	60	50-120	

**Tableau II-1** : Caractéristiques des différents types de broyeurs

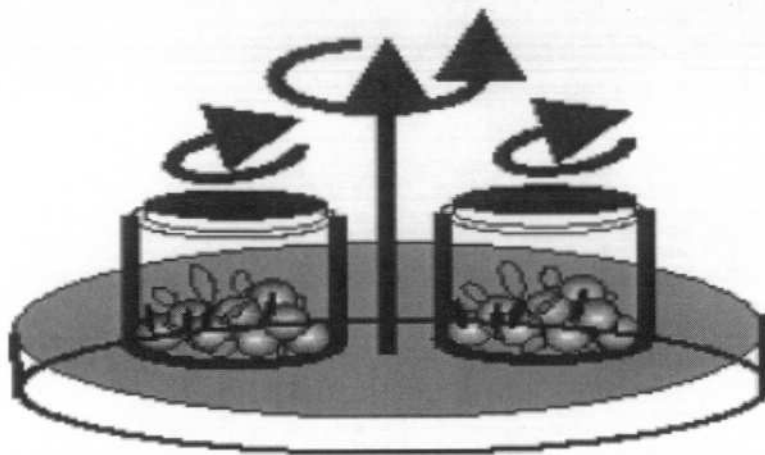


Figure II-2 : Broyeur planétaire, principe de mise en rotation des jarres

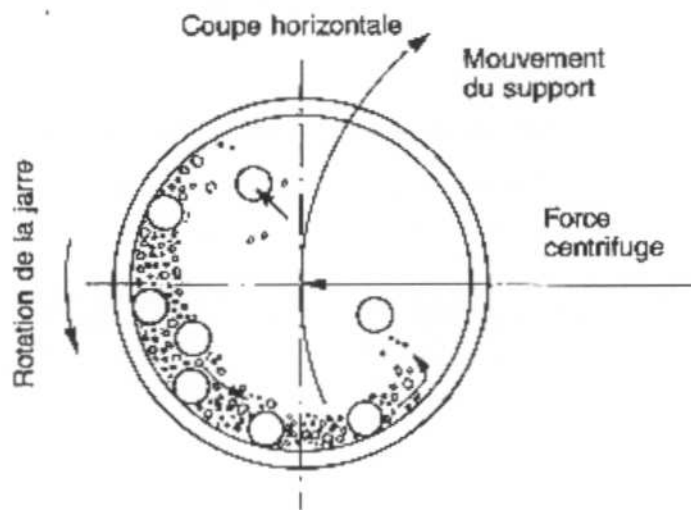


Figure II-3 : Mouvement des billes à l'intérieur des jarres

### II. 3. 2. Paramètres influençant la nature du produit obtenu par broyage haute énergie

Le broyage à haute énergie est un processus complexe et implique une optimisation du nombre de variables pour obtenir le produit final. Certains de ses paramètres ont un impact sur la nature du produit final. La production de poudres nanostructurées nécessite donc beaucoup de précautions.

Il est clair que quelle soit la méthode utilisée pour produire les nanostructures, les poudres issues de la synthèse peuvent être contaminées à différents niveaux [1, 8]. L'origine de ces contaminations peut être multiple.

En général les contaminations principales dépendent des facteurs suivants:

- intensité de broyage,
- atmosphère de broyage,
- nature des équipements de broyage: matériaux constituant les jarres et les billes

Parmi ces causes principales extraites de la littérature [1], il faut distinguer celles relatives au milieu broyeur et celles relatives à la poudre elle-même.

#### **a. La nature des équipements de broyage**

Le type de matériau utilisé pour les jarres et les billes est très important lors du broyage puisque à chaque impact des billes sur les parois des jarres, des matériaux peuvent se disloquer et s'incorporer dans le matériau final. Ainsi si le matériau constituant les jarres et les billes est différent de la poudre, on assiste à une contamination de la poudre. Pour éviter ce cas de figure il est conseillé d'utiliser des jarres et des billes de même nature que la poudre, ce qui n'est possible qu'en de rares occasions.

En raison de la complexité de notre système (oxydation rapide à l'air) nous n'avons pas retenu l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) à cause de la présence de l'oxygène. En revanche notre choix s'est porté sur des jarres en acier chromé. Ce choix résulte du fait que ce matériau contient une grande proportion de fer, et de plus à cause de sa dureté avec une faible usure. Mais un prolongement du temps de broyage et/ou une intensité trop élevée augmentent le risque de contamination par le Cr et le C.

#### **b. Atmosphère**

Si la poudre est réactive dans la nature (à l'air libre), des précautions doivent être prises. En général le type d'atmosphère peut affecter la nature et la phase finale de la poudre finale. Différentes atmosphères ont été utilisées pour des raisons spécifiques. Par exemple le broyage de CrFe sous différentes atmosphères conduit à des poudres finales différentes selon l'atmosphère utilisée. Ainsi dans l'argon il n'y a pas de formation de phase amorphe et les pics de diffraction du Cr sont bien visibles. Par compte quand la poudre est broyée dans de l'azote, la poudre devient complètement amorphe. Un broyage à l'air du fer entraîne la



formation d'oxyde dans l'échantillon. De plus l'azote réagit avec la poudre de fer [9, 10] et par conséquent ne peut être utilisé.

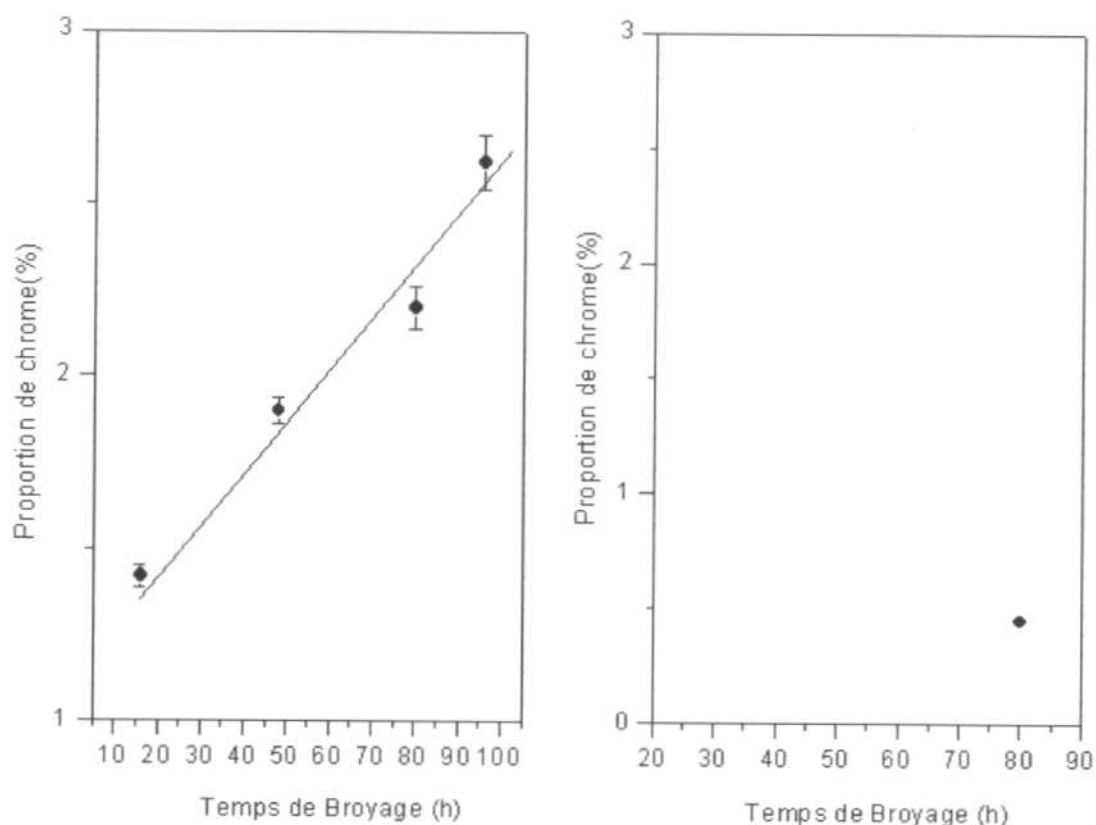
Le degré de contamination est lié au nettoyage des jarres entre chaque utilisation. Pour s'affranchir de ce problème important, nous avons d'abord nettoyé les jarres et ensuite nous les avons placées dans une boîte à gants pour bien les dégazer pendant plusieurs semaines. L'argon est généralement le gaz utilisé pour éviter la contamination de la poudre. Après chargement dans la boîte à gants de chaque jarre par 1 gramme de poudre initiale sous atmosphère argon, les jarres sont soigneusement fermées à l'aide d'un serre joint et transférées de la boîte à gant vers le broyeur. Normalement le transfert et le retrait de la poudre des jarres se fait dans la boîte à gant.

### c. Vitesse de broyage

Dans un premier temps, nous avons broyé la poudre de fer pur, (22 mesh, puratomic) 99,998% (*metals basis*) achetée dans le commerce en utilisant une vitesse de rotation  $I = 10$  (rotation des jarres 1400 tr/min). Une analyse quantitative et qualitative par EDX (*Energy Dispersive X-ray Analysis*) a permis de mettre en évidence la présence de chrome évoluant en fonction du temps de broyage. Ainsi on constate que plus la vitesse de rotation est élevée, plus l'énergie d'impact devient grande et plus la contamination est importante. Sur la figure II-4, nous avons représenté la proportion de chrome en fonction du temps de broyage pour des vitesses de rotations de 6 et 10.

Afin de ne pas dévier dans cette étude de notre objectif principal, qui consiste à produire des nanostructures de fer aussi pures que possible composées uniquement de grains nanocristallins séparés de joint de grains, nous avons renouvelé le broyage en considérant une vitesse modérée  $I = 6$  (800 tr/min). L'étude de la poudre broyée 80 heures par EDX (*Energy Dispersive X-ray Analysis*) indique une proportion d'environ 0.44% de Cr. Ainsi dans notre étude, nous nous limiterons à des temps de broyage inférieur à 80 h et à une intensité de  $I = 6$ .

Les poudres produites par broyage peuvent être très réactives à cause de leur taille (surface réactive grande), mais aussi par la présence de joint de grains. Ainsi, l'optimisation des paramètres de broyages apparaît indispensable afin de minimiser la contamination. Nous avons regroupé dans le tableau ci-dessous les conditions de synthèses de nos poudres de fer.



**Figure II-4 :** Evolution de la proportion de chrome en fonction du temps.

Jarres et billes	Nombres de billes	Atmosphère de travail	Rapport masse- billes	Vitesse de broyage	Temps de broyage
Acier (bonne dureté)	4	Argon	1/30	I = 6 (800tr/minute)	1 à 64 h

**Tableau II-2:** Paramètres de broyage de la poudre

### **Bibliographie**

- [1] C. Suryanarayana, Progress in Materials Science **46**, 1-184 (2001)
- [2] D. Turnbull, Metall. Trans. **12 A**, 695-708 (1981);
- [3] A. R. Yavari, Mat. Sci. Eng., **A226-228**, 491-497 (1997)
- [4] Le Caër, pour la science, **6(3)**, p. 22-23 (1992).
- [5] I. Börner et J. Eckert, Mat. Sci. Eng., **A226-228**, 541-545 (1997)
- [6] M. Abdellaoui et E. Gaffet, J. Alloys and compound, **209**, 351-361 (1994)
- [7] M. Abdellaoui et E. Gaffet Acta Metallurgica et Materialia **43**, 1087-1098 (1995)
- [8] C. Suryanarayana, Intermetallics, **3**, 153-160 (1995).
- [9] S. Ram and H. J. Fecht, Mater. Trans. JIM, **41(7)**, 754-760 (2000).
- [10] C. Goujon, P. Goeuriot, P. Delcroix, G. Le Caër, J. Alloys Coumpd. **315**, 276-283 (2001).

## **Chapitre III**

### **Analyse structurale et microstructurale**

## Chapitre III

### Analyse structurale et microstructurale

#### III.1. Introduction

Au cours des dernières décennies, plusieurs techniques de diffractions ont été développées de façon significative pour déterminer la structure et l'étude des propriétés microstructurales de matériaux cristallins de différentes symétries. On peut citer entre autres la diffraction de rayons X, la diffraction neutronique, le synchrotron, ... . Dans les années 70, Rietveld a développé une méthode d'affinement de données de diffraction neutronique qui s'est par la suite étendue aux diagrammes de rayons X de poudres polycristallines. Cette méthode permet une analyse et une estimation de chaque phase en présence. Toutes ces techniques ont des particularités propres. La diffraction neutronique, en plus de la structure atomique apporte une information complémentaire sur la structure magnétique, après séparation des contributions nucléaire et magnétique présentes sur les diffractogrammes, et permet en plus de distinguer entre les différentes espèces magnétiques. Compte-tenu des caractéristiques du rayonnement (intensité, brillance, ...), le rayonnement synchrotron conduit à une acquisition (ultra) rapide de diffractogrammes, permettant ainsi de suivre des phénomènes dynamiques (cinétiques de transformation, cristallisation) de déterminer la structure de systèmes complexes voire de matériaux nanostructurés et de composés biologiques (protéines).

La caractérisation par diffraction de rayons X permet de mesurer l'intensité et la position des pics afin d'identifier les phases présentes dans l'échantillon. La connaissance des positions conduit en général la détermination des distances entre plans réticulaires associés aux réflexions en appliquant la relation de Bragg. Pour des cristaux réels, la distribution d'intensité autour de la position de Bragg permet la description du profil de raie. Divers effets physiques peuvent entraîner l'élargissement des raies. En pratique, les profils de diffraction des rayons X sont fonction de deux termes principaux, le profil instrumental et le profil de

diffraction de l'échantillon lui-même lié à son état microstructural. Le profil expérimental provient essentiellement de la distribution en longueur d'onde du rayonnement incident et des caractéristiques intrinsèques du diffractomètre (taille et divergence du faisceau, écart à l'alignement du système optique, largeurs des fentes). La convolution de ces deux effets liés aux dispositifs expérimentaux définit le profil instrumental ou la fonction de résolution expérimentale. Cette contribution est mesurable par l'utilisation d'un échantillon de référence (présentant une cristallinité maximale).

La microscopie électronique à transmission (MET) ainsi que la microscopie électronique à transmission à haute résolution est une autre technique intéressante permettant la caractérisation de matériaux. Elle permet l'étude microstructurale (morphologie, taille, distribution de taille, ...) de l'effet des déformations de matériau métallique en haute résolution offrant des images directes de la région déformée avec la possibilité d'identifier les défauts, lacunes, dislocations, ... . Cependant la faisabilité est liée à la préparation de la section à observer, qui reste une étape très difficile. Ainsi les études microstructurales par Microscopie Electronique à transmission ne sont pas toujours représentatives de la structure globale du matériau. Dans le cas de structure métastable telle que celle du fer, la préparation de l'échantillon peut induire une transformation de phase. Un autre facteur limitant la capacité d'investigation de MET est la qualité de l'image pour des particularités spécifiques : concentration élevée de défauts tels impuretés, défauts ponctuels et dislocations.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les différents effets susceptibles d'entraîner un élargissement des pics de Bragg sur les diffractogrammes, tout en justifiant plus particulièrement le choix de la méthode d'analyse microstructurale, puis nous évoquerons les différentes précautions prises (conditions d'enregistrement, porte-échantillon) pour obtenir des diffractogrammes non perturbés. Ensuite, nous présenterons l'évolution des paramètres microstructurales en fonction du temps de broyage. Nous essaierons enfin d'estimer la proportion des phases en présence en expliquant le modèle d'ajustement.

### **III.2. Effet de taille et microdéformations**

En effet, il existe deux catégories d'imperfections structurales ou effets susceptibles de modifier de façon significative le profil de diffraction :

- l'effet de taille,
- l'effet de distorsion.

### III.2.1. L'effet de taille

Le premier, c'est l'élargissement des raies dû à un effet de taille finie des domaines de diffraction cohérente (ou taille de cristallite) à l'intérieur des particules. En général la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale de la formule de Scherrer [1] en première approximation donnée ci dessous. Cette formule montre que l'élargissement (caractérisé par la largeur intégrale) est inversement proportionnel à la dimension apparente des domaines de diffraction cohérente (D):

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta}$$

où  $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X,

D : diamètre du cristallite,

$\theta$  : position du pic et

K : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1). Cette formule montre que l'élargissement dû à l'effet de taille dépend de l'angle de diffraction.

### III.2.2. L'effet de distorsion

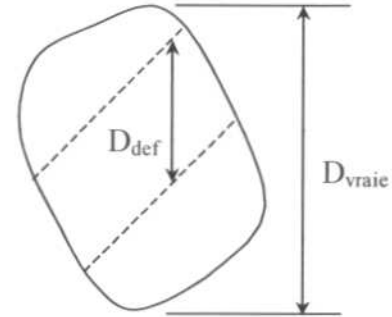
La deuxième cause est l'effet de distorsion. Cet effet a plusieurs origines : la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement), dilatations ou contractions thermiques, ... . Ainsi leur présence se traduit quelle que soit son origine par une distribution des distances réticulaires autour de la distance moyenne  $\langle d \rangle$  entraînant un élargissement des pics de diffraction. En général, les deux effets de taille et microdéformations provoquent un élargissement symétrique. L'observation d'une asymétrie aurait pour origine les conditions expérimentales (divergence axiale du faisceau, taille de la fente de détection, ...).

Les fautes d'empilement conduisent à un élargissement des pics semblable à l'effet de taille. L'effet de l'élargissement dépend de la réflexion et à un graphe non linéaire dans la

méthode de Williamson [2]. La taille effective des cristallites mesurée pour une réflexion provient essentiellement de la taille moyenne vraie des cristallites et le diamètre effectif des fautes d'empilement.  $D_{eff}$  est en effet la somme de deux contributions et peut être exprimée sous la forme

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{vraie}} + \frac{1}{D_{def}}$$

où  $D_{vraie}$  représente la taille de la cristallite,  $D_{def}$  la distance entre deux défauts (type faute d'empilement)



La présence de défaut conduit à une taille effective du cristallite [3], déterminée par la taille vraie et la densité de défaut. Ainsi, si  $D_{def} \ll D_{vraie}$  alors  $D_{eff} \approx D_{vraie}$

En d'autres termes la taille calculée en supposant que l'élargissement est dû seulement à la taille des cristallites entraîne grossièrement une sous-estimation de la taille vraie. La contribution de fautes d'empilement l'élargissement ou déplacement de la position des pics est très importante dans les alliages.

### III.3. Les méthodes d'analyse de profil des raies

La première étape de toute analyse d'un diagramme de poudres consiste à séparer au mieux les contributions des différents plans pour avoir accès à l'information cristallographique la plus complète. Ceci peut être réalisé à partir de quelques méthodes d'analyses décrites ci-dessous, qui sont fonction du but recherché, de la résolution du diagramme et la connaissance *a priori* du matériau à étudier. Elles permettent de déduire la taille des cristallites et les microdéformations à partir de l'élargissement des pics de diffraction.

- la méthode de Williamson–Hall [2]
- la méthode de Langford [4]
- la méthode de Warren-Averbach [5-6]



Parmi toutes ces méthodes existantes pour extraire les paramètres microstructuraux à partir des pics de diffraction, la formule de Scherrer [1], reste actuellement la plus utilisée [7-9] mais ne donne qu'une information partielle. Dans cette relation, l'élargissement de la raie est lié à un effet de taille des domaines de diffraction cohérente. En effet, d'après la formule de Wilson et Stokes [10] l'élargissement de la raie peut être attribué uniquement à un effet de contrainte. Dans la plupart des cas, l'élargissement de la raie provient de la présence simultanée d'un effet de taille et de distorsions du réseau cristallin. La déconvolution des contributions de taille et de microdéformation constitue une analyse microstructurale du matériau.

La méthode de Williamson-Hall [2] utilise les largeurs à mi hauteur et les largeurs intégrales et permet une séparation des deux effets d'élargissements. Dans cette méthode, Williamson et Hall proposent de reporter les largeurs intégrales  $\beta$  des raies de diffraction en fonction de la variable  $s$  ( $s = 2\sin(\theta)/\lambda$ ), avec  $\beta = A/I_0$  ( $A$  étant l'aire comprise sous la raie et  $I_0$  l'intensité de la raie). L'extrapolation à l'aide d'une droite du diagramme de Williamson et Hall permet d'obtenir d'une part l'ordonnée à l'origine, correspondant à l'inverse de la taille moyenne des cristallites ( $K/\langle D_v \rangle$ ) et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux microdéformations ( $2\eta$ ). Cette méthode simple et rapide peut être utilisée quantitativement en première approximation en supposant que l'élargissement due aux tailles des domaines de diffraction cohérente et aux microdéformations vérifie l'hypothèse d'un profil de raie de Cauchy.

La méthode de Langford [4] est applicable pour des profils de raies de type Voigt, c'est-à-dire la convolution résultant d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne et pour des profils de type pseudo Voigt, c'est-à-dire résultant d'une combinaison linéaire de ces mêmes fonctions. De Keijser et al.[11] ont proposé une méthode permettant de déterminer analytiquement ou graphiquement les largeurs intégrales  $\beta_L$  et  $\beta_G$  tout en supposant que la composante de Lorentz est due seulement à la taille des cristallites, tandis que la composante de Gauss est liée quant à elle aux microdéformations. Ainsi la taille des domaines apparent peut être déduite de  $\beta_L$  et la microdéformation déduite de  $\beta_G$  [12].

Il est également possible de séparer l'effet de taille et de la microdéformation de l'élargissement de la raie par la méthode de Warren et Averbach [5-6]. En pratique, la

méthode est combinée avec la procédure de déconvolution de Stokes. Contrairement aux méthodes simplifiées des largeurs intégrales, commodes et faciles à utiliser, mais qui supposent que les élargissement de taille et de déformation sont modélisés par des fonctions analytiques (Lorentzienne, Gaussienne, Voigt ou ses approximations), la méthode de Warren et Averbach reste cependant la plus employée car elle ne fait aucune hypothèse sur la forme des raies.

Dans cette méthode, le profil de diffraction est représenté par des séries de Fourier, l'expression du profil de raie de diffraction à l'ordre  $n$  s'écrit :

$$I(n, s) = C \sum_{m=-\infty}^{+\infty} A(n, m) \exp(-2\pi i m d_{hkl} (s - s_0))$$

dans laquelle  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire,

$$s = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda}, \quad s_0 = \frac{1}{d_{nh,nk,nl}} = 2 \frac{\sin \theta_{nh,nk,nl}}{\lambda},$$

$C$  est une constante de proportionnalité ne comprenant que des fonctions de  $s$  lentement variables (facteur de Lorentz et de polarisation) et

$A(n, m)$  sont les coefficients de Fourier du profil expérimental (profil vrai).

La correction instrumentale s'opère dans cette méthode par simple division des coefficients de Fourier du profil expérimental par ceux du profil instrumental et la suite de l'analyse s'effectue ainsi sur un profil directement lié aux propriétés microstructurales du matériau.

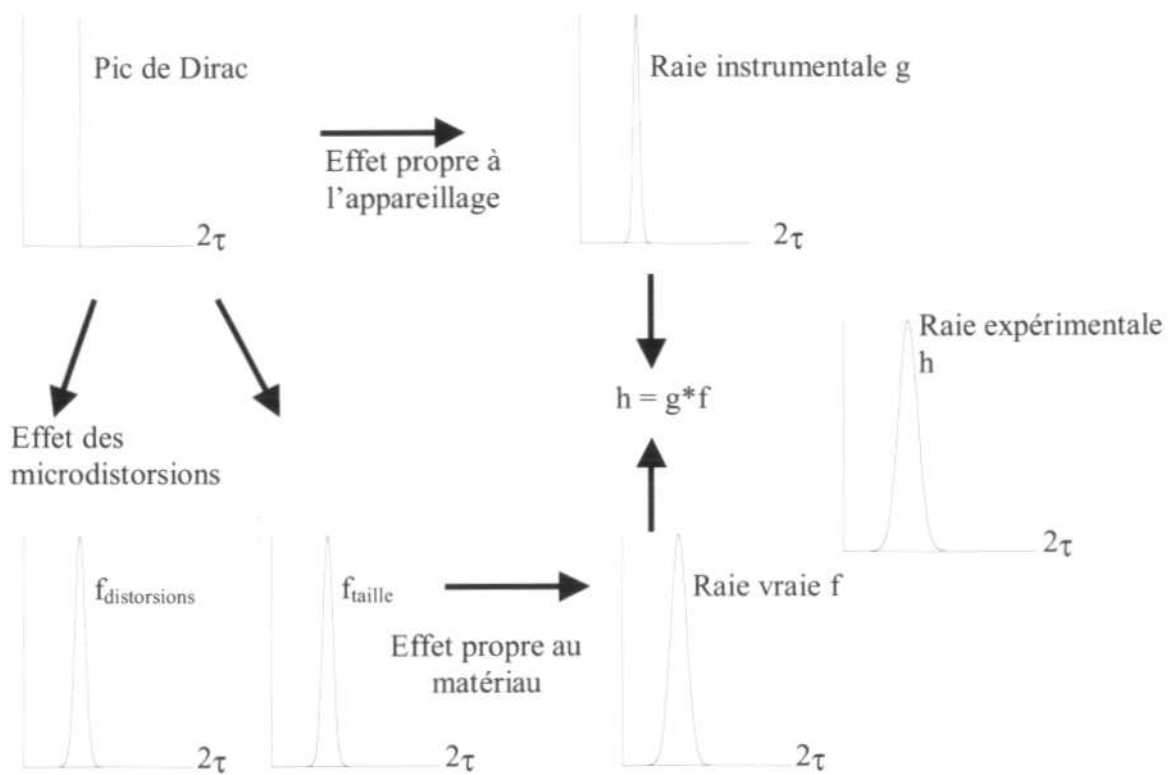
Les coefficients de Fourier  $A(n,m)$  s'obtiennent par le produit de deux termes, le coefficient  $A_S^L(m)$  dépendant de la taille moyenne des cristallites et du coefficient  $A_S^D(n,m)$  dépendant de la distorsion de la maille élémentaire. Cette distorsion a pour effet de déplacer les mailles élémentaires les unes par rapport aux autres, si bien que le produit  $FF^*$  ( $F$  : facteur de structure) s'en trouve modifié.  $X_m$  représentant le déplacement relatif d'une paire de cristallites séparées par  $m$  distances interréticulaires, on montre que

$$A_S^D(n, m) = |F|^2 \langle \exp(-2\pi i n X_m) \rangle,$$

Nandi et al [13] considèrent que les termes  $A_S^L(m)$  dépendant de la taille varient selon une fonction de Lorentz et s'expriment en fonction de la taille moyenne  $\langle L \rangle$  par

$$A_s^L(m) \cong \exp\left[-0 \frac{L}{\langle L \rangle}\right].$$

En plus de l'élargissement dû à la présence simultanée d'un effet de taille et de distorsion du réseau cristallin, une autre source d'élargissement est à considérer, il s'agit de la contribution instrumentale. Une correction pour le retrait de cette contribution en considérant que le profil expérimental est une convolution du profil de l'échantillon et de la contribution instrumentale. Sur la figure ci-dessous, nous montrons les différentes causes susceptibles d'élargir les raies de diffractions.



**Figure III-1:** Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction.

### III.3.1. Choix de la méthode et du programme

Dans notre cas, l'obtention d'une taille moyenne reflétant de façon plus proche la réalité nécessite la déconvolution des contributions de taille et des microcontraintes sur

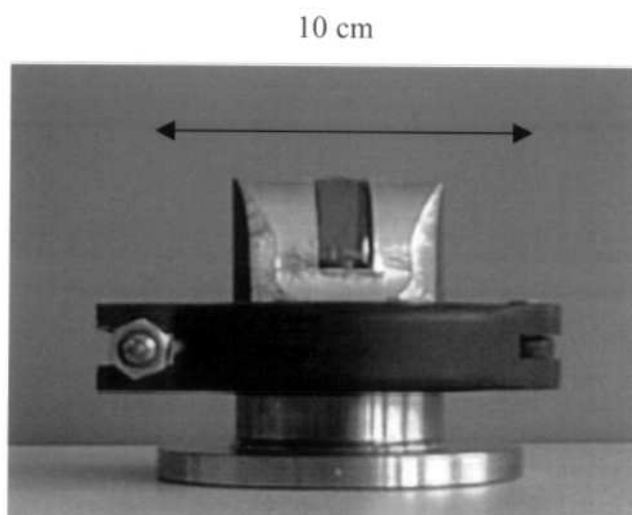
l'ensemble des pics. Ainsi connaissant la structure des cristallites, nous allons supposer des hypothèses sur la prise en compte du bruit de fond sur l'ensemble du diffractogramme.

Notre choix s'est porté dans un premier temps sur le Rietquan V2.2 qui traite simultanément l'analyse structurale et microstructurale. Ce programme développé par Lutterotti et Scardi [14], est basé sur la méthode Warren et Averbach dite des séries de Fourier et utilise un affinement de la structure selon Rietveld [15-16]. Ce programme permet une caractérisation moyenne du matériau en prenant en compte une forme sphérique de grain cristallin et de microdéformation mais aussi une estimation du pourcentage de chaque phase. Afin de tenir compte ces paramètres physiques pouvant influencer l'intensité diffractée, nous avons utilisé la nouvelle version de ce programme appelé Maud prenant en considération l'anisotropie de forme et la texture.

### III.4. Conditions expérimentales

#### III.4.1. Porte échantillon

Pour empêcher la contamination à l'air de l'échantillon, nous avons utilisé un porte échantillon appelé coupole de diffraction élaborée au sein du laboratoire par D. Joly. Ce porte échantillon que nous représentons sur la figure est constitué essentiellement de deux grandes parties.



**Figure III-2:** Porte échantillon (coupole de diffraction) destiné à l'enregistrement des diffractogrammes de rayons X

Dans la première partie, on trouve un disque servant de support à l'ensemble et une bride en acier inoxydable, sur lequel un jet a été soudé afin de servir de support à la plaque creuse accueillant la poudre. Cette plaque de forme rectangulaire est en acier. La deuxième partie est constituée d'un dôme cylindrique creusé dans un bloc de PVC. Pour isoler la poudre de l'atmosphère extérieure, un film de kapton amorphe d'épaisseur 8  $\mu\text{m}$  est déposé et collé sur le dôme cylindrique creusé. Une fente transparente d'environ un centimètre permet le passage des faisceaux incident et diffracté. L'ensemble est connecté à l'aide d'un anneau de centrage avec un joint torique et un collier de serrage. Les diffractogrammes ont été enregistrés en géométrie horizontale. L'intérêt de cette configuration est lié au fait que la direction du faisceau reste normale au plan du film, quelle que soit l'incidence et par conséquent, la présence du film ne perturbe presque pas les diffractogrammes. Aucun pic supplémentaire provenant d'un autre élément n'a été observé.

#### III.4.2. Acquisition des données

Les diffractogrammes ont été obtenus sur un diffractomètre Philips X'Pert avec une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA fonctionnant en géométrie horizontale dans une configuration de  $\Omega = 2\theta$ . Une longueur d'onde de  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  est utilisée pour obtenir les données dans la gamme de  $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$ , avec un pas angulaire de  $0.04^\circ$  pour minimiser d'une part le bruit de fond, et d'autre part recueillir toutes les informations contenues dans la forme, largeur et le profil des raies. Dans le tableau ci-dessous, sont indiqués les paramètres d'acquisition. Pour chaque acquisition, une même quantité de poudre est utilisée dans la coupole de diffraction.

Longueur d'onde ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ )	1.54056
Masque primaire	1 mm
$2*\theta_{\text{initial}}$	$20^\circ$
$2*\theta_{\text{final}}$	$120^\circ$
Pas (en $2*\theta$ )	$0.04^\circ$
Nombre de points	2501
Comptage/Point	90 s
Durée d'acquisition	62 h

**Tableau III-1:** Paramètres d'acquisition des diffractogrammes des poudres sur Philips X'pert.

### III.4.3. Paramètres instrumentaux

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

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

Ainsi dans notre étude nous avons utilisé du silicium avec un large cristallite exempt de microdéformations. Cette contribution est retirée en utilisant une simple différence pour les raies Lorentziennes.

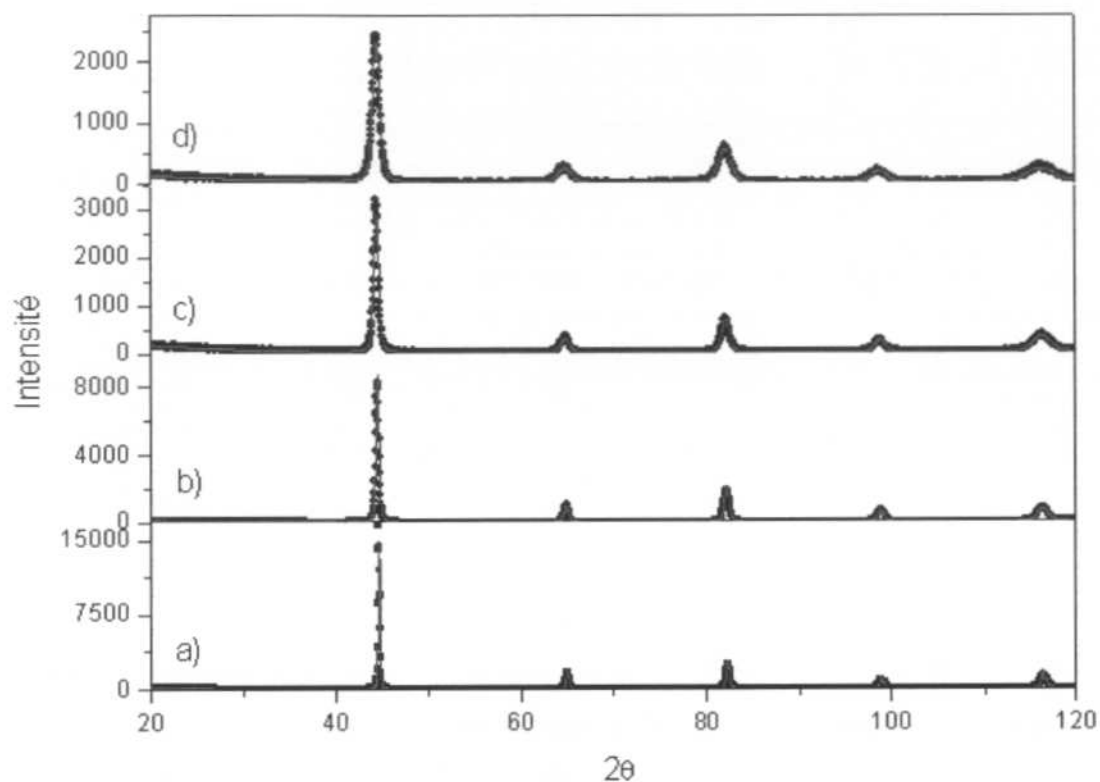
Dans les procédures de décomposition du diagramme ou des affinements de profil, on a préféré utiliser des fonctions analytiques qui approximent la fonction pseudo-Voigt, bien adaptée pour décrire le profil de diffraction. En pratique, cette fonction de résolution instrumentale est décrite par les paramètres affinales de la formule de Caglioti [17] ( $U$ ,  $W$ ,  $V$ ),  $H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$  pour décrire la dépendance angulaire de la largeur du pic, et le paramètre de mélange  $\eta$ .

Le paramètre de mélange  $\eta$  qui définit la forme du pic entre les limites gaussiennes ( $\eta = 0$ ) et Lorentziennes ( $\eta = 1$ ) peut aussi varier avec l'angle de diffraction  $2\theta$ . Ce paramètre est cependant difficilement interprétable physiquement. Dans la suite du traitement des diffractogrammes les paramètres instrumentaux seront fixés pour les poudres broyées.

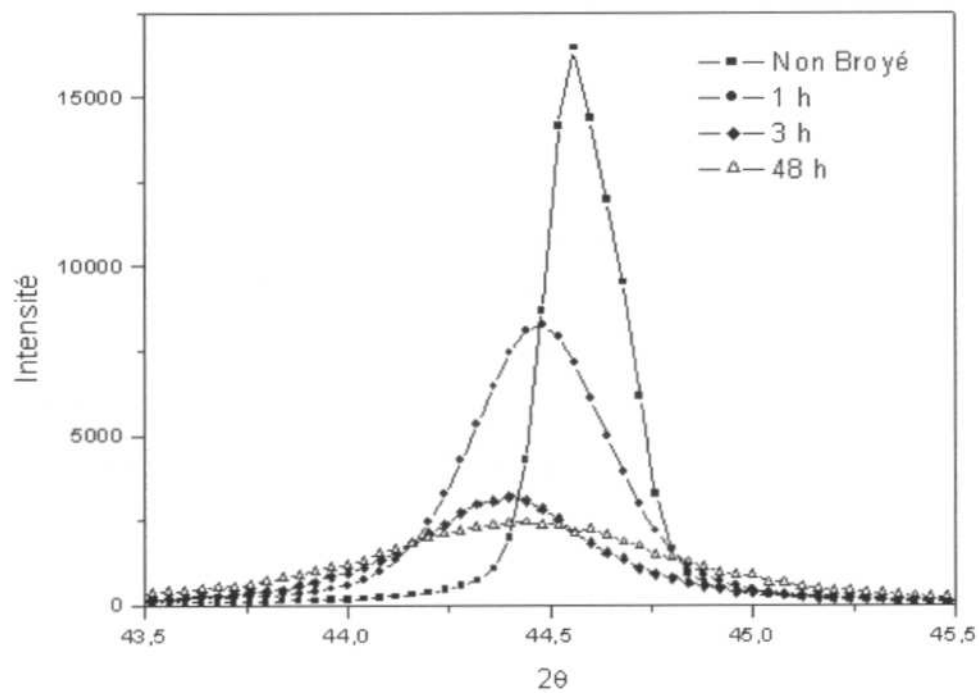
### III.5. Microstructure des poudres broyées

Les différents diffractogrammes des poudres de Fe broyées (0h, 1h, 3h, 48h) sont représentés. Chaque diffractogramme est arbitrairement décalé verticalement pour permettre une bonne observation. On constate une augmentation graduelle de l'élargissement des raies en fonction du temps de broyage et une conservation de la plupart des pics avant et après le broyage de la phase cubique centré. Une analyse minutieuse des raies montre une diminution

progressive de l'intensité des différentes raies illustrant l'impact du broyage sur les poudres broyées.



**Figure III-3 :** Diffractogrammes des poudres pour différents temps de broyage.  
a) Non broyé, b) 1 heure, c) 3 heures et d) 48 heures.



**Figure III-4 :** Evolution du diffractogramme du pic 110 du fer en fonction du temps de broyage

Nous avons également représenté l'évolution en détail des raies correspondant au pic 110. La superposition des raies montre un élargissement accompagné d'un léger décalage vers les faibles angles, ce qui traduit une légère augmentation des distances interatomiques (et du paramètre de maille) lorsque le temps de broyage augmente.

### **III.5.1. Résultats**

Dans un souci de clarté, nous présentons d'abord les diffractogrammes de la poudre broyée 16h en utilisant pour l'ajustement les programmes Rietquan et Maud. L'affinement a été effectué avec les paramètres de la phase CC du fer, de groupe d'espace  $Im\bar{3}m$ . L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) a été effectuée pour contrôler la propreté des échantillons. Les résultats obtenus par cette étude indiquent l'absence d'impureté provenant de la jarre à savoir le chrome ou le carbone.

Pour ajuster les diffractogrammes nous avons été obligés de fixer certains paramètres tels que facteur de Debye Waller et les paramètres instrumentaux (asymétrie U, V, W) qui sont généralement des sources d'erreurs. Le bruit de fond est ajusté par un polynôme de degré 4.

### **III.5.2. Affinement des diffractogrammes**

#### **III.5.2.1 Une composante : Programme Rietquan**

Dans une première approche, nous avons utilisé le programme Rietquan pour ajuster les diffractogrammes sans anisotropie de forme des cristallites supposés sphériques. Les paramètres instrumentaux étant fixés, seuls ceux caractéristiques du matériau sont ajustés au cours de l'analyse, i.e. le paramètre de maille pour la partie structurale et la taille moyenne des cristallites et les microcontraintes pour la partie microstructurale. Sur la figure ci-dessous nous représentons le diffractogramme de la poudre broyé 16 h.

#### **III.5.2.2 Une composante + anisotropie de forme : Programme Maud**

Pour tenir compte de l'effet d'anisotropie de forme et microcontrainte nous avons utilisé la version améliorée du programme appelé Maud. Après plusieurs essais d'affinement,



nous constatons une amélioration de l'ajustement des profils de raies se traduisant par une augmentation de l'intensité du diffractogramme théorique avec des facteurs de qualité satisfaisant confirmant un meilleur ajustement du diffractogramme. La prise en compte dans l'ajustement des diffractogrammes de l'anisotropie de forme s'avère satisfaisant pour tous les longs temps de broyage. L'application de ce modèle sur la poudre broyée 48 h par exemple a eu pour effet de modifier la forme des grains, de la forme sphérique à la forme pseudo cubique. La figure présente un grain pseudo cubique de 13 nm.

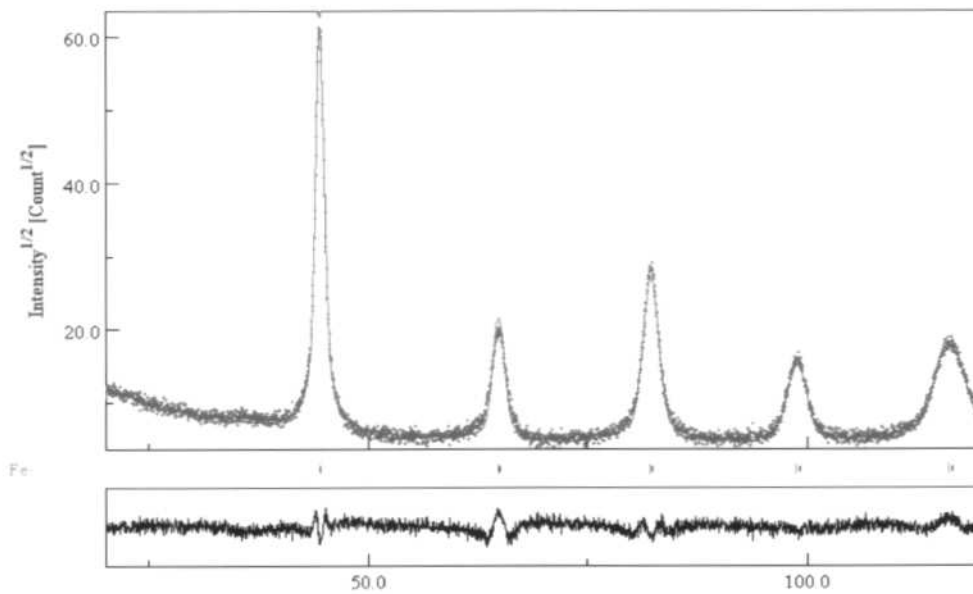


Figure III-5: diffractogramme de poudre de fer broyée pendant 16h ajusté avec Rietquan

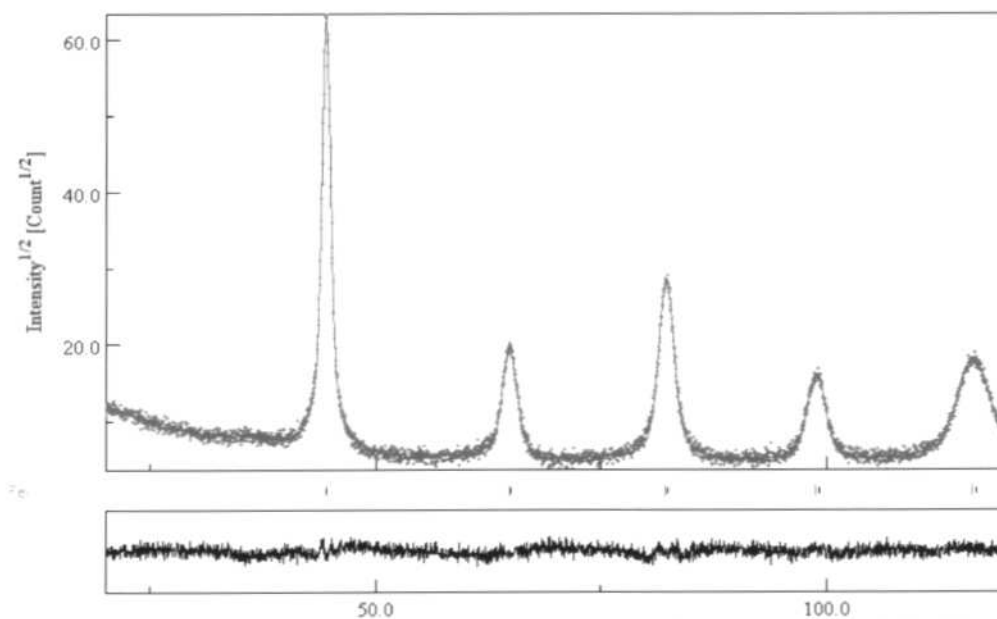
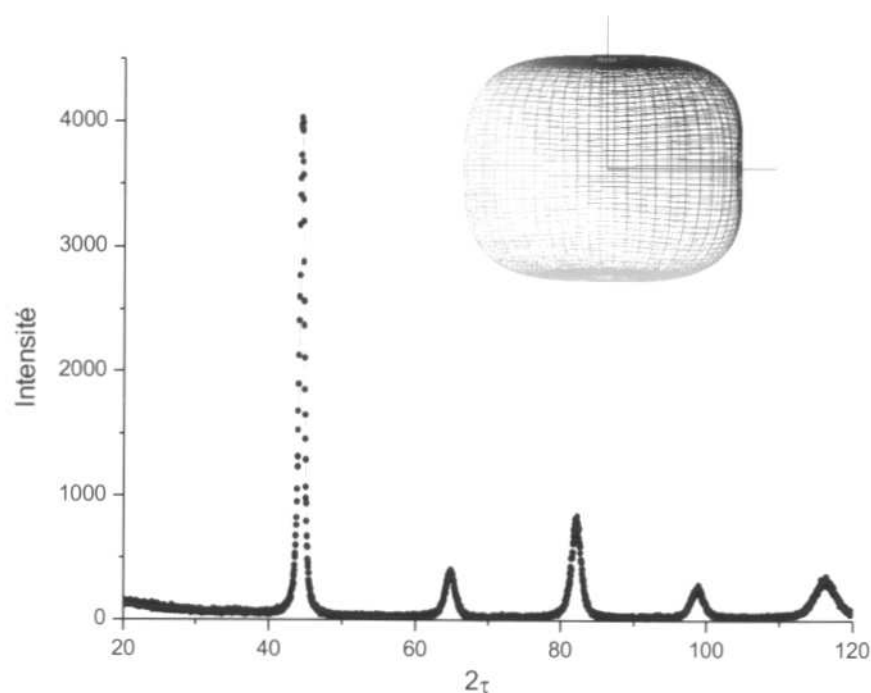


Figure III-6 : diffractogramme de poudre de fer broyée pendant 16h ajusté avec Maud



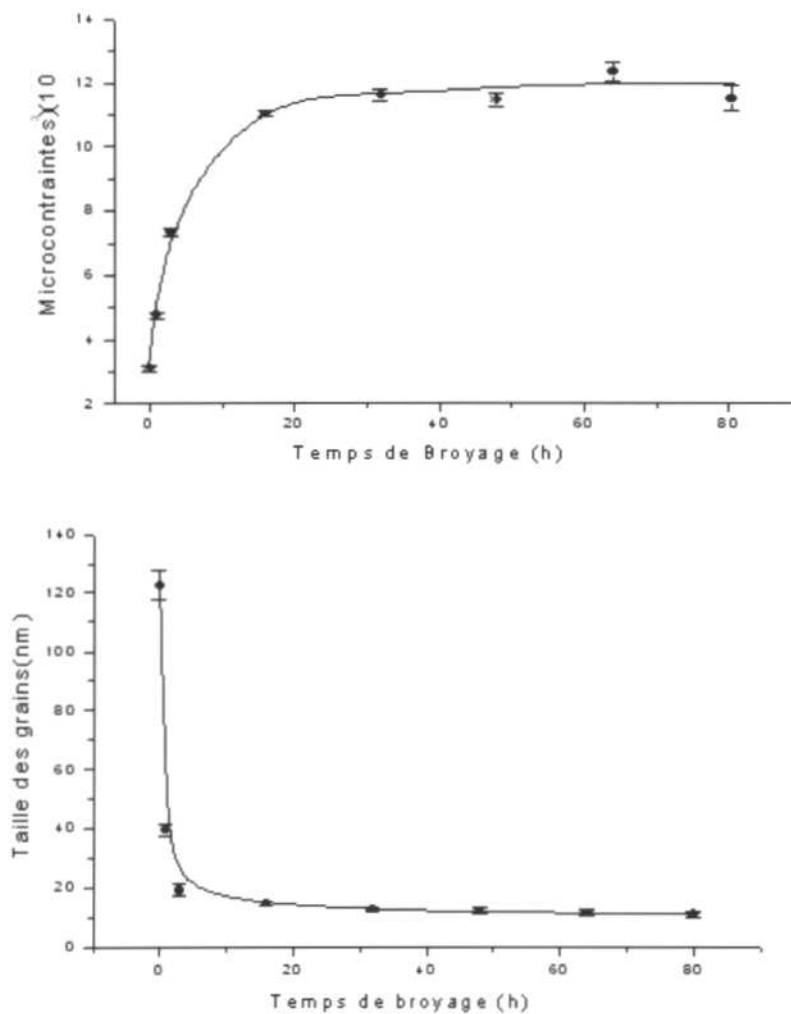
**Figure III-7:** diffractogramme de poudre de fer broyée pendant 16h ajusté avec Maud, grain pseudo cubique obtenu par le modèle d'affinement

Nous avons étendu le meilleur affinement aux autres temps de broyages afin de tirer l'évolution des paramètres structuraux. Sur les figures suivantes nous avons représenté l'évolution de la taille des grains et les microcontraintes en fonction du temps de broyage. On observe deux grandes parties sur ces deux courbes. Au début du broyage, la taille des grains décroît rapidement tandis que les microcontraintes augmentent. A partir de dix heures de broyage, on observe une faible évolution (plateau) des deux courbes. En général lors d'un broyage la taille des grains tend vers une taille limite caractéristique fonction des propriétés physiques du matériau. Après 64 h de broyage la taille moyenne des grains est d'environ ( $12 \pm 2$  nm). Ceci est en parfait accord avec plusieurs résultats de la littérature [18-19].

Dans le tableau III-2, nous avons regroupé les paramètres structuraux et microstructuraux obtenus sur les différents temps de broyage. On constate une augmentation du paramètre de maille passant de 2.866 à 2.897Å. Cette augmentation se traduit sur la figure III-4 par un décalage du pic vers les bas angles. Une observation minutieuse permet d'affirmer que le broyage n'a pas eu pour effet d'opérer une transition de phase.

Temps (h)	Paramètre de maille	$\langle L \rangle$ (nm)	$\langle \sigma_m^2 \rangle (10^{-3})$
0	2.867	124 ± 5	3.1 ± 0.1
1	2.872	40 ± 2	4.8 ± 0.1
3	2.878	19 ± 2	7.4 ± 0.1
16	2.876	15 ± 1	11.0 ± 0.1
32	2.893	13 ± 1	11.6 ± 0.2
48	2.889	13 ± 1	11.5 ± 0.2
64	2.896	12 ± 1	11.6 ± 0.3

**Tableau III-2 :** Paramètres structuraux et microstructuraux des poudres broyées obtenues après affinement.



**Figure III-8 :** Evolution des tailles moyennes et des microdéformations des cristallites de poudres nanostructurées de fer.

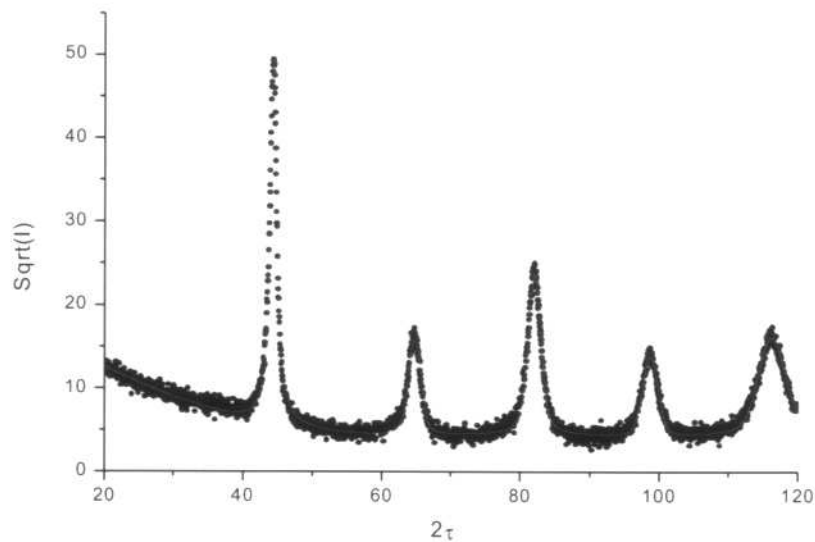
### III.5.2.3 Deux composantes + anisotropie de forme : Programme Maud

La représentation du diffractogramme en utilisant une échelle racine carrée a permis de mettre en évidence de la présence d'un faible bruit de fond. Un examen minutieux du fond continu, en particulier au cours d'un affinement de profil est donc essentiel : il pourra révéler la présence d'une phase désordonnée qui pourrait être attribuée aux joints de grains.

Afin d'estimer la proportion de cette zone structurellement peu cohérente nous avons considéré un modèle d'ajustement comprenant deux composantes pour :

# la phase cristalline

# l'interface présentant une structure peu désordonnée et située entre les grains assimilée à une zone de diffraction peu cohérente.



**Figure III-9 :** Représentation en échelle racine carrée du diffractogramme de l'échantillon broyé 48 h.

Ce modèle d'affinement a été proposé par Lutterotti et al [20] pour quantifier la fraction amorphe dans un matériau céramique contenant un verre. Le broyage haute énergie d'un verre de silice avec  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  favorise la formation de nanoparticules d'alumine dispersées dans une matrice amorphe. Ainsi, lors de l'ajustement, les auteurs considèrent une structure nanocristalline dans laquelle l'ordre à longue portée est perdu au niveau de la phase

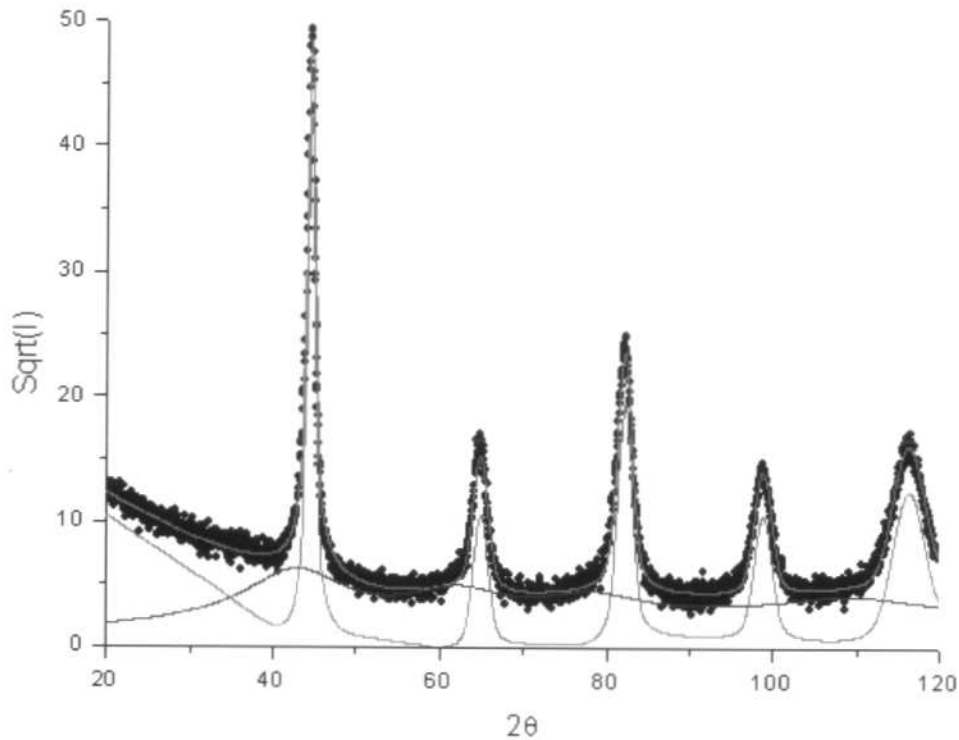
amorphe. C'est-à-dire que la taille des domaines de diffraction auto-cohérente, représentant alors une taille moyenne de nanocristallites amorphes est de l'ordre des dimensions de la maille cristalline, ce qui constituerait une limite entre l'ordre à courte et celui à longue portée. Le groupe d'espace considéré est celui de la phase cristalline correspondante et les déformations ne sont pas pris en compte dans la structure amorphe et sont fixées ainsi égales à zéro.

Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature sur des poudres de fluorures nanostructurées, obtenues par broyage haute énergie. Dans cette étude Guérault [21] a montré qu'il était indispensable de tenir compte de la contribution du bruit de fond avec une large composante. A partir de cette approche, il a pu estimer avec succès la proportion des régions désordonnées s'imposant dans le traitement des diffractogrammes de poudres. Les résultats obtenus montrent un parfait accord avec l'estimation obtenue par spectrométrie Mössbauer.

En général le bruit de fond des diagrammes est la somme de deux contributions ; une contribution instrumentale et une contribution d'échantillon, qui dans certains cas peut contenir des informations intéressantes. L'origine de ces deux contributions est multiple. En effet, le fond instrumental provient du rayonnement utilisé (résidus d'autres longueurs d'ondes), du diffractomètre ou de l'environnement d'échantillon (diffusion d'air ou raies de diffractions parasites, ...). tandis que le fond continu de l'échantillon a pour origine certaines particularités structurales de l'échantillon telles que l'ordre à courte distance, ou simplement la présence d'une phase amorphe au sein de l'échantillon. Ainsi lors de l'ajustement des diffractogrammes réalisés dans les mêmes conditions (même porte échantillon, temps de comptage, fentes, ...), nous avons supposé que l'aire située sous les diffractogrammes est répartie en ces deux grandes parties.

Il faut noter que ce modèle ne prétend pas caractériser la structure du joint de grains, il permet seulement d'estimer la proportion de joint de grain dans le système.

Sur la figure III-10 ci-dessous nous avons représenté l'affinement obtenu avec le modèle 2 du diffractogramme de la poudre broyée 48 h. Une comparaison des paramètres de qualité de l'affinement indique une légère amélioration.



**Figure III-10** : Représentation du diffractogramme obtenu à l'aide du modèle 2

Lors de l'ajustement, dans le modèle 2, les paramètres structuraux de la deuxième composante sont fixés, de même les microdéformations sont fixées égales à zéro. Le groupe d'espace est le même que celui de la phase cristalline. Seuls les proportions de chaque phase et la taille de domaine de diffraction cohérente sont estimées.

Les paramètres de bruit de fond de la poudre broyée 48 h avec les modèles 1 et 2 et de la poudre non broyée sont regroupés dans le tableau. En comparant les coefficients obtenus lors de l'ajustement, on remarque qu'avec une composante les coefficients sont tous largement supérieurs aux valeurs observées pour la poudre non broyée, tandis que l'utilisation de deux composantes entraîne une réduction des coefficients. Ses valeurs comparables aux valeurs observées pour la poudre non broyée correspondent à la contribution de l'échantillon.

Les paramètres cristallins et les positions atomiques affinés avec le modèle 2 donnent des valeurs peu différentes des valeurs du modèle 1. Un excellent accord existe entre les intensités observées et calculées. De même, la taille moyenne des grains obtenue est de 14 nm. Une taille de domaine de diffraction cohérente  $\sim 4$  nm est obtenue pour la deuxième composante, ce qui suggère un ordre seulement à très courte distance. La largeur des raies est

ajustée avec un paramètre de maille d'environ 2.98 Å qui reste physiquement acceptable puisqu'elle est comparable à la taille d'une maille cristalline.

	$a_1$	$a_2$	$a_3$
Modèle 1	471.18	-23.44	0.45
Modèle 2	343.56	-13.34	0.20
Non broyé modèle 1	321.33	-12.55	0.168

**Tableau III-3:** Paramètres de bruit de fond de poudre broyée 48 h avec les modèles 1 et 2 et non broyée.

La proportion de chaque phase estimée est donnée dans le tableau. La structure des poudres nanostructurées de fer peut être décrite alors comme constituée de grains nanocristallins séparés par des joints de grains, induits au cours du broyage.

Temps de broyage	Paramètre de maille (Å)	$\langle L \rangle$ (nm)	$\langle \omega_m^2 \rangle (10^{-3})$	% Proportion
32 h	2.870	$15 \geq 1$	$7.1 \pm 0.2$	11
				89
48 h	2.873	$14 \geq 1$	$8.9 \pm 0.2$	13
				87

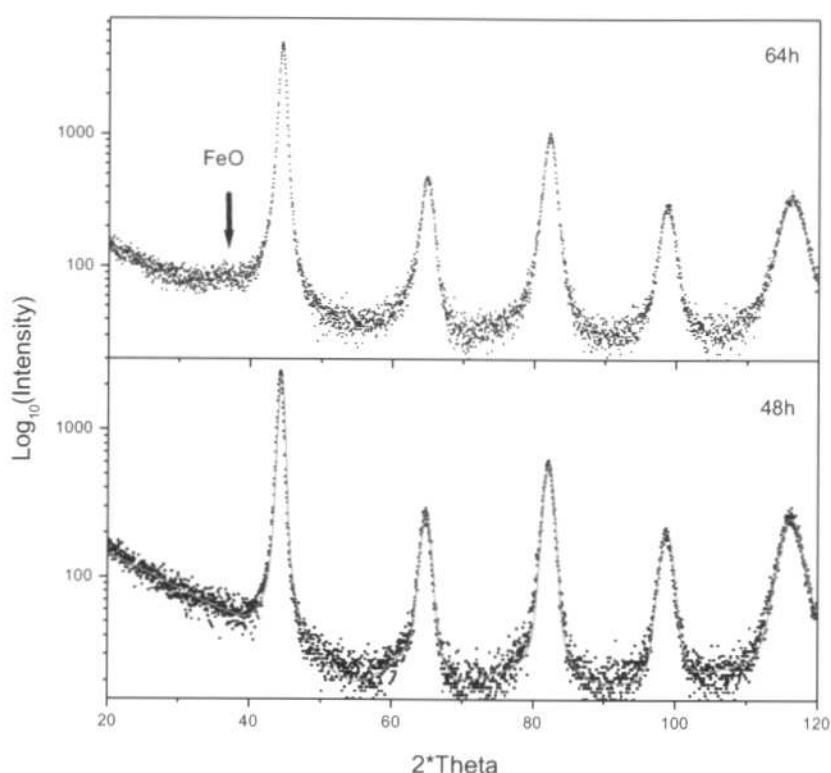
**Tableau III-4 :** Paramètres structuraux et microstructuraux des poudres broyées obtenues après affinement

Nous n'avons pas pu généraliser le modèle 2 d'ajustement à tous les temps de broyage. H. Guéroult [21] a montré dans sa thèse que l'évolution de la deuxième composante (contribution pour les zones peu cohérentes) est avant tout liée aux temps de broyage et la vitesse de broyage. Ainsi pour des broyages effectués à intensité 6 et pour des temps inférieurs à 2 h, certains paramètres (coefficients du polynôme de bruit de fond, taille des cristallites amorphes) ne sont physiquement plus réalistes. Pour les broyages effectués à intensité 10, il observe une amélioration de l'ajustement de tous les diffractogrammes avec des coefficients raisonnables et une évolution rapide de la proportion de joints de grains. En général en dessous de 10-15 at %, cette composante est difficilement observable et par

conséquent difficilement quantifiable. Des résultats similaires [21] ont été observés sur des poudres de fluorures nanostructurées obtenues à partir de la phase rhomboédrique du fluorure ferrique  $\text{FeF}_3$  par broyage haute énergie avec une vitesse douce.

### III.6. Remarque

Sur la figure III-11, nous avons représenté les diffractogrammes des échantillons broyés pendant 48 heures et 64 heures. On observe pour l'échantillon broyé pendant 64h, la présence d'un pic autour de  $36^\circ$  synonyme d'une faible présence de la wüstite  $\text{FeO}$ .



**Figure III-11:** Diffractogrammes des poudres broyées pendant 48 heures et 64 heures.

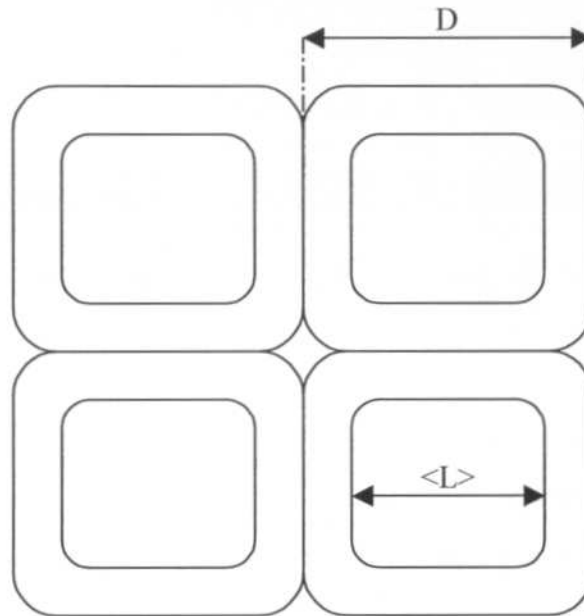
### III.7. Estimation de l'épaisseur des joints de grains

A partir de nanoparticules de pseudo cubiques, représentés ci-dessous, on a pu estimer la taille moyenne des joints de grains à l'aide des proportions de chaque phase et de la taille moyenne des grains. En négligeant la densité entre les grains, on a pu estimer l'épaisseur des joints de grains définie par  $\langle E_{JdG} \rangle$  à l'aide de la formule suivante :



$$\frac{D^3}{\langle L \rangle^3} = \frac{100}{P_G} \quad \Rightarrow \quad \langle E_{JdG} \rangle = 2(D - \langle L \rangle)$$

$P_G$  représente la proportion volumique de la phase cristalline,  $D$  la longueur du pseudo cube entourant les joints de grains et  $\langle L \rangle$  la taille moyenne des grains.



**Figure III-12:** Représentation moyenne des zones structurales grains / joints de grains.

Nous avons recensé les épaisseurs moyennes des joints de grains pour les poudres broyées 32 et 48 heures.

	$\langle L \rangle$ (nm)	$\langle E \rangle$ (nm)
Fe broyé 32 heures	$15 \pm 1$	0.6
Fe broyé 48 heures	$14 \pm 1$	0.7

**Tableau III-5:** tailles moyennes et épaisseurs des joints de grains pour les poudres broyées 32 et 48 heures.

### III.7. Conclusion

Cette étude par diffraction de rayons X nous a permis de donner une première description des propriétés structurales et microstructurales des poudres nanostructurées de Fe. En améliorant les conditions instrumentales grâce à l'utilisation d'une coupole de diffraction pour éviter une évolution des poudres nanostructurées, en considérant les effets d'orientation préférentielle, d'anisotropie de forme de grains cristallins et en introduisant deux composantes attribuées à la partie cristalline (diffraction cohérente) et aux joints de grains (diffraction peu cohérente), nous avons pu quantifier la forme et la taille moyenne des grains, estimer les proportions grains-joints de grains (90 :10) ainsi que l'épaisseur moyenne des joints de grains (~0.7 nm) dont la structure semble peu désordonnée. Ces données quantitatives nécessitent d'être corroborées par des informations complémentaires. Cette description peut être sujette à discussion car elle confirme pour un pourcentage inférieur à environ 15%, l'observation de la phase associée aux joints de grains est délicate.

### Bibliographie

- [1] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen.* **26** 98 (1918).
- [2] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta. Matall.* **1** 22 (1953).
- [3] F. W. Gayle and F. S. Biancaniello, *Nanostruct. Mater.* **6** 429-432 (1995).
- [4] J. I. Langford, *J. Appl. Cryst.* **11** 10-14 (1978).
- [5] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, New York (1970).
- [6] B. E. Warren and B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.* **21** 595-599.
- [7] H. J. Ryu, S. H. Hong and W. H. Baek, *Mater. Sci. Eng.* **A291** 91 (2000).
- [8] M. Zdujic, C. Jovalekic, Lj. Karanovic and M. Mitric, *Mater. Sci. Eng.* **A262** 204 (1999).
- [9] J. S. C. Jang and H. P. Shih, *Mater. Chem. Phys.* **70** 217 (2001).
- [10] A. R. Stokes and A. C. J. Wilson, *Proc. Phys. Soc. London* **56** 174 (1944).
- [11] TH. H. De keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer and A. B. P. Vogels, *J. Appl. Cryst.* **15** 308-314 (1982).
- [12] S. Vives, E. Gaffet and C. Meunier, *Mater. Sci. Eng.* **A366** 229-238 (2004).
- [13] R. K. Nandi, H. K. Kuo, W. Schlosberg, G. Wissler, J. B. Cohen and B. Jr. Crist, *J. Appl. Cryst.* **17** 22-26 (1984).
- [14] L. Lutterotti and P. Scardi, *J. Appl. Cryst.* **23** 246-252 (1990).
- [15] H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* **22** 151-152 (1967)
- [16] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2** 65 (1969).
- [17] G. Caglioti, A. Paoletti and F. P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods*, **3** 223-228 (1958).
- [18] I. Börner and J. Eckert, *materials science and Engineering*, **A226-228** 541-545 (1997).
- [19] E. Bonetti, L. Del Bianco, L. Pasquini and E. Sampaolesi, *Nanostruct. Mater.* **10** 741-753 (1998).
- [20] L. Lutterotti, R. Ceccato, R. Dal Mashio and E. Pagani presented at EPDIC V (1997).
- [21] G. Hugues Thèse de doctorat de l'université du Maine (2000).
- [22] E. Enzo, G. Fagherazzi, A. Benedetti and S. Polizzi, *J. Appl. Cryst.* **21** 536-542 (1988).
- [23] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2<sup>nd</sup> ed. New York: Wiley (1974).
- [24] J. F. Kielkope, *J. Opt. Soc. Am.* **63** 987-995 (1973).

## Annexe

### Analyse Rietveld (Structure, Microstructure) dans le programme Maud

La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement de structure (et non de détermination de structure) qui utilise une technique de minimisation de moindres carrés permettant d'approcher à partir d'un modèle structural le diagramme expérimental. Plus précisément, la fonction minimisée appelée le résidu s'écrit :

$$M = \sum_i w_i (Y_i - Y_{ci})^2$$

Où  $Y_i$  et  $Y_{ci}$  sont respectivement l'intensité observée et calculée,  $w_i$  est le poids associé l'intensité  $Y_i$ . Lors de l'affinement par moindres carrés,  $w_i$  est prise égale à  $1/Y_{ci}$ . A partir d'un modèle structural, chaque contribution  $Y_{ci}$  est obtenue par la sommation des différentes contributions de Bragg et du fond continu :

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\phi=1}^N S_{\phi} \sum_k j_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot A \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k}$$

où  $Y_{bi}$  intensité du bruit de fond à la position  $2\theta_i$ ,

$S$  facteur d'échelle,

$j_k$  facteur de multiplicité de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion,

$Lp_k$  facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation et de multiplicité,

$O_k$  fonction d'orientation préférentielle,

$A$  facteur d'absorption,

$|F_k|$  facteur de structure et

$\Omega_{ik}$  fonction de profil des pics.

La fonction  $\Omega_{ik}$  rendant compte du profil de raie est une fonction Pseudo-Voigt définie comme la contribution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne tandis que le fond continu est décrit par une fonction polynôme. Le modèle de profil consiste à l'affinement de la position du pic, l'intensité maximum, la HWHM et le paramètre de mélange. En général les paramètres HWHM et  $\eta$  sont contraints par une représentation analytique, telle que la formule de Caglioti et al.[17] :

$$FWHM^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

$$\eta = a\theta + b$$

où U, V, W, a et b sont les paramètres ajustables qui caractérisent la contribution du diffractomètre.

Ainsi lors de l'ajustement avec le programme Maud l'élargissement dû à l'effet de contraintes montre une évolution angulaire fonction de  $\tan\theta$ . Les paramètres affinés sont le zéro du goniomètre, le facteur de mise à l'échelle, les paramètres de maille, les positions atomiques ...

Le programme Maud procède par itérations successives. La qualité de l'affinement obtenu est évaluée en faisant la différence entre le diagramme calculé et les valeurs observées. On utilise fréquemment le facteur de profil pour rendre compte de la qualité de l'affinement. Ce facteur s'écrit :

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_i Y_i}$$

De même pour permettre la comparaison avec les résultats d'affinement de structure basée sur les intensités intégrées on calcule habituellement le facteur de Bragg :

$$R_p = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{cal}|}{\sum_k I_k}$$

où  $I_k$  représente l'intensité de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion.

Le facteur de Bragg représente le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentaux et le modèle structural utilisé.

Il est possible de calculer un paramètre statistique qui doit tendre vers l'unité pour un affinement réussi, dénommé le "goodness of fit" :  $\chi^2$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

$$R_{exp} = \left[ \frac{(N - P)}{\sum_i w_i Y_{ci}^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i Y_i^2 (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i w_i Y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

où  $N$  est le nombre de points mesurés dans le diagramme et  $P$  le nombre de paramètres libres utilisés lors de l'affinement. Ces facteurs caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois des formes raies, du bruit de fond et des intensités des raies diffraction.

### Détermination de la fonction instrumentale

La fonction instrumentale est déterminée à partir de la méthode décrite par Enzo[22], en mesurant l'intensité de l'échantillon standard constitué essentiellement de larges cristallites avec l'absence de contrainte entraînant la plupart des cas un élargissement. Le profil de la raie est ajusté avec une fonction pseudo-Voigt corrigée pour l'asymétrie. Cette correction asymétrique est obtenue par la convolution avec une fonction exponentielle :

$$A(2\theta) = \exp[-a_s |2\theta - 2\theta_o| \tan(2\theta_o)], \quad (1)$$

La dépendance des paramètres de formes est décrite par la formule de Caglioti pour la largeur à mi-hauteur et par une interpolation linéaire du paramètre de mélange.

Le profil des raies de diffractions peut être décrit par la convolution de l'équation selon Enzo [22] :

$$Y_c(2\theta) = [B * (I * A)](2\theta) + bkg, \quad (2)$$

où bkg représente la fonction polynôme de degré quatre reproduisant le fond continu. L'élargissement vrai et la fonction instrumentale symétrie I peuvent être représentés par la fonction de Pseudo Voigt pour les deux pics  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ :

$$PV(2\theta) = \sum_{\alpha_1, \alpha_2} I_m [(1 - \eta)(1 + S^2)^{-1} + \eta \exp(-\ln 2 \times S^2)],$$

$$S = \frac{(2\theta - \theta_0)}{HWHM}, \quad (4)$$

Le facteur d'asymétrie est donné par l'équation (1)

Pour simplifier la procédure, une première convolution B\*I est calculée entre les deux fonctions pseudo-Voigt en utilisant la procédure de Langford et al.[11]. Par la suite la convolution avec la fonction exponentielle A(2θ) est effectuée numériquement avec le diagramme entier.

### Analyse de la taille et contrainte

Suivant l'hypothèse de la méthode du pic unique de l'analyse de Fourier développé par Nandi et al. [13] on peut écrire :

$$\frac{dT_{PV}}{dL|_{L=0}} = \frac{-1}{\langle L \rangle}, \quad (5)$$

avec

$$T_{PV|L=M/2} = \left[ 1 - \frac{\pi^2 \langle \varepsilon^2 \rangle \langle L \rangle^2}{(2d_{hkl})^2} \right] \exp(-1/2) \quad (6)$$

$\langle L \rangle$  : la taille moyenne de la cristallite,

$\langle \varepsilon^2 \rangle$  : la microdéformation.

Dans le cas d'une distribution gaussienne de la microcontrainte, l'équation (6) peut s'écrire selon (Klug et Alexander [23]) par :

$$T_{PV|L=M/2} = \exp\left[-\frac{\pi^2 \langle \varepsilon^2 \rangle \langle L \rangle^2}{(2d_{hkl})^2} - \frac{1}{2}\right]. \quad (7)$$

En tenant compte de la transformée de Fourier normalisée de la fonction Pseudo-Voigt pour l'affinement du profil de la raie [24], on obtient :

$$T_{PV|L=M/2} = \left[ \frac{Z}{(1+Z) \exp[-\pi^2 \sigma^2 \langle L \rangle^2 / \ln 2]} \right] + \left[ \frac{1}{(1+Z) \exp[-2\pi\sigma L]} \right], \quad (8)$$

avec  $Z = \frac{\eta}{(1-\eta)(\pi / \ln 2)^{1/2}}$

et  $\sigma = \frac{2}{\lambda} [\sin(\theta_o + HWHM) - \sin \theta_o]$ ,

A partir de (5), (7) et (8) on obtient :

$$\frac{Z}{(Z+1) \exp[-(1+Z)^2 / (16 \ln 2)]} + \frac{1}{(Z+1) \exp[-(Z+1)/2]} = \exp\left[-\frac{\pi^2 \langle \varepsilon^2 \rangle \langle L \rangle^2}{(2d^2)} - \frac{1}{2}\right], \quad (9a)$$

$$HWHM = \arcsin\left[\frac{\lambda(Z+1)}{(4\pi \langle L \rangle)} + \sin \theta_o\right] - \theta, \quad (9b)$$

$$\eta = \left[ \frac{Z}{Z + (\pi / \ln 2)^{1/2}} \right], \quad (9c)$$

Connaissant  $\langle L \rangle$  et  $\langle \varepsilon^2 \rangle$  on peut résoudre le système et obtenir les paramètres HWHM et  $\eta$ . pour évaluer la taille et la contrainte, cette approche n'introduit pas de nouvelles hypothèses, à savoir la dépendance de  $\langle \varepsilon^2 \rangle$  en fonction de L. Ceci fait que la méthode est convenable pour décrire les paramètres de profil.



## **Chapitre IV**

### **Etude par Spectrométrie Mössbauer**

## Chapitre IV

### Etude par Spectrométrie Mössbauer

#### IV. 1. Introduction

Les matériaux nanostructurés sont caractérisés par la présence d'une fraction d'atomes associés à une zone interfaciale appelée communément joint de grain. Les propriétés caractéristiques des joints de grains sont de toute évidence un facteur important pour expliquer les différences entre les propriétés physiques des matériaux nanostructurés et celles des matériaux massifs [1-6]. Par exemple dans le cœur des joints de grains, la densité et le nombre de coordination s'écartent nettement des caractéristiques du réseau qui l'entoure. Ces zones interfaciales sont caractérisées par une diversité d'environnement [5, 6]. L'utilisation de la diffraction de rayon X pour l'analyse microstructurale des poudres a montré que l'observation de ces deux contributions restait difficile. Néanmoins, cette technique a permis de mettre en évidence une structure de joint de grain peu désordonnée et une taille moyenne des grains de 13 nm. Ainsi pour mieux comprendre le comportement magnétique et structural des poudres, nous avons envisagé une approche Mössbauer pour les poudres broyées.

La spectrométrie Mössbauer est une technique d'investigation locale appropriée. Elle permet d'étudier la nature des interactions hyperfines des noyaux résonnants dans leurs environnements (grains, surfaces et joints de grains) et donne des informations sur le voisinage immédiat du noyau sonde. Par conséquent, cette technique prend en compte les joints de grains alors qu'ils contribuent plutôt au bruit de fond pour la diffraction de rayons X. Des études antérieures sur des poudres nanostructurées obtenues d'abord par condensation de gaz inerte puis compaction de nanoparticules, ont montré clairement l'existence de deux environnements à basse température avec des fractions volumiques comparables, et des comportements magnétiques différents. De plus, d'une part la dépendance de la température en fonction du champ hyperfin moyenne des deux composantes entraîne deux différentes valeurs de la température de Curie pour

les deux phases, et d'autre part l'évolution des valeurs des déplacement isomérique confirme l'interprétation précédente [7, 8].

Les spectres Mössbauer reflètent la superposition d'effets locaux. Ils peuvent être perturbés par la présence de plusieurs types d'interactions magnétiques, une interaction entre grains ou entre grains – joints de grains.

Ce chapitre décrit d'abord les principes de base de la technique à l'étude des matériaux nanométriques, puis nous rappellerons les études antérieures effectuées par Gleiter et al [8] sur les poudres nanostructurées de fer. Enfin, dans la dernière partie, nous présenterons nos résultats obtenus sur les différents échantillons en fonction du temps de broyage.

## **IV. 2. La spectrométrie Mössbauer**

### **IV.2. 1 Principe de la spectrométrie Mössbauer**

La spectrométrie Mössbauer [9], basée sur le phénomène de résonance  $\gamma$  nucléaire entre un noyau émetteur et un noyau absorbeur utilise un rayonnement dans la gamme 10 -100 keV. Elle donne des informations sur l'environnement immédiat du noyau, l'état de valence des atomes, la nature électronique de l'ion, leur population thermique, la température d'ordre. De plus, elle apporte entre autres, une contribution essentielle pour l'étude des effets de taille des particules sur les propriétés structurales (distorsion d'environnements des atomes de Fe et effets de surface) [10] et sur la dynamique des moments magnétiques de Fe (relaxation superparamagnétique) [11].

#### **1. Le facteur f (facteur Debye Waller)**

Dans un réseau cristallin, l'énergie de recul de l'atome lors de l'absorption ou de l'émission, amortie par l'ensemble du réseau peut devenir négligeable face à l'énergie du rayonnement  $\gamma$ . Ainsi une fraction f des atomes du réseau effectue une transition nucléaire sans modification de son état vibratoire. Cette fraction f ou la probabilité d'émission sans changement de la longueur d'onde est donnée par la formule de Debye :

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

avec  $K = \frac{2\pi}{\lambda}$  facteur d'onde du rayonnement et

$\langle x^2 \rangle$  valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau autour de sa position d'équilibre dans la direction de propagation du rayonnement.

L'effet Mössbauer n'apparaît que si  $f$  n'est pas trop petit. Pour cela, il faut une température de l'échantillon aussi basse que possible et un déplacement des atomes faibles devant la longueur d'onde du rayonnement. Par conséquent, l'effet Mössbauer ne peut être observé dans les gaz et liquides. Au contraire, il est observable dans les solides, cristallins, amorphes, solutions gelées.

Dans le cas de petites particules, pour des tailles inférieures à un seuil on observe une diminution du facteur de Debye Waller au sein même de la particule liée à la diminution de la cohésion structurale [12-15]. De plus, les atomes de surface étant fortement moins liés que les atomes du cœur, leur capacité à contrecarrer l'absorption du rayonnement s'en trouve fortement affecter. Enfin, la faible taille de la particule provoque des changements dans les fréquences hautes et basses de coupure du spectre de phonon.

Pour les particules de taille nanométrique, il en résulte une forte diminution du facteur  $f$  due aux phénomènes précédemment cités, mais aussi due au fait que l'ensemble de la particule recule sous l'effet de l'absorption du rayonnement  $\gamma$  du fait de sa trop faible inertie. Il est possible de définir, pour une particule une taille critique pour l'observation de l'effet Mössbauer.

La valeur du facteur  $f$  est aussi fortement dépendante du mode d'élaboration des nanoparticules, la technique de synthèse (densité des particules) ainsi que de leur conditionnement (nanograins, nanoparticules précipités dans une matrice ou dans une résine).

Le spectre Mössbauer peut être sensible à une large gamme de phénomènes liés aux petites particules. Les principales différences avec les études du matériau microcristallin proviennent des propriétés spécifiques des atomes de l'interface. Ainsi la localisation sur des sites structurellement différents (plans, arêtes, sommets) de ces atomes interfaciales et la non compensation des interactions à la surface due à la brisure de symétrie et aux effets d'anisotropie entraînent un comportement magnétique différent de celui des atomes du « *bulk* ».

Cette diversité d'environnements induit une variation dans les paramètres Mössbauer des atomes de surface et notamment dans les valeurs de champ hyperfin. Celles-ci sont comparables à très basse température en surface et dans le « *bulk* », mais leur décroissance en température est en revanche plus rapide pour les atomes de surfaces.

En effet la diversité de sites surfaciques entraîne une distribution de paramètres hyperfins, spécialement le champ hyperfin. Cette distribution combinée avec les effets distributions de taille et de forme complique la distinction des effets de volumes et de surfaces.

## 2. Action de l'environnement sur les niveaux nucléaires

Les niveaux d'énergie des noyaux peuvent être modifiés par des interactions entre le noyau et son environnement. On distingue trois types d'interactions:

- les interactions électriques, qui sont de deux types, conduisant aux observables suivantes:
  - déplacement isomérique (ou effet de taille)
  - l'effet quadripolaire (ou effet de forme).
- et les interactions de type dipolaire magnétique.

Le déplacement isomérique (DI) résulte de la pénétration des électrons *s* dans le noyau entraînant un déplacement de l'état d'énergie fondamental et excité des niveaux nucléaires au cours de la transition par rapport à leurs valeurs théoriques. Il est lié à la densité électronique dans le noyau et au rayon quadratique moyenne. Les électrons internes au noyau sont soumis à un potentiel électrostatique nucléaire différent de celui qui existerait si le noyau était ponctuel. La connaissance du DI fournit des informations sur la valence de l'élément considéré et la configuration électronique de l'atome résonnant, la coordination.

L'effet de forme ou effet quadripolaire représente l'interaction entre le moment quadripolaire des noyaux et le gradient de champ électrique (GCE) dû aux charges extérieures au noyau. L'existence de l'interaction électrique de forme entre le noyau résonnant et son environnement entraîne une levée partielle de dégénérescence du niveau excité. Il en résulte deux sous niveaux séparés  $m = 1/2$  et  $m = 3/2$  et deux transitions permises séparées par un écart énergétique. Il existe deux contributions électriques possibles au gradient de champ électrique : la distribution asymétrique des électrons de valence dépendant de la configuration de l'ion sonde (exemple  $\text{Fe}^{3+}$ ,

$\text{Fe}^{2+}$ ) et la disposition géométrique des charges dues aux charges extérieures (terme de réseau). Le deuxième paramètre fournit des informations sur la symétrie site cristallographique dans lequel l'atome sonde est engagé (transition structurale, distorsion, ...).

Dans le cas du fer trivalent ( $3d^5$ ), haut spin, la contribution des électrons de valence est nulle du fait de sa symétrie sphérique. Seule la contribution du réseau agira sur la levée de dégénérescence de certains niveaux.

Par contre, le fer divalent ( $3d^6$ ) haut spin, place un électron excédentaire sur les niveaux les plus bas. Du fait de la distribution asymétrique de charge et de la proximité plus grande de ces électrons au noyau, la contribution du noyau est toujours nettement supérieure.

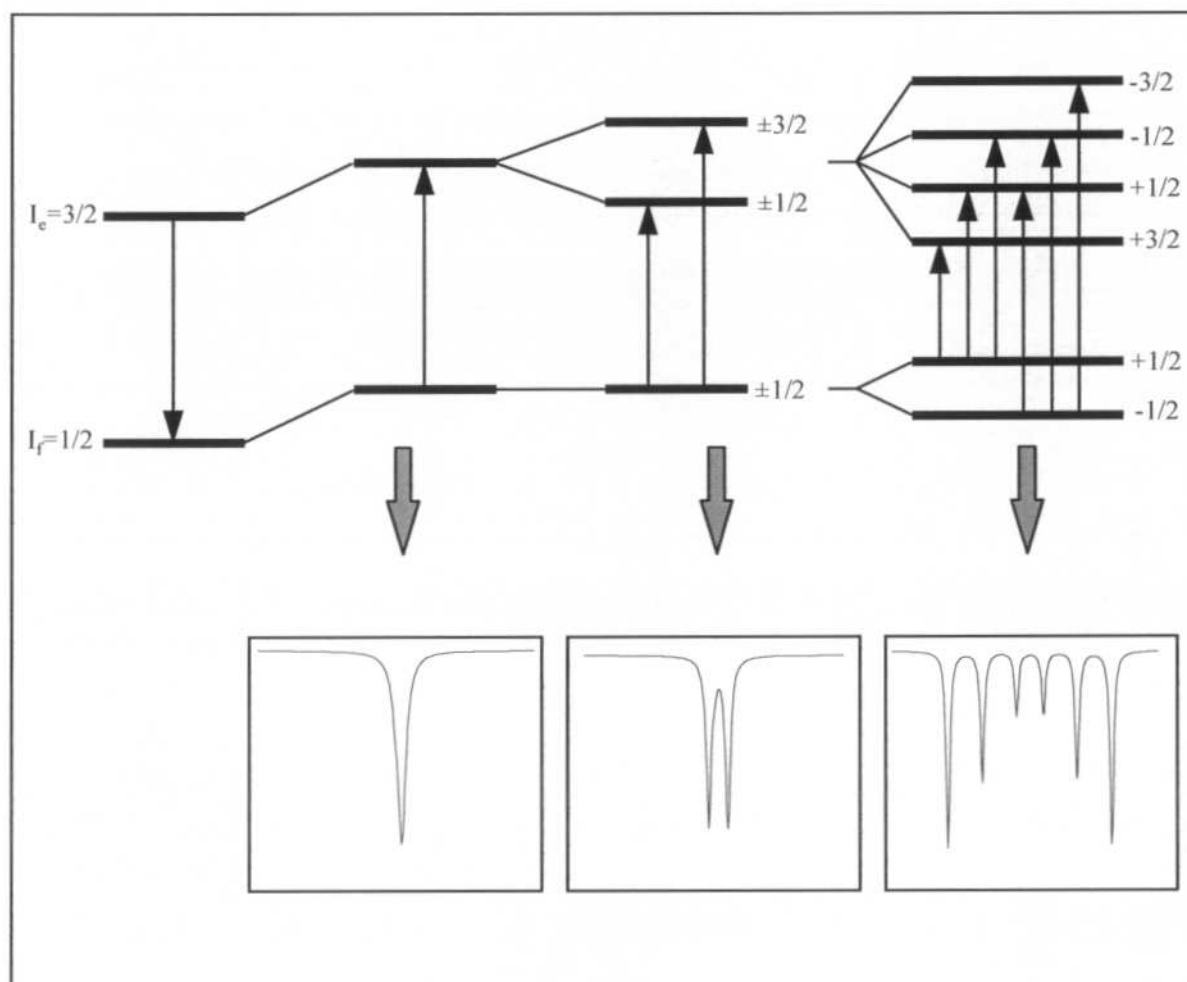


Figure IV-1 : Interactions magnétique sur un noyau de  $^{57}\text{Fe}$ .

L'interaction de type magnétique résulte de l'interaction du moment magnétique avec un champ magnétique effectif  $H_{eff}$ . La présence de cette interaction magnétique entraîne une levée complète de la dégénérescence aussi bien pour l'état fondamental que pour l'état excité. Chaque état de spin  $I$  est alors scindé en  $2I+1$  niveaux différents équidistants séparés par une énergie égale  $g\mu_B$  traduisant 6 transitions permises. L'écart entre les raies externes permet d'estimer la valeur du champ hyperfin  $H_{hyp}$  qui a plusieurs origines, terme de polarisation, contribution dipolaire, contribution orbitale et des électrons de conduction. En suivant l'évolution du champ hyperfin en fonction de la température on peut rendre compte de transitions magnétiques. Pour connaître l'arrangement magnétique des moments de Fe, il est nécessaire de travailler en présence d'un champ magnétique extérieur et la forme du spectre (champ magnétique effectif  $H_{eff}$  et intensités des raies intermédiaires) permettent alors de remonter à la configuration magnétique hors champ. Ainsi, le champ effectif s'écrit :

$$H_{eff} = H_{app} + H_d + H_l + H_{hyp}$$

où  $H_{app}$  représente le champ magnétique extérieur,  $H_d$  et  $H_l$  représentent le champ démagnétisant et de Lorentz. Dans le cas des nanoparticules isolées, les deux termes  $H_d$  et  $H_l$  deviennent significatifs et la présence d'un champ extérieur permet généralement de s'affranchir des fluctuations superparamagnétiques.

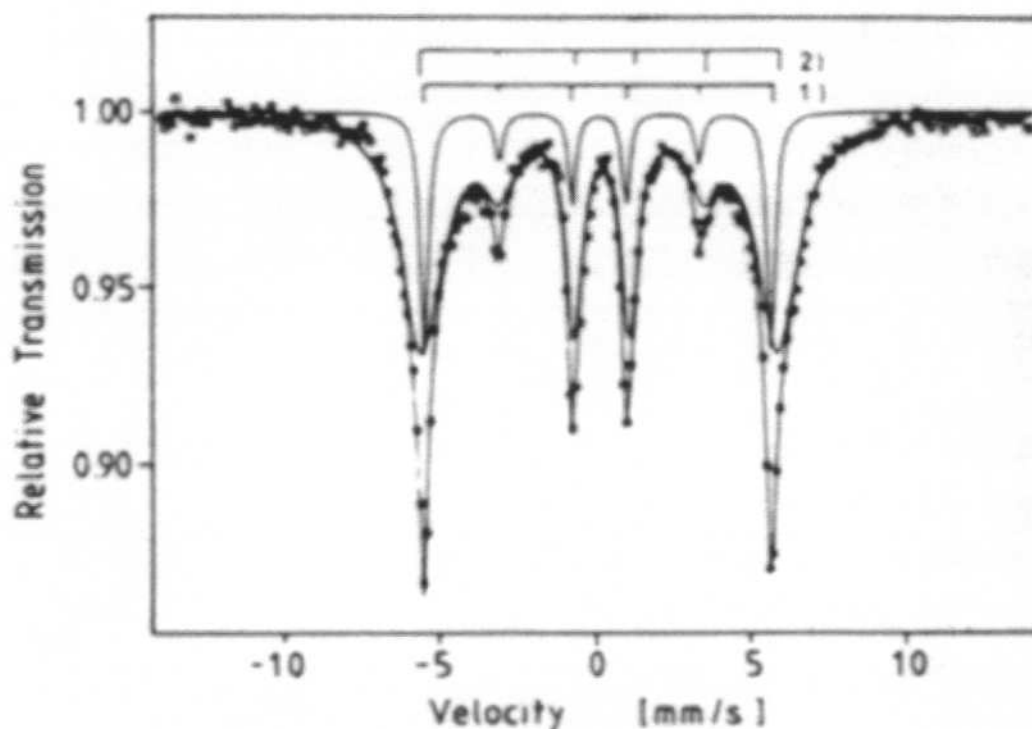
Généralement les trois types d'interactions interviennent simultanément pour déterminer la structure. La superposition de ces interactions entraîne des modifications complexes. Le sextuplet magnétique va présenter une dissymétrie de la raie par rapport au centre. Les interactions magnétiques permettent de déterminer la température d'ordre par spectrométrie Mössbauer, de mesurer les champs hyperfins.

Le facteur  $f$ , directement  $\langle x \rangle$  dépend de la rigidité du réseau [16]. Ainsi lorsque  $\langle X \rangle$  est grand (cas des liquides et gaz, il n'y a pas d'effet Mössbauer. En revanche dans le cas des solides possédant un réseau rigide le facteur  $f$  est maximal. Dans le cas de petites particules, pour des tailles inférieures à un seuil on observe une diminution d'absorption au sein du même de la particule liée à la diminution de la cohésion structurale.

### IV. 3. Rappels

Les premières études Mössbauer de nanostructures de fer ont été réalisées par Gleiter et al [8]. D'abord, les auteurs ont élaboré des nanoparticules de fer par condensation de gaz inerte. Ensuite les nanoparticules sont compactés sous vide pour obtenir les poudres de nanostructures de fer. La densité des échantillons est par la suite mesurée sur des disques de 5 à 8 mm de diamètre et d'épaisseur comprise entre 30 et 80  $\mu\text{m}$ . la densité obtenue est  $6 \text{ g/cm}^3$  correspondant à environ 75% de la densité du matériau polycristallin.

Une étude par spectrométrie Mössbauer en fonction de la température révèle la présence de deux sextuplets, un avec des raies fines attribué aux grains et l'autre sextuplet avec des raies larges lié aux joints de grains.



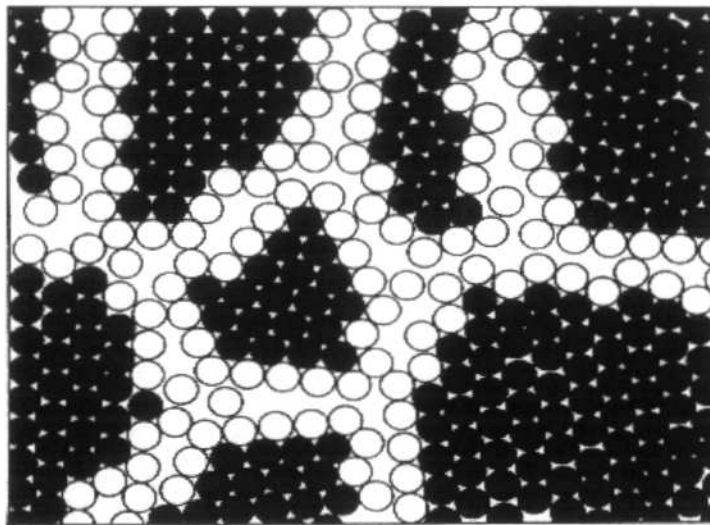
**Figure IV-2** : Spectre Mössbauer de poudres nanostructurées de fer à 77 K ajusté avec deux composantes ; (1 : raie fine, 2 : raie large) [8].

A 0 K, les auteurs obtiennent un champ hyperfin  $H_G$  de 34,3 T pour les grains, ce qui est typique du fer cubique centré et un champ hyperfin  $H_{JG}$  de 35,1 T pour les joints de grains.



L'augmentation du champ pour la deuxième composante a été interprétée comme une réduction de la densité interfaciale. En fait dans le cas du fer, l'expansion de la distance entre proches voisins entraîne une augmentation du moment magnétique par atome conduisant à une amélioration du champ hyperfin. Il faut noter que cette augmentation est corrélée à une croissance du déplacement isomérique et la largeur des raies dans les joints de grains.

A partir de ces études effectuées par Gleiter et al [1], nous avons pu faire une représentation à 2 dimension de l'arrangement atomique de matériaux nanostructurés (figure 3).



**Figure IV-3 :** Représentation à 2 D de l'arrangement atomique de poudre nanostructurée [1].

#### IV. 4. Partie expérimentale

Les échantillons Mössbauer sont préparés en boîte à gants afin de éviter une contamination des échantillons avec l'atmosphère extérieure (oxygène). Une quantité de 15 mg de poudre est mélangée avec du  $AlF_3$  (poudre neutre) pour avoir une section uniforme et homogène. Les échantillons sous forme de poudre sont alors mis dans un porte-échantillon d'altuglass scellé avec de la colle et placé ensuite dans le cryostat sous vide qui permet d'effectuer des mesures sur la température ambiante 4.2 K-300 K.

Les spectres Mössbauer des différents échantillons sont enregistrés dans une géométrie standard de transmission à l'aide d'un spectromètre conventionnel avec un signal d'accélération constante et une source  $^{57}Co$  incluse dans une matrice de rhodium. La calibration de la source

monochromatique est réalisée à partir du spectre du fer métallique (échantillon témoin) dont le champ hyperfin est de 33 T à l'ambiante. Chaque spectre est enregistré selon une période (-v, +v, -v). Après le repli du spectre, on utilise le programme d'ajustement MOSFIT pour analyser les spectres. L'ajustement des spectres repose sur le critère des moindres carrés. On obtient ainsi les paramètres hyperfins suivants:

Le déplacement isomérique noté  $\delta$  (mm/s), l'écart quadripolaire  $\Delta$  (mm/s), le déplacement quadripolaire noté  $2\epsilon$  (mm/s), la largeur de raie notée  $\Gamma$  (mm/s), le champ magnétique hyperfin noté B (T) et l'intensité de raie d'absorption permettant une estimation relative de chaque composante. Dans la suite, les valeurs de déplacement isomérique sont données par rapport à celle du Fe métallique à 300K.

## IV. 5. Résultats

Nous donnons ci après les résultats de l'étude faite sur les différents échantillons de fer obtenus par broyage haute énergie sous argon. Des spectres à 300 K et à 77 K ont été réalisés pour chaque temps de broyage ainsi que quelques spectres à 4,2 K.

### IV. 5. 1 Etude des spectres à 300K

Les différents spectres Mössbauer obtenus à la température ambiante sont représentés sur la figure 4. Ils se composent d'un sextuplet avec des raies variant peu. Dans une première étape, un essai d'ajustement n'a pas permis de rendre compte de ces spectres avec deux composantes. Pour ajuster les spectres, on a donc fixé une composante. Les ajustements montrent sur la figure un bon accord entre les spectres expérimentaux et théoriques.

Aussi, pour la poudre broyée 64 h, en plus du sextuplet, nous avons considéré l'existence d'un double paramagnétique épousant la partie centrale du spectre. Les valeurs moyennes de paramètres hyperfins sont regroupées dans le tableau 1. On observe un champ hyperfin constant et un déplacement isomérique du même ordre de grandeur pour tous les échantillons par rapport à l'échantillon non broyé. Les paramètres hyperfins de la deuxième composante correspondent à ceux de l'oxyde de fer (FeO).

Temps de broyage (h)	Largeur de raie (mm/s) $\pm 0.005$	$B_{hf}$ (T) $\pm 0.2$	DI (mm/s) $\pm 0.003$	FeO (%) $\pm 1$
16	0.340	33.0	0.005	0
32	0.340	33.0	0.004	0
48	0.342	33.0	0.002	0
64	0.344	33.0	0.007	2

**Table :** Paramètre Mössbauer des échantillons broyés à différents temps: DI (déplacement isomérique),  $B_{hf}$  (champ hyperfins) et largeur des raies.

#### IV. 5. 2. Etude des spectres à basse température 77 K.

Les spectres obtenus à 77 K sur les différents échantillons sont représentés sur la figure. Il faut noter que ceux obtenus à 4.2 K présentent une structure identique. Ces spectres présentent des sextuplets avec des raies bien résolues. Un sextuplet (témoin de l'état magnétique) est exigé pour décrire les spectres.

Nous n'avons pas envisagé d'étude à haute température, car compte-tenu des temps d'enregistrement de l'ordre de la dizaine d'heures, une telle étude entraînerait une modification de la structure des poudres nanostructurées avec la croissance des grains consécutive à la destruction des joints de grains.

#### IV. 5. 3. Discussion

A température ambiante, les spectres ont été décrits avec un sextuplet. Seul l'échantillon broyé 64 heures a nécessité l'utilisation d'une deuxième composante paramagnétique. Selon les paramètres hyperfins résumés dans le tableau, le sextuplet est caractéristique du fer CC. Cette composante a été attribuée facilement aux grains cristallins. Des résultants similaires ont été observés sur d'autres échantillons [18-20]. La seconde composante est liée à la présence d'oxyde. Il faut noter qu'à 77 K, aucune trace d'oxyde n'a été observée sur les spectres Mössbauer.

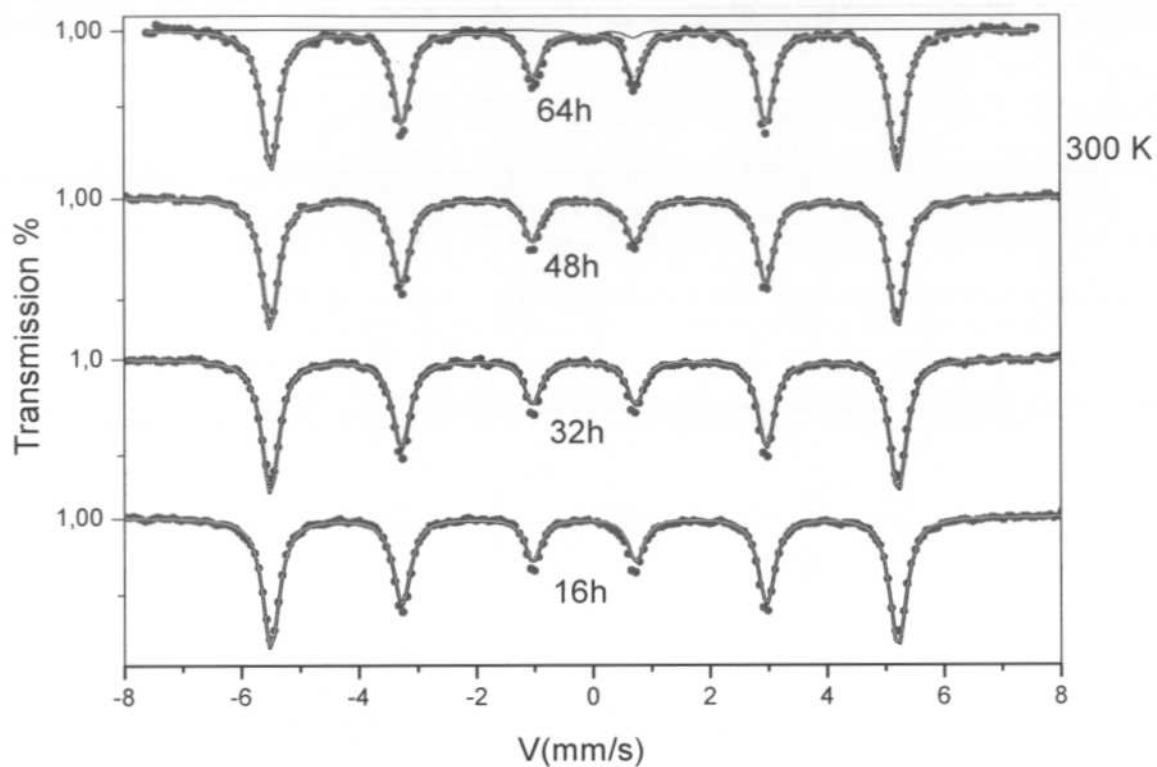


Figure IV-4: Spectres Mössbauer des différents échantillons à 300K

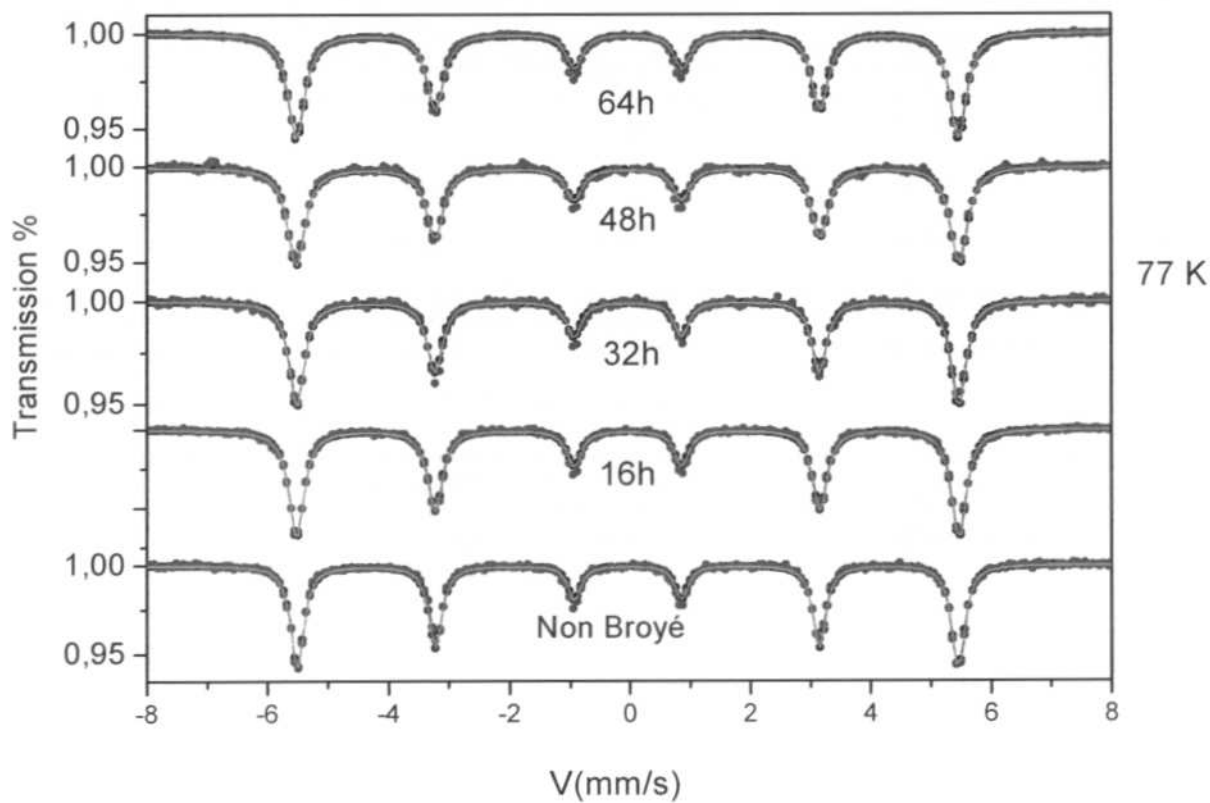


Figure IV-5: Spectres Mössbauer des différents échantillons à 77 K

En particulier le déplacement isomérique obtenu à la température ambiante indique la présence de wüstite FeO[21] appartenant au groupe de forte corrélation des métaux de transitions. Cette phase est antiferromagnétique en dessous de 197K.

La formation d'une phase hors équilibre de FeO pendant le broyage a été reportée dans la littérature [23, 24]. Cependant aucune trace de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> n'a été détectée. J. Ding et al [22, 23] ont montré que le broyage d'un mélange Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> avec le fer, entraîne la formation de FeO. De même, il faut noter que la présence de wüstite FeO a été mise également en évidence dans l'alliage Fe-O obtenus par broyage haute énergie [24].

Dans la présente étude, aucune composante n'a pu être attribuée aux joints de grains, ce qui suppose *a priori* que cette contribution est faible et/ou les valeurs des champs hyperfins des atomes de Fe sont très voisines de celles de la phase cristalline.

On peut rappeler que les propriétés magnétiques et la température T<sub>c</sub> des joints de grains [8] sont généralement différentes de celle des grains cristallins en raison de la structure désordonnée. La diminution graduelle de la taille des grains jusqu'à 13nm ± 1nm d'une part et la faible épaisseur des joints de grains (0.7 nm) estimée à partir de rayons X d'autre part, présagent de la présence d'un joint de grain peu désordonné avec une texture aléatoire. Par ailleurs, dans les systèmes métalliques, la longueur de corrélation dans le cas du fer est d'environ 15 nm. Ainsi les interactions entre grains sont fortes, conduisant donc à une polarisation des moments de Fe appartenant aux joints de grains, qui devraient posséder une valeur de champ hyperfin *a priori* voisine à 300K et à 77K. Ces remarques d'une part confirment la difficulté d'observation par spectrométrie Mössbauer d'une contribution attribuable aux joints de grains et les résultats de diffraction de rayons X et d'autre part suggèrent que la densité des joints de grains est différente de celle obtenue dans le cas des poudres nanostructurées de Fe synthétisées par la méthode de condensation de gaz inerte.

L'absence de cette contribution justifie alors que l'énergie incorporée lors du broyage avec les conditions décrites dans le chapitre antérieur, ne favorise pas une nanostructure présentant des joints de grains avec une épaisseur importante.

La comparaison des paramètres des différents échantillons varie très peu en fonction du temps de broyage aux deux températures (300K et 77K). Ainsi, on peut déduire que l'environnement immédiat des atomes localisés à l'interface diffère très peu de la structure du grain. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature. J. Balogh et al [18, 19] ont montré que la contribution des joints de grain ne peut être prise en compte dans la limite expérimentale si les effets d'impuretés sont pris compte (chrome, carbone...). Dans leur étude, les auteurs ont montré que la présence d'une faible contribution de Cr nécessite l'utilisation d'une deuxième composante. Le chrome bien qu'étant un élément très proche du fer (paramètre de maille, structure CC) présente des propriétés magnétiques très différentes [19, 25]. G. Le Caër et al [26, 27] ont montré qu'il est difficile d'observer dans des échantillons de  $\text{Fe}_{0,96}\text{Sn}_{0,04}$  clairement les joints de grains avec une sonde de  $^{57}\text{Fe}$ . Dans leur étude, ils ont donc conclu que la distribution de champ hyperfin associée aux atomes de joints de grains est masquée derrière les pics caractéristiques des grains cristallins. Par ailleurs Nogueira et al [28] ont montré par des calculs théoriques que le champ hyperfin pour des clusters de fer variaient très peu.

Dans le cas présent, la spectrométrie Mössbauer s'avère un outil impuissant pour mettre en évidence les effets liés à la présence de joints de grains. Il est important d'ajouter que nous avons essayé plusieurs modèles d'ajustement avec deux composantes, conduisant à une bonne description des spectres expérimentaux. Cependant, il est difficile de maîtriser le nombre important de paramètres ajustables, conduisant soit à une solution physiquement non réaliste, soit à deux composantes dont les paramètres hyperfins sont très voisins. Rappelons qu'une étude haute température aurait permis de séparer les composantes mais aurait également conduit à une transformation progressive de la nanostructure vers une microstructure, compte tenu du temps d'acquisition des spectres Mössbauer.

### Remarque

Récemment des travaux similaires et controversés ont été réalisés par Hernando et al [29, 30] sur du fer broyé. Dans leurs travaux, ces auteurs ont utilisé deux composantes pour ajuster les spectres. La première composante a été attribuée aux joints de grains et la deuxième composante aux grains cristallins. Par ailleurs, une analyse minutieuse de leurs résultats nous amène à nous poser un certain nombre de questions sur l'observation et la nature structurale des joints de grains, par exemple, la présence d'une distribution de champ avec une proportion d'environ 0,9%, sans

tenir compte d'une éventuelle incertitude. De plus dans cette étude, les auteurs ont observé l'apparition d'une nouvelle phase de structure cubique à face centrée au niveau des joints de grains et la présence d'un pic dans la distribution de champ hyperfin d'environ 21 T. Par ailleurs ce champ pourrait correspondre au champ hyperfin de la cémentite ( $\text{FeC}$ ) dont l'origine serait liée à une contamination provenant des jarres (jarres en acier inoxydable). Généralement, lorsqu'on broie un échantillon pendant un long temps, il faut s'attendre à une contamination de l'échantillon (figure IV-6).

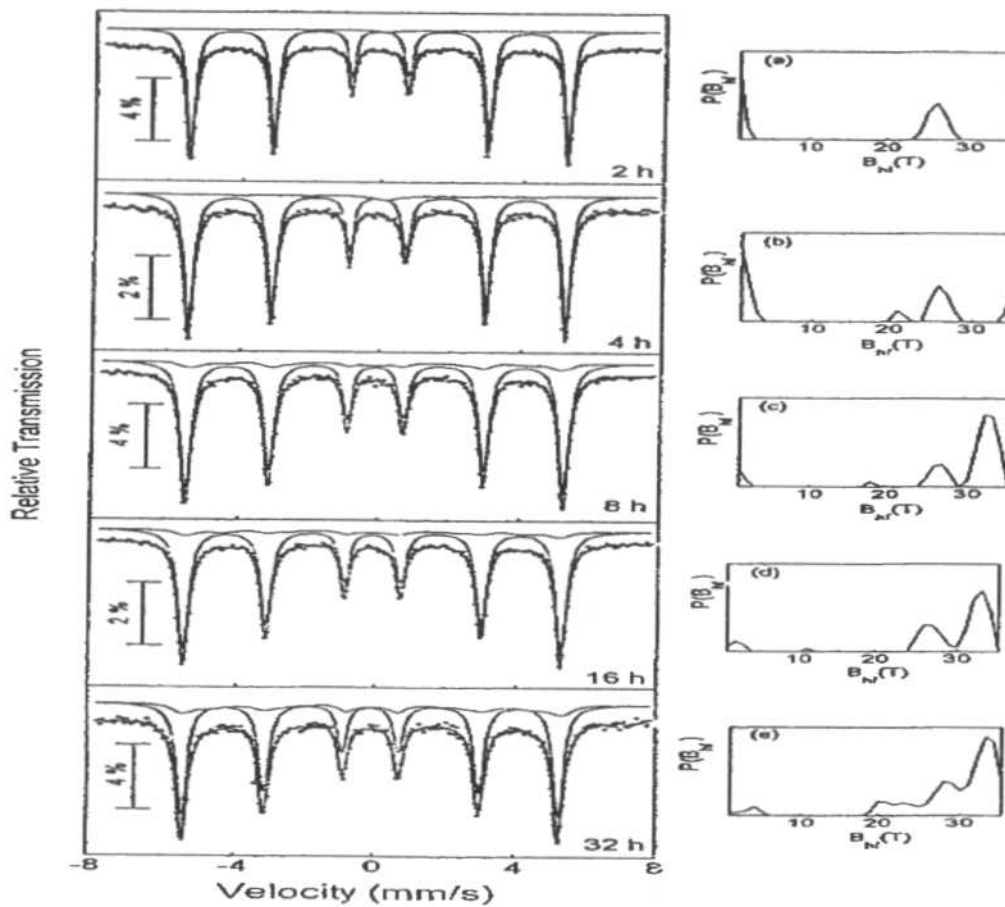


Figure IV-6: Spectres Mössbauer des différents échantillons à 300 K d'après [29]

## IV.6. Conclusion

Cette étude par spectrométrie Mössbauer a permis de mettre clairement en évidence la présence d'atomes de Fe dans un environnement type CC attribué aux grains cristallins et la présence d'une phase wüstite témoignant de la trace d'oxydation et de réduction au cours du broyage ; par contre, la difficulté d'observation des joints de grains confirme certaines conclusions antérieures de la littérature [18-20, 26, 27], mais va à l'encontre d'autres résultats obtenus sur des



poudres nanostructurées de fer également obtenues par broyage haute énergie dans des conditions voisines[28, 29].

### Bibliographie

- [1] H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* **6** 3-14 (1995).
- [2] R. W. Siegel, *Mater. Soc. Bull.* XV, **10** 60 (1990).
- [3] H. Gleiter, *Proceed. Second Ris Internat. Symp. On Metall. And Matls. Sci.*, eds. N. Hansen, T. Leffers and H. Lilholt, Rskilde Denmark, 15 (1989).
- [4] K. L. Merkle, J. F. Reddy, C. L. Wiley and D. J. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **59** 2887 (1989).
- [5] J. Y. Ying, G. H. Wang, H. Fuchs, R. Laschinski and H. Gleiter, *Materials Letters* **15** 180 (1992).
- [6] H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* **1** 1 (1992).
- [7] S. J. Campbell and H. Gleiter, *Mössbauer Spectrometry Applied to Magnetism and Materials Science*, **1** 241-303.
- [8] U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter, *Appl. Phys. Lett.* **50** 472 (1987).
- [9] C. Janot, « L'effet Mössbauer et ses applications ». *Collection de Monographies de Physique*, Masson et Cie ed. , Paris (1972).
- [10] J. M. Greneche, *Mat. Sci. Forum*, **307** 159 (1999).
- [11] S. Morup, *Mossbauer applied to inorganic chemistry*, ed. G. J. Long, Plenum Press, New York, **2** (1987).
- [12] P. J. Picone, K. Haneda and A. H. Morrish, *J. Phys. C*, **15**, 317 (1982).
- [13] M. Hayashi, I. Tamura, Y. Fukano, S. Kanemaki and Y. Fujio, *J. Phys. C*, **13**, 681 (1980).
- [14] M. P. A. Viegiers and J. M. Trooster, *Phys. Rev. B*, **15** 72 (1977).
- [15] V. G. Eynatten and H. E. Bömmel, *Appl. Phys.* **14** 415 (1977).
- [16] S. Roth and E. M. Hörl, *Phys. Lett.* **25A** 299 (1967).
- [17] H. Guérault, thèse de doctorat, Université du Maine, Janvier (2000).
- [18] J. Balogh, L. Bujdosó, D. Kaptas, T. Kemeny, I. Vincze, S. Szabo and D. L. Beke, *Phys. Rev. B*, **61** 4109 (2000).



- [19] J. Balogh, T. Kemeny, I. Vincze, S. Szabo, D. L. Beke and J. Toth, *Phys. Rev. B*, **59** 14786 (1999).
- [20] G. Rixecker, *Solid Stat Commun* **122** 299-302 (2002).
- [21] Greenwood
- [22] J. Ding, W. F. Miao, E. Pirault, R. Street and P.G. McCormick, *J. Alloys Coumpds.* **267** 199-204 (1998).
- [23] J. Ding, W. F. Miao, E. Pirault, R. Street and P.G. McCormick, *J. Magn. Magn. Mater* **177-181** 933-934 (1998).
- [24] A. S. Lileev, Yu. D Yagodkin, M. Reissner and W. Steiner, *J. Magn. Magn. Mater.* **258-259** 504-506 (2003).
- [25] B. F. O. Costa, G. Le Caër and B. Luyssaert, *J. Alloys Coumpds.* **350** 36-46 (2003).
- [26] G. Le Caër and P. Delcroix, *Nanostruct. Mater.* **7** 127-135 (1996)
- [27] M. O. Kientz, G. Le Caër, P. Delcroix, L. Fournes, B. Fultz, P. Matteazzi and B. Malaman, *Nanostruct. Mater.* **6**, 617-620 (1995)
- [28] R. N. Nogueira and H. M. Petrilli, *Phys. Rev. B.* **60** 4120 (1999).
- [29] L. Del Bianco, A. Hernando, E. Bonetti and E. Navarro *Phys. Rev. B.* **56** 8894 (1997).
- [30] L. Del Bianco, C. Ballesteros, J.M. Rojo and A. Hernando, *Phys. Rev. Lett*, **81** 4500 (1998).

**Chapitre V**  
**Mesures Magnétiques**

## Chapitre V

### Mesures Magnétiques

Pour compléter l'étude des propriétés structurales et magnétiques des poudres nanostructurées obtenues par broyage haute énergie, nous avons réalisé des mesures magnétiques avec un VSM « *Vibrating Sample Magnetometer* ». Cette étude est en fait liée à une démarche corrélant propriétés structurales et magnétiques au mode d'élaboration. Pour des particules magnétiques, le comportement magnétique dépend du temps de mesure lié au temps de relaxation. En effet, les techniques couramment utilisées permettent d'explorer des gammes de temps différentes. La spectrométrie Mössbauer, qui est une technique de sonde locale est capable de donner des informations sur l'environnement atomique des atomes de fer. Elle permet également une étude des phénomènes dynamiques dont les temps de relaxation sont dans la gamme de temps compris entre  $10^{-7}$  à  $10^{-9}$  s. En complément de cette technique, le VSM permet d'élucider les propriétés macroscopiques moyennes de l'échantillon (aimantation à saturation, FC, ZFC, cycles d'hystérésis) dans un intervalle de temps de  $10^{-4}$  à  $10^2$  s. Ces techniques donnent ainsi des informations très complémentaires.

Les propriétés magnétiques des petites particules ferromagnétiques ont fait l'objet de nombreuses études [1-3]. Du fait des interactions d'échange, les spins des particules s'orientent dans une direction, et selon le nombre de sous-réseaux et le signe de ses interactions, il y a un état ferromagnétique, ferrimagnétique ou antiferromagnétique. Ainsi, une diminution de la taille des particules accompagnée d'une augmentation de la proportion d'atomes en surface a une influence importante sur les propriétés magnétiques intrinsèques du matériau. Dans le cas de nanoparticules antiferromagnétiques impliquant une forte

proportion d'atomes en surface l'aimantation résultante reste non nulle [2-3], du fait d'un manque de compensation des moments opposés de proche en proche.

Dans les matériaux nanostructurés plusieurs types d'interactions peuvent exister simultanément ; à savoir, interactions grains-grains et interactions grains-joints de grains. Lors de l'échange, le couplage magnétique est généralement comparable à la longueur de corrélation ferromagnétique favorisant ou défavorisant les interactions grains-grains [4, 5]. Cette longueur qui correspond à la distance selon laquelle l'aimantation reste constante, dépend fortement de la nature électronique du matériau. Pour des systèmes métalliques l'interaction magnétique est gouvernée par le mécanisme d'électron itinérant (éléments 3d ou interaction de type RKKY en présence d'éléments 4f). Ainsi notons que pour les matériaux nanostructurés, les longueurs de corrélation de l'ordre de 10 nm sont de l'ordre de grandeur de la taille des grains, et sont supérieures à l'épaisseur des joints de grains.

S'appuyant sur les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer sur des systèmes nanocristallins de fer obtenus par la méthode de condensation de gaz inerte où deux composantes s'avèrent indispensables, nous avons été intrigués de ne pas observer deux composantes Mössbauer dans le cas des poudres nanostructurées de Fe. Contrairement à certaines nanostructures pour lesquelles la proportion d'atomes situés dans les joints de grains devient comparable à celle d'atomes dans les grains cristallins, les proportions dans le système étudié sont très différentes (90 :10). Malgré la présence simultanée de défauts et d'interaction ferromagnétique, la déconvolution de la composante du joint de grain afin d'estimer l'épaisseur reste difficile, voire impossible. En effet, si l'arrangement atomique au niveau de l'interface présente une importante épaisseur avec une diminution du nombre de voisinage d'atome, l'aimantation spontanée serait plus faible comparée à celle du cœur d'un système massif.

Pour cette partie de notre étude, nous avons mesuré l'aimantation sous champ (FC) et sans champ (ZFC) des différents échantillons en refroidissant de la température ambiante à 4 K tout en appliquant suivant le cas un champ compris entre -1.1 à 1.1. Ainsi, nous sommes loin des conditions idéales et ceci représente un obstacle majeur à la description parfaite de tous les phénomènes. En effet, l'échantillon doit être idéalement refroidi à partir de l'état paramagnétique (haute température) jusqu'à une température basse. Notons qu'à 300 K l'aimantation résultante pour le système est encore très élevée. En plus, la saturation d'un tel

système nécessite l'application d'un champ beaucoup plus important, compris entre -2,2 T à 2,2 T.

Bien que les conditions opératoires ne soient pas remplies en raison des contraintes imposées d'une part par le dispositif instrumental lié directement à la capacité cryogénique offrant seulement une gamme de mesure comprise entre 2K et 300K avec un champ compris entre -1.1 et 1.1, et d'autre part par la haute température paramagnétique, nous espérons obtenir des informations sur le rôle des joints de grains sur le comportement global des poudres (couplage entre grains, interactions grains joints de grains, comportement type verre de spin « *spin glass like* » à basse température).

### V.1. Mesures expérimentales

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) à l'Institut de physique de Varsovie (Académie des sciences de Pologne) en collaboration avec Anna Slawska-Waniewska. La bobine de cet appareillage permet de produire un champ maximal de 1.1 T.

Les poudres nanostructurées (environ 15mg) sont scellées dans de petites gélules sous argon, en boîte à gants en raison de la forte hygroscopicité des poudres. Afin d'éviter le déplacement des poudres à l'intérieur des gélules lors des mesures sous champ magnétique, nous avons utilisé de l' $AlF_3$  (poudre neutre) pour bien presser les poudres. Les échantillons sont ensuite placés dans un cryostat à bain utilisant de l'hélium liquide de 300 K à 4.2 K.

Le processus opératoire suivant a été utilisé pour chaque échantillon :

1. Refroidissement à partir de 300 K jusqu'à 4 K sous champ ( $M_{FC}$ ) et ( $M_{TRM}$ ) ou sans champ ( $M_{ZFC}$ );
2. Mesure d'aimantation sous un champ de 50 Oe ( $M_{FC}$ ) et ( $M_{ZFC}$ ) pendant la montée en température à 2 K/min jusqu'à l'ambiante;
3. Mesure d'aimantation sans champ ( $M_{TRM}$ ) pendant la montée en température à 2 K/min jusqu'à l'ambiante;

4. Mesure de cycles d'hystérésis pour des champs allant de 1.1 T à -1.1 T et de 1.1 T à 1.1 T, d'abord à 4 K, puis à températures croissantes par pas de 20 K jusqu'à l'ambiante. Pour les cycles d'hystérésis réalisés sous champ le refroidissement se fait sous champ jusqu'à 4 K.

5. Mesure de la susceptibilité réelle et imaginaire de 4 K à 300 K sous champ et à une fréquence de 1 kHz.

## V.2. Résultats

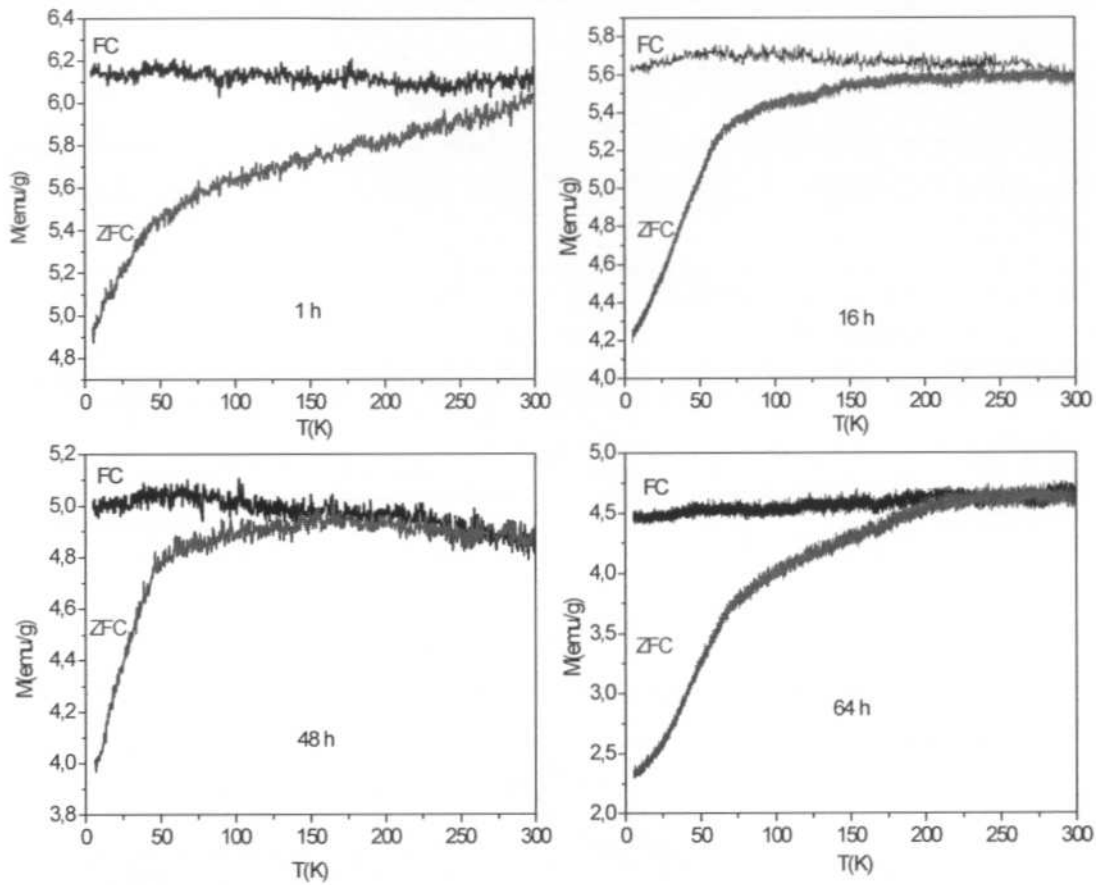
Afin de connaître l'influence des joints de grains et de vérifier la présence éventuelle de contamination dans nos différents échantillons, nous avons effectué une série de mesures à savoir :

### V.2.1. Mesures de FC et ZFC

Les mesures de FC et ZFC sont simples et permettent la mise en évidence des propriétés de relaxation superparamagnétique, irréversibilité, température de blocage. Cependant des particularités peuvent provenir de phénomènes dépendant du processus expérimental et de l'échantillon à savoir l'anisotropie, distribution volumique, l'effet d'interaction, l'arrangement des particules.

Les courbes FC et ZFC des différentes poudres broyées obtenues sous 50 Oe en fonction de la température sont représentées sur la figure V-1. Une observation des courbes met clairement en évidence l'existence de phénomène d'irréversibilité et d'interaction entre grains dans tous les échantillons. Un examen approfondi des courbes de ZFC indique deux parties avec des pentes différentes : une forte augmentation jusqu'à environ 70 K suivie d'une faible croissance.

Parallèlement il faut noter que les courbes de  $M_{FC}$  restent pratiquement constantes. Un examen approfondi indique une diminution progressive de l'irréversibilité jusqu'à 48 heures de broyage. Une analyse de la courbe de  $M_{ZFC}$  de la poudre broyée pendant 64 h montre un comportement différent.

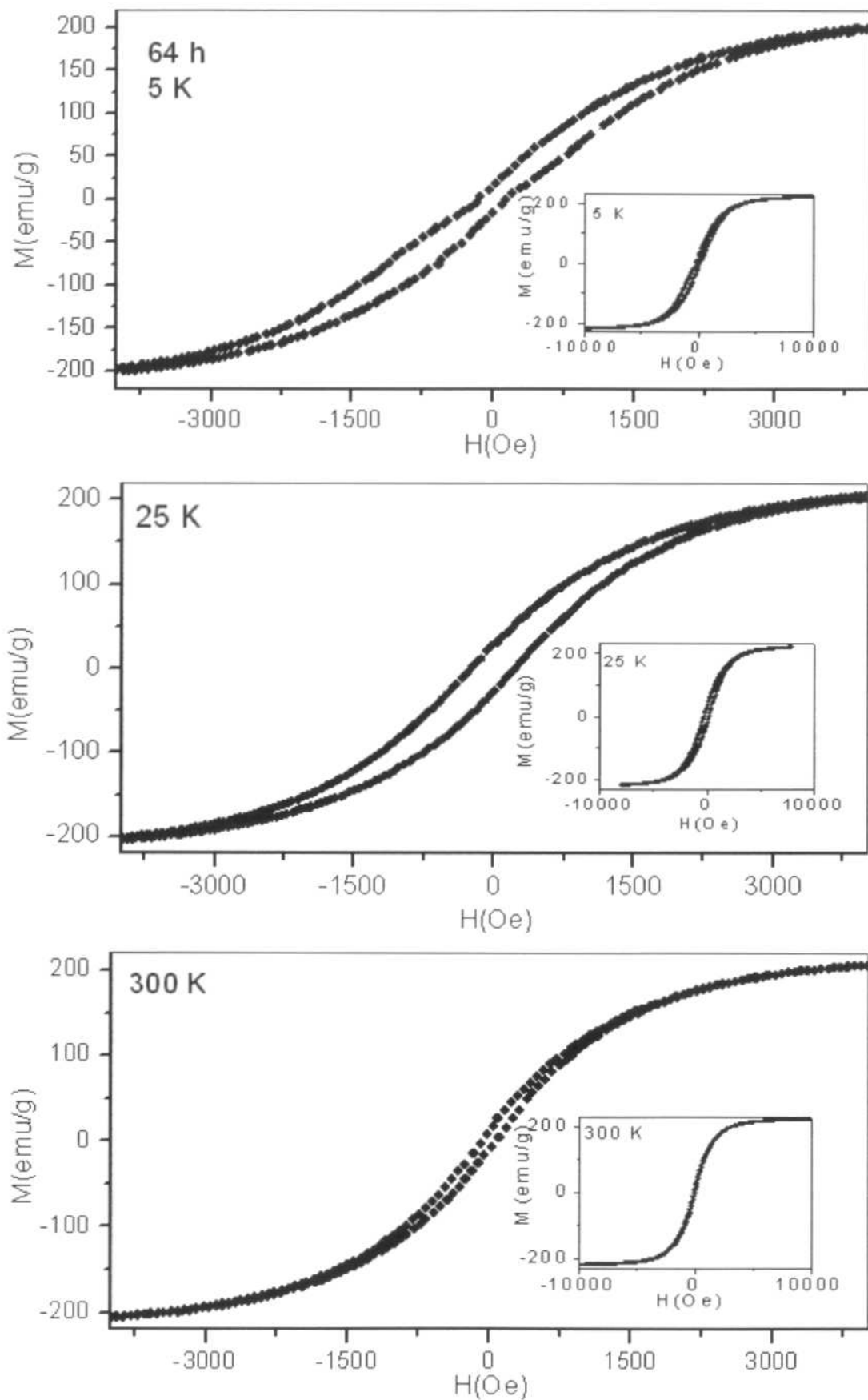


**Figure V-1 :** Mesure d'aimantation sous un champ de 50 Oe ( $M_{FC}$ ) et ( $M_{ZFC}$ ) des poudres broyées (1 h, 16 h, 48 h, 64 h).

### V.2.2. Cycles d'hystérésis

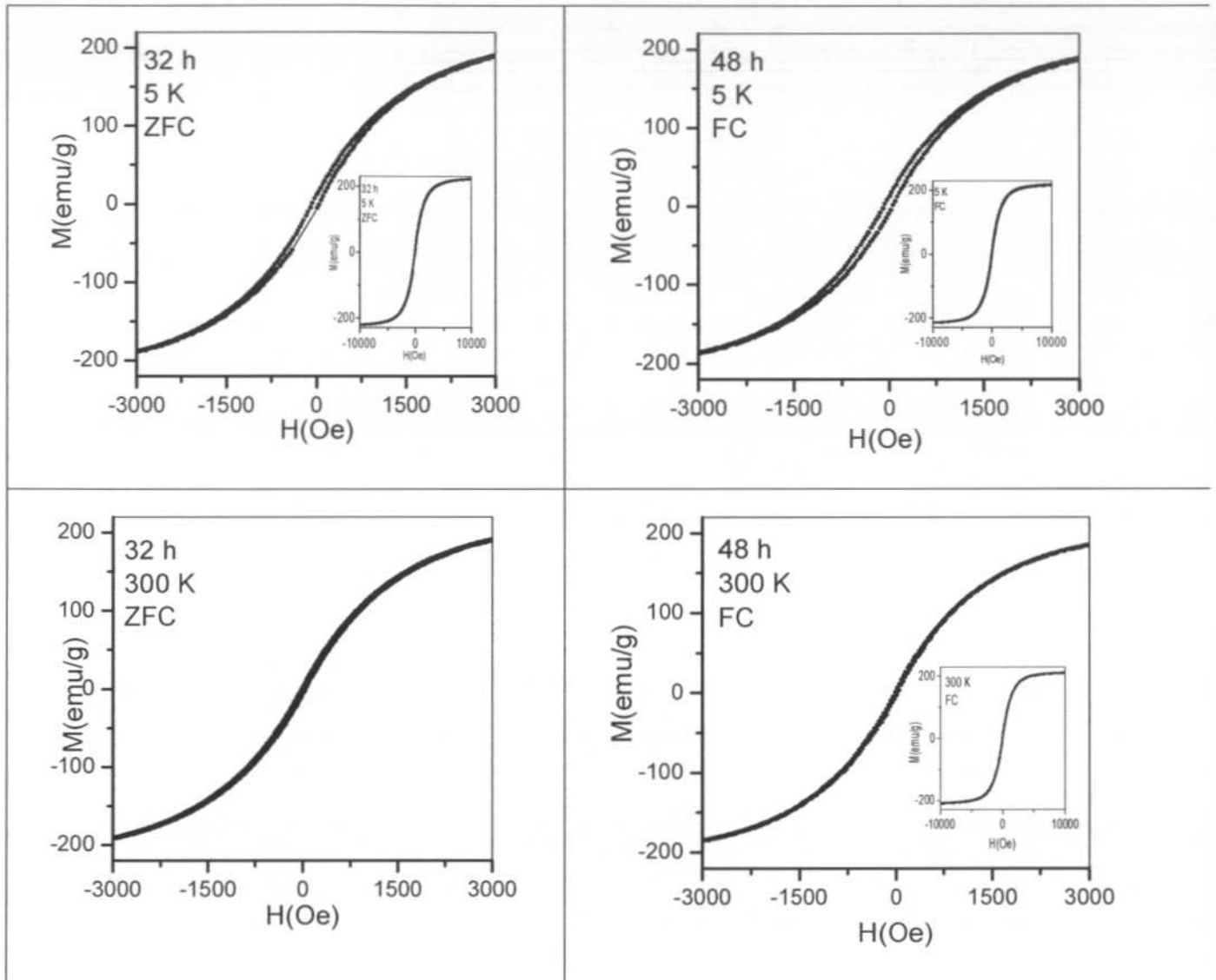
Dans les figures V-2 et V-3 ci-dessous, nous avons représenté les cycles d'hystérésis des poudres broyées 64h et 32h sous ZFC et 48 h sous FC en appliquant un champ compris entre  $-1T$  et  $1T$ . Les courbes montrent un caractère presque non saturé. L'obtention d'une aimantation à saturation exacte bien qu'elle soit proche de la valeur du fer métallique devient difficile. La cause principale est la limitation du champ extérieur.

Bien que la valeur de champ appliqué doit être de l'ordre de 2 T pour atteindre un régime parfaitement saturé, nous avons néanmoins interpolé les valeurs de  $M_S$  pour les différents échantillons. Cette valeur est légèrement inférieure à celle caractéristique du fer alpha microcristallin.



**Figure V-2 :** Cycles d'hystérésis de la poudre de fer broyée pendant 64 h pour différentes températures sous ZFC.

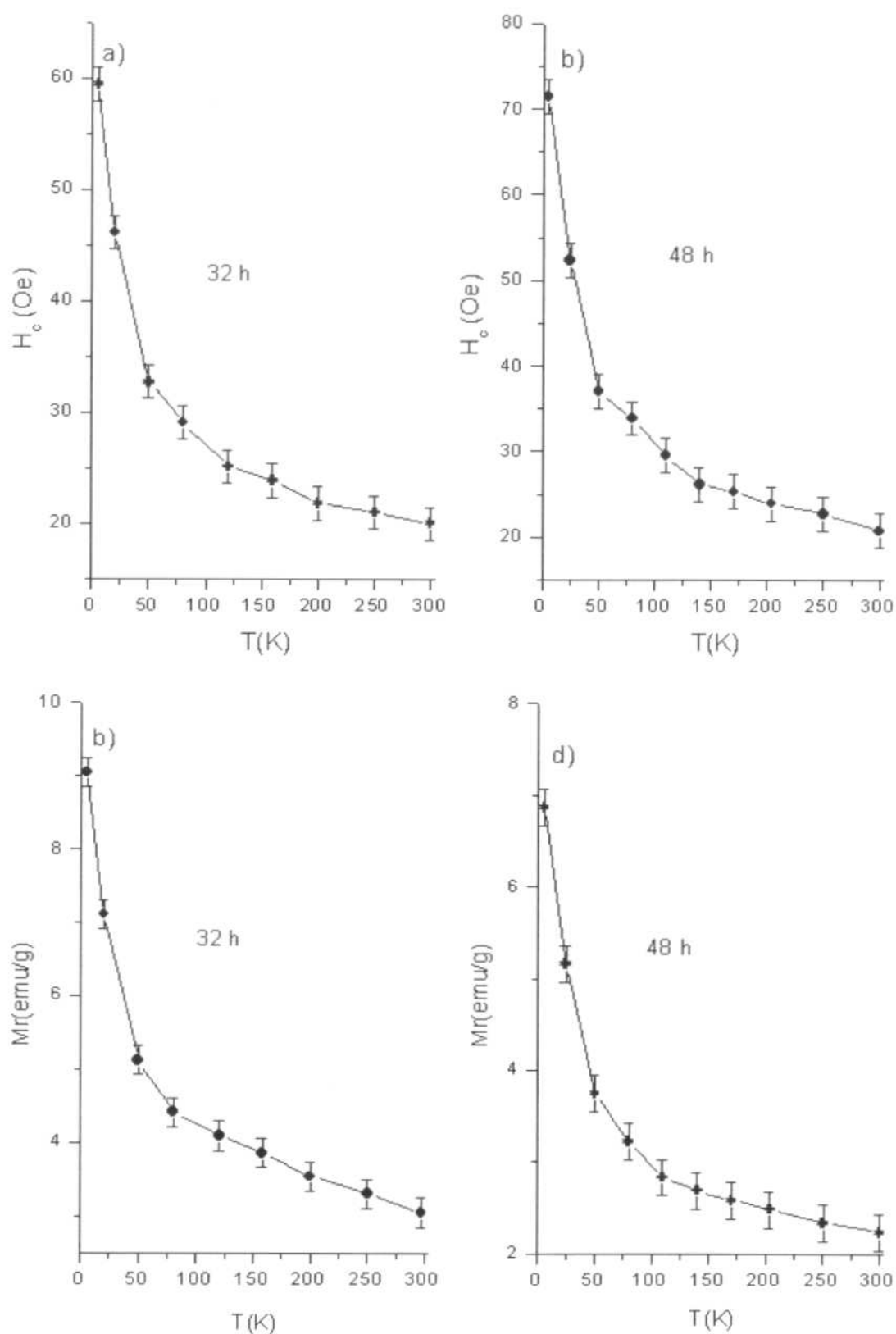




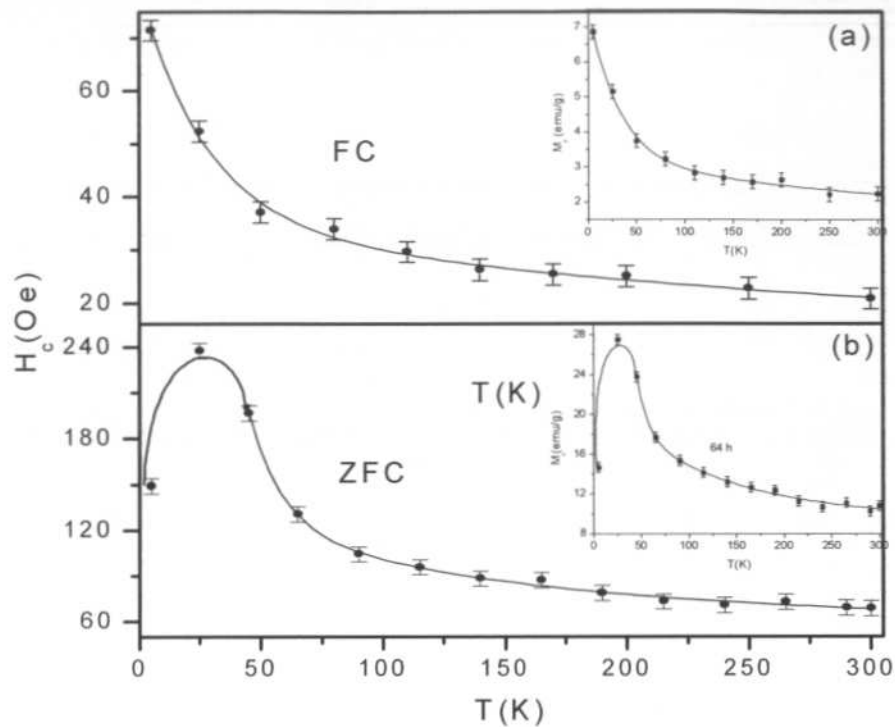
**Figure V-3:** Cycles d'hystérésis de poudres de fer broyées 32 h et 48h pour différentes températures sous ZFC et FC.

### V.2.3. Champ Coercitif

Le champ coercitif et la rémanence déduits des courbes d'hystérésis sont représentés en fonction de la température (figure V-4). En dessous de 64 heures,  $H_c$  et  $M_r$  indiquent une décroissance progressive avec l'augmentation de la température. Seule la courbe ZFC obtenue sur la poudre broyée pendant, 64 h indique un pic autour de 25 K suivi d'une décroissance (voir figure V-5 b). Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature par J. Löffler et al [6].



**Figure V-4 :** Evolution en température du champ coercitif  $H_c$  (a), (b) et de la rémanence  $M_r$  (c) et (d) des poudres broyées 32 h et 48 h.



**Figure V-5.** Evolution en température du champ coercitif de la poudre broyée 64 h sous FC (a) et ZFC (b).

### V.3. Discussion

#### V.3.1. FC – ZFC

Pour tous les échantillons, les courbes d'aimantation FC - ZFC montrent une irréversibilité (Figure V-1). Cette irréversibilité provient de deux origines possibles en dépit des limitations instrumentales évoquées au début du chapitre. On peut citer :

- Une compétition d'interaction d'échange entre grains peut causer un désordre dans l'orientation des moments. Ainsi pendant le refroidissement, les moments résultant d'interactions entre grains sont gelés dans des directions aléatoires et présentent une structure de type verre de spin (*spin-glass like state*) [7-9].
- Une autre explication possible pourrait provenir d'un comportement de superparamagnétique des particules monodomaines. En effet, lorsque les particules sont très petites, la plupart des atomes se trouvent en surface entraînant de fortes modifications des propriétés magnétiques et électroniques

[10, 11]. Toutefois cette justification ne paraît pas plausible puisque nous avons des poudres nanostructurées, où les joints de grains favorisent le couplage entre grains, empêchant ainsi l'apparition de fluctuations superparamagnétiques. De plus l'existence d'un champ coercitif  $H_c$  à 300 K pour la poudre broyée pendant 32 h exclut le superparamagnétisme sauf si le système redevient ferromagnétique. Pour la poudre broyée 48 h, la température du maximum de la courbe de ZFC se situe à 150 K, or à 150 K et 200 K,  $H_c$  existe encore. Ce qui confirme l'absence d'un comportement de superparamagnétisme.

Contrairement aux résultats de spectrométrie Mössbauer, il apparaît en effet que seule la présence de joint grain peut expliquer un tel comportement. Les courbes de ZFC indiquent une différence dans le processus d'aimantation et semblent peu sensibles à l'effet de la taille des grains.

En effet, pour expliquer la présence des différentes parties de la courbe de ZFC des différentes poudres broyées (voir figure V-1), nous pouvons envisager que la première partie (forte augmentation à basse température) est plus liée au processus de gel de l'interface désordonnée tandis la deuxième partie, faible croissance ( $T > 50-75$  K) est attribuée à l'interaction entre grains.

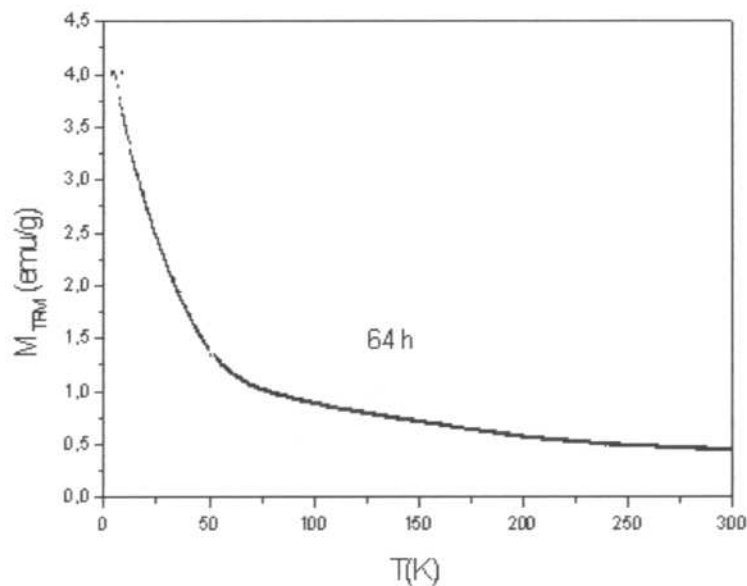
Une analyse approfondie de la courbe de  $M_{ZFC}$  de la poudre broyée pendant 64 h montre un comportement différent, à savoir la large irréversibilité à basse température. Pour comprendre ce comportement, nous avons représenté la dérivée de la différence de  $[M_{FC} - M_{ZFC}]$  en fonction de la température (figure V-7). Une caractéristique de la poudre broyée pendant 64 h, est la présence d'un pic autour de 25 K tandis que les autres indiquent un comportement décroissant progressif similaire représenté ici par la courbe de la poudre broyée 48 h (figure V-7). Ainsi, pour la poudre broyée 64 h, le mécanisme décrivant le magnétisme est différent et peut être attribuée à la présence de deux phases structurales [12-14], à savoir la phase type wüstite en plus de la phase métallique de fer, dans le cas présent, comme observé par diffraction de rayons X et par spectrométrie Mössbauer.

De plus pour clarifier ce point, nous avons comparé la valeur du champ coercitif  $H_c$  pour les différents échantillons. Il apparaît clairement que la valeur  $H_c$  de la poudre broyée

pendant 64 h est très élevée, environ 220 Oe à basse température. Cette valeur de  $H_c$  est beaucoup plus grande que la valeur attendue dans un système de fer obtenu par mécanosynthèse si nous supposons qu'un phénomène de désaimantation peut avoir lieu facilement par le biais de couplage d'échange aux joints de grains. Cependant cette valeur est moins importante que la valeur (1600 Oe) suspectée pour des particules de fer enrobées dans une matrice d'oxydes [15-17].

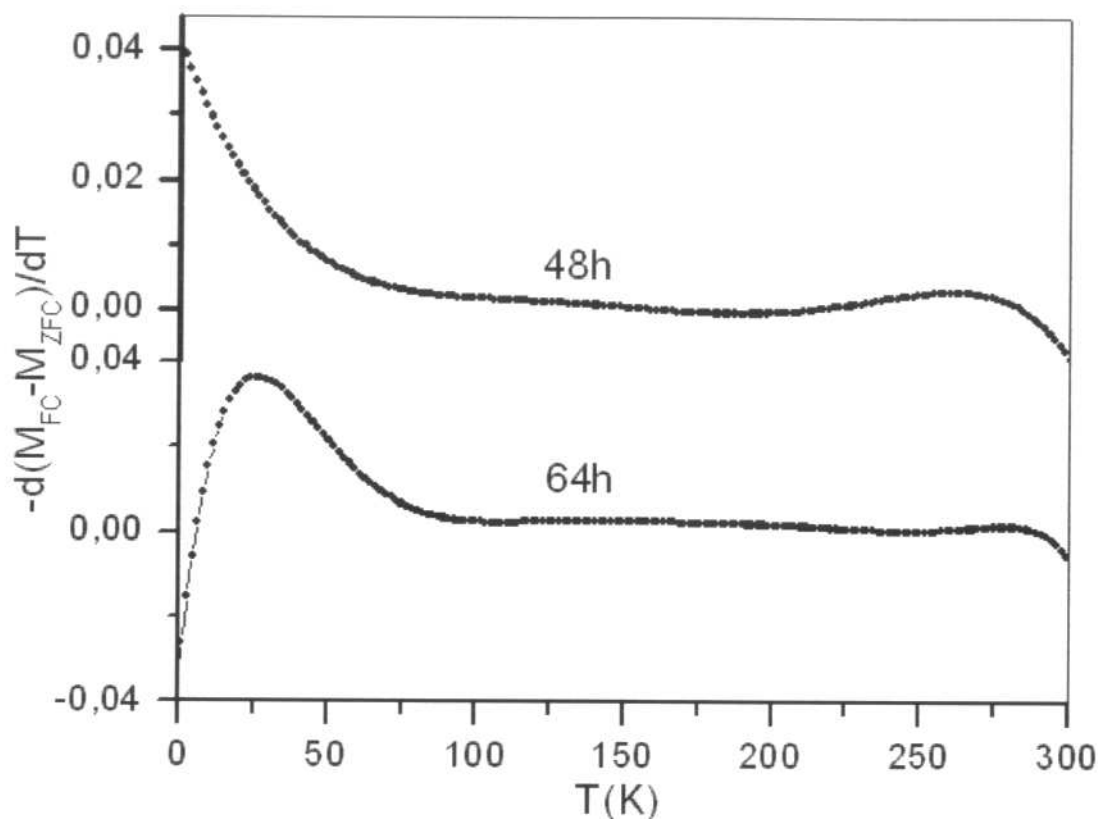
De tels résultats ont été observés dans l'étude de poudres nanostructurées de fer et nickel produites par la méthode de condensation. De même, les travaux effectués par Del Bianco et al [15] convergent vers le même résultat. Les propriétés magnétiques de ces particules ont montré que l'effet d'une couche superficielle paramagnétique ou magnétique d'oxyde n'est pas négligeable [6].

La figure V-5 montre le champ coercitif et l'aimantation rémanente de l'échantillon broyé à 64 heures obtenue selon des processus FC et ZFC. L'observation du champ coercitif  $H_c$  et l'aimantation rémanente  $M_r$  en mode FC révèle des similarités avec les évolutions de  $H_c$  et  $M_r$  pour les autres poudres. Ce comportement est contraire à celui observé pour des particules antiferromagnétiques de NiO [10].



**Figure V-6.** Courbe de TRM en fonction de la température pour la poudre broyée 64 h.

Parallèlement, il faut noter que ce résultat est en accord avec l'aimantation thermorémanente observée sur la figure V-6. L'aimantation thermorémanente est obtenue en refroidissant les poudres de 300 K à 4 K en appliquant un champ. Par la suite à partir de 4 K le champ est retiré et on mesure l'aimantation en fonction de la température. On constate deux parties sur cette courbe (figure V-6), une descente rapide jusqu'à environ 70 K suivie d'une décroissance lente.



**Figure V-7.** La dérivée de la différence de  $[M_{FC} - M_{ZFC}]$  en fonction de la température pour les poudres broyées à 48 h et 64 h.

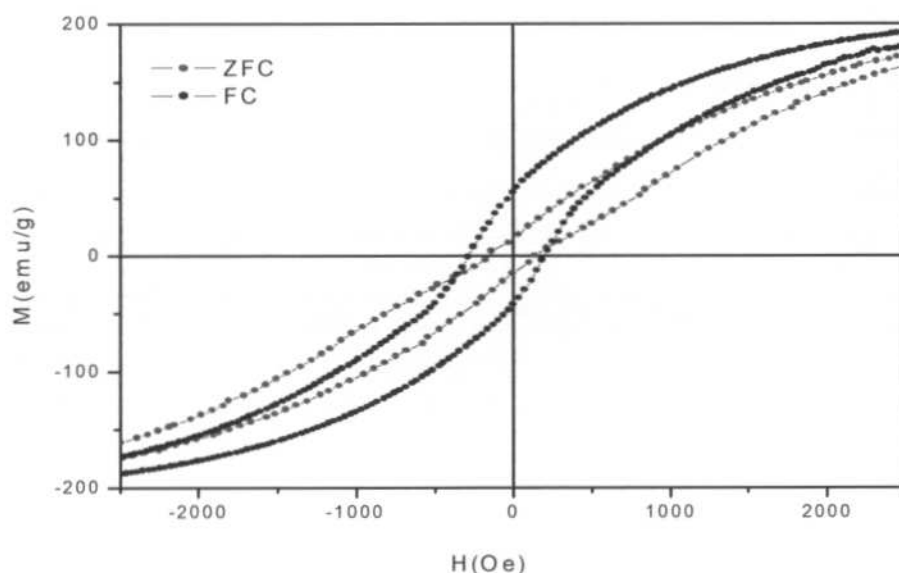
Cette augmentation du  $H_c$  est donc due à la présence de la phase oxyde, c'est-à-dire la wüstite. Par conséquent, nous pouvons envisager que cette phase n'est pas répartie de façon homogène dans l'échantillon : aussi pouvons nous supposer des petits cristallites de fer séparés par des oxydes. Cette inhomogénéité va induire des comportements magnétiques différents. Cette forte valeur de  $H_c$  et  $H_r$  est probablement due à un couplage d'échange. Il faut noter que ce phénomène est en accord avec celui observé sur des particules de fer et d'oxyde avec une valeur de 350 Oe pour des particules de 20 nm [18]. Par conséquent l'anisotropie effective de cet échantillon est beaucoup plus importante que celle du *bulk*. Par

ailleurs, Kezhao et al [19] ont montré par simulation numérique que l'anisotropie de surface peut être un mécanisme important d'augmentation du  $H_c$  et  $H_r$  dans la phase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [19].



Les valeurs de  $H_c$  et  $H_r$  des autres échantillons sont similaires environ 70 Oe. Ainsi nous pouvons attribuer ce phénomène à une interaction d'échange entre les cristallites magnétiques de fer.

Puisque notre spécimen (64 h) contient de la wüstite, nous avons contrôlé l'influence de cette phase en mesurant à basse température 5 K, les cycles d'hystérésis. Les deux courbes sont représentées sur la figure V-8. Nous observons une large coercivité et un décalage de la courbe.

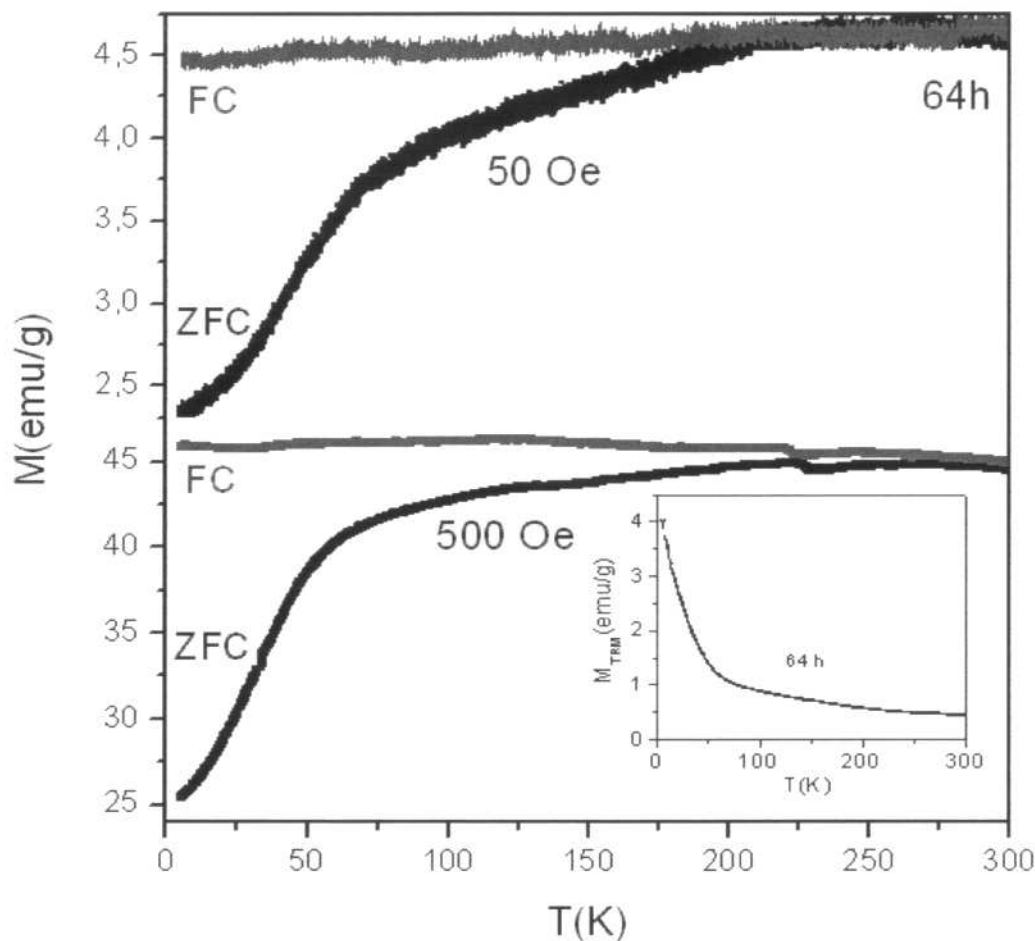


**Figure V-8 :** Courbes d'hystérésis de la poudre broyée 64 h sous ZFC et FC à 5 K.

En effet, cette asymétrie du cycle d'hystérésis sous champ (FC) est attribuée à l'effet de deux phases magnétiques en interaction : une phase correspondant aux grains ferromagnétiques de Fe et d'une phase antiferromagnétique liée à la présence de l'oxyde de FeO. Des études similaires effectuées sur des particules colloïdales de cobalt métallique indiquent une hystérésis symétrie due à l'absence de CoO à la surface [14]. Ensuite le décalage de la courbe peut être causé par une anisotropie d'échange provenant du couplage de spin entre la phase ferromagnétique et antiferromagnétique [14, 20]. Une telle anisotropie d'échange a été observée dans plusieurs systèmes tels que par exemple  $\text{CoO-Fe}_3\text{O}_4$  [21]. En

tenant compte des résultats de spectrométrie Mössbauer de cette poudre et de la présence du pic de Hc et Mr autour de 25 K, nous pouvons affirmer que cet oxyde, est du FeO. J. Ding et al [17] ont montré qu'en broyant  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et Fe on obtient la formation d'un phase métastable de FeO.

Il est important de noter que aucun cycle d'hystérésis asymétrique n'a été observé sur les autres échantillons broyés à des temps inférieurs à 64 heures (figure V-3).



**Figure V-9 :** Mesure d'aimantation sous un champ de 50 Oe et 500 Oe ( $M_{FC}$ ) et ( $M_{ZFC}$ ) de la poudre broyée 64 h.

Une analyse approfondie de la courbe d'hystérésis du ZFC à 4 K montre une contraction au centre pour un champ extérieur faible  $H_{ext}$ . Ce phénomène corrélé à la présence du pic de Hc et Hr (figure V-8), disparaît dans le cas des mesures FC conduisant alors un champ d'échange à basse température. L'application d'un champ extérieur croissant favorise donc un déplacement de l'ordre magnétique et une réduction de l'irréversibilité dans



le cas d'un champ magnétique extérieur de 500 Oe [15, 22]. Il faut noter également la corrélation avec la courbe de thermorémanence.

### V.3.2. Susceptibilité réelle et imaginaire

De plus, les susceptibilités réelle et imaginaire ont été mesurées après refroidissement de l'échantillon broyé pendant 64 h de 300 K à 4 K en fonction de la température. Sur la figure V-10 et V-11, les courbes mesurées à la fréquence de 1 kHz sont représentées.

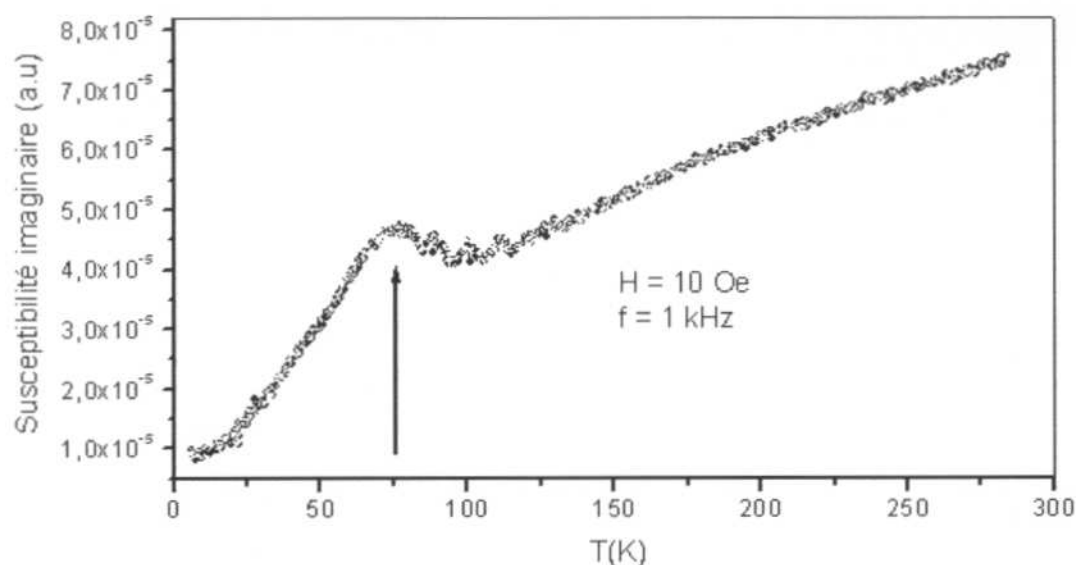


Figure V-10 : Evolution de la susceptibilité imaginaire en fonction de la température.

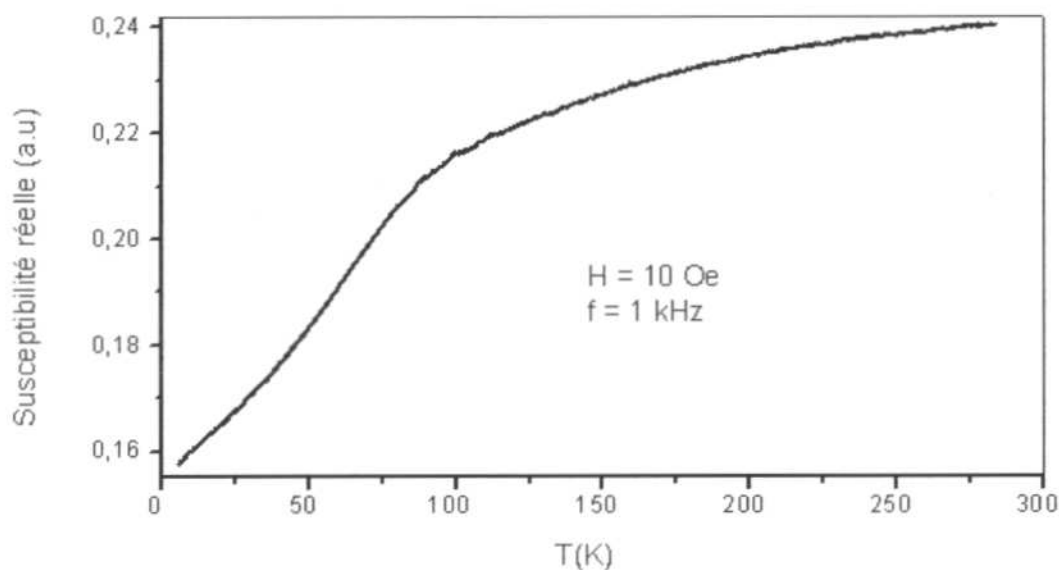
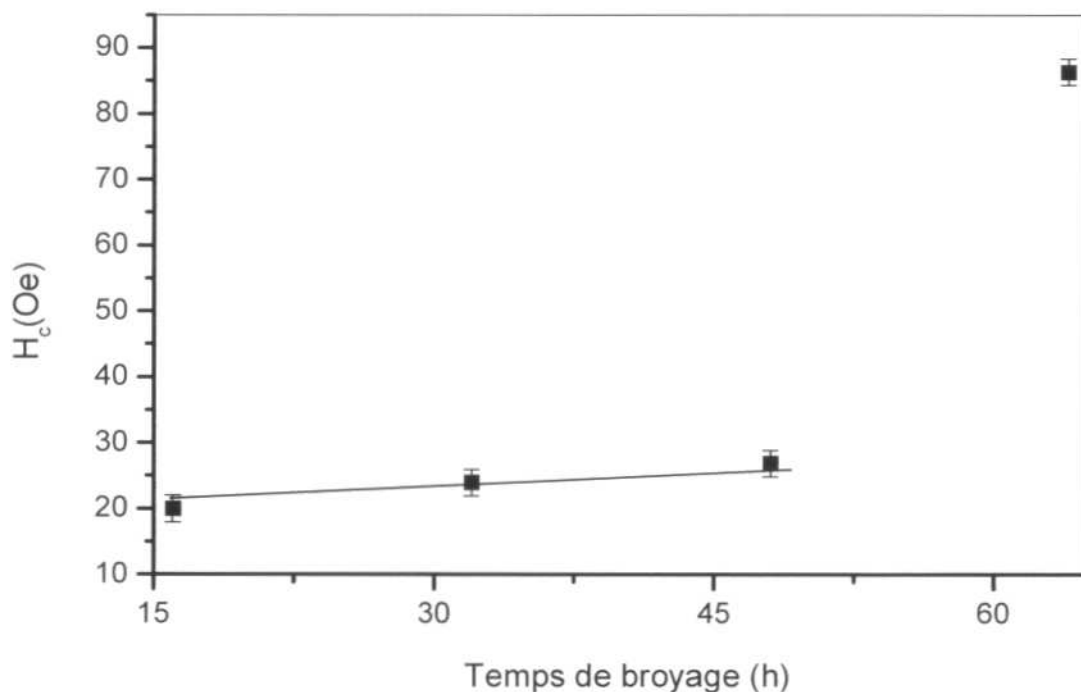


Figure V-11 : Evolution de la susceptibilité réelle en fonction de la température à une fréquence de 1 kHz.

La susceptibilité imaginaire révèle la présence d'un pic autour de 70 K confirmant ainsi la présence d'une transition type verre de spin à basse température [8, 22]. Il est évident que le résultat est corrélé à la décroissance de la courbe de TRM montrant un changement de comportement vers 70 K.

En tenant compte des considérations données ci dessus, nous avons représenté le  $H_c$  en fonction du temps de broyage sur la figure V-12. Il apparaît clairement deux grandes parties. La première partie en dessous de 48 h est pratiquement constante et la valeur du champ coercitif reste plus petite que celle de l'échantillon microcristallin, suggérant la présence de désordre à l'interface. Ce qui confirme les résultats de spectrométrie Mössbauer et de diffraction de rayon X. En effet la présence de défauts ponctuels (impuretés), au sein des grains cristallins aura un effet non négligeable. Par conséquent la faible valeur de  $H_c$  peut être attribuée à un couplage d'échange entre grains nanocristallins.



**Figure V-11.** Evolution du champ coercitif en fonction du temps de broyage.

Pour le long temps de broyage, on note une valeur très élevée de la coercivité, due à la présence de deux phases structurales où des grains ferromagnétiques sont couplés à une phase antiferromagnétique d'oxyde [24, 25]. Par conséquent, l'effet de l'oxyde évident dans cet échantillon, est responsable de l'augmentation de  $H_c$  et  $H_r$ .

#### V.4. Conclusion

Dans ce chapitre, les mesures d'aimantation FC et ZFC ont permis de mettre en évidence la présence d'irréversibilité à basse température provenant d'un comportement de type verre de spin. Il est alors nécessaire de considérer des joints de grains pour expliquer un tel comportement dans ces matériaux nanostructurés, ce qui corrobore les conclusions des chapitres précédents.

Les mesures magnétiques réalisées sur des poudres présentant des nanograins de tailles comparables séparés par des joints de grains montrent que les joints de grains favorisent une continuité d'échange entre atomes de grains, en accord avec la portée des interactions.

Une attention particulière a été portée à l'étude des propriétés magnétiques de l'échantillon broyée à 64 h. les différents résultats observés témoignent de la présence d'un oxyde de fer type wüstite. Au contraire, les comportements magnétiques des autres échantillons permettant de conclure à des phases exemptes d'oxyde de fer (<1%), confortant ainsi la présence et le rôle des joints de grains.

**Bibliographie**

- [1] J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, Adv. in Chem. Phys. Vol. **98**, 283 (1997).
- [2] L. Néel, C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. **228**, 664 (1949).
- [3] L. Néel, Ann. Geophys. **5**, 99 (1949).
- [4] J. F. Löffler, H. B. Braun and W. Wagner J. Appl. Phys. **85**(8), 5187 (1999).
- [6] J. F. Löffler, J. P. Meier, B. Doudin, J. P. Ansermet and Werner Wagner, Phys. Rev. B, **57**, 5, 2915 (1998).
- [7] D. Fiorani, J. L. Dormann, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D'Orazio, L. Spinu, M. Nogues, A. Garcia and A. M. Testa, J. Magn. Magn. Mater. **196-197**, 143(1999).
- [8] J. L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Nogues, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc and J. P. Jolivet, J. Magn. Magn. Mater. **187**, L139 (1998).
- [9] S. Morup, F. Bodker, P. V. Hendriksen and S. Linderoth, Phys. Rev. B **52**, 287 (1995).
- [10] S. A. Makhlof, F. T. Parker, F. E. Spada and A. E. Berkowitz, J. Appl. Phys. **31**, 5561 (1997).
- [11] F. C. Fonseca, G. F. Goya, R. F. Jardim, R. Muccillo, N. L. V. Carreno, E. Longo and E. R. Leite, Phys. Rev. B. **66**, 104406 (2002).
- [12] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, B. Dale, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, V. Papaefthymiou and A. Kostikas, Phys. Rev. B. **45**, 17, 9778 (1992).
- [13] ] A. E. Berkowitz, K. Takano, J. Magn. Magn. Mater., **200**, 552 (1999).
- [14] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, Phys. Rev. **102**, 1413 (1956).
- [15] L. Del Bianco, D. Fiorani, A. M. Testa, E. Bonetti L. Savini and S. Signoretti, Phys. Rev. B. **66**, 174418 (2002)
- [16] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, S. I. Shah, C. M. Sorensen and K. J. Klabunde, V. Papaefthymiou and A. Kostikas, J. Appl. Phys. **70** 5888 (1991).
- [17] J. Ding, W. F. Miao, E. Pirault, R. Street and P.G. McCormick, J. Alloys and Compounds **267** 199-204 (1998).
- [18] J. Ding, W. F. Miao, P.G. McCormick, R. Street, Appl. Phys. Lett. **67**, 3804 (1995).
- [19] Kezhao Zhang and Donald R. Fredkin, J. Appl. Phys. **79**, 5762 (1996).
- [20] H. Guéroult, Thèse de doctorat de l'Université du Maine (2000)
- [21] P. J. Van Der Zaag, R. M. Wolf, A. R. Ball, C. Bordel, L. F. Feiner, R. Jungblut, J. Magn. Magn. Mater. **148**, 346 (1995).
- [22] L. Del Bianco, E. Bonetti, D. Fiorani, D. Rinaldi, R. Caciuffo, and A. Hernando, J. Magn. Magn. Mat **226-230**, 1478-1480 (2001).

- [23] J. A. de Toro, M.A. Lopez de la Torre, M. A. Arranz, J. M. Riveiro and J. L. Martinez, J. Appl. Phys. **87** 6534 (2000).
- [24] D. L. Peng, T. Hihara, K. Sumiyama and H. Morikawa J. Appl. Phys., **92**(6) 3075 (2002)
- [25] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, B. Dale, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, V. Papaefthymiou and A. Kostikas, Phys. Rev. B. **45**, 17, 9778 (1992).

## **Chapitre VI**

# **Modélisation numérique de poudres de fer nanostructurées**

## Chapitre VI

### Modélisation numérique de poudres de fer nanostructurées

#### VI.1 Introduction

Ces dernières années les méthodes de simulation numérique ont suscité une attention particulière et un développement considérable. Grâce à la croissance forte des moyens de calculs informatiques, de nouvelles perspectives d'analyses des phénomènes physiques s'ouvrent. En effet, la simulation constitue une branche complémentaire aux branches théoriques et expérimentales. Souvent les informations issues de l'expérience ne suffisent pas à expliquer tous les phénomènes avec précision, là où les équations sont insolubles analytiquement dans aucune limite intéressante ; la structure controversée des joints de grains des matériaux nanostructurés. De ce fait, la comparaison des résultats expérimentaux et théoriques ne conduit pas forcément à des réponses concluantes, d'où le recours à la simulation numérique. Cette dernière qui se situe à mi-chemin entre la théorie et l'expérience, sans pour autant se substituer à l'une ou à l'autre, constitue une approche scientifique valable pour comprendre certaines lois de la nature et apporter des réponses aux questions posées. Il existe ainsi une interdépendance entre la théorie, la simulation et la pratique.

Généralement lors du broyage haute énergie, les particules subissent successivement des fractures et soudages. Ces mécanismes conduisent à la formation de matériaux nanostructurés dans un état métastable à l'échelle macroscopique.

Les matériaux nanostructurés sont caractérisés par la présence d'une fraction d'atomes associés à une zone interfaciale appelée communément joint de grain (JDG). Les propriétés caractéristiques des joints de grains sont de toute évidence un facteur important pour expliquer les différences entre les propriétés physiques des matériaux à nanostructures et

celles des matériaux massifs. Par exemple, dans le cœur des joints de grains, la densité et le nombre de coordination s'écartent nettement des caractéristiques du réseau qui l'entoure.

Au cours de ces dernières décennies, de nombreux travaux ont été effectués afin de comprendre la structure et la nature des joints de grains. Malheureusement leur structure reste controversée [1-5]. Par exemple, l'observation directe effectuée par microscopie électronique à haute résolution [4] fait apparaître des joints de grains étroits bien structurés et comportant parfois des facettes dans le cas du cuivre nanostructuré. Récemment, Hernando et al [6] ont montré la présence d'une phase fer cubique à face centrée (CFC) dans les joints de grains d'un échantillon de fer pur nanocristallin obtenu par broyage haute énergie.

X. Zhu et al [3] ont observé une diffusion diffuse importante lors de l'analyse cristallographique par diffraction de rayons X d'un échantillon de fer nanocristallin obtenu par la méthode de condensation. Toutefois, dans d'autres expériences de diffraction de rayons X effectuées sur du palladium, la présence d'un fond diffus intense a été expliquée par la superposition des pics de réflexion de Bragg [7]. Selon ces auteurs, la structure des joints de grains est totalement désordonnée, comme dans un gaz, sans même un ordre à courte distance existant dans les liquides ou les solides amorphes.

E. A. Stern et al [8] ont effectué des études dans la région des joints de grains du cuivre nanocristallin en utilisant la technique EXAFS. Les résultats indiquent une structure de joint de grains en moyenne similaire à celle de matériau polycristallin conventionnel, contrairement aux mesures d'EXAFS faites en transmission qui indiquent une réduction de coordination [9].

Afin de clarifier ces différents résultats quelquefois ambigus voire contradictoires, des simulations en dynamique moléculaire ont été effectuées sur des métaux nanocristallins pour comprendre la structure des joints de grains et les propriétés macroscopiques d'ensemble [10-11]. On peut citer l'étude par dynamique moléculaire du cuivre et du nickel nanostructurés (systèmes cubiques à face centrées). Les échantillons présentant une distribution dimensionnelle, donnent des résultats qui infirment l'interprétation en termes d'interfaces hautement désordonnées, amorphes ou de type liquide [12, 13]. De même, les études effectuées sur la nanostructure de 8 nm du palladium (Pd) cubique montrent une structure de joint de grain plus ou moins uniforme et semblable à une structure amorphe [14]. Dans cette étude, l'échantillon a été produit par refroidissement rapide à partir de l'état liquide.



Pour comprendre les propriétés des poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage à haute énergie, nous avons utilisé la simulation numérique sur des systèmes modèles simples. L'objectif de cette simulation est de décrire la structure des joints de grains dans les poudres nanostructurées. Pour ce faire, nous avons dû émettre un certain nombre d'hypothèses.

Ces hypothèses sont étayées par les résultats expérimentaux obtenus en diffraction de rayon X, en spectrométrie Mössbauer et à partir des mesures magnétiques (VSM) sur les échantillons que nous avons préparés précédemment. Rappelons brièvement les principaux résultats obtenus lors de cette étude :

- L'étude par diffraction de rayons X effectuée au chapitre III, met en évidence une taille moyenne de grains cristallins (type CC) de diamètre 14 nm séparés par des joints de grains dont la proportion atomique permet d'estimer l'épaisseur à  $\approx 0.7$  nm.
- La structure hyperfine observée sur les spectres Mössbauer (voir chapitre IV) met en évidence la présence d'une seule composante magnétique à raies fines, attribuée aux grains cristallins avec un champ hyperfin typique de la phase CC.
- Les mesures magnétiques effectuées au chapitre V sur les différents échantillons à l'aide d'un magnétomètre (VSM), montrent un comportement de verre de spin à basse température.

Dans la suite de ce chapitre, nous avons choisi les résultats les plus significatifs afin d'illustrer la modélisation structurale des joints de grains.

## **VI.2. Présentation des principales méthodes de simulation**

Pour traiter ce genre de problème, il existe des techniques numériques variées. Elles trouvent un domaine d'application grandissant en sciences de matériaux du fait de l'augmentation constante des puissances de calcul et des développements théoriques de ces trente dernières années. Parmi ces méthodes, on peut citer :

- les méthodes *ab initio* (calculs de structures électroniques utilisant les premiers principes),
- la dynamique Moléculaire,
- les méthodes de Monte Carlo.

Ces méthodes diffèrent entre elles tant dans la technique d'approche du problème que dans l'effort de calcul nécessaire pour parvenir à une solution satisfaisante. Passons donc brièvement en revue les avantages et inconvénients de ces méthodes.

### VI.2.1 Méthodes *ab initio*

Les méthodes *ab initio* permettent de déterminer la structure électronique d'une assemblée d'atomes *a priori* quelconque. Cependant, elles reposent sur un certain nombre de choix théoriques et numériques (DFT, représentation des fonctions d'ondes, pseudopotentiels, ...). Ce type de calcul a un coût numérique élevé, et son introduction dans un code de simulation à l'échelle atomique n'est possible à l'heure actuelle que pour des systèmes petits (10 - 1000 atomes).

### VI.2.2 La Dynamique Moléculaire

La Dynamique Moléculaire permet de calculer les trajectoires atomiques en intégrant les lois de la mécanique classique. On en déduit alors les propriétés dynamiques et thermodynamiques d'un système de particules de taille submicronique pendant des durées allant de la pico à la nanoseconde.

La simulation du mécanisme de broyage nécessite différentes échelles de temps et de longueur. Les chocs entre grains, entre grains et billes ou avec la jarre se produisent dans une échelle de temps d'environ quelques millisecondes, tandis que la réorganisation de la structure cristalline s'effectue, elle, à l'échelle de la picoseconde. L'échelle de temps accessible par la dynamique moléculaire est habituellement de l'ordre de la picoseconde, elle ne permet donc pas de simuler l'intégralité de l'échelle de temps du processus.

### VI.2.3 La méthode de Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo [15] (algorithme de Métropolis) consiste à effectuer une exploration de l'espace des configurations accessible au système soumis à des conditions

thermodynamiques particulières. Les valeurs des propriétés étudiées sont obtenues par une moyenne sur les configurations (formulation de Gibbs de la mécanique statistique sous forme d'intégrales multidimensionnelles).

Pour l'obtention des propriétés statiques d'équilibre des systèmes ergodiques, les deux méthodes (Monte Carlo, Dynamique Moléculaire), sont équivalentes en principe car les moyennes temporelles et les moyennes d'ensemble fournissent les mêmes résultats. En revanche la recherche d'une configuration d'équilibre de l'état désordonné par la dynamique moléculaire reste difficile. Bien que la simulation Monte Carlo ne permette pas d'obtenir les propriétés dynamiques et de transport, elle est la mieux adaptée pour la simulation des systèmes dont les forces, issues de potentiels à plusieurs corps ne facilitent pas l'utilisation de la dynamique moléculaire.

Ayant jeté notre dévolu sur la méthode de Monte Carlo, l'étape suivante consiste à faire un choix de la fonctionnelle d'énergie qui décrit l'énergie totale d'un système métallique.

### VI.3 Les modèles énergétiques pour un composé métallique nanostructuré

On peut modéliser l'énergie totale d'un système métallique, constitué d'atomes en interactions, de différentes manières. Parmi ces méthodes on peut citer :

- la description à l'aide de potentiel de paires, type **Lennard-Jones** qui, bien que fondamentalement réservé à la description des gaz rares, a cependant été déjà employé pour la description de systèmes métalliques [16].
- la méthode « **Embedded Atom Method** »

Ces méthodes ne sont pas équivalentes car elles ne conduisent pas forcément aux mêmes structures d'équilibre.

#### VI.3.1 Choix de la méthode de description de l'énergie totale

##### 1. Potentiel de paires de Lennard-Jones

L'énergie de cohésion entre atomes de gaz rare homonucléaire est décrite par un potentiel empirique dit potentiel de Lennard-Jones. Ce potentiel est la somme d'un terme

d'interaction dipolaire attractive et d'un terme de répulsion entre les noyaux à courte distance. Il se met sous forme :

$$\phi = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Cette équation nous donne donc l'énergie potentielle entre deux atomes, où  $r$  est la distance qui les sépare, à l'aide de deux paramètres  $\varepsilon$  et  $\sigma$ .

Le terme  $\varepsilon$  représente la profondeur du puits d'énergie à son minimum.

Le terme  $\sigma$  est lié à la distance à l'équilibre entre deux atomes. Cette méthode qui permet d'obtenir une grande stabilité pour la structure CFC est bien adaptée à l'étude des gaz rares. Toutefois, elle ne permet pas de décrire la structure CC comme une structure stable.

## 2. Embedded Atom Method « EAM »

Depuis son introduction par Daw et Baskes [10, 17], la méthode EAM a été utilisée largement dans différents domaines, par exemple à l'étude des problèmes incluant les phénomènes de relaxation de surface, structure de joint de grains, les propriétés mécaniques, ségrégations dans les alliages.

L'énergie totale  $E_{tot}$  de la structure métallique est décrite par la somme de deux contributions :

- une première contribution qui dépend de la densité électronique locale
- une deuxième contribution qui dépend de la distance interatomique.

$$E_{tot} = \sum_i F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij})$$

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} f(r_{ij})$$

avec

$f(r_{ij})$  : la densité électronique qui est fonction de la distance interatomique entre  $i$  et  $j$ .

$\phi(r_{ij})$  : le potentiel de la paire  $i,j$ .

$F(\rho_i)$  : l'énergie nécessaire pour incorporer l'atome  $i$  dans un environnement dont la densité

électronique est  $\rho_i$ .

Dans la littérature, on trouve plusieurs formes de potentiel [17-23] pour le fer. Ces potentiels se prêtent plus ou moins bien à la simulation numérique ou reproduisent avec plus ou moins de justesse les constantes physiques du fer.

Dans le cas d'alliages métalliques, il devient indispensable de décrire le potentiel atomique de divers éléments qui possèdent des structures cristallines différentes en utilisant un formalisme commun. Le potentiel de la méthode EAM Modifiée proposé par Baskes et al [10] aurait pu être une voie unifiée parmi les potentiels empiriques.

Cependant, quand il est appliqué sur des métaux de structure cubique centrée, la « Modified EAM » s'avère posséder plusieurs défauts.

- Le premier défaut (observé récemment par Byeong et al [24, 25]) est que pour beaucoup de métaux CC, l'énergie de surface du plan (111) est inférieure à l'énergie du plan (100), ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux [26, 27].
- Le second défaut, plus sérieux, conduit à l'apparition d'une structure plus stable que la structure CC d'origine quand on effectue une simulation de dynamique moléculaire sur des métaux CC (Fe, Cr, Mo, etc., ...). Cette nouvelle structure n'a à notre connaissance jamais été observée expérimentalement.

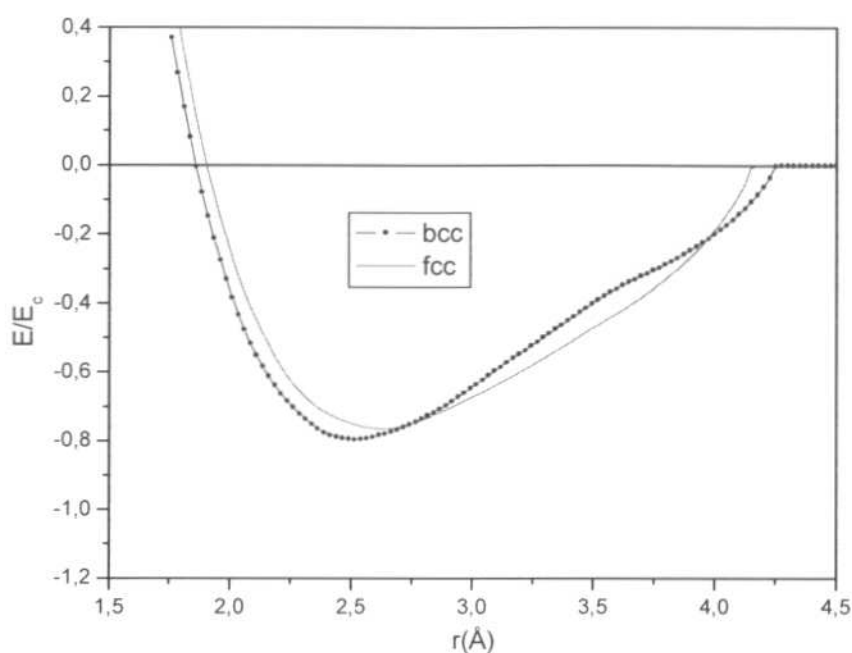
Pour une discussion générale sur les potentiels des métaux de transitions de type CC nous renvoyons le lecteur à l'article Pasianot et al [28].

Pour notre étude, nous avons choisi le modèle proposé par Johnson et al [22] qui donne de bons résultats pour les énergies d'interface entre les phases  $\alpha$  et  $\gamma$  ainsi que pour l'énergie de formation de lacunes. Cette publication montre que ce potentiel est capable de décrire correctement la structure CC et CFC du fer (tableau VI-1).

Paramètre de maille CC théorique et expérimental	Paramètre de maille CFC théorique et expérimental	Energie de cohésion CC	Rayon de coupure
2.9045 Å	3.6466 Å	4.3 Å	4.0 Å
2,866 Å (expérimental)	3,655 Å (expérimental)		

**Tableau VI-1 :** Résultat obtenu avec le potentiel EAM Yang-Johnson pour le fer

Sur la figure ci-dessous nous présentons l'évolution de l'énergie totale en fonction de la distance atomique pour les deux structures CC et CFC.



**Figure VI-1 :** Energie totale de la structure CC et CFC en fonction de la distance entre proches voisins.

Le choix du potentiel étant maintenant arrêté, il convient de l'appliquer à des systèmes composés de plusieurs grains.

#### VI.4. Choix des configurations de simulation de joints de grains

Le but de cette partie est la construction de structures granulaires réalistes pour les nanostructures de fer CC obtenus par mécanosynthèse. La difficulté principale est bien entendu la description de la structure du joint de grain. Pour cela nous allons commencer par choisir un espace de travail (c'est-à-dire une boîte de simulation de dimension  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$ ). Cette boîte de simulation doit être de taille suffisamment grande pour contenir plusieurs cristaux nanométriques et ainsi avoir des contributions structurales dues au « bulk » et à l'interface comparables à celle des grains nanostructurés obtenus expérimentalement.

Avant de relaxer le système avec l'algorithme de Métropolis, nous allons construire une interface initiale qui doit conduire à un résultat physique réaliste.

### VI.4.1 Préparation de la boîte de simulation

Dans la boîte, nous choisissons plusieurs centres de nucléation. Pour chaque point de nucléation on peut choisir trois angles  $\tau$ ,  $\nu$  et  $\psi$  correspondant aux angles d'Euler pour orienter les axes cristallographiques des grains nanocristallins considérés. L'orientation des axes cristallins de chaque nanocristal permet ainsi de simuler des configurations des nanocristaux obtenus par mécanosynthèse. Ce choix étant fait, nous faisons croître chaque cristallite, à partir de points de nucléation, dans les directions fixées par les orientations des vecteurs de base du système cristallin choisi.

On arrête la croissance des cristallites quand les atomes à rajouter sont plus proches d'un autre point de nucléation que du point de nucléation de départ. Cette méthode conduit à la réalisation de cellules de Voronoï [29, 30].

A ce stade, on a donc formé un ensemble de polycristaux désorientés mais dont la structure de joints de grains laisse à désirer. En effet la condition d'arrêt de croissance d'un cristallite conduit à des situations locales énergétiquement très défavorables et peu probables. Afin de rendre ces joints de grains physiquement plus réalistes, nous avons utilisé deux méthodes différentes de construction d'interface.

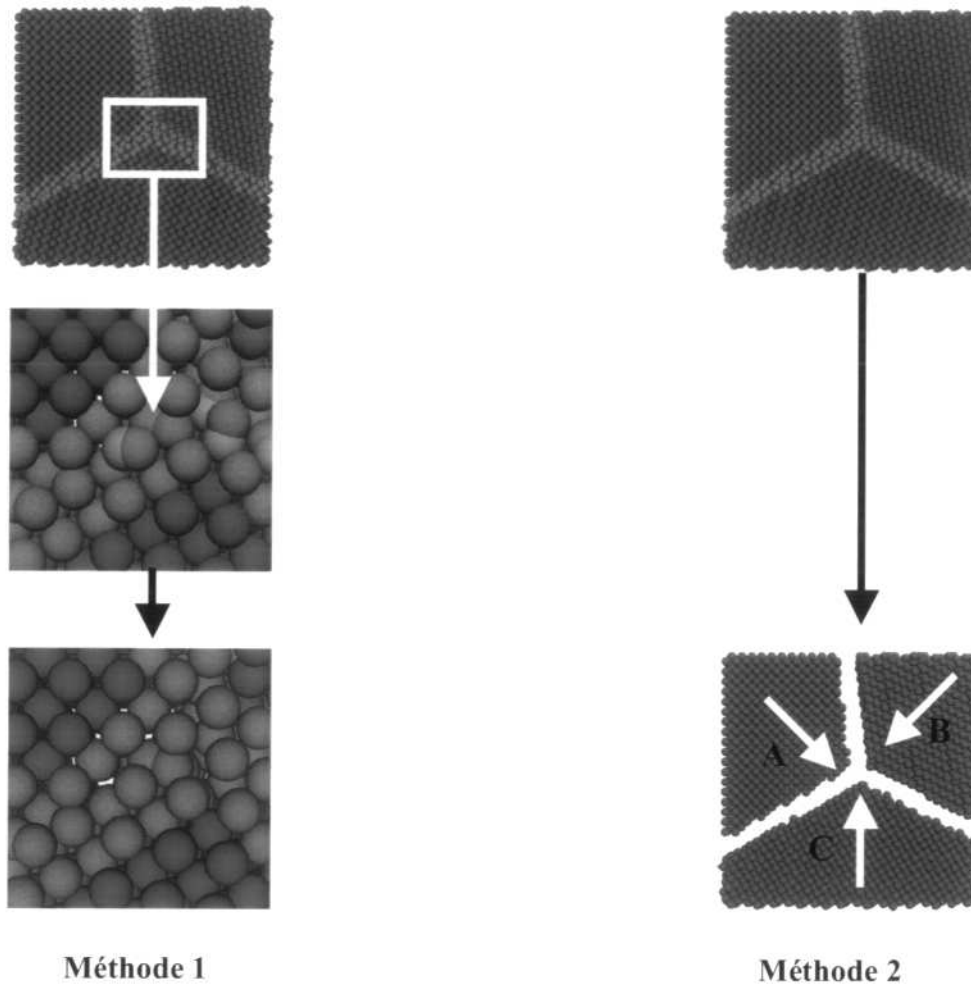
#### 1. Méthode 1 :

L'état « initial » est obtenu après avoir retiré de cette interface grossière les atomes en situations énergétiques les plus défavorables (ex :  $r_{ij}$  inférieur au rayon atomique du fer ). Le choix d'un critère nous permettant de supprimer tel ou tel atome de l'interface est assez arbitraire mais il peut être validé *a posteriori* à partir de la densité à l'interface [31, 32]. Les positions atomiques du système ainsi formé seront relaxées par Monte Carlo.

#### 2. Méthode 2 :

Nous avons retiré du système tous les atomes distants de 3 fois le paramètre de maille de l'interface. Nous avons donc créé un vide entre les grains. Dans cette méthode, nous déplaçons ensuite les blocs avec une probabilité liée à l'énergie d'interaction  $\Gamma E_{ij} = (E_{ij})_{\text{final}} - (E_{ij})_{\text{initial}}$ . Ce déplacement s'effectue en relaxant les positions atomiques simultanément ou après contact entre les grains.

La figure VI-2 résume les deux méthodes de préparation de l'état initial.



**Figure VI-2:** Représentation des deux méthodes de préparation d'un état initial.

#### VI.4.2 Taille de l'échantillon /conditions aux limites

La taille de l'échantillon et les conditions aux limites sont des paramètres importants et leur choix est déterminant pour les mesures des caractéristiques structurales. En effet, l'utilisation d'un échantillon trop petit n'est pas forcément représentatif d'un système de grande taille, l'application de conditions aux limites périodiques peut conduire, dans certains cas à des contraintes artificielles qui faussent totalement les résultats.

Pour minimiser de tels problèmes, nous avons utilisé des échantillons de taille supérieure à 60 Å côté avec des conditions aux limites libres aussi bien pour le modèle de croissance des grains (modèle 1) que pour le modèle de déplacement des blocs (modèle 2).



### VI.4.3. Amplitude de déplacement des atomes

Le passage de la configuration  $r_i^N$  à la configuration  $r_{j=i+1}^N$  sera obtenu en effectuant un déplacement d'un atome au hasard. Ce déplacement vaudra au maximum  $\delta r_{\max}$ .

Si  $\delta r_{\max}$  est choisi trop grand, la tentative serait toujours refusée. En effet,  $\Delta U_{ij}$  serait très grand et par conséquent  $P_{ij}$  proche de zéro.

Par contre si  $\delta r_{\max}$  est trop petit, la nouvelle configuration aurait une énergie très voisine de la précédente et serait presque toujours acceptée. L'échantillonnage de l'espace des configurations serait alors très lent. Le choix de  $\delta r_{\max}$  est donc le résultat d'un compromis qui conduit à un échantillonnage satisfaisant. Le premier critère de choix est empirique et consiste à obtenir un taux d'acceptation des configurations proposées de l'ordre de 50%. Ainsi pour respecter ce critère, nous avons mesuré le taux d'acceptation. Il apparaît après relaxation du système que ce taux d'acceptation avoisine les 45 %. Cette valeur reste comprise dans la gamme 20 à 50% couramment utilisée dans la littérature.

### VI.4.4. Technique de relaxation des grains nanocristallins

Dans la méthode de Monte Carlo, l'objectif est d'atteindre un minimum en passant d'une configuration  $i$  à une configuration  $i+1$ . Une configuration est formée d'un ensemble de sites. Le passage de la configuration  $i$  à  $i+1$  se fait en parcourant l'ensemble des sites. Ce parcours peut se faire de manière régulière ou aléatoire.

En effet lors du broyage haute énergie, les particules subissent des chocs entre elles et conduisent successivement à des fractures et des soudages. L'énergie induite dans le système est diffusée de façon continue dans les grains.

Pour éviter le passage abrupt du joint de grain au grain, nous avons utilisé une fonction de probabilité permettant de déplacer certains atomes en fonction de leur distance à l'interface. La probabilité d'un atome d'être soumis à l'algorithme de Métropolis est donnée par :

$$P(x) = e^{-\alpha x}$$

où  $x$  représente la distance de l'atome à l'interface la plus proche et  $\alpha$  est un paramètre ajustable compris entre 0,5 à 2  $\text{\AA}^{-1}$ .

Cette loi de probabilité est simulée par comparaison à un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. En considérant l'algorithme de Métropolis où les atomes se déplacent avec la probabilité  $p(\Delta E, T) = e^{-\Delta E/kT}$ . On définit ainsi une distribution spatiale entre le cœur des grains (« *bulk* ») et la zone interfaciale. Au cœur du joint de grain la température est pratiquement égale à la température initiale. En revanche, pour une distance importante par rapport à l'interface, les atomes sont presque « gelés ». C'est-à-dire les atomes ne bougent pratiquement pas et la température correspondant à ce cas de figure tend vers 0 K. Ainsi dans le cœur du joint de grain, la probabilité de bouger les atomes devient importante. Le système est alors plus désordonné et ce désordre décroît graduellement en s'éloignant de l'interface selon le paramètre  $\alpha$  choisi.

Ainsi le choix de la loi nous permet de rendre compte du mécanisme de broyage haute énergie. Il permet en particulier de recuire uniquement l'interface de notre système tout en conservant à longue distance une structure cubique centrée. Ce point constitue le principal avantage de la méthode. En outre un nombre important d'atomes ( $\sim 10^5 - 10^6$ ) est pris en compte dans la simulation tout en s'affranchissant des conditions aux limites.

Notons également, que pour éviter de faire un calcul de voisinage à chaque itération, ce qui rendrait le temps de calcul coûteux, nous avons déterminé le voisinage de chaque atome dans une sphère de coordinance étendue qui limite le voisinage probable d'atome donné de rayon  $R_{CV}$  (trois fois le rayon de coupure du potentiel  $R_c$ ). Nous avons contrôlé la justesse de ce procédé sur plusieurs simulations. Ainsi, seuls les déplacements acceptés sont compris dans la couronne d'épaisseur ( $R_{CV} - R_c$ ). Par ailleurs ce paramètre de déplacement est équiprobable dans le volume de la sphère.

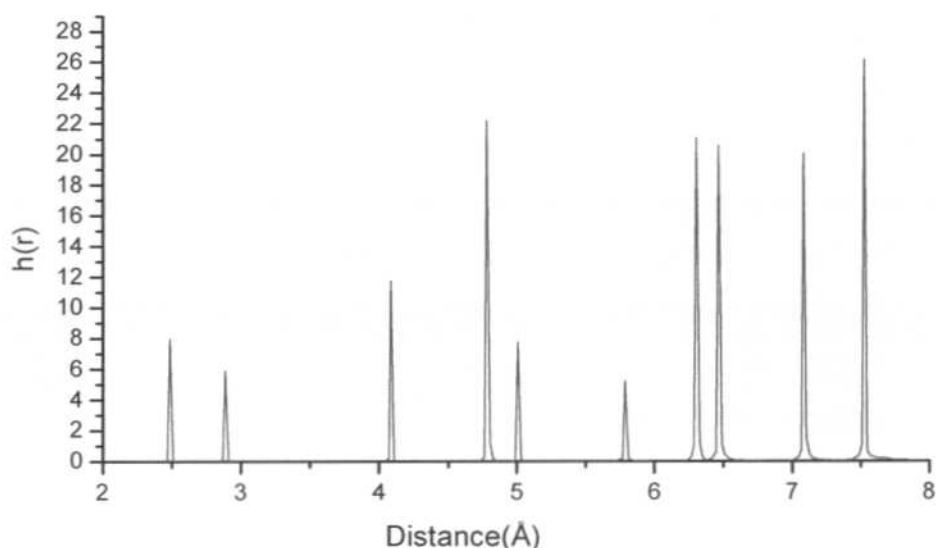
## VI.5. Grandeurs mesurées sur le système

### VI.5.1. Cas du bicristal

Dans notre simulation, la caractérisation de la microstructure de notre système s'effectue en mesurant les grandeurs suivantes : **excès d'énergie, distribution angulaire et radiale** [33-35].

### 1. L'histogramme de distribution radiale

L'histogramme donne une information sur la structure de notre système en caractérisant la probabilité de trouver un atome à la distance  $r$ , à partir d'un atome de référence. Cette information est de type globale et locale à travers les pics caractéristiques des courtes distances interatomiques (premiers voisins) et des pics situés à moyenne distance respectivement. Dans un système homogène tel que le cristal parfait, les histogrammes de distribution radiale locale et globale sont identiques. Contrairement aux atomes appartenant aux joints de grains par exemple dans les matériaux nanostructurés ou cet histogramme peut être significativement différent. Nous avons représenté l'histogramme de distribution radiale dans le cas d'un système cubique centré parfait.

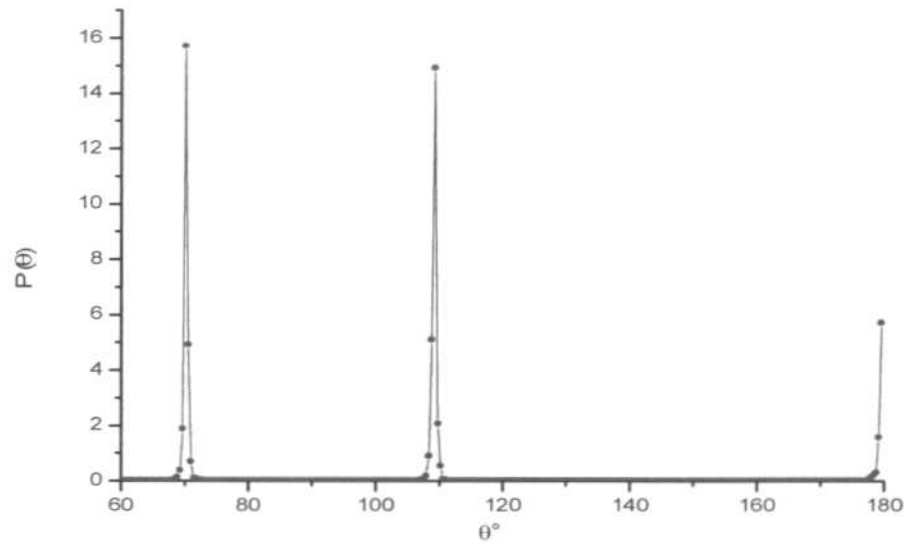


**Figure VI-3 :** Histogramme de distribution radiale  $h(r)$  d'une structure cubique centrée parfaite.

### 2. L'histogramme de distribution angulaire

Cette grandeur permet une analyse détaillée à courte distance dans une région donnée du système. Cette fonction mesure la probabilité de trouver un angle  $\theta$  entre deux proches voisins  $r_{ij}$  et  $r_{ik}$ . En général, dans un système CC (voir figure) les trois angles possibles sont  $70^\circ$ ,  $109^\circ$  et  $180^\circ$  tandis que pour le système CFC on a  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  et  $180^\circ$ .

Cette mesure est très importante pour caractériser la structure locale du cristal parfait.



**Figure VI-4 :** Histogramme de distribution angulaire d'une structure cubique centrée parfaite.

D'autres grandeurs importantes seront utilisées pour décrire la structure de notre système. Il s'agit **de la densité, la coordinence et l'excès d'énergie** [35-36]. Il faut noter que pour une structure de fer CC, la coordinence est de 8 et sa densité de 7,87. Pour un système parfait, l'excès d'énergie par atome est évalué en faisant la différence entre l'énergie du système à la température  $T$  et celle d'un atome appartenant à un système CC à la même température  $T$ .

### VI.5.2. Cas du Joint De Grain « JDG »

Les matériaux nanostructurés de fer sont constitués essentiellement de grains orientés aléatoirement, séparés par des joints de grains.

Il est essentiel de donner une définition la plus générale possible de ce que nous appellerons JDG. Cette définition permettra de localiser les atomes qui appartiennent au JDG et ainsi de mesurer les autres propriétés physiques de ces joints de grains. En général la définition du joint de grain est à corrélérer à la sensibilité de la technique expérimentale. Par conséquent, elle diffère d'une technique à l'autre (rayons X, Mössbauer,...) : c'est pourquoi, il nous est apparu nécessaire de définir cette zone.

Plusieurs études expérimentales [37, 38] effectuées sur des matériaux nanostructurés ont montré que l'énergie libre provient essentiellement des joints de grains. De même, des

études de simulations effectuées indiquent que seuls les joints de grains contribuent à l'excès d'énergie [34,39-40]. Ainsi, pour décrire une structure de joint de grains réaliste, nous allons considérer tout au long de cette étude que 95% (le choix des 95% est parfaitement arbitraire) de l'excès de l'énergie du système est concentré aux joints de grains (voir figure VI-5 ci dessous).

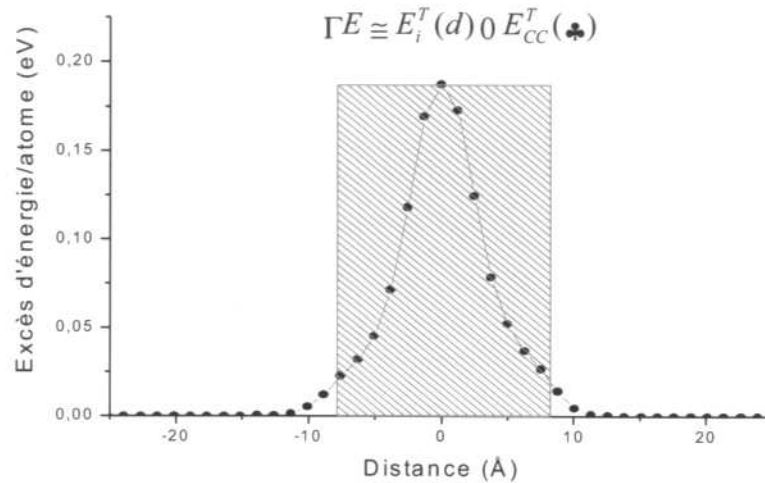


Figure VI-5 : Représentation de l'excès d'énergie par atome.

### VI.5.3. Restriction de la zone de mesure des paramètres

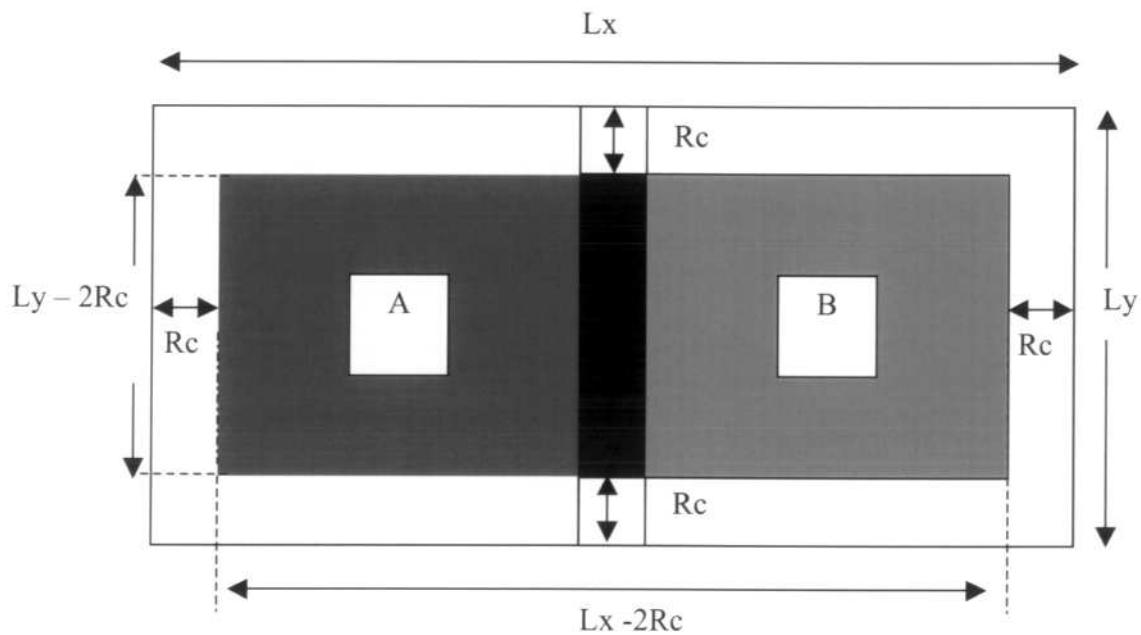


Figure VI-6 : Représentation de la boîte de mesures des différentes grandeurs physiques.

Pour faciliter l'analyse des résultats de la simulation, et éviter les effets de bords pouvant entraîner des erreurs d'interprétation, les mesures (histogramme de distribution radiale, excès d'énergie par atome, calcul de densité, ...) ont été faites à l'intérieur d'une boîte de taille  $L_x - 2R_c$ ,  $L_y - 2R_c$ ,  $L_z - 2R_c$  (avec  $R_c$  la portée du potentiel) centrée en zéro représentée sur la figure VI-6. En effet, la taille initiale de la boîte est suffisamment grande pour nous permettre de travailler avec un nombre important d'atomes  $\sim 10^5$  après restriction.

## VI.6. Résultats

Dans cette partie, nous allons d'abord présenter les résultats de chaque méthode utilisée après avoir décrit brièvement les conditions de relaxation de l'échantillon et les contraintes liées à la méthode.

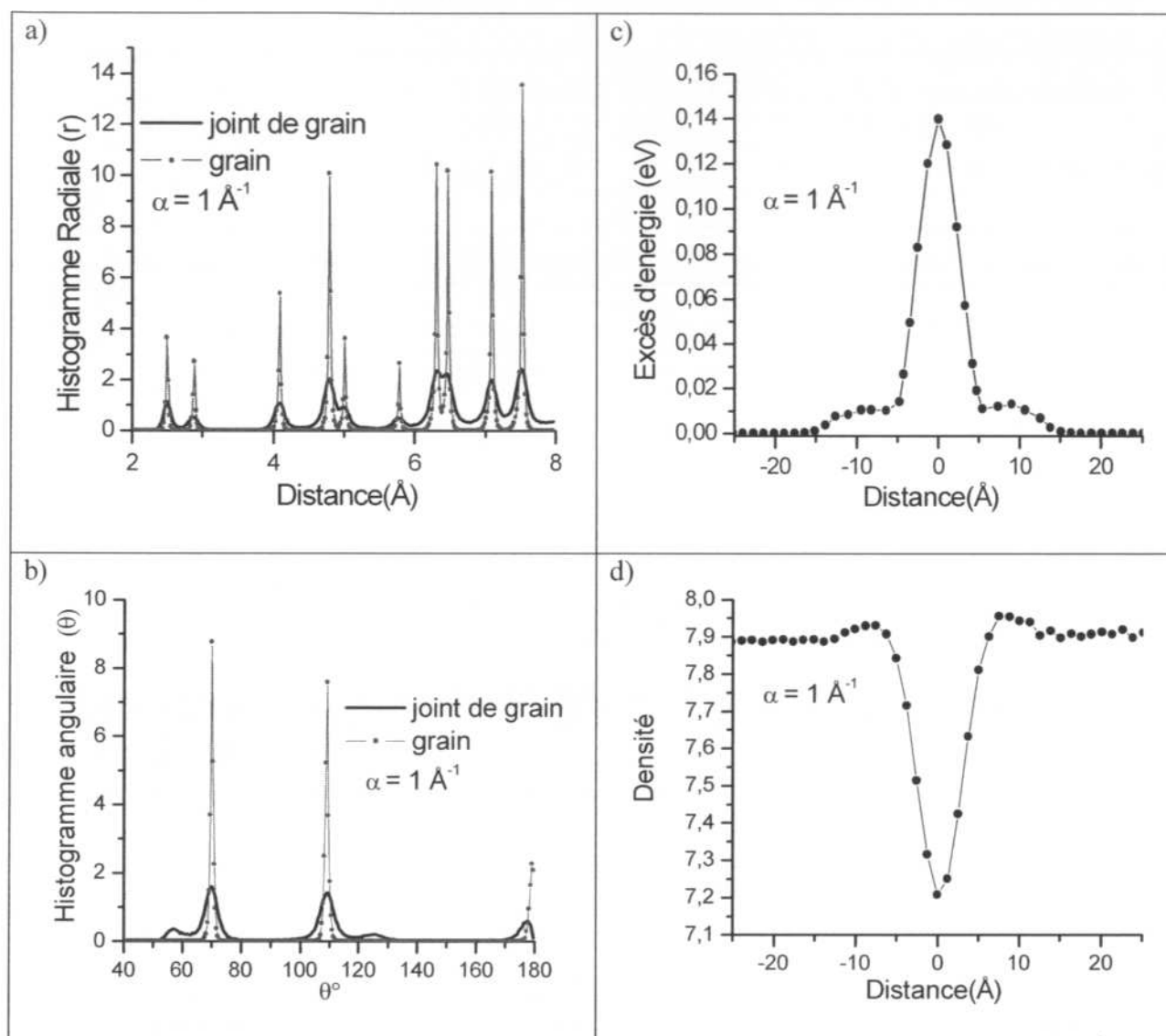
### VI.6.1. Trempe et Relaxation : méthode I

La méthode consiste à travailler à une température  $T = 2000$  K c'est-à-dire au dessus de la température de fusion du fer ( $\sim 1500$  K). Elle permet de simuler l'énergie apportée au système lors du choc et d'introduire du désordre. Lorsque  $T$  est élevée, la probabilité de transition est proche de 1 et toutes les configurations deviennent équiprobables (i.e « état liquide ») ce qui implique que le taux d'acceptation  $\kappa\#$  restera proche de 1. Ensuite le système est trempé de la température  $T = 2000$  à  $T = 100$  K (« *quench* ») [40]. Une fois trempée, le système est relaxé à  $T = 100$  K pendant 50000 MCS « *Monte Carlo Step* » en appliquant la probabilité de déplacement en fonction de la distance à l'interface. Le tableau VI-2 suivant résume les différents paramètres utilisés dans cette simulation avec des conditions libres. Dans les deux méthodes, la relaxation est soumise à la loi de probabilité de transition de type Boltzmann.

Taille de la boîte (Å)			Angles d'Euler des deux cristallites (°)			Température	Nombre de MCS	Nombre d'atomes
$L_x$	$L_y$	$L_z$	$\tau\#$	$\iota\#$	$\upsilon\#$			
110,371	87,135	87,135	5,6	13	22,5	100 K	50000	68500
			5	7	-11			

**Tableau VI-2:** Valeurs des différents paramètres utilisées dans la simulation.

Sur la figure VI-7, nous avons représenté les différents résultats obtenus par la méthode 1. On observe une structure de joint de grain peu désordonnée [8]. De plus ces résultats sont similaires aux résultats de la méthode 2.



**Figure VI-7** Représentation de l'histogramme de distribution radiale (a), angulaire (b), l'excès d'énergie par atome (c) et la densité (d) à l'aide de la méthode 1.

### VI.6.2. Rapprochement – Relaxation : Méthode 2

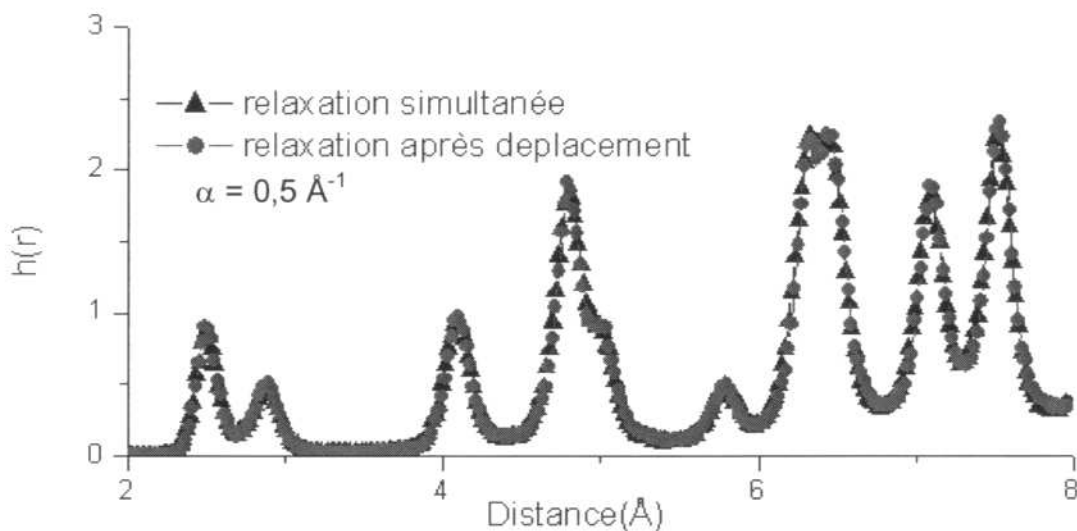
Dans cette méthode, nous considérons des petits pas pour rapprocher les blocs à une température constante de deux manières différentes en appliquant la fonction de probabilité :

- en relaxant simultanément le système pendant le déplacement des blocs ou
- en rapprochant d'abord les blocs, ensuite on relaxe le système.

Sur la figure VI-8 nous avons représenté les différents histogrammes de distribution radiale  $h(r)$  obtenus à l'aide des deux méthodes. On constate que les résultats obtenus à l'aide de ces techniques sont similaires. Dans la suite, nous présenterons uniquement les résultats obtenus après le déplacement des blocs suivi de la relaxation. Le tableau VI-3 résume les paramètres utilisés.

Taille de la boîte (Å)			Angles d'Euler des deux cristallites (°)			Température	Nombre de MCS	Nombre d'atomes
$L_x$	$L_y$	$L_z$	$\theta$	$\phi$	$\rho$			
72,6125	60,9944	60,9944	5,6	13	22,5	100 K	50000	20232
			5	7	-11			

**Tableau VI-3:** les différents paramètres utilisés dans la simulation.

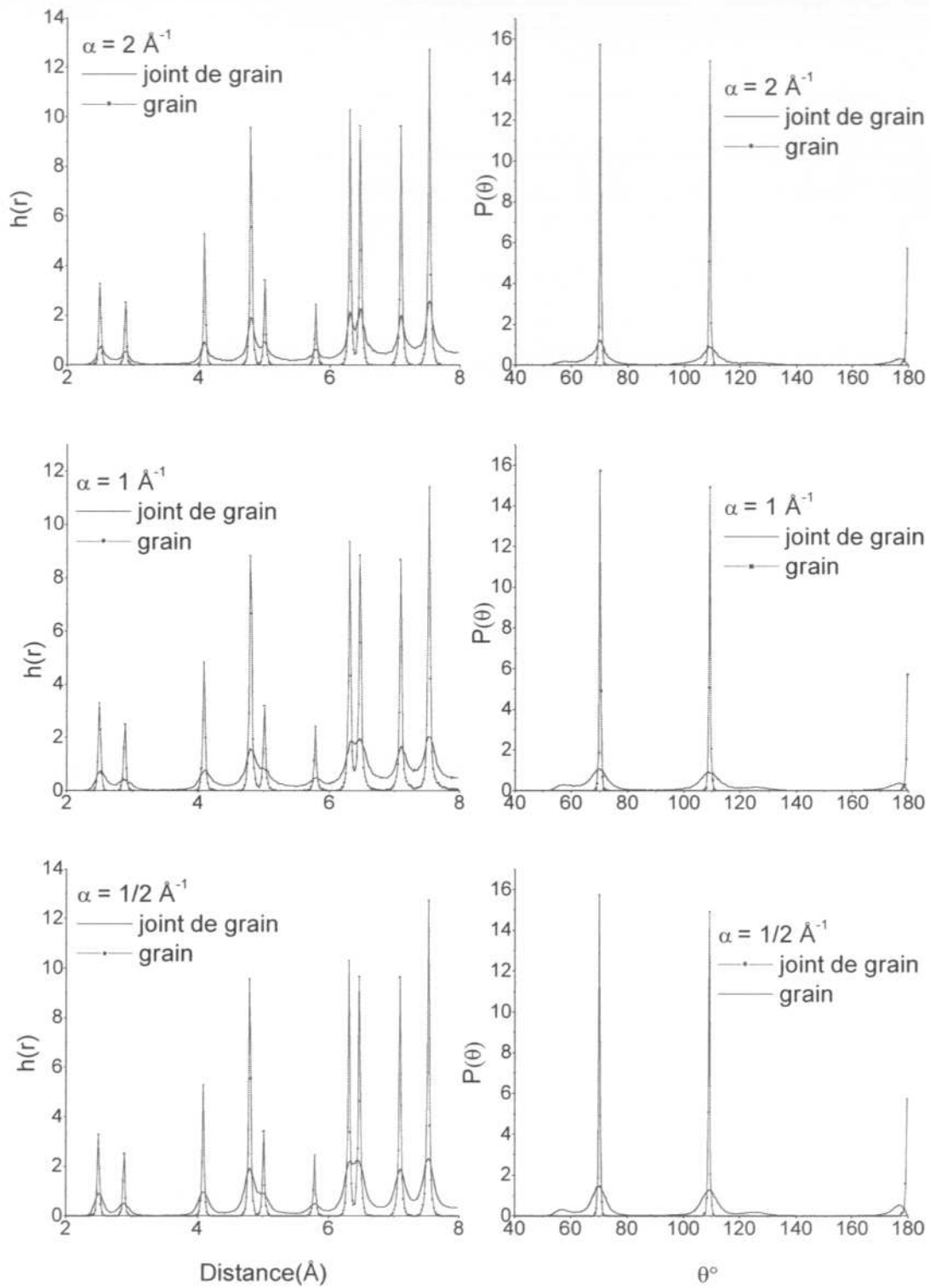


**Figure VI-8:** Histogramme de distribution radiale  $h(r)$  du joint de grain obtenu pour une relaxation simultanée et relaxation après déplacement.

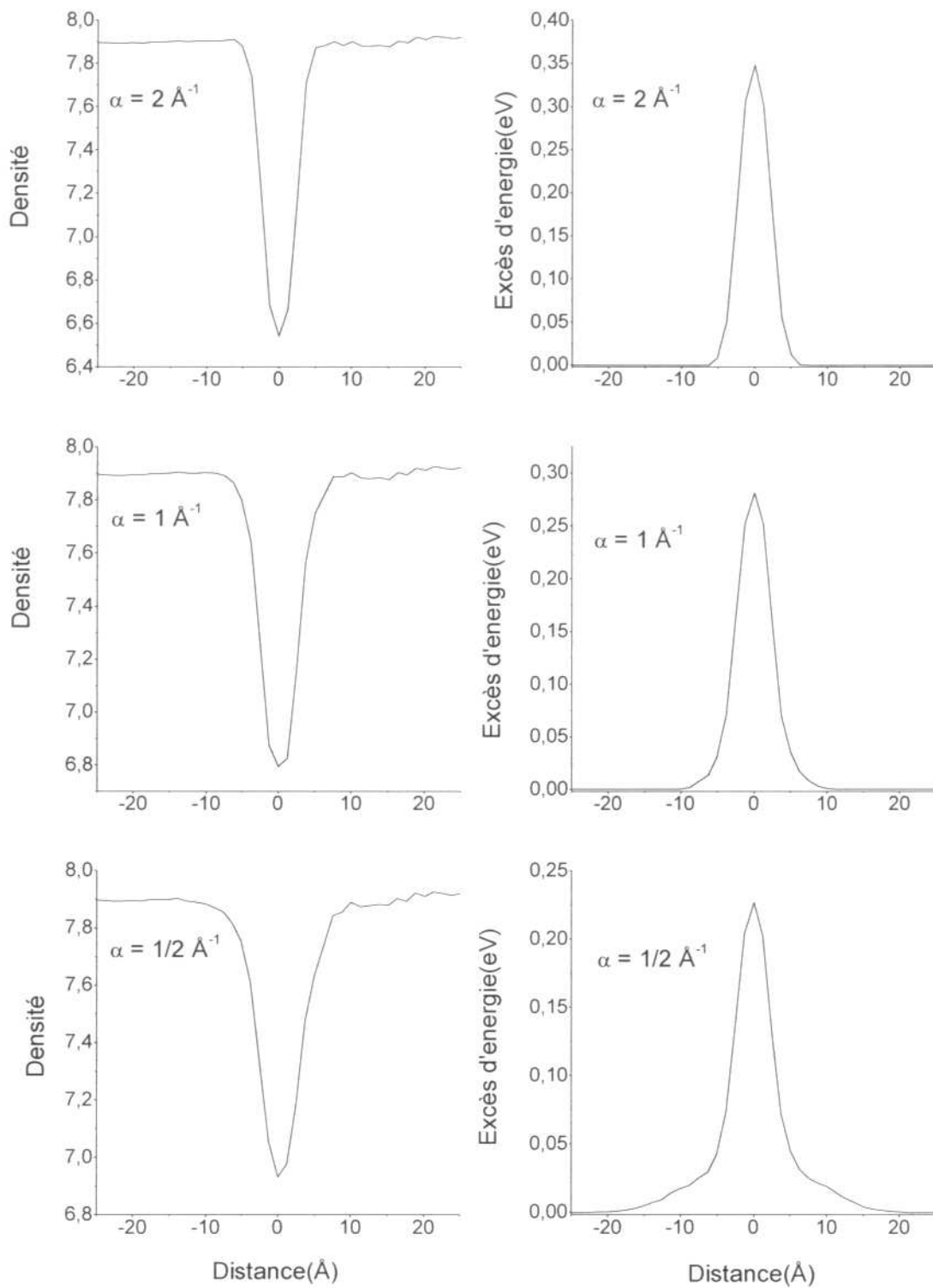
#### a. Histogramme de Distribution radiale

La figure VI-9 montre les différents histogrammes de distribution radiale obtenus après relaxation du système à basse température (100 K) au cœur du grain et aux joints de grains. On observe que les pics caractéristiques du joint de grain deviennent larges indiquant différents types d'environnement atomique tandis que la zone ordonnée, c'est à dire l'intérieur du grain, conserve une structure de fer CC parfaite.



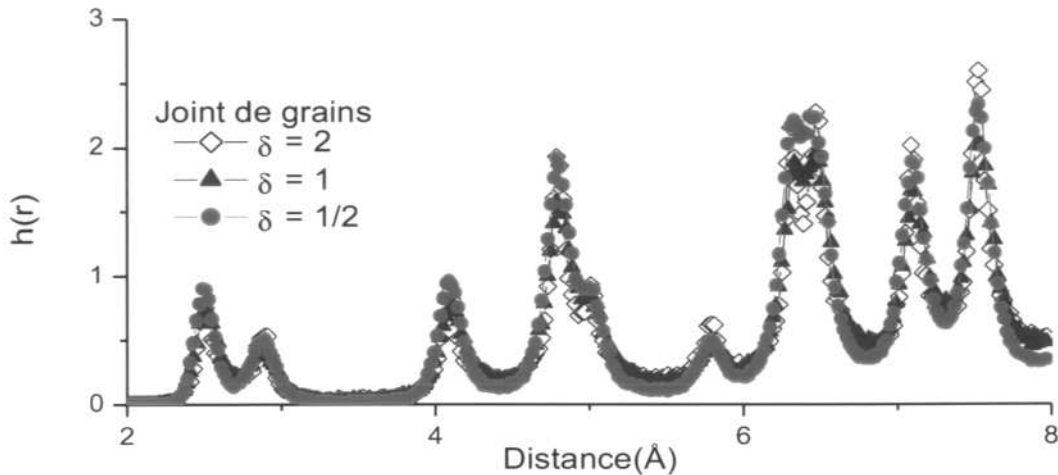


**Figure VI-9:** Histogramme de distribution radiale  $h(r)$  et angulaire  $P(\theta)$  des grains et joints de grains en fonction de  $\alpha$



**Figure VI-10 :** Evolution de la densité et de l'excès d'énergie par atome en fonction de la distance.

La superposition de l'histogramme de distribution radiale (figure VI-11) des joints de grain pour une relaxation après déplacements des blocs en fonction de  $\delta$  indique que la structure du joint de grain est globalement indépendante de ce paramètre (pour la gamme de paramètres choisis).



**Figure VI-11:** Fonction de distribution radiale du joint de grain obtenu pour une relaxation après déplacement des blocs.

### b) Histogramme de distribution angulaire

Pour élucider la présence de la structure désordonnée aux joints de grains, nous avons déterminé la distribution angulaire du système. On observe des évolutions très similaires de la distribution angulaire du système. On constate sur ces courbes un élargissement et l'apparition de deux pics autour de  $55^\circ$  et  $125^\circ$ . En accord avec la figure VI-9, la distribution angulaire révèle la présence d'un ordre à courte distance avec des entités distordues.

Contrairement aux études effectuées sur le fer pur broyé [41, 42], les résultats de la simulation indiquent que la structure du joint de grain ne peut être décrite avec une structure de type CFC à cause de l'absence du pic de l'angle de  $90^\circ$ . Notons que le potentiel EAM choisi permettrait de décrire une phase CFC.

### c) Excès d'énergie – Densité

Après l'obtention des distributions angulaires et radiales de la zone interfaciale, nous avons calculé l'excès d'énergie et la densité du système sur des intervalles d'épaisseur

constant suivant la normale au plan d'interface [35, 43, 44]. Sur la figure VI-10, on constate que la courbe d'excès d'énergie possède un maximum presque centré indiquant la perte de cristallinité au cœur du joint de grain. Parallèlement il faut noter que cette perte de cristallinité est accompagnée d'une réduction de densité d'environ 10% à l'intérieur du joint de grain [32].

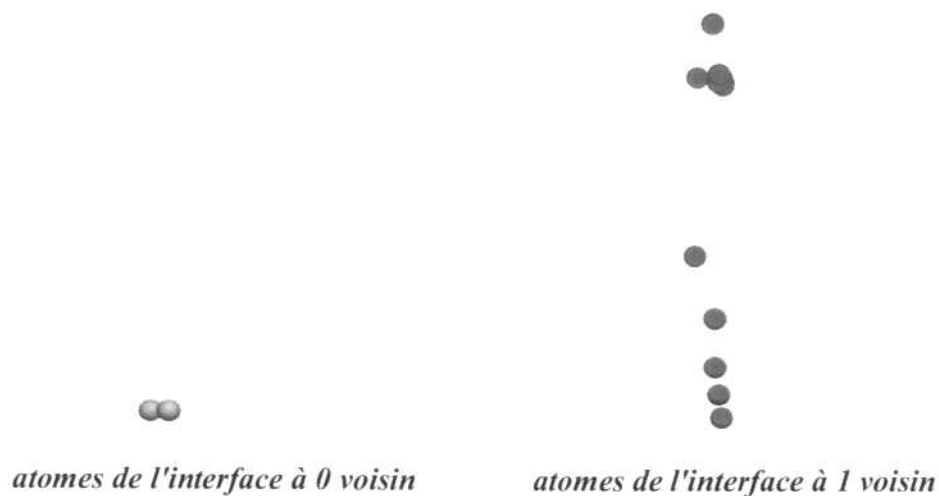
Par ailleurs nous avons, à l'aide des deux courbes, estimé l'épaisseur des joints de grains en mesurant la largeur à mi hauteur en fonction de  $\delta$ . Les valeurs obtenues sont dans le tableau VI-3. On remarque que les valeurs obtenues sont en accord avec les résultats obtenus par diffraction de rayons X.

$\delta$	2	1	1/2
Epaisseur (nm)	0,8	0,8	1

**Tableau VI-3:** Epaisseurs moyennes des joints de grains obtenues après relaxation du système.

#### d) Distribution du nombre de voisin aux joints de grains

Les figures ci-dessous (VI-12) montrent l'évolution du nombre de coordinance aux joints de grains. Le rayon de coupure des premiers voisins a été choisi à partir du pic de  $h(r)$  premiers voisins soit une distance de 2.65 Å. La zone d'interface a été choisie à partir des 95% de l'excès d'énergie afin de ne pas surestimer la contribution de la partie cristalline (c'est à dire à huit voisins) soit  $\pm 3.5$  Å.





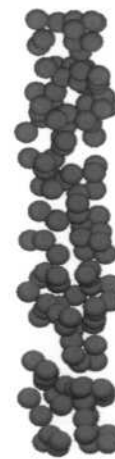
*atomes de l'interface à 2 voisins*



*atomes de l'interface à 3 voisins*



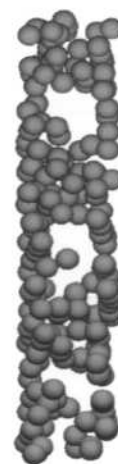
*atomes de l'interface à 4 voisins*



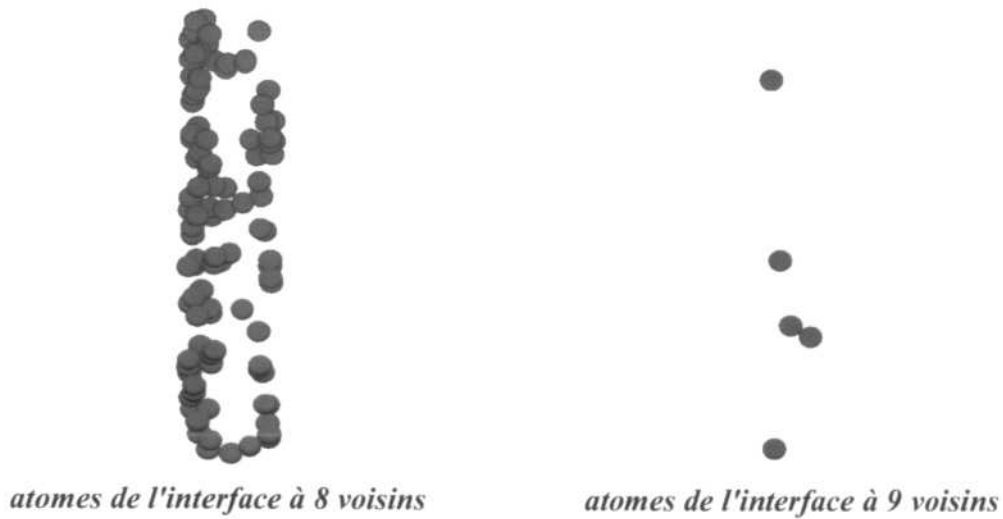
*atomes de l'interface à 5 voisins*



*atomes de l'interface à 6 voisins*

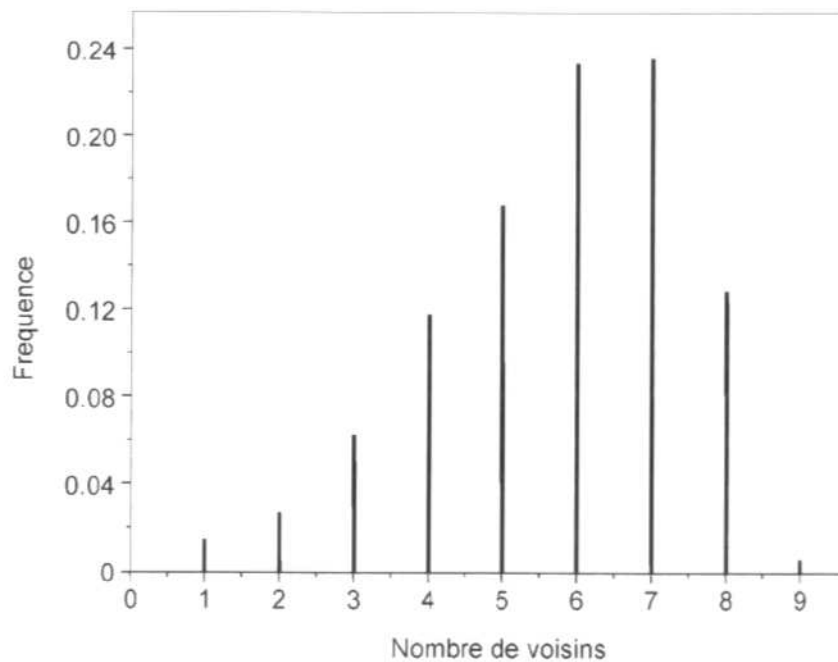


*atomes de l'interface à 7 voisins*



**Figure VI-12** : Evolution de la coordinance des atomes dans le JDG

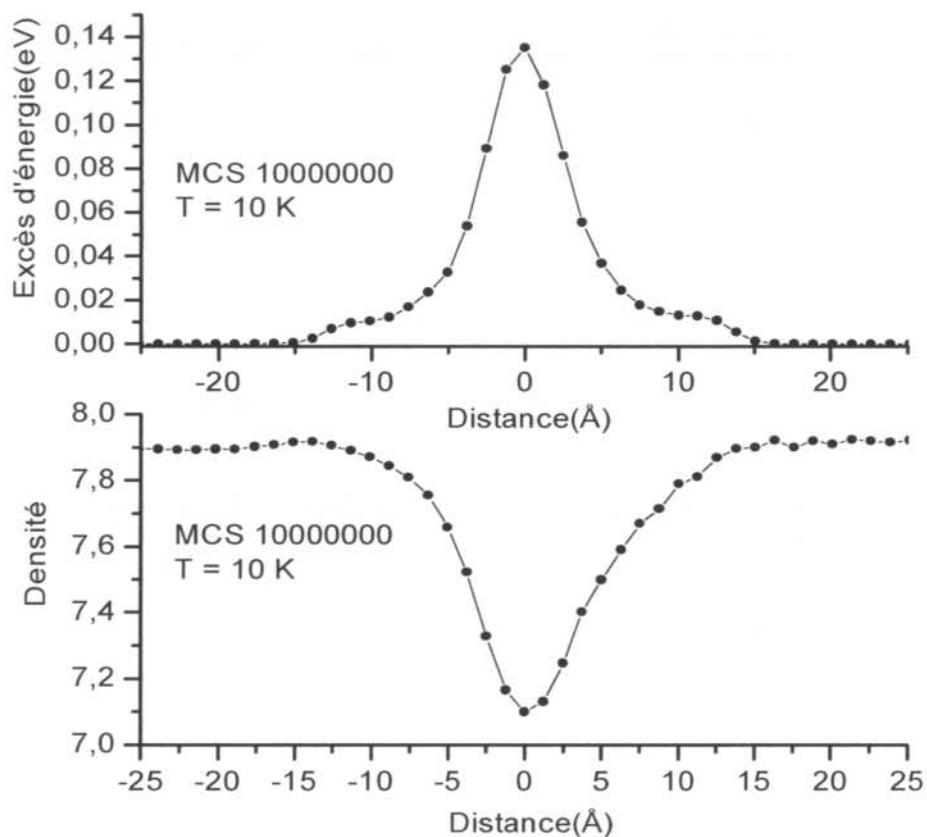
Cette décomposition de l'interface conduit à l'histogramme de voisinage de la figure VI-12. Comme on peut le remarquer la fréquence des nombres de voisins inférieurs à 2 et supérieurs à 8 est faible mais reste non nulle. Cette fréquence serait un peu modulée si l'on changeait le rayon de coupure de recherche des premiers voisins. Sur cet exemple, la valeur moyenne du nombre de voisins est de 5,72.



**Figure VI-13** : Distribution de la Distribution de la coordinance aux premiers voisins pris au cœur de l'interface P(N).

### VI.6.3. Relaxation du système à 10 K

Une analyse minutieuse de la courbe d'excès d'énergie montre l'apparition, de part et d'autre du pic central, d'un épaulement. Pour élucider ce point, nous avons effectué des simulations à basse température (10 K) avec  $10^6$  MCS de manière à minimiser les effets d'élargissement thermique et ainsi d'amener à la résolution des épaulements. Cette simulation permet de séparer l'excès d'énergie à l'interface en trois zones.



**Figure VI-14:** Représentation de l'excès d'énergie et de la densité à basse température.

Sur la figure VI-14, on observe une première zone, loin de l'interface avec une énergie nulle, puis une deuxième zone où le pic central est maintenu. Enfin une troisième zone entre le « *bulk* » et le joint de grain dans laquelle l'énergie est faiblement différente de zéro mais localisée de part et d'autre du pic central.

Cette dernière zone est une zone d'interface entre le grain et le joint de grain. Elle reste de structure cubique centrée tout en étant un peu plus désordonnée que la structure du « *bulk* ». Cette zone a tendance à disparaître quand on augmente le temps de simulation. Nous

sommes donc en présence d'un phénomène dynamique lié aux contraintes imposées par le choix de la fonction de probabilité de mouvement  $P(x)$ . La disparition totale des épaulements est prévisible pour des temps de simulations très longs (voir figure VI-14).

### VI.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons, par des méthodes simples et en utilisant peu de paramètres ( $\alpha$ , densité d'interface pour la méthode I), simulé la structure et mesuré certaines propriétés des joints de grain du fer nanocristallin. Les résultats obtenus par les méthodes utilisées conduisent à des résultats similaires. Ces résultats permettent de valider *a posteriori* le choix du paramètre utilisé dans la première méthode.

La structure du JDG peut être décrite comme une zone faiblement désordonnée d'épaisseur faible et encadrée par deux ou plusieurs nanocristaux de structure CC. En effet, l'analyse de la distribution du nombre de voisin montre l'existence d'un désordre et la distribution angulaire n'a pas pu être décrite avec une structure particulière.

Toutefois, la structure et l'épaisseur du joint de grain dépend fortement des orientations relatives des grains.

Contrairement aux études expérimentales effectuées par d'autres auteurs [41, 42] sur des poudres de fer nanostructurées obtenues par broyage haute énergie, nous pouvons affirmer que la structure du joint de grain n'est en aucun cas de type CFC.

Les courbes d'excès d'énergie et de densité ont permis de déduire une épaisseur de joint de grain de l'ordre de 0,8 nm, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.



**Bibliographie**

- [1] R. W. Siegel, *Mater. Soc. Bull.* XV **10**, 60 (1990).
- [2] H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* **1**, 1 (1992).
- [3] X. Zhu, R. Birringer, U. Herr and H. Gleiter, *Phys. Rev. B*, **35** 9085 (1987).
- [4] G. J. Thomas, R. W. Siegel and J. A. Eastman, *Scr. Metall. Mater.* **24** 201 (1990)
- [5] J. A. Eastman, M. Fitzsimmons, M. Müller-Stach, G. Wallner and W. T. Elam, *Nanostruct. Mater.* **1** 47 (1992).
- [6] L. Del Bianco, C. Ballesteros, J. M. Rojo and A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* **81** 4500 (1998).
- [7] M. Fitzsimmons, J. A. Eastman, M. Müller-Stach and G. Wallner *Phys. Rev. B*, **44** 2452 (1991).
- [8] E. A. Stern, R. W. Siegel, M. Newville, P. G. Sandres and D. Haskel, *Phys. Rev. Lett.*, **75** 3874 (1995).
- [9] T. Haubold, R. Birringer, B. Lengeler and H. Gleiter, *Phys. Lett. A* **135** 461 (1989)
- [10] M. S. Daw, et M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285 (1983).
- [11] F. W. Finnis et J. F. Sinclair, *Philos. Mag.a*, **29** 6443 (1984).
- [12] H. Van Swygenhoven and A. Caro, *Phys. Rev. B*, **58** 11246 (1998).
- [13] H. Van Swygenhoven, D. Farkas and A. Caro, *Phys. Rev. B*, **62** 831(2000).
- [14] P. Keblinski, D. Wolf, S. R. Phillipot et H. Gleiter, *Scripta Mater.* **41** 631-636 (1999).
- [15] Ecole de simulation numérique Paris VII Jussieu (2001).
- [16] S. R. Phillipot, D. Wolf and H. Gleiter, *Scripta Mater*, **33** 1245-1251 (1995).
- [17] M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. B*. **29** 6443 (1984).
- [18] M. S. Daw and S. M. Foiles, *Phys. Rev. B*. **35** 2128 (1987).
- [19] R.A. Johson, *Phys. Rev. B*. **37** 3924 (1987).
- [20] Murray S. Daw, *Phys. Rev. B*. **39** 7441 (1988).
- [21] S. M. Foiles and J. B. Adams, *Phys. Rev. B*, **40** 5909 (1988).
- [22] Zhan Yang and R.A. Johson, *modelling simul. Mater. Sci. Eng.* **1** 707 (1993).
- [23] G. Simonelli, R. Passianot and E. Savino, in *Mater Res. Soc. Symp. Proc.* **291**, MRS, Warrendale, PA, 567 (1993).
- [24] Byeong – Joo Lee and M. I. Baskes, *Phys. Rev. B*, **62** 8564 (2000).
- [25] Byeong – Joo Lee, M. I. Baskes, Hanchul Kim and Yang Koo cho, *Phys. Rev. B*, **64** 184102 (2001).
- [26] B. E. Sundquist, *Acta Metall.* **12** 67 (1964).

- [27] H. E. Grenga and R. Kumar, *Surf. Sci.* **61** 283 (1973).
- [28] R. Passianot, D. Farkas and E. Savino, *Phys. Rev. B*, **43** 6952 (1991).
- [29] Voronoï, G. Z. *Reine Angew. Math.* **134** 199 (1908)
- [30] S. Jakob, D. T. Francesco and W. K. Jacobsen, *Nature*, **391** 561-563 (1998).
- [31] U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter, *Appl. Phys. Lett.* **50** 472 (1987).
- [32] K. L. Merkle and D. J. Smith, *Phys. Rev. Lett.* **59** 2887 (1987).
- [33] M. Hou, V. S. Kharlamov, E. E. Zhurkin, *Phys. Rev. B*, **66** 195408 (2002).
- [34] S. R. Phillpot, J. Wang, D. Wolf and H. Gleiter, *Mater. Sci. Eng. A204* 76-82 (1995).
- [35] P. Keblinski, S. R. Phillpot, D. Wolf and H. Gleiter, *Acta Mater.* **45** 987-998 (1997).
- [36] A. S. Clarke and H. Jonsson, *Phys. Rev. E*, **47** 3975 (1993).
- [37] H. Bakker, G. F. Zhou and H. Yang, *Progress in Materials Science* **39** 159-241 (1995).
- [38] M. Oehring, R. J. Bormann *Physique C4*; **51** 169-74. (1990).
- [39] A. Caro and H. Van Swygenhoven, *Phys. Rev. B*, **63**, 134101.
- [40] P. Keblinski, D. Wolf, S. R. Phillpot, and H. Gleiter, *Scripta Metall.* **41** 631-636 (1999).
- [41] L. Del Bianco, A. Hernando, E. Bonetti and E. Navarro *Phys. Rev. B*. **56** 8894 (1997).
- [42] L. Del Bianco, C. Ballesteros, J.M. Rojo and A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* **81** 4500 (1998).
- [43] D. Wolf, J. Wang, S. R. Phillpot, and H. Gleiter, *Phys. Rev. Lett.* **74** 4686 (1995).
- [44] J. K. Chen, D. Farkas and W. T. Reynolds JR, *Acta, Mater.* **45** 4415-4421 (1997)

## **Conclusion générale et Perspectives**

## Conclusion générale et Perspectives

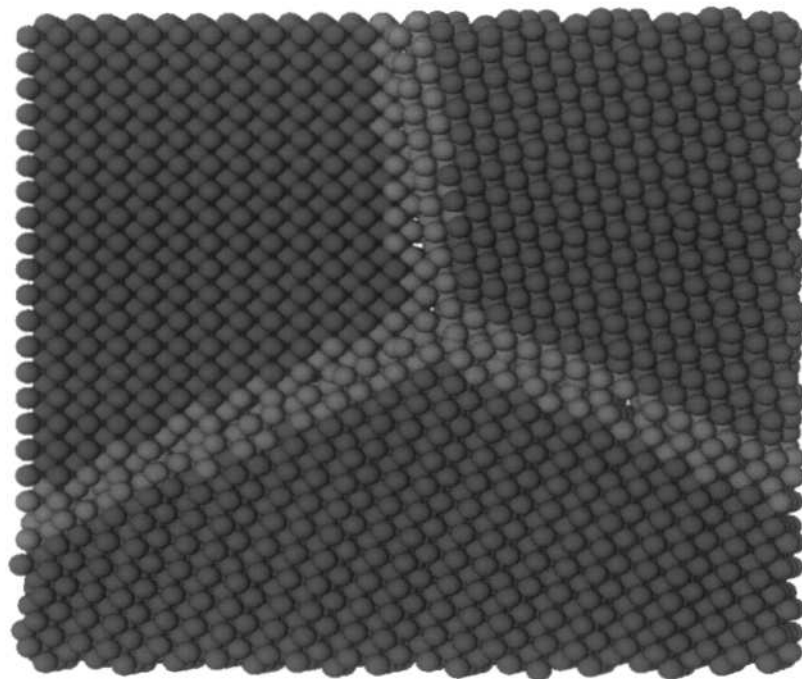
Au cours de ce travail, nous avons réussi à élaborer par broyage haute énergie des poudres nanostructurées essentiellement composées de grains nanométriques séparés par des joints de grains. Cette étape préliminaire a nécessité de nombreuses précautions dans les conditions de broyage (contrôle de la vitesse de broyage, contamination, ...) ainsi que dans le conditionnement des échantillons afin de s'affranchir des altérations des poudres dans une échelle de temps de l'ordre de un à deux ans. Cette étude a montré que la recherche d'informations nécessite une grande rigueur dans le processus expérimental (mesures magnétiques, diffraction de rayons X).

La combinaison de différentes techniques de caractérisation (diffraction de rayons X, spectrométrie Mössbauer, mesures magnétiques et simulation numérique) a permis de conclure clairement au scénario suivant : la morphologie des poudres nanostructurées peut être décrite par une assemblée de grains nanocristallins orientés aléatoirement soudés entre eux par des joints de grains caractérisés par une structure très peu désordonnée. L'exploitation des résultats expérimentaux a été menée conjointement et a permis une description microstructurale moyenne de ces poudres. Les poudres nanostructurées sont ainsi constituées de grains cristallisés pseudo-cubiques d'une taille de l'ordre de 13 nm séparés par une faible épaisseur de joints de grains peu désordonnés (~0,8 nm). La proportion de joint de grains estimée par diffraction est de l'ordre de 10%, ce qui rend compte de leur importance dans les propriétés physiques. Par ailleurs, l'utilisation de ces techniques a permis une comparaison des résultats expérimentaux et une connaissance des propriétés structurales et magnétiques des poudres nanostructurées. Ceci nous a permis de conclure à une microstructure moyenne et un comportement magnétique moyen des poudres.

De plus, cette étude a montré que l'observation et la nature du joint de grain dans des poudres nanostructurées de fer reste très liée à la sensibilité de la technique expérimentale. Ainsi l'observation des joints de grains reste difficile. Cependant la diffraction de rayons X a permis d'estimer une proportion de joint de grain d'environ 10 % et une épaisseur moyenne estimée dans l'hypothèse de nanoparticules pseudo cubiques.

Les mesures magnétiques ont permis de mettre en évidence une irréversibilité liée à un comportement type verre de spin à basse température, évoluant en fonction du temps de broyage. Ainsi, pour comprendre les courbes d'aimantation de « Field Cooled » et « Zero Field Cooled », la présence de joint de grains devient indispensable.

Les études de spectrométrie Mössbauer ont permis de mettre en évidence un sextuplet caractéristique du fer alpha avec une faible variation des paramètres hyperfins. Ainsi l'observation des joints de grains reste très difficile à cause de l'environnement des atomes des joints de grains qui est peu différent de celui des atomes des grains. Contrairement à la diffraction de rayons X, il n'est pas possible d'estimer la taille et la proportion de ces grains. Malgré l'absence de cette contribution, l'interprétation des résultats expérimentaux par l'hypothèse de poudre nanostructurées reste compatible (figure).



**Figure :** Représentation d'une structure constituée de trois grains orientés différemment séparés des joints de grains

En plus de l'aspect expérimental, la simulation numérique s'est avérée être une technique complémentaire pour la compréhension de la structure du joint de grain. Ainsi, à l'aide de deux méthodes différentes, un nombre très limité de paramètres « ajustables » nous avons pu décrire une structure de joint de grain qui reste en accord avec les résultats expérimentaux. Les résultats de simulations numériques obtenus sur un système comportant

environ  $10^5$  atomes, et idéal c'est-à-dire sans défaut ont permis de mettre en évidence une structure de joint de grains peu désordonnée avec une épaisseur de l'ordre de 0,8 nm.

Ce travail a permis de décrire les propriétés structurales de poudres nanostructurées expérimentalement et de développer un outil de simulation numérique.

Pour la suite de ce travail, disposant des positions atomiques, d'autres études par simulations numériques sont nécessaires pour aborder la nature et les modes de vibrations du système afin de connaître le rôle des joints de grains. Ceci permettra de déterminer les densités d'états de phonons d'une part et de conforter le modèle numérique d'autre part. Il faut noter qu'une approche expérimentale au synchrotron (diffraction résonante inélastique) a été déjà effectuée par B. Fultz et al [1] sur des poudres nanostructurées de fer obtenues par la méthode de condensation.

De plus, la connaissance de la topologie du système nous permettra de modéliser le comportement magnétique par simulation numérique. Ainsi, l'évolution de l'aimantation en fonction de la température et l'obtention de la constante d'anisotropie permettraient d'apporter des renseignements complémentaires sur le rôle des joints de grains. De plus, à l'aide de l'algorithme développé, la méthodologie numérique développée au cours de cette étude doit être étendue à d'autres systèmes tels que  $\text{GaF}_3$ ,  $\text{FeF}_3$  qui ont fait l'objet d'une récente étude expérimentale [2].

Ces poudres nanostructurées de fluorures peuvent en effet se décrire comme un assemblage compact de nanograins dont la structure s'apparente à celle de la variété cristalline  $\delta\text{-FeF}_3$  et de joints de grains de structure analogue à celle d'un amorphe. La nature magnétique est fondamentalement intéressante puisqu'elle est liée au caractère antiferromagnétique des interactions de superéchanges et à la topologie cationique, induisant ainsi une frustration au sein des joints de grains de type speromagnétique [3, 4]. Il est clair que ces systèmes ioniques reposent sur des empilements d'unités octaédriques  $\text{MF}_6$  joints par les sommets ( $M = \text{Fe}, \text{Ga}$ ) et que la nature des potentiels d'interactions, et la topologie sont les points clés.

## Références

- [1] B. Fultz, C. C. Ahn, E. E. Alp, W. Sturhahn and T. S. Toellner, Phys. Rev. Lett. **79**, 937 (1997).
- [2] H. Guerault, Thèse de Doctorat Université du Maine (2000).
- [3] H. Guerault and J. M. Greneche, J. Phys. Condensed Matter, **12** 4791-4798 (2000).
- [4] H. Guerault, M. Tamine and J. M. Greneche, J. Phys. Condensed Matter, **12** 9497-9508 (2000).

## RESUME

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de poudres nanostructurées de fer pur obtenues par broyage haute énergie.

L'analyse par spectrométrie Mössbauer et par diffraction de rayons X, en fonction du temps de broyage, nous a permis de rendre compte de la nature structurale et microstructurale de ces poudres. L'étude par diffraction de rayons X met en évidence une taille moyenne de grains cristallins (type CC) de 13 nm séparés par des joints de grains dont la proportion atomique permet d'estimer leur épaisseur  $\approx 0.7$  nm. La structure hyperfine observée sur les spectres Mössbauer met en évidence la présence d'une seule composante magnétique à raies fines, attribuée aux grains cristallins avec un champ hyperfin typique de la phase CC. Contrairement aux mesures magnétiques de FC et ZFC, la présence de joints de grains est indispensable pour comprendre les résultats.

Afin de comprendre la structure de ces poudres nanostructurées de fer et le rôle des joints de grains, nous avons appliqué la méthode de Monte-Carlo basée sur l'utilisation d'un potentiel de type « Embedded Atom Method ».

Cette méthode nous a permis de décrire une structure granulaire réaliste composée de grains et de joints de grains résultant de la proximité de grains orientés différemment. La technique consiste à effectuer un recuit simulé à l'aide d'une méthode du thermostat modifiée pour rendre compte de l'histoire de l'échantillon (structures métastables obtenues par broyage haute énergie).

L'approche numérique prédit une configuration structurale à l'interface qui n'est, ni de type CC, ni de type CFC mais en accord avec les résultats expérimentaux.

---

**Mots Clés :** Broyage Haute Energie, Poudre Nanostructurée de Fer, Modélisation Structurale et Magnétique, Joints de Grains, Diffraction de Rayons X, Spectrométrie Mössbauer, Mesures Magnétiques, Simulation Numérique.

## ABSTRACT

This work is devoted to the study of the structural and magnetic properties of nanostructured powders of pure iron obtained by mechanical grinding in a planetary ball mill in argon atmosphere.

The analysis by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrometry and X-ray diffraction versus grinding time allows to characterize both the structural and microstructural nature of these powders. The study by X-ray diffraction indicates an average size of crystalline grains bcc-Fe estimated at 13 nm, separated by grain boundaries, the atomic proportion of which makes possible an estimate of their thickness at 0.7 nm. The hyperfine structure observed on the Mössbauer spectra shows the presence of only one sextet narrow lines, unambiguously attributed to bcc-Fe crystalline grains. On the contrary, both ZFC and FC magnetic measurements show at low temperature magnetic a freezing consistent with the presence of grain boundaries.

In order to describe the structure of these nanostructured iron powders and the role of the grain boundaries, Monte-Carlo calculations based on the "Embedded Atom Method" have been developed.

This method allows us to describe a realistic granular structure built up of randomly crystalline grains linked by grain boundaries. The technique consists in carrying out simulated annealing using a method of modified thermostat to account for the history of the sample (metastable structures obtained by mechanical milling).

Numeric calculations give evidence for a structural configuration at the interface which is, neither bcc, nor fcc type, but consistent with the experimental results.

---

**Key words:** Mechanical Grinding, Nanostructured Iron Powders, Structural and Magnetic Modelling, Grain boundaries, X-ray Diffraction, Mössbauer Spectrometry, Magnetic Measurements, Numerical Simulations.



## RESUME

Ce travail est consacré à l'étude des propriétés structurales et magnétiques de poudres nanostructurées de fer pur obtenues par broyage haute énergie.

L'analyse par spectrométrie Mössbauer et par diffraction de rayons X, en fonction du temps de broyage, nous a permis de rendre compte de la nature structurale et microstructurale de ces poudres. L'étude par diffraction de rayons X met en évidence une taille moyenne de grains cristallins (type CC) de 13 nm séparés par des joints de grains dont la proportion atomique permet d'estimer leur épaisseur  $\approx 0.7$  nm. La structure hyperfine observée sur les spectres Mössbauer met en évidence la présence d'une seule composante magnétique à raies fines, attribuée aux grains cristallins avec un champ hyperfin typique de la phase CC. Contrairement aux mesures magnétiques de FC et ZFC, la présence de joints de grains est indispensable pour comprendre les résultats.

Afin de comprendre la structure de ces poudres nanostructurées de fer et le rôle des joints de grains, nous avons appliqué la méthode de Monte-Carlo basée sur l'utilisation d'un potentiel de type « Embedded Atom Method ».

Cette méthode nous a permis de décrire une structure granulaire réaliste composée de grains et de joints de grains résultant de la proximité de grains orientés différemment. La technique consiste à effectuer un recuit simulé à l'aide d'une méthode du thermostat modifiée pour rendre compte de l'histoire de l'échantillon (structures métastables obtenues par broyage haute énergie).

L'approche numérique prédit une configuration structurale à l'interface qui n'est, ni de type CC, ni de type CFC mais en accord avec les résultats expérimentaux.

---

**Mots Clés :** Broyage Haute Energie, Poudre Nanostructurée de Fer, Modélisation Structurale et Magnétique, Joints de Grains, Diffraction de Rayons X, Spectrométrie Mössbauer, Mesures Magnétiques, Simulation Numérique.

## ABSTRACT

This work is devoted to the study of the structural and magnetic properties of nanostructured powders of pure iron obtained by mechanical grinding in a planetary ball mill in argon atmosphere.

The analysis by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrometry and X-ray diffraction versus grinding time allows to characterize both the structural and microstructural nature of these powders. The study by X-ray diffraction indicates an average size of crystalline grains bcc-Fe estimated at 13 nm, separated by grain boundaries, the atomic proportion of which makes possible an estimate of their thickness at 0.7 nm. The hyperfine structure observed on the Mössbauer spectra shows the presence of only one sextet narrow lines, unambiguously attributed to bcc-Fe crystalline grains. On the contrary, both ZFC and FC magnetic measurements show at low temperature magnetic a freezing consistent with the presence of grain boundaries.

In order to describe the structure of these nanostructured iron powders and the role of the grain boundaries, Monte-Carlo calculations based on the "Embedded Atom Method" have been developed.

This method allows us to describe a realistic granular structure built up of randomly crystalline grains linked by grain boundaries. The technique consists in carrying out simulated annealing using a method of modified thermostat to account for the history of the sample (metastable structures obtained by mechanical milling).

Numeric calculations give evidence for a structural configuration at the interface which is, neither bcc, nor fcc type, but consistent with the experimental results.

---

**Key words:** Mechanical Grinding, Nanostructured Iron Powders, Structural and Magnetic Modelling, Grain boundaries, X-ray Diffraction, Mössbauer Spectrometry, Magnetic Measurements, Numerical Simulations.