

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Physique



Thèse de Doctorat En Sciences

Présentée en vue de l'obtention du grade de DOCTEUR

En : Physique

Spécialité : **Physiques des Matériaux**

par

KAIBI AMEL

Thème

Elaboration et étude des propriétés Structurales
Microstructurales, Hyperfines et Magnétiques des
nanomatériaux NiFe

Soutenue publiquement, le 13 / 10 / 2019, devant le Jury composé de :

M. Djamel BRADAI	Professeur	à l'U.S.T.H.B.	Président
M. Abderrahim GUITTOUM	Maître de Recherche /A-HDR au C.R.N.A.		Directeur de thèse
M. Mohamed KECHOUANE	Professeur	à l'U.S.T.H.B.	Co- Directeur de thèse
M ^{me} Abla RAHAL	Professeure	à l'U.S.T.H.B.	Examinatrice
M. Ionel CHICINAS	Professeur	à l'Univ, Cluj Napoca, Roumanie	Examinateur
M. Amor AZIZI	Professeur	à l'U.F.A., Sétif	Examinateur

Je dédie ce modeste travail ;

A ma Mère

A mon Père.....

Remerciements

Cette thèse présente mes travaux de recherche effectués au sein du laboratoire de spectroscopie Mössbauer de la division de physique du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.

Avant tout, je remercie Allah, le tout puissant de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la patience pour mener à terme cette thèse.

Je tiens à remercier le Directeur Général du CRNA ainsi que le directeur de la Division de Physique pour m'avoir donnée cette possibilité de travailler dans de bonnes conditions.

Je tiens, aussi, à présenter un vif remerciement à mon directeur de thèse, Monsieur **Guittoum Abderrahim**, Maître de Recherche/A au centre de Recherche Nucléaire d'Alger, de m'avoir confié le sujet de cette thèse et de l'avoir dirigée. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la qualité de son encadrement, ses précieux conseils et ses encouragements. Je lui présente ma plus grande reconnaissance pour m'avoir transmis une partie de son savoir en nanomatériaux.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur **Mohamed KECHOUANE**, Professeur à l'USTHB, qui a accepté de co-encadrer ce travail de thèse. Je le remercie pour sa disponibilité et ses conseils durant toute cette période de thèse.

Mes remerciements vont également à Mr **Djamel BRADAI**, Professeur à l'USTHB, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury: Mme **Rahal Abba**, Professeur à l'USTHB et Mr **Amor Azizi**, Professeur à l'UFA, qui m'ont fait l'honneur de juger et d'apprécier ce travail.

De plus, je suis particulièrement honorée de la présence de Mr **Ionel Chicanas**, Professeur à l'Université technique Cluj-Napoca, Roumanie, département des sciences des matériaux et de la technologie en Roumanie, en tant que membre de ce jury et qui a accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Ma gratitude va également à **Ramis Mustafa Öksüzoglu**, Professeur à l'université Anadolu, Turquie, pour m'avoir accueillie, au sein du laboratoire de la technologie avancée des couches minces ATTF. Ce séjour m'a permis de faire des expériences de XRR, des mesures magnétiques et des observations morphologiques par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB). Je lui suis également reconnaissante pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, sa franchise et sa sympathie.

Je tiens également à remercier toute l'équipe du laboratoire ATTF, en particulier **Ahmet Murat Yagci**, Docteur au sein de ce laboratoire ATTF pour sa disponibilité entière dans les mesures de DRX, son soutien, son suivi au quotidien et ses précieux conseils scientifiques.

J'adresse mes vifs remerciements à Mr. **M. Boudissa** Professeur à l'université de Farhat Abbas de Sétif pour l'aide qu'il m'a apportée lors de l'élaboration des échantillons au sein de leur laboratoire des couches minces. Mes remerciements vont aussi à Mr. **N. Souami**, chargé de recherche au CRNA pour l'aide qu'il m'a apporté lors de la caractérisation des poudres par le MEB.

Je remercie également Messieurs **Noureddine Fenineche** et **Alain Billard**, professeurs à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM) de France, pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire d'Études et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (IRTES-LERMPS). Je souhaite également remercier Mr. **Mohammad Arab pour Yazdi**, Docteur au sein du laboratoire IRTES-LERMPS pour son aide, sa disponibilité, ses précieux conseils scientifiques et pour l'aide qu'il m'a apportée lors de la caractérisation des couches minces.

Une autre de mes pensées se tourne également vers mes collègues doctorants, en particulier, mes amis des laboratoires Mössbauer (CRNA) et LPM (USTHB) et à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin, par leurs conseils, leurs suggestions et encouragements à la réalisation de ce travail.

Enfin, je n'aurai jamais assez de superlatifs pour exprimer la fierté de les avoir auprès de moi depuis tant d'années mais il est certain que mes pensées les plus chères et affectueuses se tournent vers l'ensemble des membres de ma famille. Maman, Sofiane, l'occasion d'exprimer le fond de ma pensée se présente, alors sachez que je vous aime profondément et que je n'y serais jamais arrivée sans vous.

Merci à tous !

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographies.....	3
Chapitre I. Notions de magnétisme et état de l'art sur les matériaux nanostructurés Ni-Fe	
I. 1. Cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques.....	4
I. 2. Énergie d'anisotropie	6
I. 2. 1. Anisotropie magnétocristalline	7
I. 2. 2. Anisotropie de forme.....	7
I. 2. 3. Anisotropie de surface (d'interface).....	8
I. 2. 4. Anisotropie magnétoélastique	9
I. 2. 5. Énergie Zeeman.....	10
I. 3. Domaines magnétiques et parois de Bloch	10
I. 4. Champ coercitif: modèle d'anisotropie aléatoire	11
I. 5. Les matériaux nanostructurés magnétiques.....	12
I. 5. 1. Méthodes de synthèse des matériaux nanostructures	12
I. 6. Le Système binaires Ni- Fe	13
I. 7. État de l'art des poudres et couches minces nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ élaborées par mécanosynthèse et évaporation sous vide	15
I. 7. 1. Poudres nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ élaborées par mécanosynthèse	15
I. 7. 2. Couches minces $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ élaborées par évaporation sous vide.....	18
Références bibliographies.....	23
Chapitre II. Techniques Expérimentales : Elaboration et Caractérisation des poudres et couches minces nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$	
II. 1. Les techniques d'élaboration et de caractérisation les poudres nanostructures	26
II. 1. 1. Dispositif utilisé pendant le broyage.....	26
II. 1. 1. 1. Description du Vario-broyeur planétaire « Pulverisette 4 » à haute énergie ...	26
II. 1. 1. 2. Description de la boîte à gants	27
II. 1. 2. Procédure expérimentale.....	28

II. 1. 2. 1. Matériaux et processus de la mécanosynthèse.....	28
II. 1. 3. Techniques de caractérisation	29
II. 1. 3. 1. Caractérisation structurale : La diffraction des rayons X (DRX)	29
II. 1. 3. 2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	32
II. 1. 3. 3. Caractérisations magnétiques.....	34
II. 1. 3. 3. 1. Magnétométrie Hystérésismètre M2100.....	35
II. 1. 3. 3. 2. Analyse par spectrométrie Mössbauer	37
II. 1. 3. 3. 2. 1. Dispositif expérimental.....	38
II. 1. 3. 3. 2. 2. Interactions hyperfines.....	39
II. 1. 3. 3. 2. 3. Analyse des spectres Mössbauer.....	40
II. 2. Les techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$	41
II. 2. 1. Élaboration des échantillons par évaporation thermique sous vide	41
II. 2. 1. 1. Description et principe de l'évaporateur par effet Joule	41
II. 2. 1. 2. Dispositif expérimental utilisé : Evaporateur MECA 2000	42
II. 2. 1. 2. 1. Enceinte de l'évaporateur	43
II. 2. 1. 2. 2. Groupe de pompage et mesure de la pression.....	44
II. 2. 1. 3. Procédure expérimentale.....	44
II. 2. 2. Méthodes de caractérisations des couches minces $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$	45
II. 2. 2. 1. Techniques de caractérisation structurales.....	46
II. 2. 2. 1. 1. Techniques de réflectivité des rayons X (XRR)	46
II. 2. 2. 1. 2. Diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD).....	47
II. 2. 2. 2. Techniques de caractérisation de la surface et d'analyse de la composition ...	50
II. 2. 2. 2. 1. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDS.....	50
II. 2. 2. 2. 2. Microscopie à force atomique AFM	51
II.2. 2. 3. Caractérisations magnétiques.....	52
II. 2. 2. 3. 1. Magnétométrie Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).....	53
II. 2. 2. 3. 2. Le système de MicroSence EV7 Vibrating Sample Magnetometer	53
Références bibliographie :	56

Chapitre III. Etude des propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques des poudres nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$.

III. 1. Propriétés structurales et microstructurales	57
III.1. 1. Analyse des spectres de DRX à l'aide du logiciel X'Pert High Score	57
III. 1. 1. 1. Évolution structurale et la formation du composé $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$	57
III. 1. 1. 2. Évolution des paramètres microstructuraux	60
III. 1. 1. 2. 1. Évolution de paramètre de maille en fonction de temps de broyage: affinement par le logiciel High Score Plus	60
III. 1. 1. 2. 2. Évolution de la taille moyenne des cristallites et du taux moyen des micro-distorsions en fonction de temps de broyage: affinement par le logiciel HighScore Plus	61
III. 1. 2. Analyse des diffractogrammes de RX par la méthode Rietveld (logiciel MAUD) : évolution de la structure et des paramètres microstructuraux	64
III. 1. 2. 1. Principe général de la méthode d'affinement Rietveld	65
III. 1. 2. 2. Calibration instrumentale	65
III. 1. 2. 2. 1. Affinement du diagramme du standard	66
III. 1. 2. 3. Affinement des diffractogrammes des échantillons de $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$	67
III. 1. 2. 3. 1. Ajustement par phases cristallines.....	67
III. 1. 2. 4. Évolution de paramètre de maille en fonction de temps de broyage	71
III. 1. 2. 5. Évolution de la taille moyenne des cristallites et du taux moyen des micro-distorsions: affinement Rietveld.....	72
III. 2. Évolution de la morphologie en fonction du temps de broyage	73
III. 3. Les études magnétiques	77
III. 3. 1. Courbes d'hystérésis	77
III. 3. 1. 1. Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de temps de broyage.....	78
III. 3. 1. 2. Évolution du champ coercitif en fonction du temps de broyage	80
III. 3. 2. Spectrométrie Mössbauer des poudres nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$	82
III. 3. 2. 1. Ajustement des spectres Mössbauer : effet du temps de broyage sur les paramètres hyperfins des poudres nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$	82
Conclusion	88

Références bibliographies.....	89
Chapitre IV. Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées Ni₇₅Fe₂₅	
IV. 1. Conditions d'élaboration des couches minces Ni ₇₅ Fe ₂₅	92
IV.2. Caractérisation structurale par diffraction X à incidence rasante.....	92
IV. 2. 1. Réflectométrie X (XRR) : mesure des épaisseurs des couches minces Ni ₇₅ Fe ₂₅ ...	92
IV. 2. 1. 1. Réflectométrie X (XRR) : conditions expérimentales	92
IV. 2. 1. 2. Réflectométrie X (XRR) : Procédure d'ajustement des spectres XRR.....	94
IV. 2. 2. Propriétés structurales des couche minces Ni ₇₅ Fe ₂₅ /Si(111).....	96
IV. 2. 2. 1. Evolution de la structure cristalline des couche minces Ni ₇₅ Fe ₂₅ /Si(111)	96
IV. 2. 2. 2. Évolution de paramètre de maille et des contraintes.....	98
IV. 2. 2. 3. Évolution de la taille moyenne des grains.....	99
IV. 2. 3. Caractérisations morphologiques et topographiques.....	101
IV. 2. 3. 1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et expériences EDS.....	101
IV. 2. 3. 2. Microscopie à force atomique AFM	103
IV. 2 .4. Propriétés magnétiques.....	106
IV. 2. 4. 1. Evolution du champ coercitif	110
IV. 2. 4. 2. Coefficient de rectangularité du cycle d'hystérésis CR (squarness CR en anglais).....	112
Conclusion.....	113
Références bibliographies.....	114
Conclusion générale.....	115
Annexes.....	116
Annexe A : Méthode Rietveld.....	117
Références bibliographiques du l'annexe A	121
Annexe B : Méthode de mesure par réflectométrie X (XRR).....	123
Références bibliographiques du l'annexe B	127
Publications et communications.	
Résumé., Abstract.	

Introduction générale

Introduction générale

Les systèmes de faibles dimensions comme les nanostructures ou les couches minces nanostructurées présentent des caractéristiques structurales et magnétiques tout à fait particulières du fait de la taille de leurs cristallites réduites. Ils offrent la possibilité d'induire des phénomènes nouveaux tels qu'une augmentation spectaculaire du moment magnétique. Le magnétisme de ces systèmes de basse dimensionnalité est d'une importance fondamentale dans les applications technologiques, comme le sont les dispositifs à enregistrement de haute densité ou les capteurs magnétiques à haute sensibilité. La forte demande actuelle dans les domaines de la « nouvelle technologie » a incité les chercheurs à explorer des approches innovantes pour l'élaboration des matériaux multifonctionnels. A l'échelle nanométrique, les propriétés physiques (électroniques, magnétiques, optiques, etc.) des particules ou des films minces sont uniques puisqu'elles sont fortement dépendantes des effets quantiques liés à leur taille réduite.

De nos jours, les matériaux magnétiques ont repris beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications potentielles dans diverses technologies magnétiques [1-3]. Parmi ces matériaux, les poudres et les couches minces nanostructurées de NiFe ont reçu beaucoup d'attention, en raison de leurs propriétés magnétiques intéressantes et de leur haute performance due à leur caractère magnétique doux. En particulier, les nanostructures NiFe autour du Permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) ont été utilisées dans plusieurs applications : les micros appareils tels que les micro-inductances, les micro-transformateurs, les têtes d'enregistrement magnétiques, les capteurs magnétorésistifs ainsi que la magnétorésistance géante [4-12].

Dans ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des nanostructures $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ en utilisant deux voies : la mécanosynthèse et l'évaporation sous vide. Ainsi, notre travail comporte deux grandes parties. La première concerne l'élaboration, par broyage mécanique à partir des poudres élémentaires, des poudres nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, avec des conditions différentes de celles rapportées dans littérature, et l'étude de l'effet de temps de broyage sur les propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques de cet alliage. La deuxième partie concerne l'élaboration, par évaporation sous vide et à partir des poudres nanostructurées déjà synthétisées par mécanosynthèse, des films minces de $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$. Pour cette partie, l'objectif était de voir si l'état nanostructuré des poudres $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ peut induire des modifications sur les propriétés physiques des films évaporés.

Ce manuscrit de thèse s'articule en quatre chapitres. Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique assez générale dans laquelle nous avons présenté quelques notions sur les matériaux magnétiques, où nous sommes focalisés sur les nanomatériaux magnétiques en

indiquant brièvement, leurs propriétés, leurs applications et leurs procédés d'élaboration notamment la mécanosynthèse et l'évaporation thermique (effet de Joule) que nous avons bien détaillé. Un état de l'art sur les propriétés physiques des poudres et des couches minces nanostructurées NiFe est aussi présenté.

Le second chapitre se compose de deux parties. La première partie comprend une description du vario-broyeur planétaire « pulverisette 4 » à haute énergie que nous avons utilisé pour l'élaboration d'une série de poudres nanocristallines de $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ ainsi qu'une description des dispositifs expérimentaux utilisés pour leurs caractérisations structurales, microstructurales et magnétiques. La seconde partie est entièrement consacrée au dispositif d'élaboration des couches minces $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ et aux multiples techniques utilisées pour la caractérisation de ces couches.

Le troisième chapitre expose les différents résultats obtenus suite à l'étude microstructurale, hyperfine et magnétique des poudres nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$. L'effet du temps de broyage sur l'évolution structurale, microstructurale, hyperfine et magnétique de ces poudres a été étudié.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus sur les couches minces $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$. L'effet de l'épaisseur et du substrat sur la structure, microstructure et les propriétés magnétiques a été étudié.

Enfin, ce manuscrit de thèse se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus à travers cette étude.

Références bibliographies

- [1] B.K. Kuanr, R.E. Camley and Z. Celinski, *J. Magn. Magn. Mater.* 286 (2005) 276.
- [2] B. Kuanr, R.E. Camley and Z. Celinski, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 012502.
- [3] A.V. Svalov, I.R. Aseguinolaza, A.G. Arribas, I. Orue, J.M. Barandiaran, J. Alonso, M.L.F. Gubieda and G.V. Kurlyandskaya, *IEEE Trans. Magn.* 46 (2010) 333.
- [4] X.P. Li, Z.J. Zhao, T.B. Oh, H.L. Seet, B.H. Neo, S.J. Koh, *Phys. Stat. Sol.(a)* 201(2004) 1992.
- [5] P.L. Cavallotti, B. Bozzini, L. Nobili, G. Zangari, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1123.
- [6] P. Villars, L.D. Calvert, *Person's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, vol. 3, ASM International, Ohio (1991).
- [7] I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, *J. Magn. Magn. Mater.* 885 (2002) 242–245.
- [8] T. Takamori, K.K. Shih, D.B. Dove, R.W. Nywening, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 2192.
- [9] R.Gupta, M. Gupta, T.G. Pramana, *J. Phys* 71 (5) (2008) 1123.
- [10] M. Arab Pour Yazdi, N. Fenineche, E. Aubry, A. Kaibi, A. Billard, *Journal of Alloys and Compounds*, 550 (2013) 252–257.
- [11] V. Korenivski, *J. Magn. Magn. Mater.* 215 (2000) 800.
- [12] W. Szmaja, J. Balcerski, W. Kozłowski, M. Cichomski, J. Grobelny, M. Smolny and P.J. Kowalczyk, *J. Alloys Compd.* 521 (2012) 174–177.

Chapitre I. Notions de magnétisme et état de l'art sur les matériaux nanostructurés Ni-Fe

Dans ce premier chapitre, nous présentons le phénomène de magnétisme et quelques définitions qui sont nécessaires pour faciliter la lecture de ce travail de thèse. Puis nous présentons une description des grandeurs magnétiques plus importantes qui sont utilisées pour caractériser un matériau magnétique. Ensuite nous décrivons brièvement les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux, leur classification et les applications possibles. Puis nous poursuivons en présentant la synthèse des nanomatériaux en poudre et en couche mince nanostructurés. Quelques généralités sur les matériaux NiFe et leurs applications possibles sont aussi présentées. Enfin nous terminons ce chapitre par un état de l'art sur les propriétés physiques des matériaux nanostructures Ni₃Fe.

I. 1. Cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques

Pour caractériser du point de vue magnétique un matériau, il est nécessaire de déterminer l'évolution de son aimantation en fonction du champ appliqué (H) (Figure. I. 1). Du point de vue macroscopique en appliquant un champ magnétique extérieur, les dipôles tendent à résister à la torsion appliquée afin de garder leur alignement avec les dipôles voisins. Pour cette raison, à la frontière entre deux domaines (parois de Bloch), une compétition a lieu entre les voisins. Alors, l'effet net du champ magnétique consiste à élargir les frontières de chaque domaine. Lorsque le champ magnétique appliqué est assez intense, un seul domaine persiste et la magnétisation devient saturée. Cet élargissement des domaines (domaines de Weiss), suite à l'application d'un champ magnétique externe est irréversible. La valeur maximale de l'aimantation qui peut être atteinte, pour un échantillon dans un champ magnétique appliqué, est l'aimantation à saturation (M_s) ; elle est atteinte quand tous les domaines magnétiques sont alignés par le champ appliqué dans la direction du champ. On observe le fait, qu'après saturation, quand le champ est descendu à zéro, l'aimantation du matériau ne suit pas le même chemin qu'à la montée du champ (voir la figure I. 1 : (1) courbe de première aimantation). Par conséquent, quand le champ appliqué est revenu à zéro, il garde une certaine aimantation dite aimantation rémanente (M_r). La cause est le fait que les domaines qui constituent le matériau ne suivent pas un comportement réversible. En fait, lorsqu'on annule le champ magnétique appliqué, certains domaines retournent à une orientation aléatoire, tandis que d'autres gardent celle acquise par l'application du champ appliquée. Pour réduire l'aimantation du matériau à zéro, il faut appliquer un champ en direction opposée au premier champ ; la valeur pour laquelle l'aimantation de l'échantillon s'annule et nommée champ coercitif (H_c). Si la valeur du champ magnétique augmente dans la direction négative, on atteint de nouveau la saturation, mais dans l'autre sens (le sens négatif). La valeur est la même que dans le cas du champ magnétique appliqué dans la direction positive. Si la direction du champ est inversée, le chemin de l'aimantation est fermé. Ce comportement est illustré par un cycle

d'hystérésis dans la figure. I. 1 considéré comme étant la signature des matériaux ferromagnétiques [1].

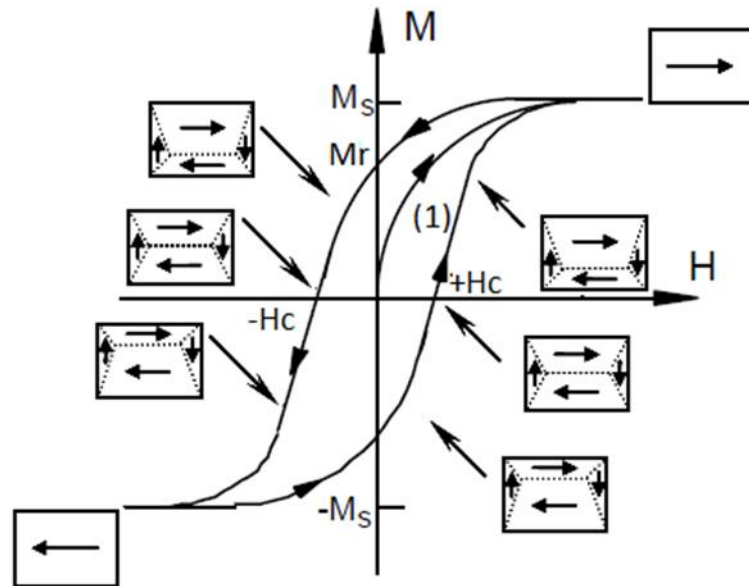


Figure I.1. Courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique [2], (1) courbe de première aimantation.

En fait, si l'on examine en détail cette région où le champ interne H_{int} ($H_{int} = H_{appliqué} + H_{démagnétisant}$), est très faible la susceptibilité reste finie : le début de la courbe d'aimantation dépend beaucoup de la pureté de l'échantillon, de son histoire magnétique, métallurgique et mécanique. C'est pour cette raison que les courbes d'aimantation en dessous de T_c (température de Curie) ne sont pas toutes du type décrit ci-dessus et qu'il est difficile de caractériser un ferromagnétique à partir de ses seules courbes d'aimantation. On distingue deux grandes familles de matériaux magnétiques utilisées en génie électrique : les matériaux durs et les matériaux doux (figure I. 2). Sous l'influence d'un champ magnétique croissant, H , le processus d'aimantation initial dominant $M(H)$ a lieu par déplacement des parois, ce qui entraîne un grossissement des domaines énergétiquement favorisés et la disparition progressive des autres.

Dans un échantillon ayant de nombreux défauts, ces derniers constituent des obstacles au déplacement des parois si bien que l'aimantation croît plus lentement en fonction du champ appliqué : c'est le cas des matériaux ferromagnétiques durs. En revanche, si l'échantillon présente peu de défauts dans sa structure cristalline, ainsi qu'une anisotropie réduite, les parois se déplacent pratiquement librement, de sorte que l'aimantation macroscopique atteint l'aimantation spontanée pour un champ interne très faible : on qualifiera un tel matériau de matériau ferromagnétique doux.

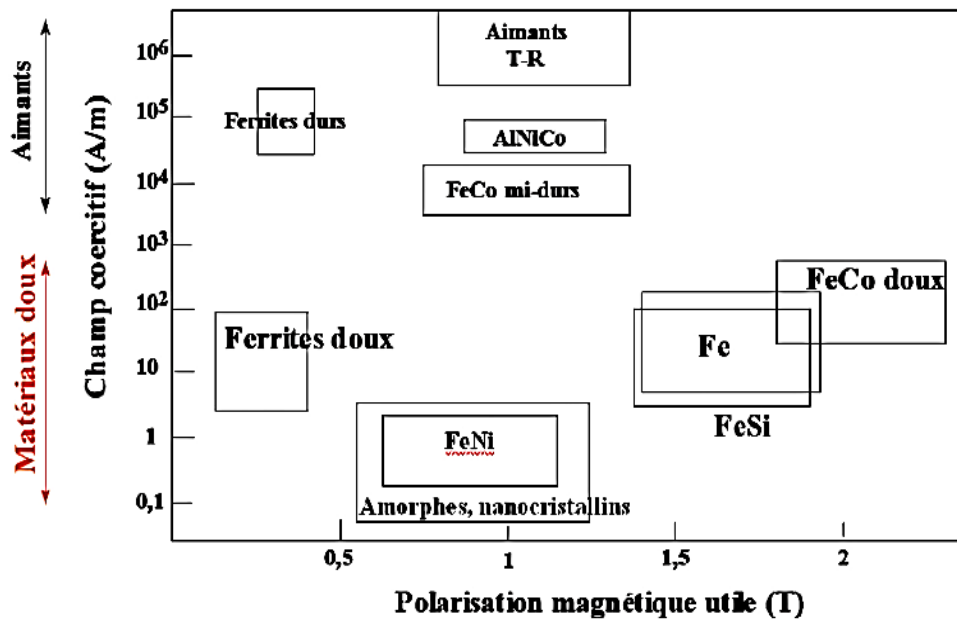


Figure I.2. Les grandes classes de matériaux magnétiques industriels [3]

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons au comportement de ces matériaux doux. Ces matériaux possèdent un champ coercitif faible (en général inférieur à 1000A/m). Ils sont caractérisés par une très haute perméabilité, une induction à saturation B_s élevée et des faibles pertes par hystérésis. Les matériaux magnétiques doux peuvent être aimantés facilement à l'aide de champs magnétiques faibles. Ils sont utilisés dans les noyaux (ou circuits magnétiques) des transformateurs, des moteurs et des générateurs, dans les inductances de précision des circuits électroniques et dans les écrans magnétiques.

I. 2. Énergie d'anisotropie

L'anisotropie magnétique d'un matériau traduit le fait que son énergie libre dépend de la forme du matériau et de l'orientation de son aimantation par rapport à ses axes cristallographiques. En l'absence d'un champ magnétique extérieur, l'aimantation du matériau ferromagnétique s'oriente suivant un axe préférentiel, appelé axe de facile l'aimantation, qui représente l'orientation pour laquelle cette énergie libre est minimale, traduisant ainsi une certaine anisotropie magnétique. Il existe plusieurs types d'anisotropies provenant de différents mécanismes. Dans le cadre de cette thèse, l'anisotropie magnétocristalline, l'anisotropie magnéto-élastique, l'anisotropie de forme et l'anisotropie de surface sont les contributions principales à cette anisotropie magnétique et seront détaillées dans la suite de ce manuscrit.

I. 2. 1. Anisotropie magnétocristalline

L'un des aspects de l'anisotropie magnétique s'explique par la symétrie de l'environnement locale de l'atome magnétique. Dans les matériaux magnétiques cristallisés, cas le plus fréquent, cette anisotropie provenant de l'environnement local joue un rôle prépondérant : elle porte le nom d'anisotropie magnétocristalline et provient généralement de l'interaction électrostatique entre la distribution de charge de l'environnement et les orbitales des électrons magnétiques de l'atome considéré : on parle alors de champ électrique cristallin (crystalline electric field, ou CEF en anglais). Elle trouve son origine dans le couplage spin-orbite. Pour faire prendre à l'aimantation une direction différente de la direction privilégiée, il faut donc fournir une certaine énergie.

- Cas de la symétrie cubique :

Pour une symétrie cubique, comme le fer, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline s'exprime sous la forme d'un polynôme développé selon les puissances paires des cosinus directeurs de l'aimantation :

$$E = K_1(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2 + \alpha_z^2\alpha_x^2) + K_2\alpha_x^2\alpha_y^2\alpha_z^2 + \dots, \quad (\text{I. 1})$$

Où α_x , α_y , α_z sont les composantes de l'aimantation normalisée (cosinus directeurs) se référant aux axes cubiques de réseau. K_1 et K_2 sont respectivement les constantes du premier et second ordre de l'anisotropie cubique qui dépend de la température (le troisième ordre et les ordres supérieurs sont généralement négligeables [4]). Pour décrire le phénomène, il est donc suffisant de connaître la (ou les) constante(s) d'anisotropie. Dans la littérature, généralement l'unité CGS [ergs/cm³] s'utilise pour mesurer ces constantes mais peut se convertir facilement à l'unité SI [J/m³] en divisant par le facteur 10.

Pour les matériaux Ni, Fe et la phase ordonnée Ni₇₅ Fe₂₅ à température ambiante, les valeurs des constantes d'anisotropie du premier et deuxième ordre, respectivement, sont :

	Ni	Fe	Ni₇₅ Fe₂₅
$K1(\text{erg/cm}^3)$	-4,5 x 10 ⁴	4,8x10 ⁵	-28 x 10 ⁻³
$K2(\text{erg/cm}^3)$	-2,3 x 10 ⁴	-1x 10 ⁵	--

Tableau I.1. Les valeurs des constantes d'anisotropie du premier et deuxième ordre [5].

I. 2. 2. Anisotropie de forme

Ce type d'anisotropie est sensible à la géométrie de l'échantillon. Elle résulte de l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques sur l'ensemble de l'échantillon. Elle se traduit par l'existence d'un champ démagnétisant induit, dû à la discontinuité de la composante normale de l'aimantation à la surface. Un objet allongé verticalement (horizontalement) aura tendance à garder

son aimantation suivant l'axe vertical (horizontal). Lorsque l'échantillon est de forme sphérique, le champ appliqué va aimanter l'échantillon de la même manière dans toutes les directions ($N_{xx}=N_{yy}=N_{zz}= 1/3$). Cette anisotropie de forme tend à imposer une aimantation dans le plan. L'énergie d'anisotropie de forme est donnée par cette expression :

$$E = - \int_v K_{eff} \sin^2 \theta \, dv \quad (I.3)$$

L'expression de l'énergie de l'anisotropie par unité de volume donne :

$$E = - \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 (N_a \cos^2 \theta + N_b \sin^2 \theta) \quad (I.4)$$

Avec θ l'angle entre le grand axe et la direction de l'aimantation. Cette expression montre que la direction favorisée est la direction parallèle au plan de l'échantillon, car l'énergie E de forme est minimale lorsque $\theta=\pi/2$ et K^{eff} est donné par :

$$K^{eff} = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 (N_a + N_b) \quad (I.5)$$

Où N_a et N_b sont des facteurs de démagnétisation le long du grand axe (parallèle à l'axe facile) et du petit axe perpendiculaire à l'axe facile de l'échantillon, qui dépend de la géométrie de ce dernier. Dans les couches minces, la source d'anisotropie la plus importante est l'anisotropie d'interaction dipolaire qui prend en compte les effets de bords. Cette énergie dipolaire est minimale lorsque l'aimantation est parallèle à la surface, à cause de la présence du champ démagnétisant (H_d), à l'intérieur du système, qui est responsable de l'énergie magnétostatique. Cette anisotropie est sensible à la morphologie des dépôts; c'est pourquoi elle est très souvent appelée anisotropie de forme.

I. 2. 3. Anisotropie de surface (d'interface)

Dans le cas des couches minces, il faut prendre en compte la rupture de symétrie de translation au niveau des atomes de surface, qui leur confère une anisotropie différente de celles des atomes situés à l'intérieur du matériau. La brisure de symétrie en surface ou aux interfaces peut privilégier une orientation du moment magnétique perpendiculaire à la surface. Ceci entraîne un désordre magnétique de surface, d'où l'apparition de l'anisotropie de surface [6]. L'énergie associée à cette anisotropie (par unité de volume) peut s'écrire comme :

$$E = K^{eff} \sin^2 \theta, \quad (I.6)$$

où θ est l'angle entre l'aimantation et la normale au plan de la couche. Le terme d'anisotropie effective, K^{eff} , contient une constante d'anisotropie volumique, K_v^{eff} et une constante d'anisotropie de surface ou d'interface, K_s^{eff} .

$$K_{eff} = K_V^{eff} + \frac{2K_S^{eff}}{t}, \quad (I.7)$$

où t est l'épaisseur des films et le facteur 2 signifie l'influence des deux interfaces de la couche magnétique. Le premier terme K_V^{eff} regroupe tous les termes d'anisotropie démagnétisante et magnétocristalline. Le terme d'anisotropie de surface, K_S^{eff} , devient important dans les fines particules et dans les couches minces, le nombre d'atomes de surface n'est plus négligeable en comparaison au nombre d'atomes en volume.

Ainsi, dans les matériaux massifs, les énergies magnétocristalline et magnétostatique sont les principales sources d'anisotropie, ce qui amène bien souvent à un produit $K^{eff} \cdot t < 0$ et un axe de facile aimantation planaire. Dans le cas de particules fines ou de couches minces, d'autres types d'anisotropies vont prendre le dessus tels que l'anisotropie de forme et l'anisotropie de surface [7]. Une compétition aura lieu entre l'anisotropie de forme qui tend à orienter l'aimantation dans le plan du film et l'anisotropie due aux atomes de surface (ou interface), assez nombreux, pour orienter l'aimantation dans la direction perpendiculaire au plan. Les faibles valeurs des épaisseurs des couches magnétiques peuvent induire une forte anisotropie perpendiculaire (grâce au terme K_S^{eff} / t prépondérant devant $-K_V^{eff}$).

I. 2. 4. Anisotropie magnétoélastique

Un autre type d'anisotropie magnétique, est l'anisotropie magnéto-élastique. Cette anisotropie provient des contraintes et des déformations résiduelles au niveau des interfaces. Ce type d'anisotropie est également lié au couplage spin-orbite. Le moment magnétique étant fortement lié aux orbitales atomiques, toute déformation du réseau cristallin sous l'action d'une contrainte extérieure induit une modification des propriétés magnétiques. Ces contraintes peuvent affecter l'anisotropie magnéto-cristalline et modifier l'orientation de l'aimantation par le biais d'un couplage magnéto-élastique. Pour des déformations faibles, la densité d'énergie magnéto-élastique s'exprime de façon générale sous la forme [8] :

$$E = \sum_{i,j,k,l} B_{i,j,k,l} \alpha_i \alpha_j \varepsilon_{kl}, \quad (I.8)$$

où $B_{i,j,k,l}$ sont les coefficients magnéto-élastiques du matériau magnétique, $\alpha_i \alpha_j$ sont les cosinus directeurs de l'aimantation dans la base choisie et ε_{kl} sont les composantes du tenseur déformation. Notons que cette énergie magnéto élastique, peut devenir importante lorsque des contraintes extérieures existent.

Dans le cas de films minces, il existe souvent une différence entre le paramètre de maille du film et celui du substrat, ce qui peut induire des contraintes élastiques à l'interface. Celles-ci dépendent

non seulement de la différence de paramètre de maille, mais aussi de l'épaisseur du matériau déposée.

I. 2. 5. Énergie Zeeman

L'énergie Zeeman décrit l'influence d'un champ magnétique externe appliqué sur l'aimantation, M qui peut varier dans l'espace et dans le temps. Lorsqu'un champ externe est appliqué, l'aimantation a tendance à s'aligner suivant l'orientation de ce champ. A toute densité de moments magnétiques plongés dans un champ H correspond une densité d'énergie donnée par :

$$E_z = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} \quad (\text{I. 9})$$

μ_0 : étant la perméabilité magnétique du vide.

En résumé, l'anisotropie totale résulte de la compétition entre différentes contributions : anisotropie magnéto-cristalline de volume et de surface, anisotropie magnéto-élastique et anisotropie magnétostatique. Cette compétition est responsable des comportements différents observés selon la nature des systèmes magnétiques étudiés.

I. 3. Domaines magnétiques et parois de Bloch

Un monocristal ferromagnétique, en l'absence d'une excitation du champ magnétique extérieur, présente un ensemble d'orientations des domaines totalement nuls (Figure I. 3). L'arrangement des domaines dans un corps magnétique n'est pas aléatoire. En effet, chaque corps cherche à minimiser l'énergie magnétique dépensée qui dépend de l'interaction des moments avec l'organisation de ses domaines magnétiques. Notons que, si les dimensions d'un corps ferromagnétique sont de même ordre de grandeur que celle de la paroi de Bloch, l'existence de celle-ci n'est énergétiquement plus favorable, et le matériau restera saturé même sous un champ extérieur nul; il devient monodomaine [9,10, 11].

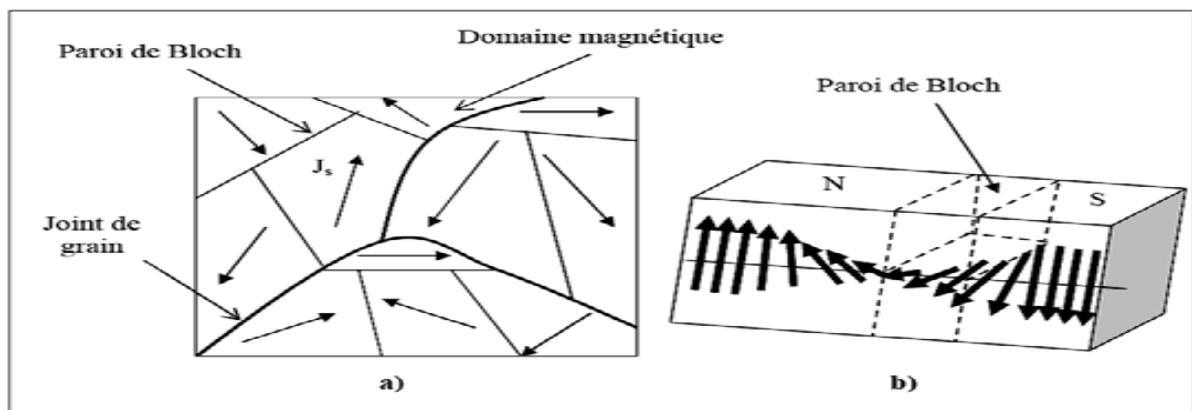


Figure I. 3 : (a) Domaines magnétiques, (b) changement d'orientation des moments magnétiques à travers une paroi de Bloch.

I. 4. Champ coercitif: modèle d'anisotropie aléatoire

L'approche de modèle d'anisotropie aléatoire a été initialement développée par Alben et al. [12-14] pour expliquer les propriétés magnétiques de matériaux ferromagnétiques amorphes. Ce modèle a par la suite été étendu par Herzer et al [15] pour expliquer le comportement magnétique d'alliages nanocristallins. Certains matériaux cristallins ou polycristallins tels que le Permalloy présente des propriétés magnétiques douces, en raison d'une faible anisotropie magnéto-cristalline intrinsèque et d'une diminution des défauts de paroi. Les matériaux amorphes et nanocristallisés possèdent également de telles propriétés puisque la longueur de corrélation structurale est inférieure à la longueur d'échange magnétique l_{exh} . Du fait de la dépendance en D^6 du champ coercitif en fonction de la taille des grains, il est indispensable de maîtriser les processus de nucléation et de croissance des cristallites.

Pour un cristal parfait exempt de toutes contraintes, le blocage ou le ralentissement des parois est intimement lié à la constante d'anisotropie magnétocristalline K_1 (K_2 est généralement négligée) qui siège dans le cristal et détermine la longueur d'échange ferromagnétique l_{ex} et donc la largeur des parois magnétiques (de Bloch) δ_B . En fait, la clé du magnétisme doux (comportement du champ coercitif, H_c) se joue entre le rapport de la largeur des parois δ_B et de la taille des cristallites D . Les tendances de H_c , sont illustrées sur la figure I.4 et résumées dans le tableau I. 2.

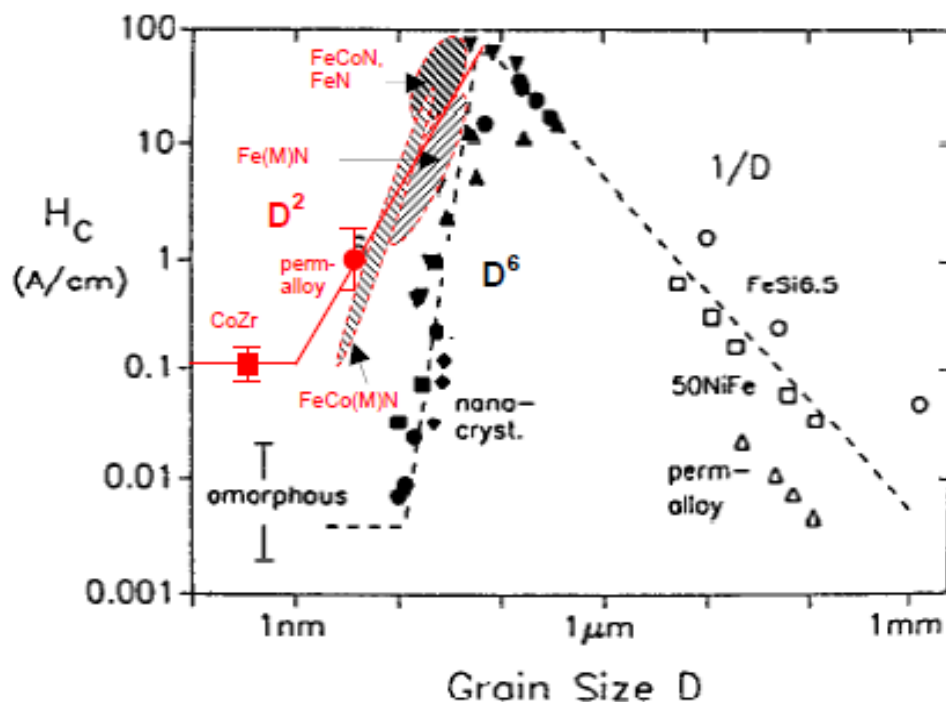


Figure I.4. Illustration des tendances expérimentales entre le champ coercitif H_c , et la taille des cristallites D pour les matériaux massifs isotropes (en noir) d'après les travaux [15] et pour les couches minces à anisotropie uniaxiale (en rouge) d'après les travaux [17,16].

Matériaux massifs		Couches minces d'épaisseur d	
$\delta_B \ll D$	$\delta_B \gg D$	$\delta_B \sim D$	
$H_c \propto \frac{1}{D}$	$H_c \propto D^6$	$D < d$	$D = d$
		$H_c \propto \frac{D^2}{\sqrt{d}}$	$H_c \propto D^{3/2}$

Tableau I.2. Résumé des tendances théoriques entre le champ coercitif H_c et la taille des cristallites D pour les matériaux massifs et les couches minces d'épaisseur, d [16].

I. 5. Les matériaux nanostructurés magnétiques

I. 5. 1. Méthodes de synthèse des matériaux nanostructurés

De nos jours, l'élaboration de nanomatériaux fait l'objet d'une recherche intensive en raison des propriétés nouvelles apparues à l'échelle nanométrique. Les techniques actuelles d'élaboration de matériaux nanostructurés peuvent être classées en trois approches de synthèse : Bottom-up, top-down et intermédiaires (Figure. I. 5).

Dans la première approche dite « Bottom-up », les matériaux nanostructurés sont assemblés à partir d'atomes individuels ou des blocs nanométriques tels que les nanoparticules. Cette dernière méthode est beaucoup plus utilisée pour obtenir des structures ordonnées.

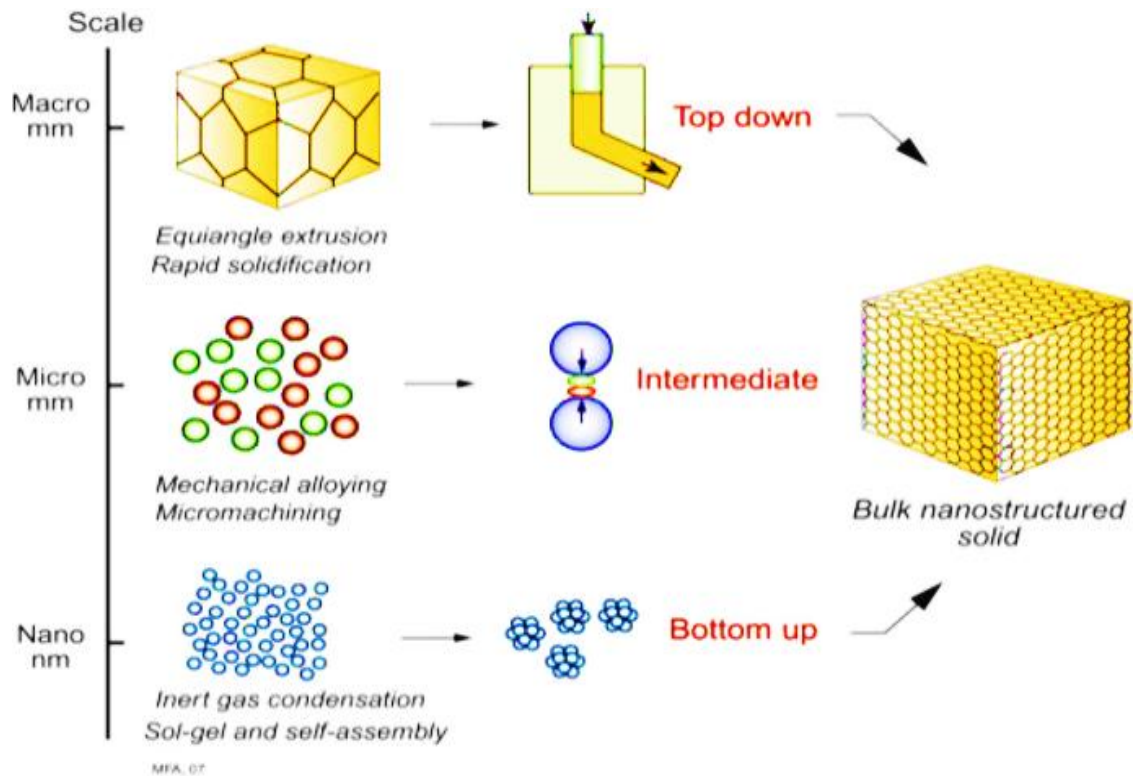


Figure I. 5. Illustration du procédé bottom-up et top-down.

Parmi les méthodes technologiques permettant d'obtenir ce type de nanostructure, on peut citer : le compactage de poudre, la synthèse chimique (la méthode Sol-Gel, l'électrodéposition et la méthode hydrothermale) et tous les types de dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur.

La seconde approche est la démarche descendante dite « top-down » qui implique la diminution de la taille des objets. Les nanomatériaux sont produits par fractionnement des matériaux de plus grande taille. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, l'ablation laser, la photolithographie, le plasma d'arc et la mécanosynthèse (le broyage mécanique) [18]. La mécanosynthèse est une méthode puissante qui permet l'élaboration des poudres nanostructures [19, 20- 22]. En général, en raison de la déformation plastique sévère continue, un affinement progressif de la structure interne des poudres, à l'échelle nanométrique, se produit au cours du broyage à haute énergie [23].

I. 6. Le Système binaires Ni- Fe

Les matériaux nanostructures NiFe ont reçu beaucoup d'attention au cours des dernières décennies, en raison de leurs propriétés magnétiques intéressantes [19]. Les alliages $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ sont d'un grand intérêt pour la recherche, en raison de leurs propriétés intéressantes qui combinent une faible coercivité ($< 1\text{Oe}$) avec une perméabilité élevée et une anisotropie magnétocristalline quasi-nulle [24], ce qui les rend des candidats très potentiels pour de nombreuses applications telles que les dispositifs des capteurs magnétorésistifs et des multicouches de magnétorésistance géante. De plus, ce matériau, avec d'excellentes caractéristiques à haute fréquence, sont largement appliqués

aux micros appareils tels que les micro-inductances, micro-transformateurs, têtes d'enregistrement magnétique, les biotechnologies et l'imagerie par résonance magnétique, [25-27]. L'inconvénient des alliages binaires est leur résistivité électrique, qui limite leurs utilisations en champs alternatifs [28].

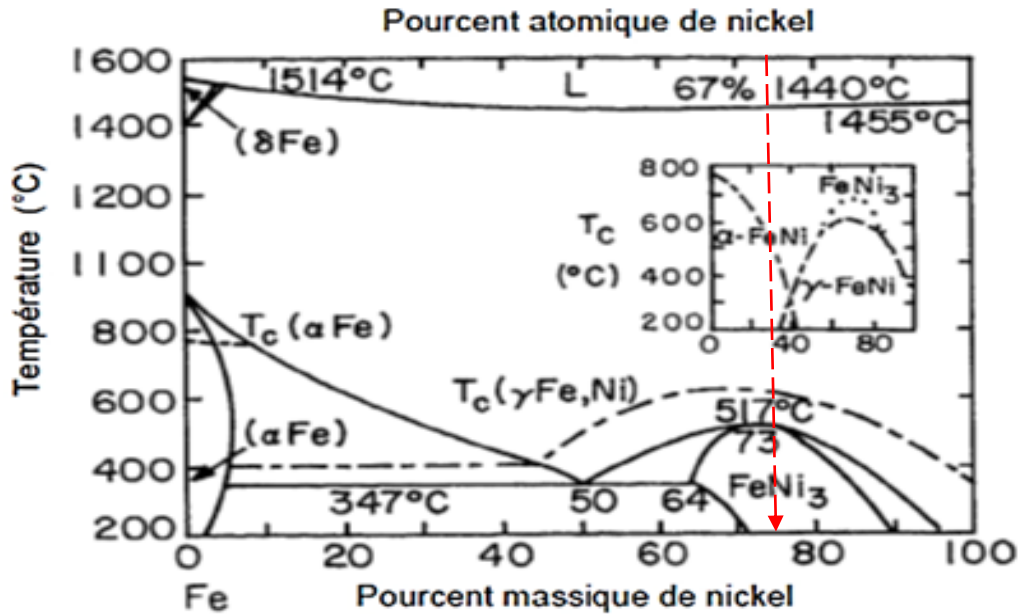
Le fer et le nickel sont étroitement situés dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev et ont une structure électronique identique. Cette situation fait que les propriétés physiques et chimiques sont similaires pour les deux éléments. Ces deux éléments sont ferromagnétiques, et leurs alliages présentent aussi un comportement ferromagnétique. Certaines propriétés du Fe et du Ni sont rassemblées dans le tableau I.3 [29, 30].

	Fe	Ni
Structure électronique	3d ⁶ 4s ²	3d ⁸ 4s ²
Numéro atomique (Z)	26	28
Rayon métallique (Å)	1,27	1,24
Point de fusion (°C)	1535	1453
Dilatation thermique à 20 °C (10 ⁻⁶ /°C)	12	13
Résistivité à 20 °C (10 ⁻⁸ Ωm)	10	7,8
État magnétique	Ferromagnétique	Ferromagnétique
Température de Curie (°C)	770	350
Moment magnétique (μ _B)/atome	2.274	0.6

Tableau I.3. Propriétés physiques du fer et du nickel.

Le diagramme de phases des alliages Ni-Fe, montré dans la figure I. 6 (a), est très simple. Il présente deux régions avec des solutions solides, un eutectoïde et un composé intermétallique (le Ni₃Fe) à température ambiante. Pour les alliages avec une teneur en nickel au-dessous de 27 % massique, la structure est cubique centrée, pour des teneurs en nickel plus élevées, la structure est cubique face centrée [31]. L'apparition de la structure ordonnée à longue portée L₁₂ (structure de type Cu₃Au) pour la composition Ni₃Fe au-dessous de 500 ± 5°C est d'une grande importance pour les propriétés magnétiques des alliages NiFe. Au-dessus de la température de mise en ordre, les alliages dans le voisinage de NiFe montrent un ordre à courte portée, avec un ordre de type L₀ (Cu-Au) qui présente des plans alternés de fer et de nickel. (Figure. I. 6 (b)) [32]. Si la première structure a été découverte depuis très longtemps (première moitié du 20^{ème} siècle), la seconde n'est connue que depuis les années soixante. Le composé intermétallique Ni₃Fe, une température de Curie de 600 °C dans l'état désordonné ; valeur qui augmente à 611 °C pour la phase ordonnée

(a)



(b)

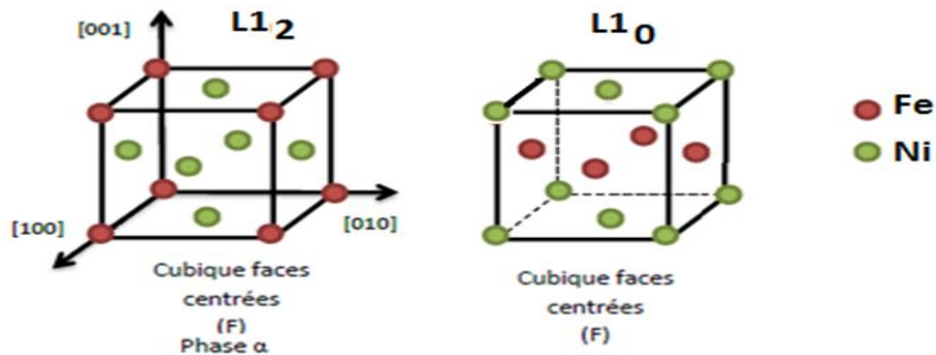


Figure I. 6. (a) Diagramme de phase binaire des alliages Ni - Fe [32]. (b) Structures cristallines de l'alliage NiFe [33].

I. 7. État de l'art des poudres et couches minces nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ élaborées par mécanosynthèse et évaporation sous vide

I. 7. 1. Poudres nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ élaborées par mécanosynthèse

Les propriétés microstructurales et magnétiques des alliages $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ élaborés par mécanosynthèse ont été intensivement étudiées par plusieurs chercheurs. A ce propos, nous citerons quelques résultats des travaux de recherches qui ont été obtenus sur les alliages nanostructurés NiFe élaborés par mécanosynthèse.

F. Popa et al. [32] ont étudié des poudres magnétiques douces (Ni_3Fe) élaborées au moyen d'un broyeur planétaire à haute énergie. Les auteurs ont mis en évidence, que la solution solide de structure cubique à faces centrées (cfc) est formée après 12 heures de broyage (Figure. I. 7).

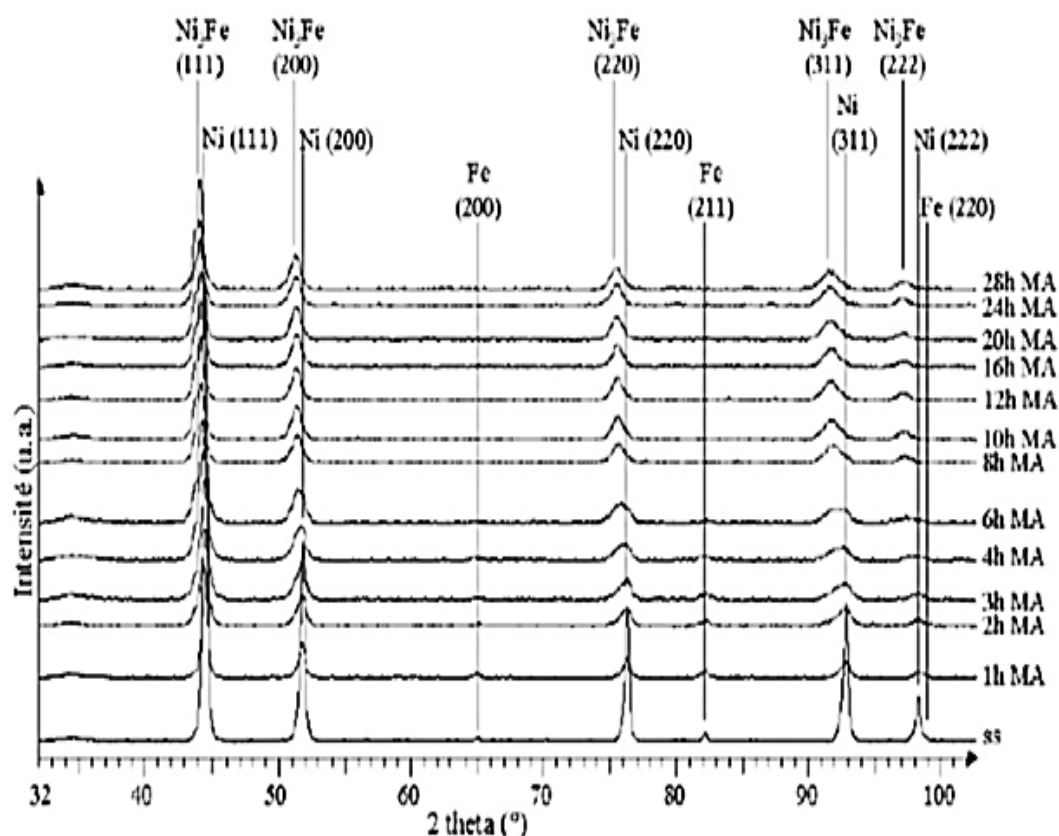


Figure I. 7. Diagramme de Diffraction des RX par des poudres de Ni Fe [32].

De plus, les auteurs ont montré que l'augmentation légère du paramètre de maille a , est due à la formation du composé Ni₃Fe et aux contraintes introduites durant le broyage. Xu. Shi-yue et al. [34] ont suivi la formation du composé Ni₇₅Fe₂₅, en fonction du temps de broyage en utilisant un broyeur horizontal à basse énergie. Ils ont prouvé que le paramètre de maille subit une légère augmentation allant de 0.35563 nm (30 h de broyage) à 0.35665 nm (120 h de broyage).

C. N. Chinnasamy et al. [35] ont étudié l'ordre-désordre et les propriétés magnétiques des poudres Ni₃Fe élaborées par un broyeur à haute énergie de type Fritsch Pulverisette (P5). Les auteurs ont montré l'évolution de la formation du composé intermétallique Ni₃Fe par broyage mécanique, vue à l'aide de la diffraction de rayons X en fonction du temps de broyage. A partir des spectres DRX (figure I.8), les auteurs ont mis en évidence une formation totale, après 20 h de broyage, du composé Ni₃Fe.

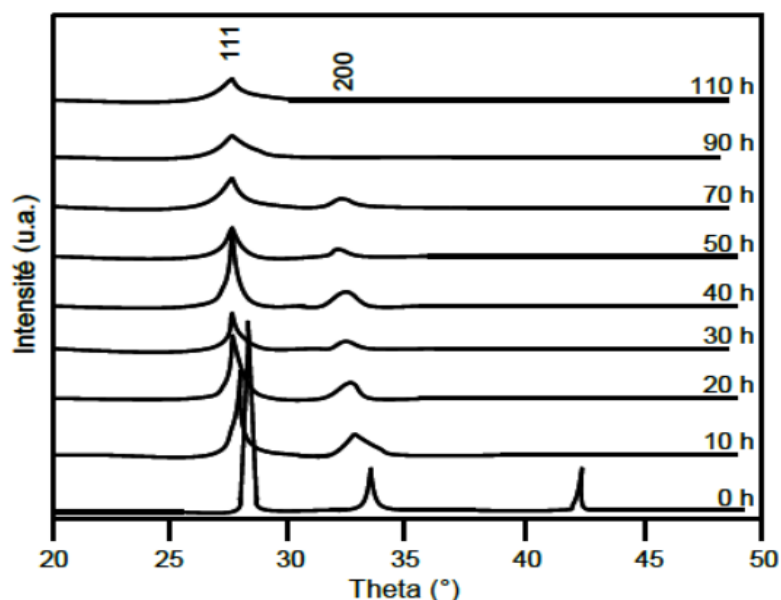


Figure I.8. Formation des alliages par broyage mécanique observé aux rayons X, le cas du composé intermétallique Ni₃Fe [35].

I. Chicinas et al. [36] ont étudié l'évolution des propriétés structurales et magnétiques des composés Ni₃Fe élaborés par broyage mécanique. Ils ont obtenu une valeur moyenne de la taille des grains $\langle D \rangle$ de l'ordre de 12 nm après 52 h de broyage. A partir de l'ajustement des spectres Mössbauer obtenus (figure I. 9), les auteurs ont montré la comparaison des intensités relatives, de chaque phase présente dans le diagramme, en fonction du temps de broyage pour le composé intermétallique Ni₃Fe, obtenus par spectroscopie Mössbauer (figure I. 10). Ces données montrent, qu'après, approximativement, 12 heures de broyage dans les échantillons broyés, la phase majoritaire est Ni₃Fe [37]. I. Chicinas et al. [38] ont trouvé que pour un contenu plus élevé de nickel (Ni₃Fe), il faut 50 heures de broyage.

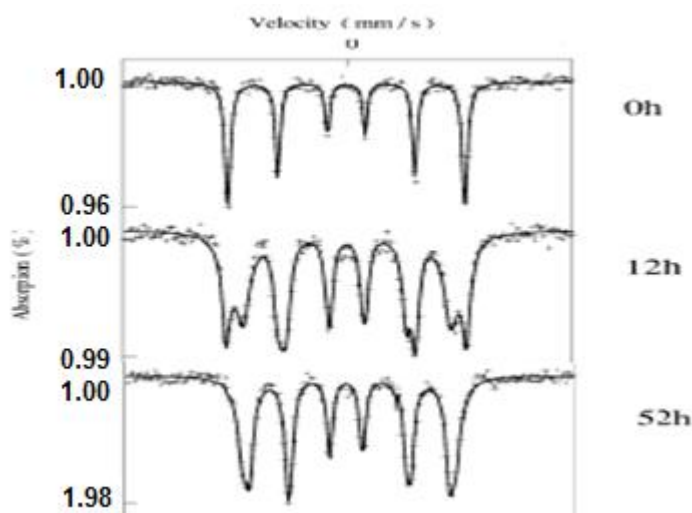


Figure I. 9. Spectre Mössbauer à température ambiante pour différents temps de broyage des poudres Ni₃Fe [38].

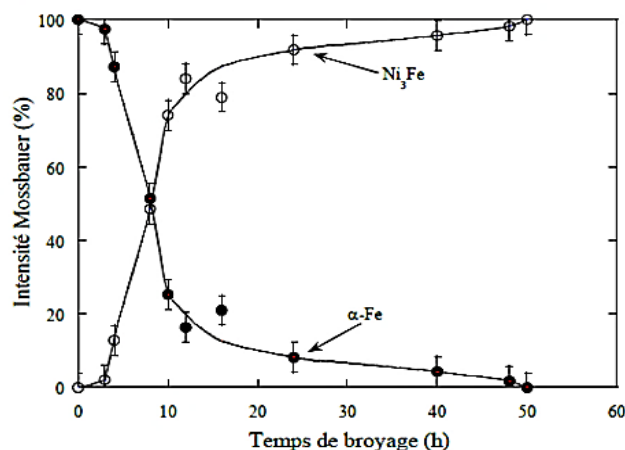


Figure I.10. Intensités relatives des phases en fonction du temps de broyage pour le composé intermétallique Ni₃Fe, obtenues par spectroscopie Mössbauer [36].

I. Chicinas et al. [38] ont montées l'aimantation spontanée mesurée à 4 et à 300 K en fonction du temps de broyage voir la figure I. 11. Les auteurs ont trouvé que l'aimantation augmente progressivement avec la formation de l'alliage par mécanosynthèse et, après, quand le composé est formé (long temps de broyage) il y'a une diminution de l'aimantation (figure I. 11). Ils ont expliqué cette diminution de l'aimantation par l'introduction des contraintes et des défauts anti site dans la structure du composé.

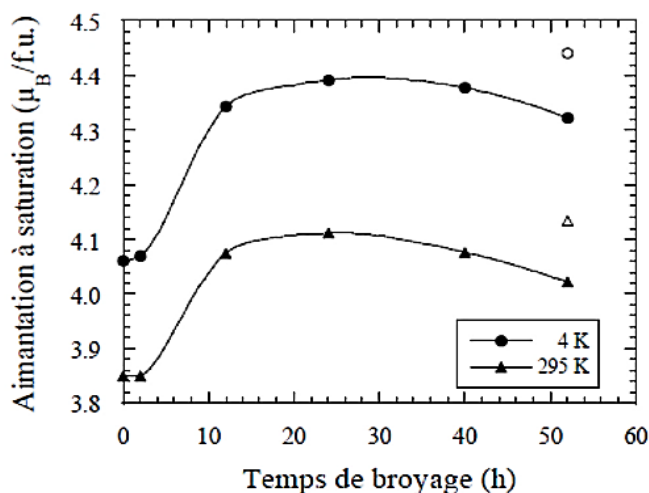


Figure I.11. Évolution de l'aimantation spontanée mesurée à 4 K et 300 K en fonction du temps de broyage [38].

I. 7. 2. Couches minces Ni₇₅Fe₂₅ élaborées par évaporation sous vide

Dans ce travail de thèse, nous avons retenu une voie physique, par évaporation thermique, pour l'élaboration des couches minces de Ni₇₅Fe₂₅ (Permalloy, Py). En fait, dans la littérature, plusieurs travaux de recherche ont été publiés sur les couches minces de Py. Dans ce qui suit, nous allons citer certains travaux sur lesquels nous nous sommes appuyés pour mener à bien ce travail.

J. Singh et al. [39] ont déposé, par pulvérisation cathodique DC magnétron, des couches minces de $\text{Ni}_{76}\text{Fe}_{24}$ sur un substrat de Si monocristallin ayant des épaisseurs de 100 à 120 nm. Les auteurs ont observé une orientation préférentielle dans la direction $\langle 111 \rangle$ et un champ coercitif inférieur à 0.5 Oe qui décroît avec la diminution de la taille des grains. Les auteurs ont aussi montré que la rugosité de surface diminue jusqu'à 0.83 nm avec une aimantation M_s qui atteint la valeur 90 emu/cm^3 . M. Kateb et al. [40] ont étudié la microstructure et les propriétés magnétiques de couches minces de $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ déposées sur un substrat de Si (001) par pulvérisation magnétron. Les auteurs ont montré que tous les films présentent une anisotropie effective uniaxiale avec des courbes d'aimantation carrées dans la direction facile et linéaire dans la direction difficile. La diffraction des rayons X révèle une orientation préférentielle selon la direction $\langle 111 \rangle$ (axe de facile aimantation). La taille des grains estimée, à partir des pics (111), montre une variation négligeable avec la pression de l'Argon. Par ailleurs, les auteurs ont montré que H_c augmente avec la pression du gaz Ar et présente des valeurs faibles.

M. A. P. Yazdi et al. [41] ont étudié l'effet de l'épaisseur sur les couches minces de Py élaborées par pulvérisation DC magnétron sur des substrats de verre et Al_2O_3 . Les auteurs ont rapporté l'existence d'une anisotropie perpendiculaire pour les faibles épaisseurs. Ils ont aussi noté que la coercivité diminue et que le moment magnétique augment lorsque l'épaisseur du film augmente (voir Figure I. 12).

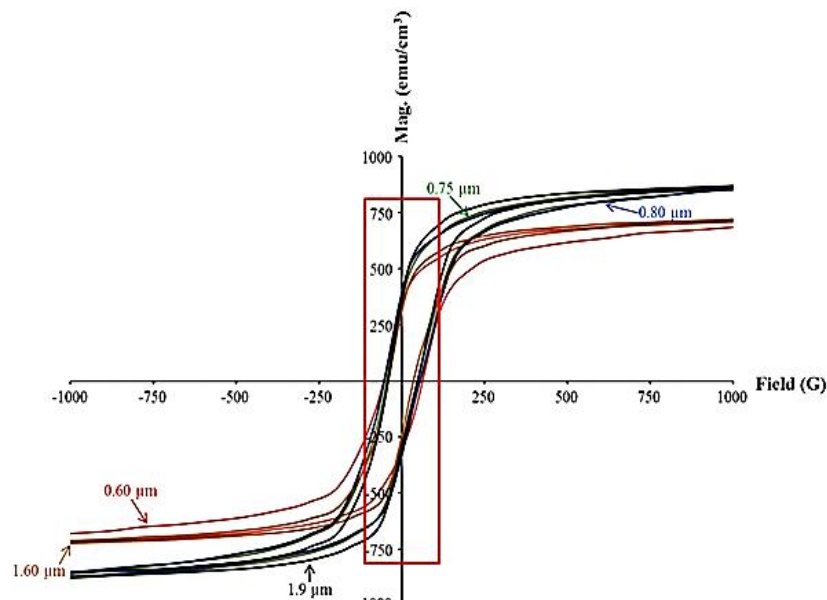


Figure I.12. Cycles d'Hystérésis des films avec une composition Ni_3Fe sous un champ appliqué dans le plan du film.

On peut également citer les travaux de Q.H. Lu et al. [42] qui ont étudié l'effet du recuit sur l'anisotropie magnétique des films minces de Ni_3Fe déposées par pulvérisation sur du Si (100).

Les auteurs ont remarqué une anisotropie magnétique dans le plan pour les films ayant des épaisseurs de 100 et 30nm et une forte aimantation à saturation pour l'échantillon recuit à 250°C (voir Figure I. 13).

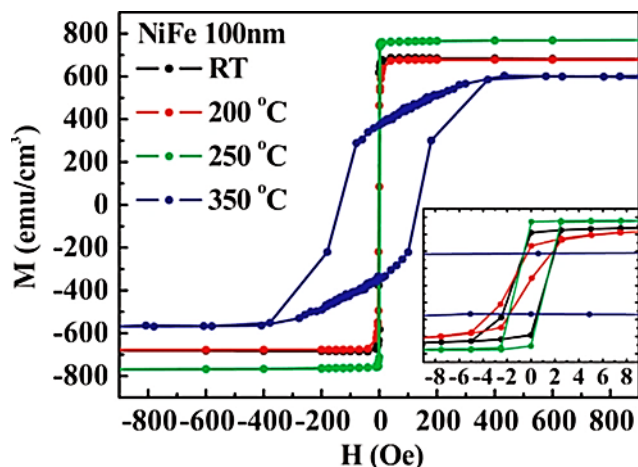


Figure I.13. Cycles d'hystérésis, mesurés pour un champ magnétique appliqué dans le plan des couches NiFe (100nm), à température ambiante et recuit à (200°C, 250°C et 350°C).

A partir des micrographies MEB et AFM, les auteurs ont montré que la rugosité de surface diminue après le recuit (voir Figure I. 14).

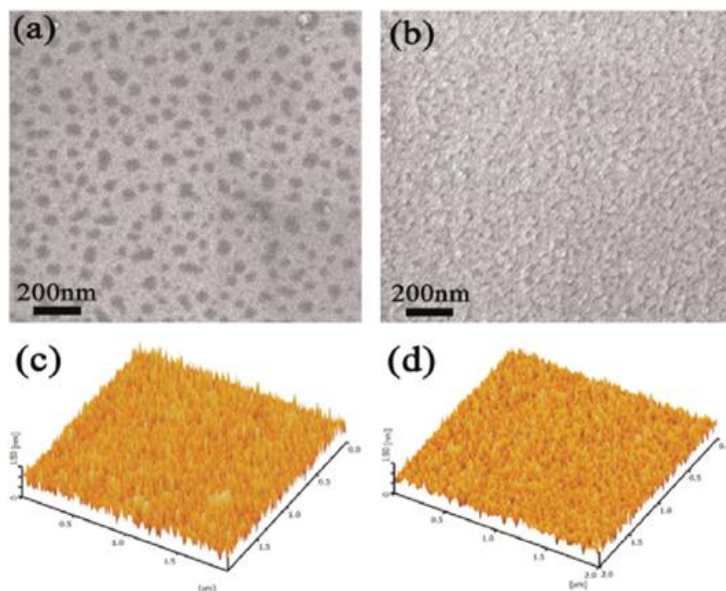


Figure I. 14. Les micrographies MEB des couches minces NiFe déposées sur Si(100), (b) image SEM recuit à 250 °C, (c) image AFM de (a), (d) image AFM de (b).

D. Cao et al. [43] ont étudié les propriétés magnétiques et la structure des domaines colonnaire pour différentes épaisseurs des films NiFe déposés sur un substrat conducteur (ITO) et de verre.

Cette étude a révélé que l'augmentation de l'épaisseur jusqu'à 116nm donne un rapport de rémanence M_r/M_s qui décroît à une valeur de 0.7 (voir Figure I. 15).

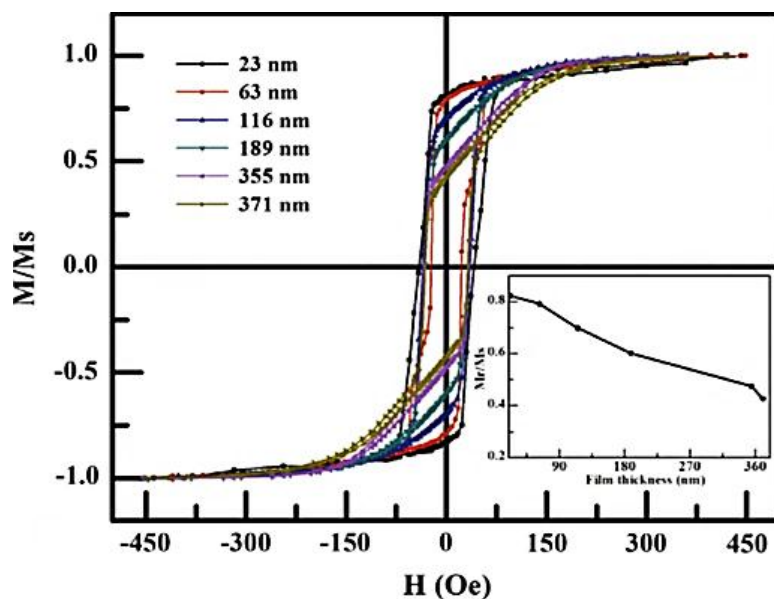


Figure I. 15. Cycles d'hystérésis, mesurés à un champ magnétique appliqué dans le plan des couches NiFe de diverses épaisseurs.

J. Mc. Cord et al. [44] ont constaté que l'anisotropie magnétique dépend de l'épaisseur des films magnétiques doux de $Ni_{81}Fe_{19}$ déposés sur un substrat de SiO_2 par pulvérisation RF. A. Guitoum et al. [45] ont étudié l'effet du substrat et de l'épaisseur sur les propriétés structurales, électriques et magnétiques des couches minces de Py déposées par évaporation thermique. Les auteurs ont trouvé une anisotropie perpendiculaire pour les faibles épaisseurs. Ils ont également obtenu des valeurs du champ coercitif qui varient entre 1Oe et 67Oe, pour différents substrats (Si(100), Si(111), Kapton et verre) et différentes épaisseurs. Aussi, M. Volmer et al. [46] ont évaporé sur un substrat de Si oxydé des films Py avec des épaisseurs allant de 10 nm à 100 nm. Les auteurs ont obtenu un champ coercitif, H_c , variant entre 2 et 4Oe et un rapport M_r/M_s d'environ 0.33.

Suite à cette recherche bibliographique que nous venons de présenter pour ce qui est du comportement physique (structurale, microstructurale et magnétiques) des poudres nanostructurées et des couches minces $Ni_{75}Fe_{25}$, il ressort, de toute évidence, que les résultats trouvés montrent que les propriétés physiques sont intimement liées à la méthode et aux conditions d'élaboration. Cependant, à notre connaissance, nous n'avons pas trouvé de travaux se rapportant aux poudres $Ni_{75}Fe_{25}$ élaborés par le vario-broyeur planétaire P4. De plus, dans la littérature consultée, aucun travail n'a été publié sur les couches minces Py élaborées par évaporation à partir de poudres nanostructurées $Ni_{75}Fe_{25}$. Dans cette perspective, nous avons mené ce travail de recherche sur les nanomatériaux $Ni_{75}Fe_{25}$ élaborés par voie mécanique et avec des conditions

différentes de celles rapportées dans la littérature. Par la suite, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur et la nature du substrat sur les couches minces préparées par évaporation. La nouveauté est de voir si l'état nanostructuré des poudres $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ peut induire des modifications sur les propriétés physiques, notamment, le magnétisme.

Références bibliographiques

- [1] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, éditeur, dunod, Paris, (1958).
- [2] Z. B. J. Hujan, Mémoire master, université de York (2013) 8-20.
- [3] A. K. Lebouc, “Électromagnétisme & matériaux magnétiques pour le Génie électrique”. ENSIEG, 2ème NRJ, (2005) (2006).
- [4] Magnétisme II- matériaux et application, Center technique Grenoble Sciences, ISBN 286883.464.7, EDP Sciences, 2000.
- [5] C. Robert O’Handeley, Modern Magnetic Materials principles and Application, Massachusetts Institute of technology, Canada, B191 (2000).
- [6] L. Neel. J. Phys. Radium, 15 (1954) 225.
- [7] J.L. Dormann, D. Fiorani D, E.Tronc. Advances in Chemical Physics, 98 (1997) 283.
- [8] V. Grolier, Thèse de l’Université Paris Sud (1994).
- [9] M. S. Miller, F. E. Stageberg, Y. M. Chow, K. Rook, and L. A. Heuer. J. Appl. Phys. 75 (10), (1994) 5779-5781.
- [10] R. Allenspach, J. Mag. Mag. Mat. 129 (1994) 160.
- [11] M. Hehn, Thèse de l’Université Louis Pasteur, Strasbourg (1997).
- [12] E. M. Chudnovsky, W. M. Saslow and R. A. Serota, Phys. Rev. B 33, (1986) 251.
- [13] J. F. Löffler, J. P. Meier, B. Doudin, J. P. Ansermet, W. Wagner, Phys. Rev. B 57(5), (1998) 2915.
- [14] R. Alben, J. J. Becker, J. Appl. Phys. 49(3), (1978).
- [15] G. Herzer, PhysicaScripta, 49, (1993) 30.
- [16] B.Viala, Habilitation à Diriger les Recherches, Université Joseph Fourier, Grenoble I, (2008).
- [17] H. Hoffmann, JMMM, “The wall coercivity of soft magnetic films”, Vol. 128, (1993) 395-400.
- [18] D. Vollath, Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, “Properties and Applications”, Wiley-VCH, Weinheim, (2008).
- [19] Z. W. Lin and J. G. Zhu, J. Magn. Magn. Mater. 299, (2006) 29.
- [20] B. V. Neamtu, I. Chicinas, O. Isnard, F. Popa, and V. Popa, Intermetallics 19, (2011) 19.
- [21] R. Hamzaoui, O. Elkedim, N. Fenineche, E. Gaffet, and J. Craven, Mater. Sci. Eng. 360, (2003).
- [22] R. Koohkan, S. Sharafi, H. Shokrollahi, and K. Janghorban, J. Magn. Magn. Mater. 320, 1089 (2008) 299.
- [23] C. C. Koch, J. Nanostr. Mater. 9 (1997) 13.
- [24] I. Hashim, Thèse de doctorat, Institut de Technologie de Californie (1994) 1-32

- [25] T. Osaka, *Electrochim. Acta.* 44 (1999) 3885.
- [26] E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles, *Electrochem. Comm.* 7 (2005) 275.
- [27] X.P. Li, Z.J. Zhao, T.B. Oh, H.L. Seet, B.H. Neo, S.J. Koh, *Phys. Stat. Sol.(a)* 201 (2004) 1992.
- [28] P.L. Cavallotti, B. Bozzini, L. Nobili, G. Zangari, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1123.
- [29] K. Lu, *Mater. Sci. Eng. R* 16 (1996) 161-221.
- [30] H. Gleiter, *Nanocrystalline materials*, *Progress Mater. Sci.* Vol. 33 (1989) 223-315.
- [31] J. P. Eymery, J. Teillet, "Spectrométrie Mössbauer, *Techniques de l'Ingenieur*, PE 2600, (1994).
- [32] F. Popa, *Élaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie*, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble, France (2008) 93–94.
- [33] A.Barthélémy, A.Fert, F.Petroff, « Giant Magnetoresistance in Magnetic Multilayers », *Handbook of Magnetic Materials*, Elsevier, 12 (1999) 1.
- [34] S. Xu, H. Chen, Z. He, Y. Shi, C. Dong, Z. Zhang, *Journal of Shanghai University*, 2 (1998) 302-304.
- [35] C. N. Chinnaamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, M. Saravanakumar, *Mater. Sci. Eng. A*304-306 (2001) 408-412.
- [36] I. Chicinaş, O. Geoffroy, O. Isnard, V. Pop, *J. Magn. Magn. Mater.* 290-291 (2005) 1531-1534.
- [37] B. H. Meeves, G. S. Collins, *Hyperfine Interactions*, 92 (1994) 955-958.
- [38] I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, J. M. Le Breton, J. Juraszek, *J. All. Comp.* 352 (2003) 34-40.
- [39] J. Singh, S. K.Gupta, A. K.Singh, P. Kothari, R. K. Kotnala, J. Akhtar, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 999–1005.
- [40] M.Kateb, H.Hajihoseini, J.T.Gudmundsson, S.Ingvarsson, <https://www.researchgate.net/publication/325484331>.
- [41] M.A.P. Yazdi, N. Fenineche, E. Aubry, A. Kaibi, A. Billard, *J. Alloys Compd.* 550 (2013) 252–257.
- [42] Q.H. Lu, R. Huang, L. S. Wang, Z. G. Wu, C. Li, Q. Luo, S. Y. Zuo, J. Li, D.L. Peng, G.L. Han, P.X. Yan, *J. Magn. Magn. Mater.* 394 (2015) 253–259.
- [43] D. Cao, Z. Wang, E. Feng, J. Wei, J. Wang, Q. Liu, *J. Alloys Compd.* 581 (2013) 66–70.
- [44] J. McCord, B. Erkartal, T. von Hofe, L. Kienle, E. Quandt, O. Roshchupkina, et J. Grenzer, *Phys. J. Appl. Phys.* 113 (2012) 073903-2, 5.

- [45] A. Guittoum, A. Bourzami, A. Layadi, G. Schmerber, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 58 (2012) 20301.
- [46] M. Volmer, J. Neamtu, Physica B 372 (2006) 198–201.

Chapitre II.

**Techniques Expérimentales : Elaboration et
Caractérisation des poudres et couches
minces nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$**

II. 1. Les techniques d'élaboration et de caractérisation les poudres nanostructurées

II. 1. 1. Dispositif utilisé pendant le broyage

II. 1. 1. 1. Description du Vario-broyeur planétaire « Pulverisette 4 » à haute énergie

L'élaboration des poudres nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ a été faite avec le vario-broyeur "pulverisette 4" commercialisé par Fritsch (Figure. II.1 (a) et (b)). Le Pulverisette 4 (P4) fait partie de la famille des broyeurs planétaires qui sont bien adaptés pour les travaux expérimentaux, à l'échelle du laboratoire. La construction du P4 présente dans sa partie supérieure le compartiment destiné pour la manipulation ; on voit la présence d'un plateau avec deux jarres disposées symétriquement, afin d'équilibrer les efforts centrifuges, lors du mouvement de rotation du plateau. Ce compartiment est délimité, en haut, par un couvercle qui s'ouvre pour nous permettre de placer les jarres et les fixer sur le plateau. Contrairement aux autres types de broyeurs planétaires, avec le vario-broyeur « pulverisette 4 », il est possible de paramétrer, indépendamment, les vitesses de rotation des jarres et celle du plateau porteur. La variation du rapport de démultiplication permet d'influer, à souhait, sur les mouvements et les trajectoires des billes de broyage, de façon à provoquer un impact vertical des billes sur la paroi interne du bol (grande énergie de choc), une approche tangentielle des billes (friction importante), ou uniquement un roulement des billes sur la paroi interne du bol (broyeur centrifuge) (Figure II.1 (c)).

Le pulverisette 4 présente les caractéristiques communes aux autres broyeurs planétaires comme il est doté en plus de quelques avantages qui peuvent être cités :

- La vitesse angulaire du plateau, Ω , et la vitesse angulaire, ω , de la jarre sont découplées (indépendance entre les deux vitesses) ;
- La Sollicitation de l'échantillon réglable au choix (friction ($\Omega < \omega$) et/ou choc ($\Omega > \omega$)) ;
- Le rapport de démultiplication variable ;
- La possibilité de programmation des durées de pause et de broyage, ainsi que les cycles de broyage par l'intermédiaire du PC et du logiciel livré avec l'appareil ;
- Un affichage en temps réel des vitesses de rotation pour la surveillance du procédé de broyage (c'est-à-dire garde en mémoire le temps de broyage écoulé lors d'une coupure d'électricité) ;
- Fonctionnement réversible ;
- Un Espace de broyage à ventilation forcée.

Cette grande flexibilité de choix de paramètres de broyage (paramétrage optimal des conditions de broyage), on peut obtenir des résultats uniques, qui ne peuvent être atteints avec d'autres types de broyeurs à billes.

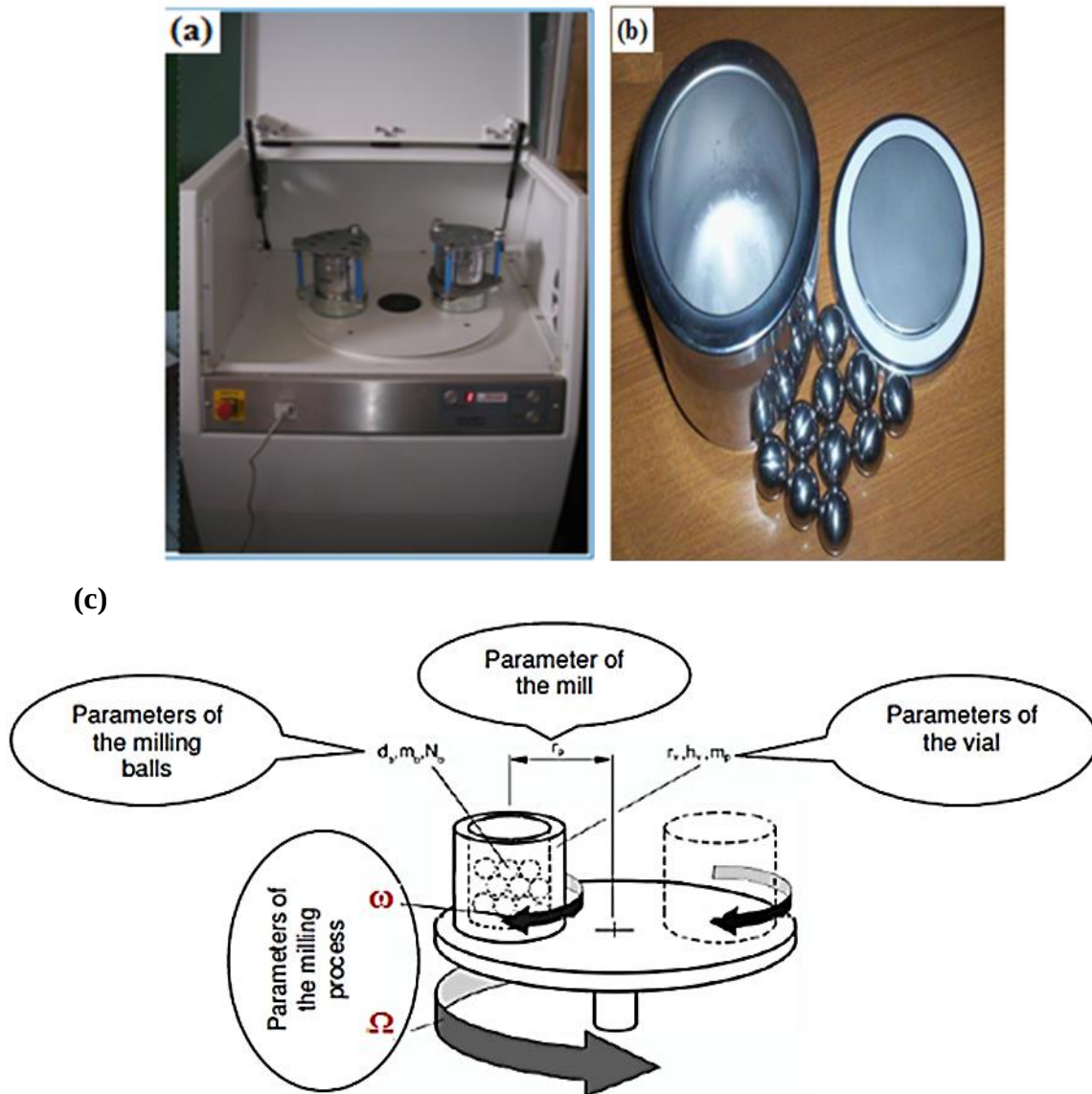


Figure II. 1. (a) Vario-broyeur planétaire innovant « Pulverisette 4 », (b) jarre et billes de broyage. (c) Schéma représentatif des paramètres qui affectent le processus de broyage dans un broyeur planétaire, « Pulverisette 4 ».

II. 1. 1. 2. Description de la boîte à gants

La boîte à gants, utilisée dans ce présent travail, est une boîte en plexiglas de forme rectangulaire et comprend en plus des deux orifices circulaires, qui servent à la fixation des gants, deux autres entrées, la première (A) est reliée à une pompe primaire, pour évacuer les gaz et pour créer un vide de 10^{-3} bar en quelques minutes (les gants se gonflent fortement), alors que la deuxième (B) sert à injecter un flux permanent de gaz inerte Ar (les gants se dégonflent). La circulation du flux d'argon

(Ar) est maintenue durant le pompage primaire jusqu'à ce qu'on s'assure que l'atmosphère régnante est inerte (Figure II.2).



Figure II. 2. Boîte à gants.

II. 1. 2. Procédure expérimentale

II. 1. 2. 1. Matériaux et processus de la mécanosynthèse

Les poudres commerciales de granulométrie moyenne et de pureté de Fe (99,99%, <212 μm) et Ni (99,99%, <149 μm), respectivement, sont pesées dans les proportions stœchiométriques de la composition souhaitée. La masse totale de la quantité des poudres Ni et Fe était 13,6 g, qui ont été pesées à l'aide d'une microbalance à quartz. Ces quantités de poudres ont été introduites séparément, pondérées et mélangées dans une Mortier en Marbre, pour obtenir une distribution homogène des éléments de départ. Le processus d'alliage mécanique a été réalisée dans un broyeur à haute énergie vario-planétaire (Fritsch P4). Pour éviter les phénomènes d'oxydation ou la contamination, la poudre mélangée a été introduite dans une jarre cylindrique sous atmosphère d'argon, avec des billes en acier chromé ; la manipulation des poudres s'effectue au sein d'une boîte à gants. Ensuite on lance le pompage à l'aide d'une pompe primaire et on injecte de l'Ar à l'intérieur de la boîte à gants. La circulation du flux d'Ar est maintenue jusqu'à ce qu'on soit sûr que l'atmosphère régnante dans les jarres est inerte. Les jarres sont soigneusement fermées et transférées de la boîte à gants vers le broyeur pour être fixées sur le support de rotation. Le transfert et le retrait de la poudre des jarres se fait dans la boîte à gants. L'opération de broyage est lancée,

en faisant appel au logiciel de programmation (P4_CONTROL). Les paramètres pertinents à optimiser sont : Les vitesses de rotation du disque principal, ω , et des jarres, Ω , ainsi que la durée et le cycle de broyage. Le tableau II. 1 récapitule tous les paramètres impliqués dans le processus de broyage.

	Les valeurs
Vitesse de rotation du disque Ω en tours par minute (tr/mn)	200
Vitesse de rotation des jarres ω en tours par minute (tr/mn)	240
Capacité de la jarre en acier chromé (ml)	250
Diamètre des billes en acier chromé D (mm)	20
Rapport de masse billes-poudre	20 :1
Nombre de billes	8
Masse d'une bille (g)	32.62
Masse totale de la poudre utilisée dans une jarre (g)	13.04
Cycle de broyage	15 min (broyage) et 15 min (pause)
Durée de broyage en heures (h)	(3h-96h)

Tableau II.1. Paramètres de broyage de l'alliage Ni_{0.75} Fe_{0.25} au moyen du Vario-broyeur planétaire « pulverisette 4 ».

II. 1. 3. Techniques de caractérisation

II. 1. 3. 1. Caractérisation structurale : La diffraction des rayons X (DRX)

- **Principe de la technique**

La diffraction des rayons X est une méthode privilégiée pour caractériser les échantillons. Facile à mettre en œuvre et non destructive, elle peut s'utiliser de façons routinières pour la plupart des composés cristallisés. Elle permet de déterminer la nature, les paramètres ainsi que les orientations des phases présentes dans les échantillons. L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est rendue possible grâce à la périodicité de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondantes aux distances entre les plans d'empilement. Pour que la diffraction se produise, il faut que la différence de marche des rayons diffractés par ces plans soit égale à un nombre entier (Figure II. 3).

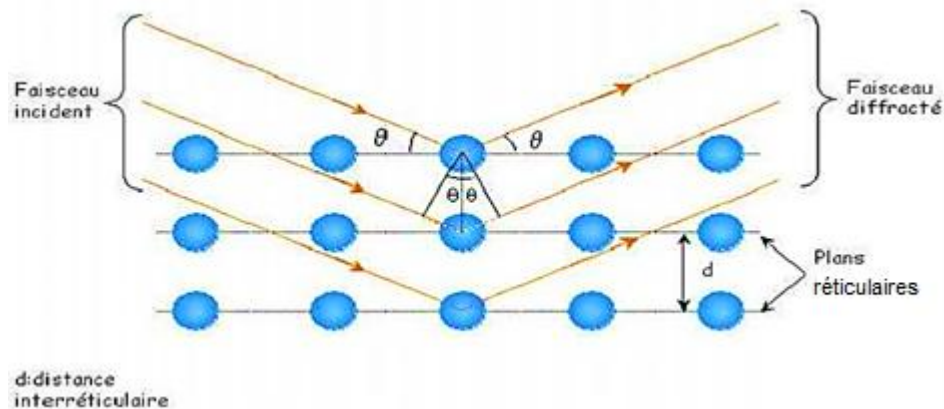


Figure II. 3. Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.

Si l'on connaît la longueur d'onde λ du faisceau des rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle θ l'équidistance d et identifier, ainsi, la nature du cristal. Cette distance, nommée d_{hkl} , est donnée par la loi de Bragg où les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \lambda, \quad (\text{II. 1})$$

avec :

d_{hkl} : est la distance interréticulaire, c-à-d, la distance séparant les plans parallèles d'une même famille repérés par les indices de Miller $h.k.l$.

λ : est la longueur d'onde du faisceau incident du rayonnement utilisé ($\lambda=1.540598\text{\AA}$, correspondant à la raie $K\alpha$ du Cuivre).

θ : est l'angle de diffraction.

n : est l'ordre de la diffraction dans la famille de plans parallèles.

- **Dispositif expérimental**

Le diffractomètre utilisé, de conception de Bragg -Brentano ou (Mode θ - θ), est du type « Philips X'pert pro » Multi-Purpose disposant d'un goniomètre horizontal de configuration dont lequel, l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement (figure II. 4.). Ce diffractomètre existe au centre de recherche nucléaire d'Alger.

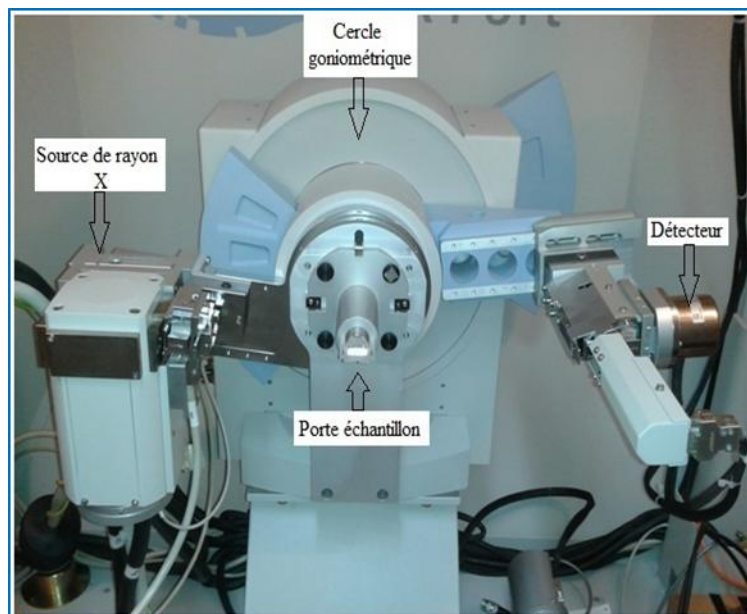


Figure II. 4. Diffractomètre du type Philips X'Pert PRO MPD avec une géométrie de Bragg-Brentano θ - θ .

Le diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X, avec une anticathode en cuivre et d'un filtre. Le rayonnement utilisé provient donc de l'émission de raie la plus intense $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) et couper la raie $K\beta$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Les enregistrements des diffractogrammes de diffraction des rayons X, ont été réalisés à température ambiante (25°C). Les plans qui diffractent sont alors repérés par l'angle 2θ . Une fois que l'analyse est effectuée, on obtient un diagramme de diffraction, représentant le nombre de coups vus par le détecteur en fonction de l'angle de détection 2θ . Les pics mis en évidence doivent être alors comparés aux tables internationales du Joint Comite on Powder Diffraction Standards (JCPDS) [1], qui recensent toutes les réponses aux rayons X des structures connues. Nos études ont été réalisées sur la gamme angulaire de $30^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ avec un pas de balayage $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$ et un temps de comptage de 10 s par pas ; elle est suffisante pour l'identification des principaux pics. Pour ce qui est de la détermination de la contribution à l'élargissement du pic de diffraction causée par l'instrument, le silicium (Si) pure polycristallin a été utilisé comme étalon standard.

La cristallinité des poudres $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, l'identification des phases, le paramètre de maille ainsi que la taille moyenne des grains ont été déterminés à partir des spectres de DRX. Pour cela, nous avons utilisé les logiciels X'Pert High Score et MAUD pour identifier ces différents paramètres [2] (voir le chapitre III).

II. 1. 3. 2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

- **Principe du MEB**

La microscopie électronique à balayage (MEB), ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique de microscopie permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution, allant de 0,4 nm à 10 nm, et dépassant largement celle de la microscopie optique. Il permet également une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDS (Energy Dispersive X-ray). Elle est basée sur l'analyse des interactions entre les électrons et la matière. La microscopie électronique à balayage consiste à mettre un échantillon sous vide, puis à le bombarder avec un faisceau d'électrons. L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaires), de quelques dizaines de kilovolts, avec la surface de l'échantillon à analyser, va provoquer plusieurs phénomènes (voir Figure II.5), comme la production des RX, la diffusion élastique et la diffusion inélastique des électrons ainsi que la transmission d'électrons et la micro-analyse X (EDS) [3]. A côté de ces phénomènes, il est également à noter la production d'électrons Augers, secondaires et rétrodiffusés. L'analyse des signaux émis au cours de l'interaction permet de découvrir tous les aspects du solide : topographie, liaisons chimiques et distance entre proches voisins [4]. Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De par leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires, émis proche de la surface (< 10 nm), peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectées.

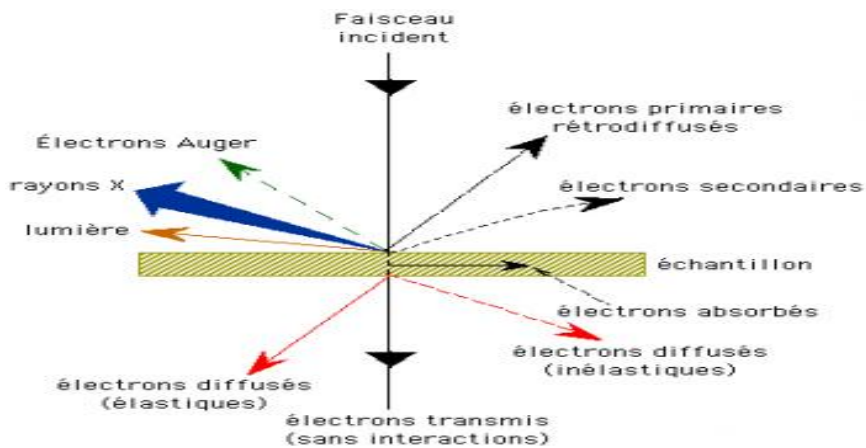


Figure II. 5. Poire de diffusion [5].

D'autre part, Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à l'écran cathodique. La qualité des images ainsi obtenues dépend grandement de l'échantillon analysé. L'échantillon doit être propre, plat et conduire l'électricité pour évacuer les électrons. Si le matériau est isolant (matériau biologique, polymère, oxydes, etc.), les électrons générés par le faisceau ne sont pas évacués et s'accumulent à la surface de l'échantillon. Cela se traduit par une image entièrement brillante et claire.

- **Microanalyse des rayons X par dispersion d'énergie (EDS)**

La rencontre entre le faisceau électronique incident et les atomes de la surface de l'objet génère des photons X, captés par un détecteur. Un élément donné émet des photons X caractérisés par leur énergie (les transitions de la couche L vers la couche K et la couche M vers L), car chaque émission correspond à une transition électronique entre les niveaux du cœur de l'atome. Le traitement des signaux X permet de trier les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique (analyse qualitative), mais aussi de compter les photons en fonction de leur énergie (en eV). Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS), pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction de l'ordre du micron cube. Il est donc possible de procéder à une analyse chimique quantitative localisée de la surface d'un échantillon. Les photons X de trop basse énergie ne peuvent être détectés, l'analyse EDS ne prend pas en compte les éléments à petit numéro atomique (H, He, Li, Be, B).

- **Microscope électronique à balayage Philips ESEM XL 30 FEG**

Dans ce travail, les micrographies des poudres élaborées ont été obtenues à partir d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type PHILIPS ESEM XL 30 FEG (figure II.6), doté d'un analyseur de rayons X par dispersion d'énergie (EDS), disponible au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). Ce microscope est essentiellement constitué : d'un canon à électrons,

un système de lentilles, un système de pompage, des détecteurs et une platine porte-objet, comme montré sur la figure II. 6.



Figure II. 6. Microscope électronique à balayage ESEM XL 30 FEG.

L'ESEM a le même principe de fonctionnement que le microscope électronique à balayage classique. Dans sa forme de base, ce microscope permet l'examen de la surface d'objets massifs, par un faisceau fin délivré par une source d'électrons appelée canon à émission de champ (connu sous les initiales FEG : Field Emission Gun en Anglais), de type Schottky qui combine la très haute résolution (une résolution de 2 nm) avec la microanalyse. D'autre part, il possède des spécificités particulières, à savoir, deux techniques principales qui sont : le mode pression contrôlé « low vacuum » et le mode environnemental. Ces deux modes permettent de faire des observations sur tous les types d'échantillons (non conducteur, hydraté, etc.) et permettent ainsi la possibilité de surmonter la contrainte d'une nécessité de la métallisation de l'échantillon [5].

II. 1. 3. 3. Caractérisations magnétiques

Pour compléter l'étude des propriétés magnétiques des poudres nanostructurées, nous avons réalisé des mesures magnétiques au moyen de deux techniques ; la spectrométrie Mössbauer et la magnétométrie à échantillon vibrant (hystérésismètre). Étant donné que la spectrométrie Mössbauer n'est disponible et opérationnelle en Algérie qu'au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), nous exposerons brièvement, son côté théorique et expérimental et ce pour apporter plus d'informations sur cette technique de résonance nucléaire.

II. 1. 3. 3. 1. Magnétométrie Hystérésismètre M2100

Les propriétés magnétiques des poudres sont mesurées à l'aide d'un hystérésismètre M2100 commercialisé, sous licence CNRS, par la société *Systèmes Informatiques Industriels et Scientifiques (S2IS)*.

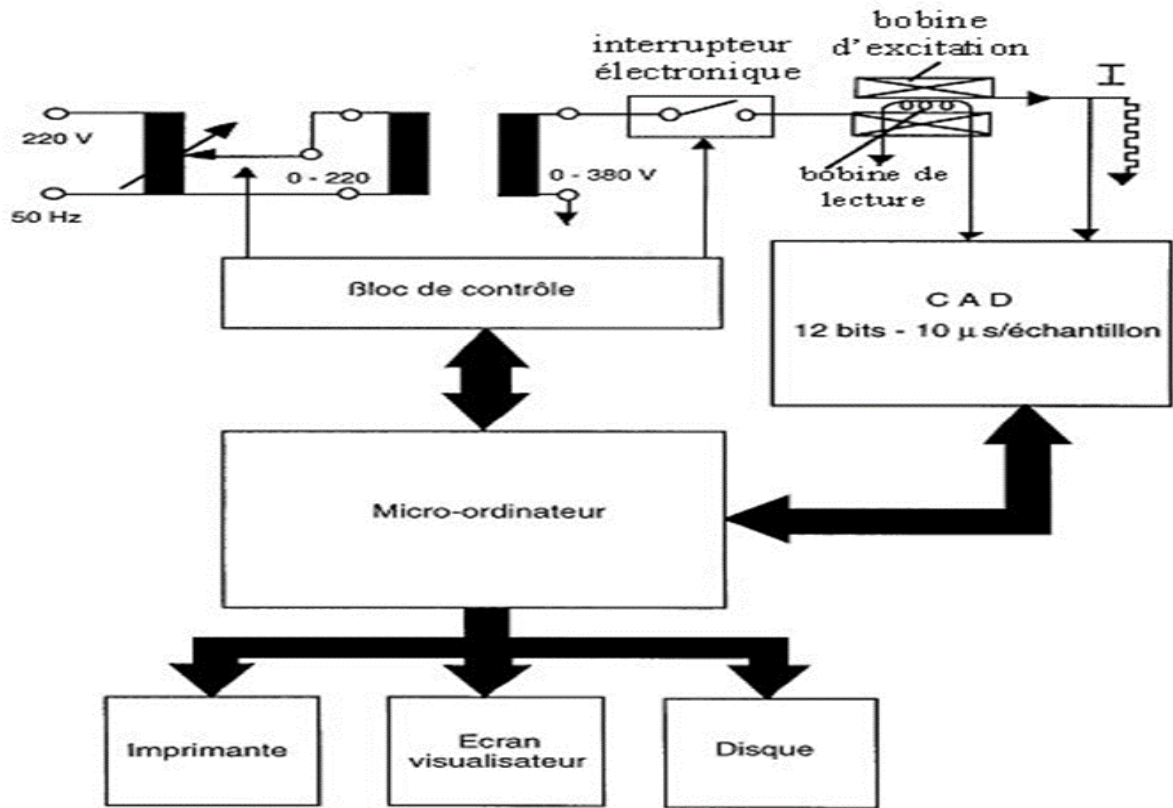


Figure II. 7. Hystérésismètre M2100.

Il permet de connaître les propriétés magnétiques d'une poudre magnétique ou couche magnétique perpendiculairement ou parallèlement à sa surface : aimantation à saturation M_S , aimantation rémanente M_R , champ coercitif H_c et rectangularité R_R du cycle d'hystérésis. Les échantillons sont soumis à un champ appliqué à la fréquence industrielle de 50 Hz, produit par un bobinage primaire approprié. Le principe général alors utilisé est basé sur la loi de l'induction électromagnétique : toute variation du flux ϕ coupé par une bobine produit dans celle-ci une tension induite proportionnelle à $d\phi/dt$. Si l'on sait mesurer cette tension en fonction de l'excitation qui produit la variation de flux, on peut remonter par intégration à la valeur de l'aimantation et donc tracer le cycle d'hystérésis. Une description succincte de l'hystérésismètre utilisé est donnée sur la figure II. 7. L'échantillon à analyser est soumis à un champ magnétique alternatif (de fréquence 50 Hz) dont la valeur peut atteindre 1600 kA/m. Ce champ induit, dans un bobinage de référence, une force électromotrice e_1 qui sert de signal de référence. Cette f.é.m. se trouve modifiée par la

présence de l'échantillon magnétique étudié : sa valeur devient alors e_2 ; la f.é.m. e_1 est mesurée aux bornes de la résistance shunt (voir figure. II. 8). C'est le déphasage de e_2 par rapport à e_1 qui est, ensuite, traité par l'échantillonneur-bloqueur (e/b), puis par le convertisseur analogique numérique (A/D). Ces données numérisées sont alors traitées par une unité de calcul (UC) : le cycle d'hystérésis est alors tracé sur le moniteur.

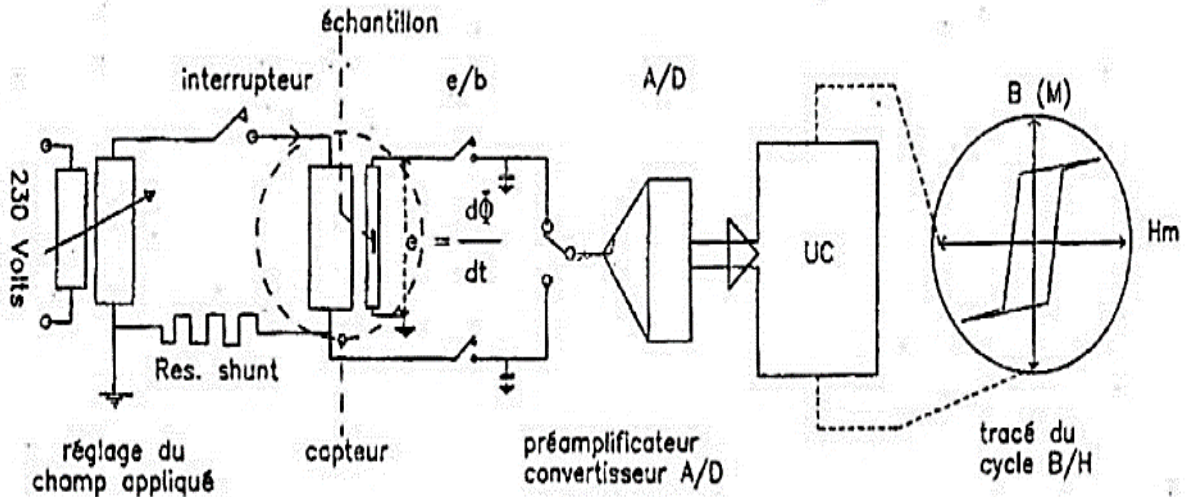


Figure II.8. Principe de fonctionnement d'un hystérésismètre

L'excitation est appliquée en mode dit pulser. Ce mode correspond, en fait, à l'application de l'excitation durant trois périodes du secteur avec coupure aux zéros du courant. Cela permet de surcharger le conducteur dont est constituée la bobine d'aimantation, de façon à obtenir une excitation élevée tout en limitant l'échauffement par effet Joule. Cet appareil est muni de deux capteurs qui permettent d'appliquer un champ soit parallèle soit perpendiculaire à la surface des couches. Ceci permet de juger de l'anisotropie des dépôts effectués. Ces capteurs sont tous les deux réalisés suivant le même principe général, ils comportent :

Une bobine d'aimantation ;

Une bobine de lecture placée à l'intérieur, autour de l'échantillon ;

Une bobine de compensation ;

Des capteurs de température qui jouent le rôle de sécurité thermique tout en pilotant le cycle de mesure s'il y a lieu.

Un exemple de tracé de cycle d'hystérésis est donné sur la figure. II. 9 suivantes :



Figure II. 9. Exemple de tracé de cycles d'hystérésis.

A partir de ce cycle, il est possible de lire les valeurs de l'intensité d'aimantation à saturation J_s (1) (notée J_m sur la figure II. 9.), de l'intensité d'aimantation rémanente J_r (2), du champ coercitif H_c (3) et du rapport de rémanence $R_R = J_r / J_s$ (4). Le carré inférieur droit représente la fenêtre « signal », c'est-à-dire la réponse du matériau (deux pics noirs) au champ sinusoïdal appliqué.

II. 1. 3. 3. 2. Analyse par spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique d'observation nucléaire très fine, non destructive, qui vient compléter notre étude, en nous renseignant sur les propriétés magnétiques hyperfines des échantillons élaborés ainsi que sur le voisinage immédiat (les atomes proches voisins) du noyau sondé et sur la nature des types de sites présents. La spectrométrie Mössbauer est une technique d'investigation locale appropriée.

- **Principe de la spectrométrie Mössbauer**

Les fondements de la spectrométrie Mössbauer reposent sur le principe de résonance nucléaire lié à l'émission puis à l'absorption de photons gamma sans effet du recul du noyau [6, 7]. Cette absence de recul ne s'observe que lorsque l'atome sonde appartient à une matrice rigide ; par conséquent, cette technique ne s'applique donc qu'à la matière condensée, et ne peut pas être applicable à des liquides et des gaz. Le phénomène de résonance nucléaire s'observe lorsque les énergies de transition de l'émetteur et du récepteur sont identiques [8]. Une source de type ^{57}Co

diffusée dans une matrice de Rhodium ^{57}Co (Rh) est utilisé pour obtenir la raie Mössbauer du ^{57}Fe . Les sources d'excitation doivent être adaptées à l'isotope du composé étudié. La spectrométrie Mössbauer est très utile dans le domaine des matériaux magnétiques, et, en particulier, dans l'étude d'un composé à base de fer, pour ce qui nous intéresse, puisqu'elle peut différencier les interactions des nuages électroniques sur le comportement du noyau atomique et de suivre à l'échelle locale, l'évolution de la formation de ce composé peut donc compléter le manque d'informations structurales que la diffraction des rayons X ne peut révéler.

II. 1. 3. 3. 2. 1. Dispositif expérimental

Nous avons utilisé dans ce travail de thèse un système complet de spectromètre Mössbauer de type Wissel fonctionnant en mode transmission qui est présenté sur la figure II.10. Ce mode consiste à détecter le rayonnement gamma émis par l'échantillon après l'absorption résonnante. Cette géométrie permet l'enregistrement d'un signal proportionnel au nombre de photons non absorbés par l'échantillon (absorbeur). La géométrie en transmission est préconisée dans le cas des poudres et les matériaux massifs. Les sources sont généralement scellées et exploitent la désintégration d'un radio-isotope parent, par exemple dans notre cas, nous avons utilisé une source de type ^{57}Co diffusée dans une matrice de Rhodium ^{57}Co (Rh) pour obtenir la raie Mössbauer du ^{57}Fe .

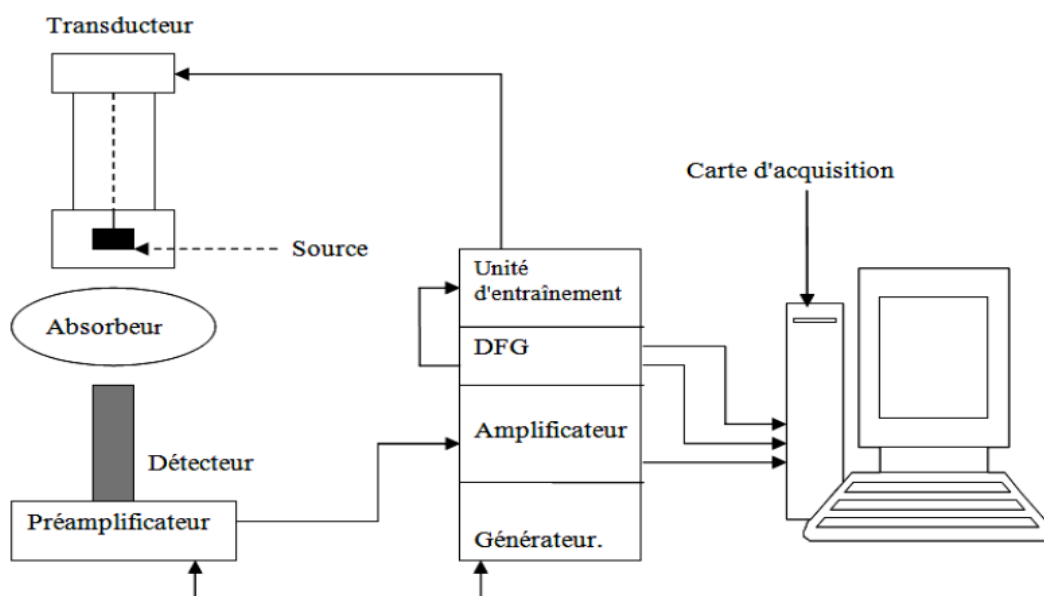


Figure II.10. Dispositif expérimental de la spectroscopie Mössbauer.

Le spectromètre classique comporte un transducteur constitué d'une tige porte-source animée d'un mouvement périodique. Après avoir traversé l'échantillon, le flux de photons, non absorbés, est recueilli par un compteur proportionnel ou compteur à gaz, dont le but est de créer un signal en

forme d'impulsion de tension. Les impulsions en sortie sont pré-amplifiées, calibrées puis amplifiées. Les impulsions sélectionnées sont ensuite converties en signaux logiques via un convertisseur analogique-digital et adressées à une carte d'acquisitions de données [9].

La figure. II.11. Schématise le dispositif expérimental du spectromètre Mössbauer disponible au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

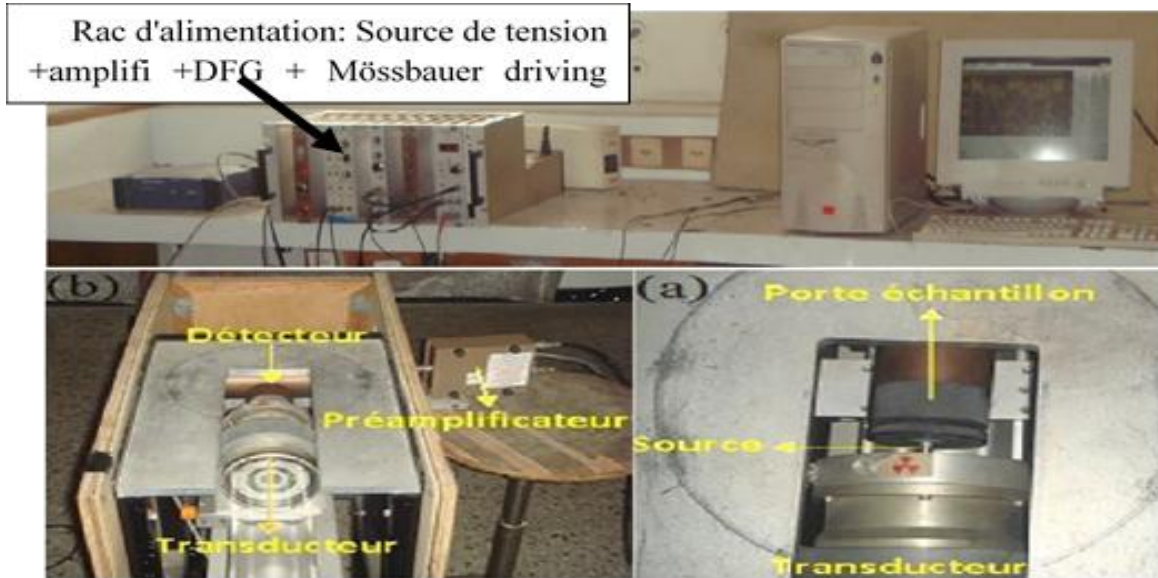


Figure II. 11. Dispositif expérimental de la spectroscopie Mössbauer du CRNA : (a) vue de la source ^{57}Co supportée par le transducteur et du porte échantillon contenant l'absorbeur, (b) détecteur polarisé par le biais du préamplificateur.

II. 1. 3. 3. 2. 2. Interactions hyperfines

La spectrométrie Mössbauer mesure les transitions nucléaires entre l'état fondamental et l'état excité d'un atome absorbeur à partir d'un rayonnement émis par un noyau source. Les atomes sont généralement soumis à des perturbations, appelées interactions nucléaires hyperfines, qui perturbent les niveaux d'énergie nucléaires. Les trois seules interactions à prendre en compte sont [10, 11] :

- ✓ L'interaction monopolaire électrique, qui fournit le paramètre « Déplacement Isomérique » ;
- ✓ L'interaction quadripolaire électrique, qui fournit le paramètre « Séparation Quadripolaire », provient d'un gradient de champ électrique qui interagit avec le moment quadripolaire électrique du noyau ;
- ✓ L'interaction dipolaire magnétique, qui fournit le paramètre « Champ Hyperfin », qui résulte du couplage entre le moment magnétique du noyau et l'induction du champ magnétique créé par le mouvement des électrons autour du noyau.

II. 1. 3. 3. 2. 3. Analyse des spectres Mössbauer

En fait, un spectre à analyser peut contenir un ou plusieurs sites. Chaque site représente un environnement particulier de l'atome de fer. En général, deux méthodes, pour l'analyse d'un spectre Mössbauer et l'extraction des paramètres hyperfins, sont très connues. La première est une analyse des sites par des lorentziennes (« lorentzian site analysis », en Anglais), alors que la seconde, dite méthode de fit, basée sur la fonction Voigt (« Voigt based fitting method (VBF) », en Anglais) permet d'avoir les valeurs moyennes des paramètres hyperfins avec leurs distributions correspondantes.

Les paramètres hyperfins extraits d'un spectre Mössbauer analysé sont : le déplacement isomérique CS (mm/s), l'éclatement quadripolaire QS (mm/s), la largeur à mi-hauteur HWHM (mm/s) de la raie, le champ magnétique hyperfin H (T) et la population du site qui donne une valeur de la contribution en pourcent au spectre. Un exemple d'ajustement, à l'aide du logiciel Recoil, du spectre Mössbauer correspondant au standard de fer alpha est montré sur la figure II. 12.

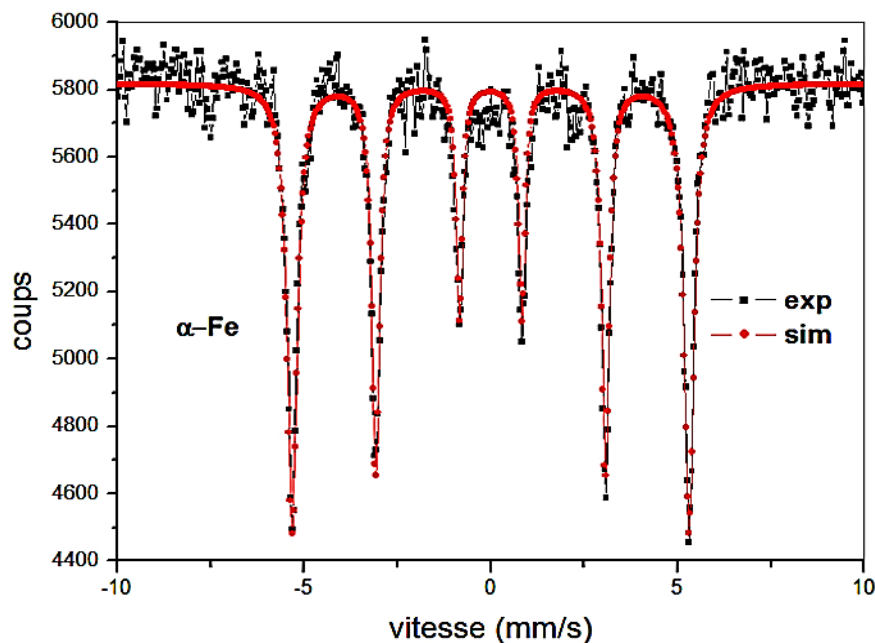


Figure II. 12. Spectre Mössbauer du standard de Fe simulé par le logiciel Recoil [12].

Dans le cas des alliages à base de fer, élaborés par broyage mécanique à haute énergie, il est préférable d'ajuster les spectres Mössbauer par la méthode VBF (voigt based fit en Anglais) qui donne une distribution du champ hyperfin (HFD : hyperfine field distribution en Anglais) propre à chacun des sites (environnements) présents dans l'échantillon [12].

II. 2. Les techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces Ni₇₅Fe₂₅

II. 2. 1. Élaboration des échantillons par évaporation thermique sous vide

II. 2. 1. 1. Description et principe de l'évaporateur par effet Joule

Le principe de l'évaporation thermique est la condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir. Généralement, un évaporateur à vide est constitué de trois parties : la chambre de travail, le groupe de pompage et le système d'alimentation (voir figure II.13). La chambre de travail de notre évaporateur est un cylindre ou cloche démontable, en acier, et qui repose sur une platine munie d'un joint de caoutchouc circulaire et graissé (par de la graisse à vide) assurant l'étanchéité. Dans cette chambre on trouve le creuset, l'élément qui porte le matériau à évaporer (les poudres broyées nanostructurées Ni₇₅Fe₂₅). Il est souhaitable que le matériau à évaporer mouille la surface du creuset pour avoir un bon contact thermique. Il faut noter aussi que le matériau du creuset ne doit pas avoir une température de fusion plus basse que celle du matériau à évaporer, il doit aussi avoir une bonne conductivité électrique. Les creusets les plus courants sont à base de tungstène (W), de molybdène (Mo), d'aluminium (Al), d'alumine (Al₂O₃) [13]. Les matériaux à recouvrir (les substrats : silicium, verre, kapton et Al₂O₃, etc.) sont placés sur un plateau métallique, appelé le porte-substrat. Une autre tôle métallique placée au-dessous du porte-substrat, nommée cache, est fixée au bras mobile qui permet sa manipulation de l'extérieur. Le cache est utilisé pour masquer le substrat au cours du dégazage (figure II. 13). L'évaporation du matériau nécessite un vide poussé. Ce vide est assuré par un système de pompage qui comporte deux pompes montées en série pour pomper l'air de la cloche vers l'extérieur, l'une assure un vide primaire entre 10⁻² et 10⁻³ mbar et l'autre un vide secondaire entre 10⁻³ et 10⁻⁷ mbar. Dans notre évaporateur, la pompe primaire est une pompe à palettes. Le vide secondaire est assuré par une pompe à diffusion d'huile, où une huile est chauffée en bas de la pompe, ce qui entraîne son évaporation. Cette huile se condense sur les parois refroidies par l'eau, et redescend ensuite en emmenant avec elle quelques molécules de gaz résiduels, les molécules de gaz piégées et portées par l'huile sont pompées vers l'extérieur par la pompe primaire. Il va sans dire que la pompe secondaire ne peut fonctionner que si la cloche est amenée à un vide primaire. Les vides primaire et secondaire sont, respectivement, contrôlés par une jauge Pirani et une jauge Penning. Le système d'alimentation dans notre évaporateur assure le chauffage du creuset par effet Joule, les connexions électriques se font en raccordant leurs extrémités à des serre-fils massifs en cuivre [14], [15], [16].

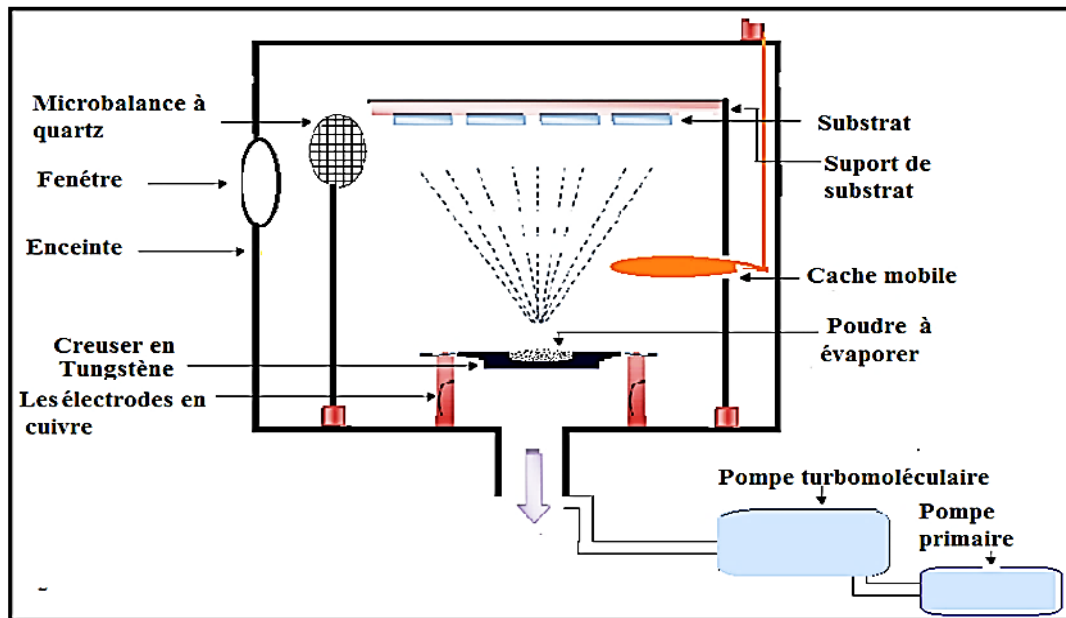


Figure II. 13. Schéma typique du système d'évaporation.

II. 2. 1. 2. Dispositif expérimental utilisé : Evaporateur MECA 2000

Le dispositif de l'évaporateur MECA 2000 utilisé dans le cadre de notre travail de recherche est schématisé sur la figure II.14, ce dispositif comprend :

- Une enceinte équipée pour l'évaporation ;
- Un groupe de pompage ;
- Un système d'excitation ;
- Des instruments de mesure et de contrôle.

L'évaporateur, avec ses différents accessoires, disponible au niveau du laboratoire ENMC (Physique) de L'Université Ferhat Abbas de Sétif, est montré sur la figure II.14.

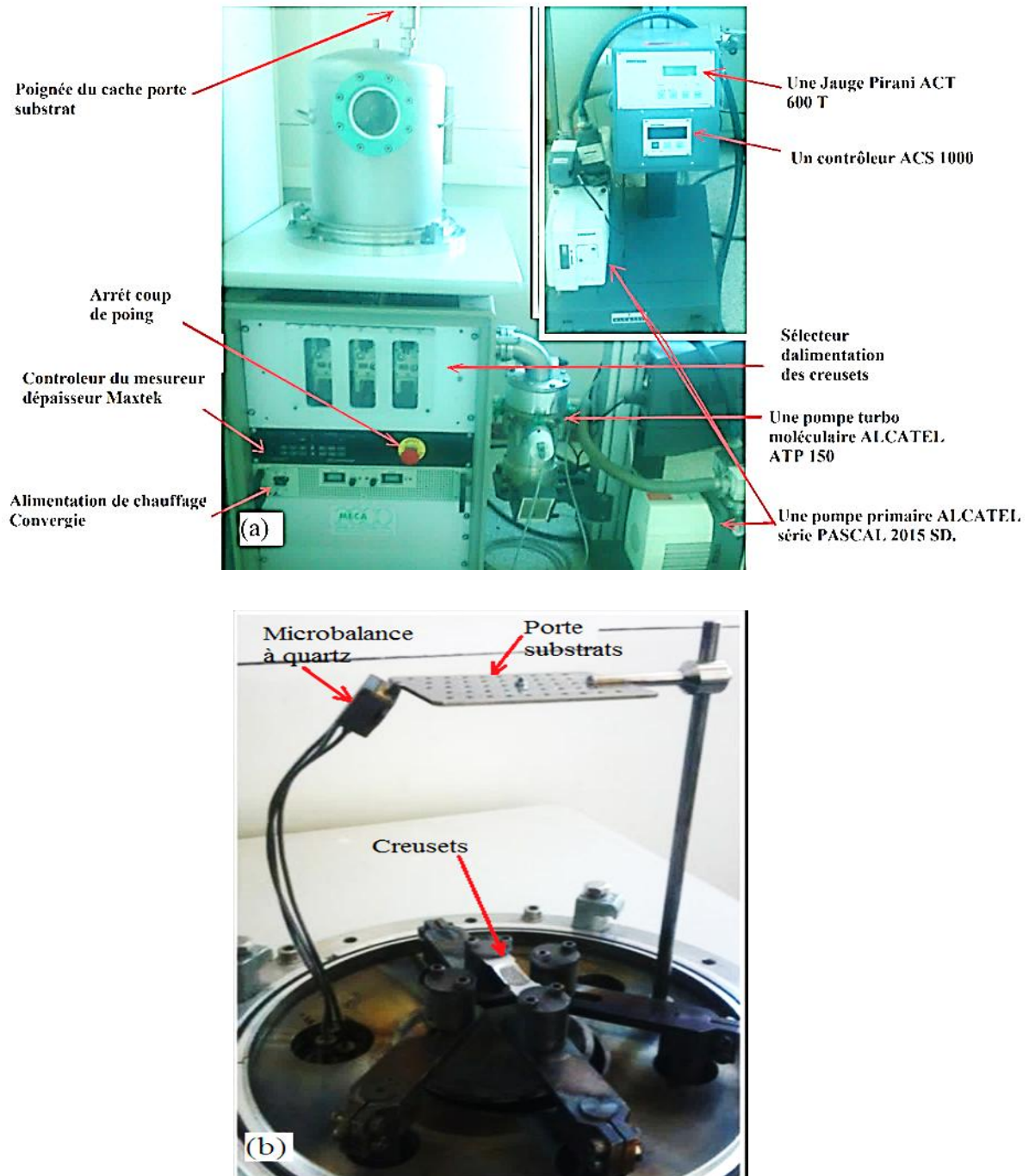


Figure II.14. (a) Le bâti de dépôt sous vide MECA-2000 et (b) chambre à vide (Enceinte).

II. 2. 1. 2. 1. Enceinte de l'évaporateur

L'enceinte de l'évaporateur MECA 2000 est constituée d'une chambre cylindrique en acier, de 29 cm de diamètre interne, de 31 cm de diamètre externe et de 36 cm de hauteur.

A l'intérieur de l'enceinte, on peut créer un vide inférieur à 3.10^{-7} mbar (voir la figure II.14 (b)).

On trouve à l'intérieur de l'enceinte :

- Un porte substrat en acier, démontable, monté sur une tige en acier ;

- trois électrodes en cuivre sont fixées au bas de l'enceinte. Les creusets sont fixés sur ces électrodes ;
- un cache mobile, qui est une tôle métallique, est placé entre le porte substrat et le creuset. Il est fixé à un bras mobile de l'extérieur. Ce cache est utilisé pour masquer le substrat lors du décapage ionique et lors de la pré-évaporation ;
- un autre cache monté sur le trou d'évacuation reliant l'enceinte au groupe de pompage pour éviter l'intrusion de corps étrangers dans ce dernier ;
- une microbalance à quartz de marque MAXTECH-TM 350-ASF140 qui permet de mesurer l'épaisseur des couches déposées et leurs vitesses d'évaporation, ceci après avoir injecté l'impédance acoustique et la densité du matériau que l'on désire évaporer et sa fréquence de résonance donnée par la relation :

$$f_0 = N/d_q, \quad (II.2)$$

N : constante donné par la relation $N=1.6710 \text{ Hz mm}$.

d_q : épaisseur de quartz (mm) $e=0.33\text{mm}$.

La lecture de la vitesse d'évaporation et de l'épaisseur de la couche déposée et de la fréquence du pastis de quartz se fait directement sur le moniteur.

II. 2. 1. 2. 2. Groupe de pompage et mesure de la pression

Le groupe de pompage est raccordé à la partie inférieure de l'enceinte. Il est constitué de :

- une pompe primaire ALCATEL série PASCAL 2015 SD ;
- une pompe turbo moléculaire ALCATEL ATP 150 qui peuvent assurer un vide meilleur que 3.10^{-7} mbar ;

La mesure de la pression se fait à l'aide d'un Manomètre constitué de :

- une Jauge Pirani ACT 600 T pour la mesure de la pression primaire et secondaire ;
- un contrôleur ACS 1000 pour la mesure de la vitesse de rotation de la pompe turbo moléculaire.

La vitesse de rotation de la pompe est fixée dans la gamme : 25076 – 25083 trs/mn.

II. 2. 1. 3. Procédure expérimentale

La cible d'évaporation est une poudre nanostructurée $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ ayant une faible taille de grains associée à une faible coercivité (voir chapitre III).

La réalisation des couches de $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ a été effectuée sur des substrats en silicium et en verre (borosilicate) qui portent les caractéristiques suivantes :

- plaquettes commercialisées de silicium, d'orientation $\langle 111 \rangle$, d'épaisseur $525\mu\text{m}$ et de 1cm^2 de surface, polie sur une seule face et présentant une résistivité de $1-3 \Omega. \text{Cm}$;

- des plaquettes de verre amorphe (borosilicate) de 1cm^2 de surface et de 2mm d'épaisseur ;
Les substrats de Si et de verre sont découpés par un stylo à pointe en diamant de surface carrée de (10 x 10 mm). La qualité du dépôt dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat.

Le nettoyage des substrats (Si et verre) se fait par une procédure purement chimique. On utilise les produits suivants : le méthanol, l'acide fluorhydrique, l'acétone et l'eau distillée. On passe par les étapes suivantes (figure II.15) :

- Trichloréthylène (à 99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons pour le décapage de la couche d'oxyde natif SiO_2 ,
- Acétone pure (99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons,
- Ethanol absolu (99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons.

A la fin de chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau ionisée, séchés avec un jet d'azote et stockés sous vide jusqu'à leur utilisation.



Figure II.15. a) nettoyage par ultrason b) Solvants de nettoyage.

Après le nettoyage, on aborde l'étape d'élaboration des échantillons. Une bonne qualité des films nécessite un bon nettoyage de tout l'environnement de dépôt. Pour cela, l'enceinte et tout ce qu'elle contient (le porte-substrat, le cache, le creuset, etc) sont nettoyés par le papier de laboratoire, puis par nettoyage chimique à l'éthanol.

Avant l'évaporation, la chambre est pompée vers le bas jusqu'à une pression de vide de 10^{-7} mbar. Cependant, lors de l'élaboration, la pression a augmenté légèrement jusqu'à ce que la valeur de 10^{-6} mbar. Pour cette pression de dépôt, une série de films $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ avec différents temps de dépôt est élaborée à une vitesse de dépôt de $1 \text{ \AA/s}$.

II. 2. 2. Méthodes de caractérisations des couches minces $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$

Afin de mesurer les épaisseurs, t (nm), et de suivre l'évolution structurale des films $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, les techniques de réflectivité des rayons X (XRR) et de diffraction des rayons X par incidence rasante (GIXRD) ont été utilisées. La morphologie de surface et la composition chimique ont été réalisées

au microscope électronique à balayage (MEB), couplée à une analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX). De plus, afin d'obtenir des informations plus précises sur la morphologie de surface, des expériences de microscopie à force atomique ont été menées avec un multimode Veeco 5-AFM en utilisant un logiciel Nanoscope 5 de l'analyseur. Les cycles d'hystérésis ont été obtenus à la température ambiante en utilisant un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) MicroSense.

II. 2. 2. 1. Techniques de caractérisation structurales

Les propriétés magnétiques des matériaux des couches minces nanostructurées magnétiques $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ sont fortement liées à leurs propriétés structurales. Il est indispensable de contrôler la qualité et l'évolution cristalline des couches minces élaborées. Au début, nous présentons quelques rappels de principes des dispositifs expérimentaux utilisés. Ensuite, nous présentons les différentes techniques de caractérisation structurales de couches minces utilisées pendant ce travail de thèse. L'étude par diffraction des rayons constitue la première étape de caractérisation structurale d'un échantillon.

II. 2. 2. 1. 1. Techniques de réflectivité des rayons X (XRR)

- **Principe de l'instrument XRR**

La réflectivité des rayons X (XRR, en anglais « *Specular X-ray Reflectivity* ») est une technique analytique sans contact et non-destructive. La diffusion des rayons X à des angles de diffraction très petits permet de caractériser les profils de densité électronique des couches minces en descendant jusqu'à quelques dixièmes d'angströms. En utilisant la simulation du schéma de réflectivité, il est possible d'obtenir une mesure très exacte de l'épaisseur, de la rugosité de la surface et la rugosité interstitielle et de la densité électronique, soit pour les couches minces cristallines, soit pour les couches minces amorphes et les multicouches. Il n'est pas nécessaire d'avoir aucune connaissance antérieure ni aucune hypothèse de départ antérieure au sujet des propriétés optiques des couches, à la différence de l'ellipsométrie optique. Cette technique est basée sur le phénomène d'interférences de rayons X dans une couche mince, un formalisme capable de décrire ce phénomène est le dioptre plan (interface entre deux milieux d'indice de réfraction différents). Lorsqu'une onde est envoyée sur un dioptre une partie de l'onde incidente sera réfléchi (réflexion spéculaire), et l'autre partie sera transmise. Dans le cas d'une couche d'épaisseur finie, des multiples réflexions ont lieu aux interfaces et plusieurs ondes sont réfractées (figure I. 16). Lorsque ces ondes sont en phase, c'est-à-dire que la différence de marche est un multiple de la longueur d'onde, des interférences constructives se créent.

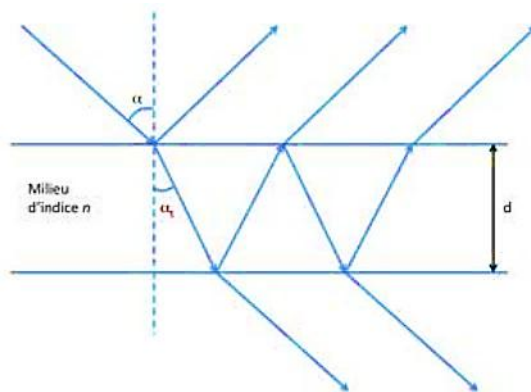


Figure II.16. Schéma représentant un dioptre plan

La mesure de l'angle d'incidence augmente progressivement au-delà d'un certain angle (appelé angle critique θ_c), lequel est fonction du matériau, les rayons X sont réfléchis sur les couches de l'échantillon et donnent lieu à des franges d'interférence. La périodicité des franges est proportionnelle à l'épaisseur du film d et la chute d'intensité est proportionnelle à la rugosité du film. L'amplitude des franges est proportionnelle à la densité des couches supérieures et inférieures.

Dans cette technique, le diffractomètre est utilisé en mode $\theta - 2\theta$ et un balayage en angle θ (angle entre le faisceau incident et le plan de la couche) est effectué. Les angles sont généralement faibles ($< 3^\circ$).

II. 2. 2. 1. 2. Diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD)

L'intérêt grandissant pour l'analyse structurale de surface ou d'une certaine épaisseur proche de la surface d'un matériau a permis l'essor, depuis quelques années, de la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD - Grazing Incidence X-Ray Diffraction) [17, 18]. Plus particulièrement, cette technique non destructive a ouvert de nouvelles perspectives dans l'étude des modifications de l'organisation cristalline de surfaces [19]. La diffraction des rayons X en incidence rasante permet de déterminer la distribution en profondeur des différentes phases cristallines composant la surface d'un solide, et ceci, en faisant varier la pénétration des rayons X avec l'angle d'incidence.

- **Principe de (GIXD)**

L'intérêt d'une technique d'analyse de surface se mesure à sa capacité à isoler les contributions superficielles des contributions de profondeur du matériau. Dans le cadre des rayons X, nous pouvons faire varier la profondeur sondée, entre quelques nanomètres et quelques micromètres, en ajustant l'angle d'attaque des rayons X sur la surface du solide à analyser. Ainsi parce que l'indice de réfraction des solides, dans la gamme des rayons X faiblement inférieurs à l'unité

(écart de 10^{-5} , 10^{-6}), une réflexion spéculaire ou quasi-totale apparaît pour des angles d'incidence de quelques dixièmes du degré. A de tels angles, l'onde transmise est évanescence, et sa profondeur de pénétration est très faible (quelques nanomètres, dépendant du matériau et de la longueur d'onde des rayons X), mais celle-ci augmente très rapidement dès que l'angle d'incidence s'éloigne de cette valeur critique α_c de réflexion totale [20].

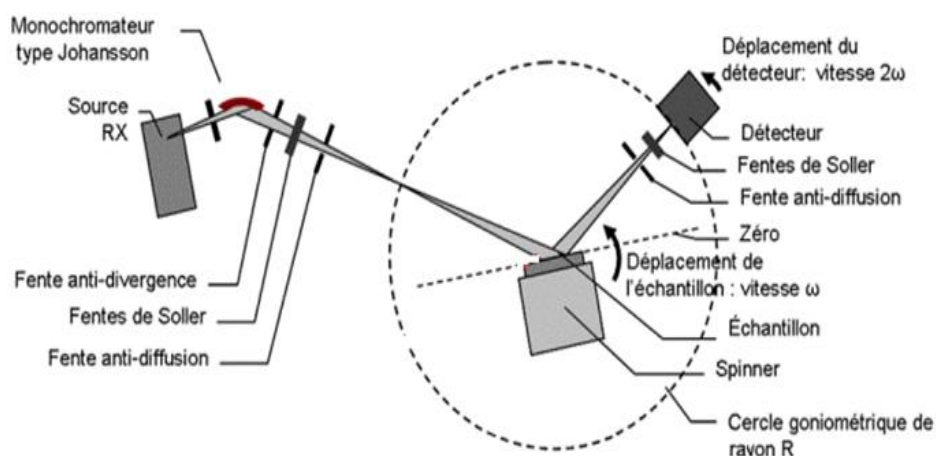


Figure II. 17. Schéma représentatif du principe de la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD).

A partir d'une telle propriété, l'analyse de surface d'une couche plane est alors possible par une détection de la diffraction ou de la fluorescence de la surface sous incidence rasante. Dans le cas de la diffraction, une telle technique permet dans son principe, à la fois, l'étude structurale bidimensionnelle de couches très superficielles (monocouches), par exemple l'épitaxies sur des monocristaux [21] et l'analyse tridimensionnelle d'échantillons polycristallins [19]. Dans les deux cas, l'incidence est rasante, mais la détection de l'onde diffractée se fait, respectivement, dans le plan de l'échantillon, en émergence rasante, ou dans le plan perpendiculaire, en émergence oblique.

- **Dispositif expérimental et paramètres de mesure**

Pour des analyses plus poussées des films minces texturés, un diffractomètre du type Bruker 4-cercle (D8 Discover) a été utilisé, en géométrie Bragg Brentano (θ - 2θ) (figure II. 18). Dans une telle configuration, l'échantillon est fixe, le tube à rayons X et le détecteur bougent.

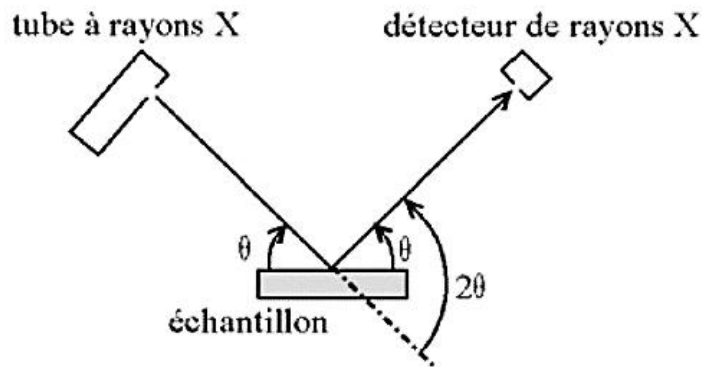


Figure II. 18. La diffraction des rayons X avec la configuration $(\theta-2\theta)$ utilisée.

Le diffractomètre est équipé d'un tube à rayons X avec une source ponctuelle scellée au cuivre et un optique Göbel Mirror pour générer un faisceau parallèle 2D-collimaté (divergence ca. $0,015^\circ$, une longueur latérale de 18 mm et une longueur d'onde $\lambda = 0,15406$ nm) et la réception / scatter / fente de soller. Les mesures de GIXRD ont été réalisées à l'aide d'un balayage du détecteur sous l'angle d'incidence rasante de $0,5^\circ$. L'optique primaire (fente de Sollér horizontale (FS1) et fente de divergence (FI)) permet de limiter la divergence horizontale ($\approx 2'$) mais surtout la divergence verticale ($0,015^\circ$) du faisceau, qui conditionne la sélectivité en profondeur de l'analyse (GIXD). L'optique secondaire de réception fente de sollér à divergence verticale (FS2), le plan monochromateur graphique (MGP) et détecteur (D) assure la sélection et la détection du faisceau diffracté. A partir de ce dispositif, l'analyse des surfaces des couches minces $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ a été effectuée à différents angles d'incidence de $0,3^\circ$ à $1,5^\circ$ de manière à mettre en évidence l'évolution de la microstructure en fonction de la profondeur. Cette profondeur de pénétration étant liée à la nature et à la densité du matériau, son estimation devient très imprécise en incidence très rasante ($\alpha < 0,5^\circ$ proche de l'angle critique), notamment lors de la présence de couches superficielles très oxydées (Figure II. 19). Enfin, dans l'interprétation des diffractogrammes GIXD, nous avons tenu compte de l'effet de réfraction quantifié expérimentalement, grâce à un échantillon de référence, ayant le même état de surface (wafer de Si monocristallin). En effet pour des angles d'incidence aussi faibles, l'écart d'indice $(1-n)$ n'est plus négligeable, et l'onde transmise et diffractée introduisant une erreur dans l'évaluation de l'angle de diffraction 2θ . Le dispositif de diffraction a permis également d'effectuer des mesures en configuration symétrique $(\theta-2\theta)$ convergente, nous avons balayé une gamme angulaire entre 30° et 65° avec un pas de $0,015^\circ$, notamment pour caractériser la formation de la phase Ni_3Fe des échantillons et le suivi de l'effet du substrat sur la

couche déposée, et permet donc d'obtenir des informations sur la direction de croissance, et sur le paramètre de maille hors du plan.

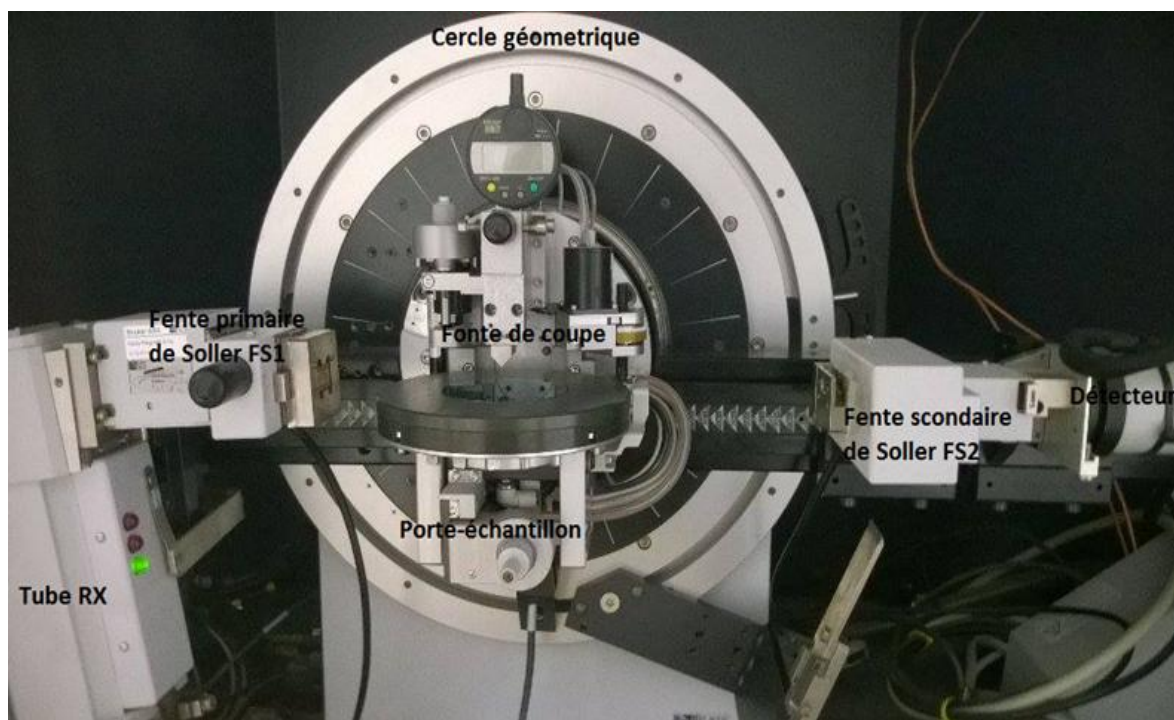


Figure II.19. Diffractomètre de type Bruker 4-cercle D8 Discover en géométrie Bragg Brentano (θ - 2θ). Laboratoire (ATTF) - l'Université Anadolu. & Müh., Turquie.

II. 2. 2. 2. Techniques de caractérisation de la surface et d'analyse de la composition

II. 2. 2. 2. 1. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDS

Dans ce travail de thèse, les images ont été obtenues à partir d'un microscope électronique à balayage, à source à effet de champ (FESEM), au laboratoire de la technologie avancée des couches minces (ATTF), de l'Université Anadolu. & Müh., Turquie. L'appareil utilisé est de marque ZEISS Supra 40, représenté dans la figure II.20. Il permet d'atteindre des grossissements de $\times 12$ à $\times 900\,000$, et d'obtenir, à une tension optimale, une résolution proche du nanomètre (1.3 nm à 15 kV ; 2.1 nm à 1 kV). La tension d'accélération utilisée est comprise entre 0.1 à 30 kV, et la distance de travail est comprise entre 5 et 10 mm. Cet appareil est couplé à un spectromètre d'analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX), qui permet l'analyse élémentaire des échantillons (analyse semi-quantitative).



Figure II. 20. MEB ZEISS Supra 40 ; Laboratoire (ATTF) - l'Université Anadolu. & Müh., Turquie.

Le microscope électronique à balayage, que nous avons utilisé, est équipé d'un système d'analyse élémentaire EDS (Energie Dispersive X-ray Spectroscopy). Ce dispositif a permis d'avoir accès à la nature des éléments présents dans la composition des couches minces. L'analyse EDS est basée sur l'interaction entre l'échantillon et le faisceau électronique ; l'émission d'électrons secondaires a pour conséquence la formation de trous. Les électrons situés sur les couches les plus externes ont des niveaux d'énergie plus faibles. Le passage d'un niveau d'énergie élevé vers un niveau d'énergie plus faible génère un rayonnement X caractéristique de l'élément considéré.

II. 2. 2. 2. Microscopie à force atomique AFM

Les couches minces évaporées présentent des grains, en surface, de dimensions nanoscopique. La caractérisation de la surface nécessite donc une méthode d'analyse très précise. De ce fait, la microscopie en champ proche s'avère être un outil intéressant à travers le microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy : AFM).

L'analyse de nos échantillons par AFM a été réalisée au laboratoire de la technologie avancée des couches minces ATTF, de l'Université Anadolu. & Müh., Turquie. L'appareil utilisé est un multimode Veeco 5-AFM en utilisant un logiciel Nanoscope 5 de l'analyseur (figure. II.21. (b)). Les mesures ont été effectuées sous atmosphère et température ambiantes, et les images topographiques tridimensionnelles AFM ont été prises en mode tapping en zones $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, à l'aide de cantilever Nanosensors de silicium porté à une fréquence de résonance voisine de 300 kHz.

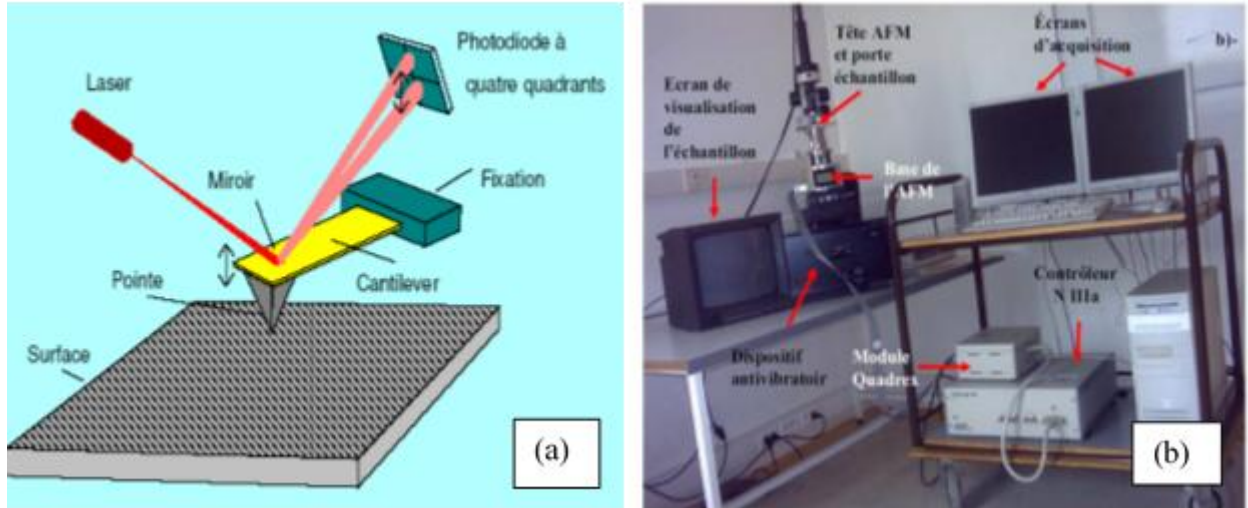


Figure II. 21. (a) Principe du microscope à force atomique et (b) Multimode Veeco 5-AFM, Laboratoire (ATTF) – de l'Université Anadolu. & Müh., Turquie.

Cette technique rend également possible l'étude quantitative de la topographie de la surface par le biais de paramètres, dont certains sont statistiques, rendant compte de la rugosité de l'aire balayée par la pointe. En l'occurrence, au cours de notre étude, nous avons pris en compte, essentiellement, le paramètre qui est associé à la rugosité d'une surface et qui est définie par :

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^N (Z_i - \bar{Z})^2}{N}} , \quad (\text{II. 4})$$

Où R_{rms} (rms, pour root means square) correspond à l'écart quadratique moyen des valeurs d'altitudes autour de leur valeur moyenne sur la surface balayée, avec N le nombre de points de mesure, Z_i la latitude du point i et $\bar{Z}$ l'altitude moyenne telle que :

$$\bar{Z} = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N Z_i , \quad (\text{II. 5})$$

II.2. 2. 3. Caractérisations magnétiques

Les propriétés magnétiques macroscopiques d'un matériau ferromagnétique sont principalement caractérisées par son cycle d'hystérésis et sa température de Curie, et déterminent si le matériau convient à une application donnée. La technique principale de caractérisation magnétique utilisée, dans ce travail de thèse pour les couches minces nanostructurées de $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, est le VSM (Vibrating Sample Magnetometer). Nous allons rapidement présenter le principe de fonctionnement de cette technique, puis expliquer les précautions à prendre pour analyser correctement des mesures d'aimantation absolue. Par ailleurs, nous remercions vivement le laboratoire qui nous a permis de réaliser ces expériences : laboratoire (ATTF) de l'Université Anadolu. & Müh., (Turquie) pour les mesures VSM.

II. 2. 2. 3. 1. Magnétométrie Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) est basé sur le principe de la détection de la variation de flux magnétique créé par un échantillon aimanté en vibration. Dans le cas d'une VSM, l'échantillon est fixé, sur une canne vibrante, verticalement au centre d'un électro-aimant. Les courants créés dans les quatre bobines de détections, placées de part et d'autre de l'échantillon, permettent de détecter les variations de flux magnétiques créés par la vibration (voir figure II.22).

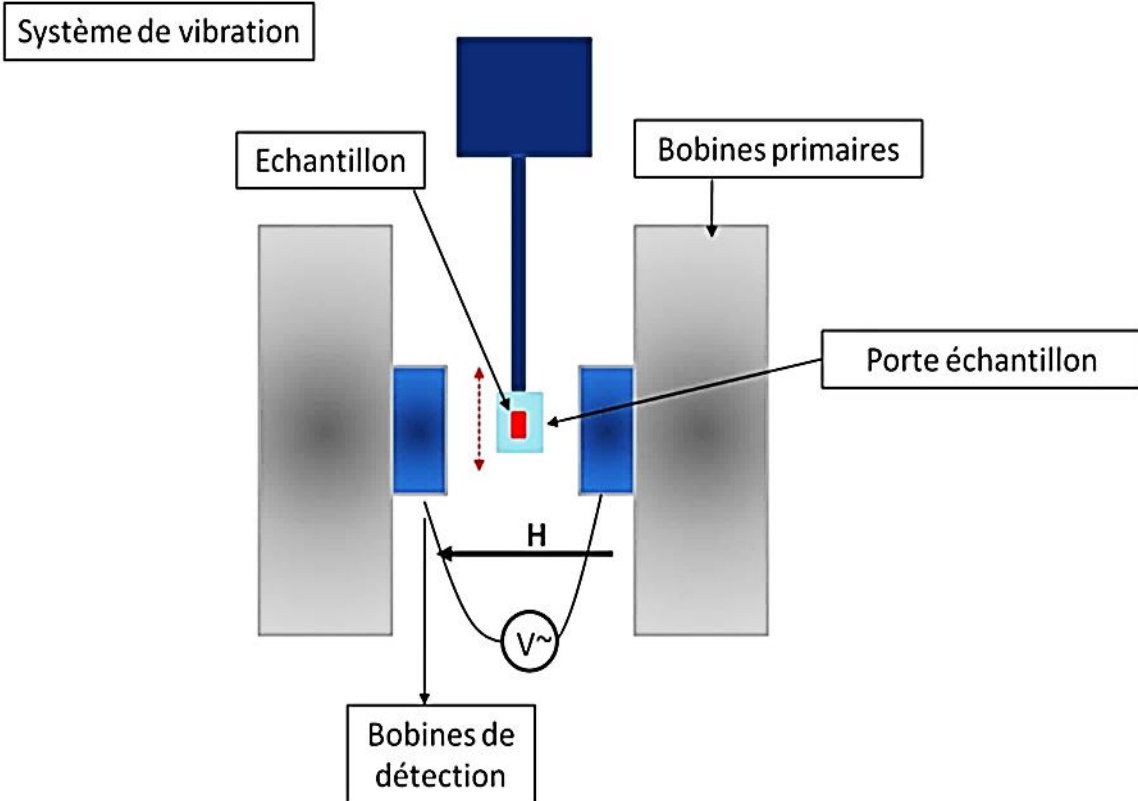


Figure II. 22. Schéma d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

Une valeur absolue de l'aimantation de l'échantillon est alors déduite à partir de ces variations de flux magnétiques. La sensibilité du VSM, de l'ordre de 10^{-6} e.m.u, par conséquent, cette technique est moins adaptée à l'étude des films magnétiques de faibles épaisseurs. Cependant les mesures sont beaucoup plus rapides à réaliser que les celles effectuées sur un autre type de magnétomètre.

II. 2. 2. 3. 2. Le système de MicroSence EV7 Vibrating Sample Magnetometer

Dans notre étude, les cycles d'hystérésis ont été obtenus à la température ambiante, en utilisant un magnétomètre à échantillon vibrant MicroSense (VSM), au laboratoire (ATTF), de l'Université Anadolu. & Müh., Turquie. Les composants du système MicroSence EV7 VSM sont présentés sur la Figure II.23; l'électro-aimant avec les pièces polaires sur lesquelles les bobines détectrices sont

montées. Le système de VSM comprend également une alimentation bipolaire DC ($\pm 50V$, $\pm 100A$), un système de refroidissement à la fois l'électro-aimant et l'alimentation, le contrôleur de VSM et un PC avec MicroSenceEV7 "IDEAS VSM" logiciel, pour contrôler les composants et recueillir les données mesurées. L'un des intérêts de cette technique de mesure est sa rapidité, car les dérives parasites gênantes sont des signaux pseudo-continus facilement éliminés par la détection synchrone.



Figure II. 23. Magnétomètre à échantillon vibrant de système MicroSenceEV7 (Vibrating Sample Magnetometer) ;(ATTF), l'Université Anadolu. & Müh., Turquie: aperçu de la configuration.

Les mesures peuvent être faites selon deux configurations possibles, avec le champ magnétique parallèle $\varphi_H=0^\circ$ ou perpendiculaire, $\varphi_H=90^\circ$ dans le plan des couches. La méthode de mesure est une méthode inductive. Dans notre travail, nous avons appliqué le champ magnétique extérieur dans le plan du film de l'échantillon, selon deux directions par rapport aux étapes ($\varphi_H = 0^\circ$: parallèlement et $\varphi_H = 90^\circ$: perpendiculaire (Figure II. 24). Avant de commencer la mesure on centre chaque échantillon entre les bobines détectrices analogique vers la norme Ni.

L'échantillon est fixé sur une tige en quartz (canne de mesure) reliée à un élément piézoélectrique. Deux champs sont appliqués sur cet échantillon : un champ statique et un champ alternatif. Le champ alternatif oscille à la fréquence de résonance du système tige-échantillon (entre 100 Hz et 1 kHz), ce qui crée une force alternative sur l'échantillon, proportionnelle au produit du moment magnétique de l'échantillon et du gradient du champ. Le transducteur piézoélectrique convertit l'amplitude des oscillations en un signal électrique proportionnel au moment magnétique de l'échantillon, lequel signal est analysé par un lock-in. En mesurant ce signal, et donc le moment magnétique de l'échantillon, pour différents champs statiques, on obtient bien une courbe d'aimantation. La sensibilité du magnétomètre VSM est généralement de l'ordre de 10^{-9} Am² à la température ambiante [22].

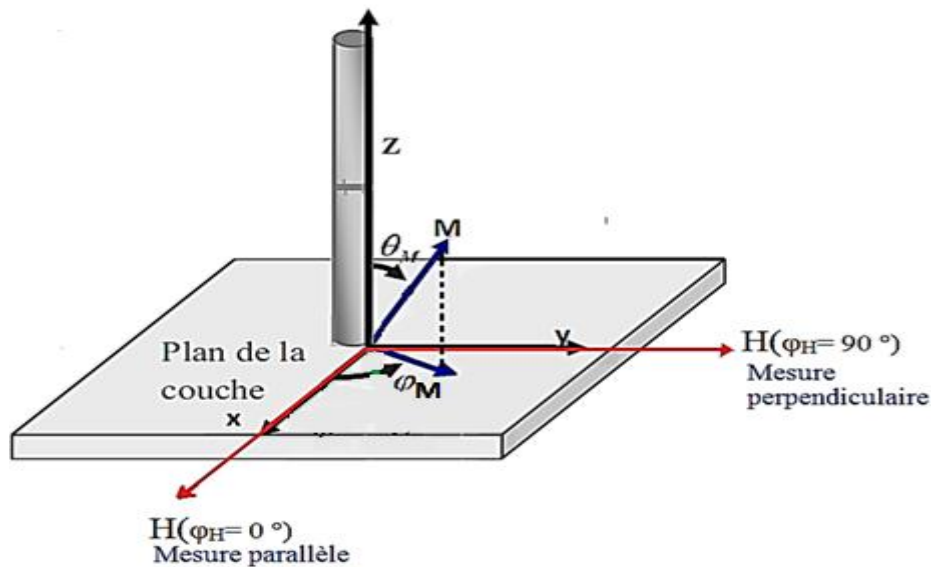


Figure II. 24. Configuration de mesures magnétiques dans le VSM.

Avec le système de MicroSence EV7 on peut également mesurer l'énergie d'anisotropie magnetocristalline. On fixe le Fe monocristallin sur le porte échantillon. H_0 est fixé à 3500 G, et on enregistre le moment magnétique du cristal lors d'une rotation de l'échantillon à 360°. Il faut trouver les angles correspondant aux différents axes cristallographiques / magnétiques et enregistrer les courbes d'aimantation de l'axe facile et de l'axe difficile.

Références bibliographie :

- [1] Base des données JCPDS X'pert High Score version 1. 0a edition (2002).
- [2] High Score software for crystallography, Philips analytical, (2002).
- [3] E. Viccario, « pratique de la microscopie électronique à balayage », les éditions de physique, A1 (1985).
- [4] D. Sahel, Rapport de Laboratoire de Microscopie Electronique, Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, (2004).
- [5] J. Y. Ying, G. H. Wang, H. Fuchs, R. Laschinski and H. Gleiter, Materials Letters 15 180 (1992).
- [6] J. Moulin, Thèse de Doctorat. Ecole Normale Supérieure de Cachan, (2001).
- [7] K. L. Lerner, B. W. Lerner, «The gale encyclopedia of Science», Third edition, volume 1, (2004).
- [8] S. B. Cahn, B. E. Nadgorny, « Mechanics, Relativity, and Electrodynamics», (2004).
- [9] J. P. Eymer et J. Teillet, "Spectrométrie Mössbauer", Technique d'ingénieur, Paris, (2006).
- [10] C. Janot, Pure & Appl Chem, Pergamon Press, Printed in Great Britain, 48, (1976) 53-64.
- [11] C. Dupeyrat, « Etude théorique de la spectrométrie Mössbauer », Rapport de stage, Université de Rouen, (2005).
- [12] N. Boukheroube, Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécanosynthèse, thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara- Boumerdes, Algérie, (2015).
- [13] G. K. White, Experimental Techniques in low temperature physics, Oxford, 1979.
- [14] C. R. Brundle, Encyclopedia of materials characterization, Oxford 1992.
- [15] E. S. Machlin, Materials science microelectronics, Elsevier, 2005.
- [16] W. Umrath, Fundamentals of vacuum technology, Cologne, 1998.
- [17] W.C. Marra, P. Eisenberger, A.Y. Cho, J. Appl. Phys. 50 (1979) 6927.
- [18] M. Brunel M., De Bergevin, Act. Cryst. A42 (1986) 299.
- [19] Y. Arnaud, M. Brunel, A.M. De Becdelievre, M. Romand, P. Thevenard, M. Robelet, Appl. Surf. Sc. 26 (1986) 12.
- [20] R.W. James, The optical principles of the diffraction of X-rays, Cornell Univ. Press, Ithaca (19651).
- [21] J. Bohr, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, M. Toney, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 1275.
- [22] L. N. Mendome, Thèse de doctorat de l'Université de Reims, (2007).

Chapitre III.

**Etude des propriétés structurales,
microstructurales, hyperfines et magnétiques
des poudres nanostructurées Ni₇₅Fe₂₅**

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la caractérisation structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques des poudres nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ obtenues par le broyage mécanique à haute énergie en utilisant le vario-broyeur pulverisette P4. Ces résultats seront interprétés et discutés.

III. 1. Propriétés structurales et microstructurales

Les propriétés structurales et microstructurales des poudres broyées ont été déterminées par la diffraction des rayons X. En plus de la cristallinité des poudres, l'identification des phases en présence et du paramètre de maille, l'analyse du profil des raies de diffraction permet de déterminer la taille moyenne et la forme des cristallites ainsi que les distorsions du réseau (ou taux moyen de microdéformations). Pour cette étude, nous avons utilisé deux types de logiciels pour l'affinement des profils des pics de diffraction : le logiciel High score Plus [1] qui est basé sur la méthode de Scherrer et le programme MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) qui est basé sur la méthode de Rietveld [2].

III.1. 1. Analyse des spectres de DRX à l'aide du logiciel X'Pert High Score

III. 1. 1. 1. Évolution structurale et la formation du composée $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés avec un diffractomètre équipé d'une anticathode en Cuivre (Cu) avec un tube à rayons X fixe, la longueur d'onde utilisée est celle des raies $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha}=0.15418$ nm). Le domaine d'analyse s'étend entre 40 et 110° avec un pas de 0.03° . Cet intervalle nous donne la possibilité d'enregistrer un nombre suffisant de réflexions pour caractériser les poudres broyées. La figure III.1 montre l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X pour les échantillons $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ en fonction du temps de broyage (0 h, 3h, 6h, 12h, 24h, 84h et 96h). Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre de départ (non broyé, 0h) est également indiqué à titre de référence. Ce dernier montre la présence des pics de Ni (111), (200), (220) et (311) correspondants à la structure cubique à faces centrée cfc et des pics du Fe (110), (200), (211) et (220) correspondants à la structure cubique centrées cc [3]. Avec l'augmentation du temps de broyage, nous remarquons que l'intensité des pics de diffraction Ni et Fe diminue progressivement. A partir de 6h de broyage, les pics de diffraction commencent à s'élargir, ce qui indique une diminution continue de la taille des grains. Cet élargissement des pics de rayons X est dû à la contrainte interne du second type qui agit au niveau macroscopique sur les cristallites (affinement de la taille des cristallites et augmentation des microdéformations) [4-6] (voir la figure III. 2. (a)). Après 12 heures de broyage, les pics (200) et (211) correspondant à α -Fe (cc) disparaissent et les pics de Ni se déplacent légèrement vers les faibles angles de diffraction.

Pour mieux illustrer ce déplacement des pics, nous avons représenté sur la figure III. 2 (a) la superposition du pic le plus intense avec le temps de broyage.

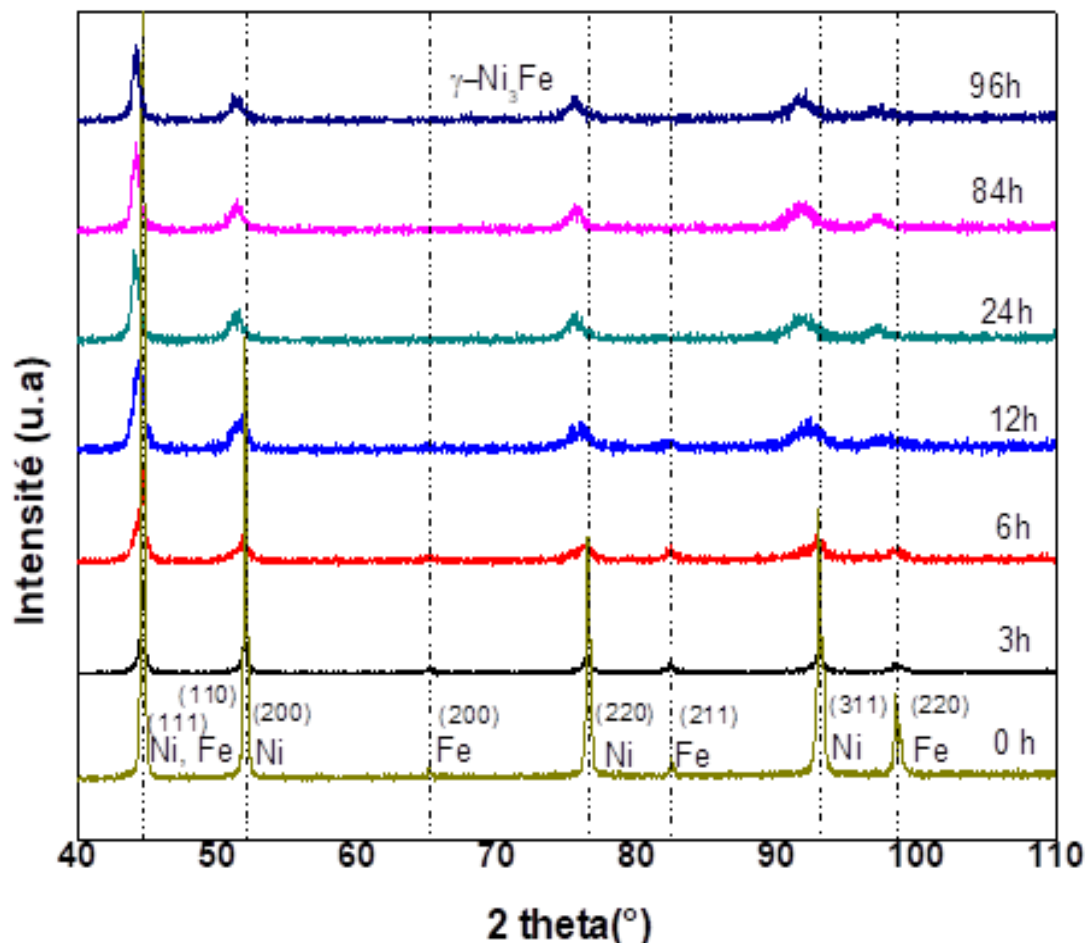


Figure III.1. Diffractogrammes de RX de Ni₇₅Fe₂₅ broyé mécaniquement pour différents temps de broyage.

Le déplacement est plus accentué jusqu'à 24 heures de broyage ; un intervalle qui coïncide avec la disparition totale des pics du fer, comme il est montré dans la figure III.1. Ce décalage des pics vers les petits angles prouve que les atomes de fer se dissolvent dans le réseau de Ni conduisant à la formation d'une solution solide cfc Ni (Fe). Le léger décalage angulaire est attribué d'une part à la formation de la nouvelle phase cfc [4,5] et d'autre part à la contrainte interne de premier type induite par le broyage [6, 7, 8]. Toutefois, afin de confirmer si la solution solide NiFe est complètement formée après 12 h de broyage, nous avons réalisé une déconvolution du pic le plus intense en utilisant le logiciel High Score plus (voir Figure III. 2. (b)). En comparant la position des pics aux fichiers JCPDS inclus dans la base de données du logiciel, nous avons montré la présence de trois pics. Le premier est caractéristique de la phase cfc NiFe (taenite), les deux autres sont liés aux phases cfc du Ni et cc du Fe. Par conséquent, nous concluons que la solution solide

Ni(Fe) n'a pas été complètement formé à 12 h de broyage. De plus, nous avons également procédé à une déconvolution du diffractogramme de l'échantillon broyé pendant 24 h et nous avons remarqué que seuls les pics de la phase cfc NiFe (taenite) sont présents indiquant sa formation totale.

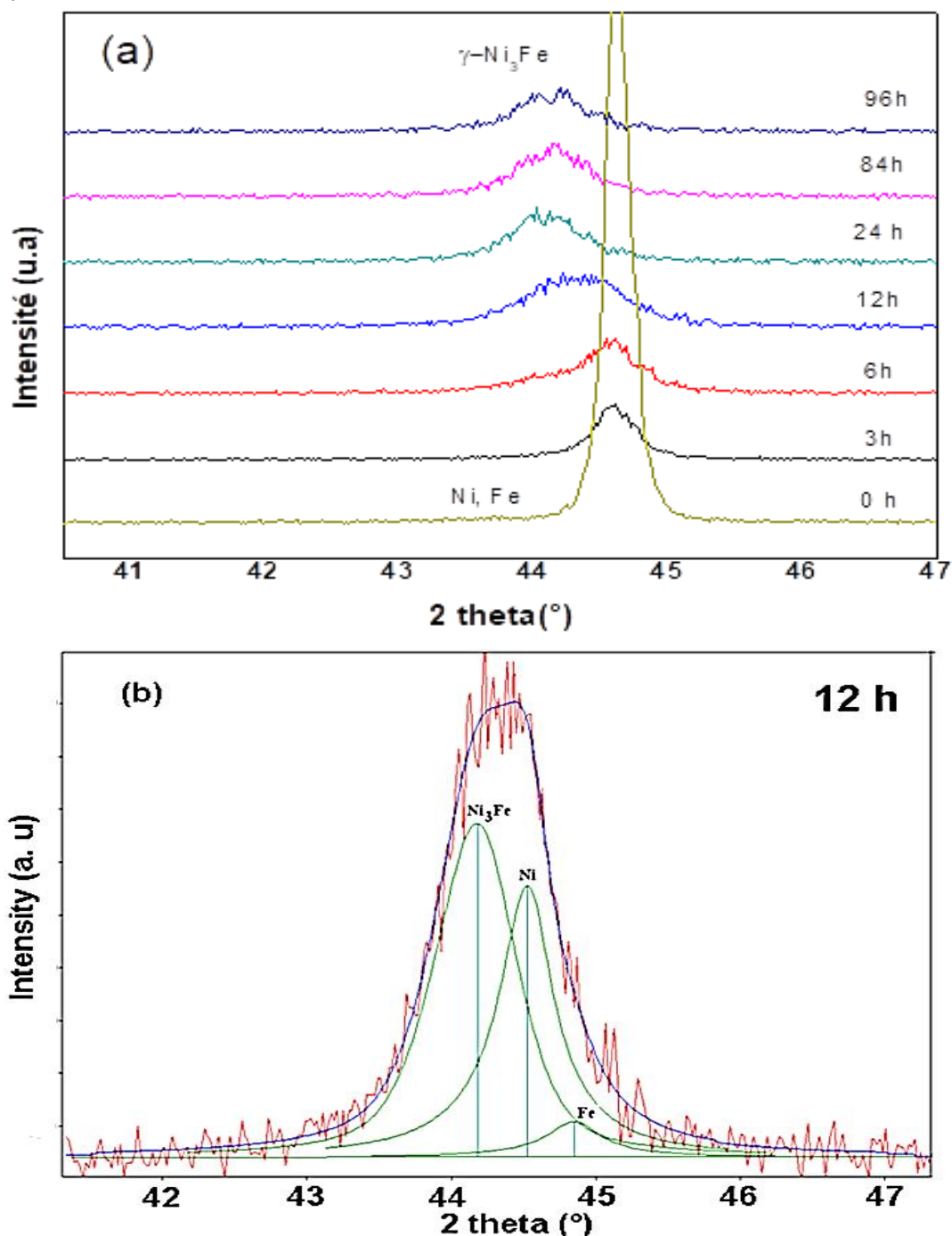


Figure III.2. (a) La superposition des pics de diffraction des rayons X les plus intenses pour différents temps de broyage, (b) Déconvolution du pic de diffraction des rayons X le plus intense de l'échantillon broyé pendant 12 h.

III. 1. 1. 2. Évolution des paramètres microstructuraux

Le paramètre de maille, la taille moyenne des cristallites et le taux moyen des microdéformations ont été déterminés après l'affinement des pics de diffraction en les deux logiciels X'Pert High Score de Philips et MAUD [1, 2].

III. 1. 1. 2. 1. Évolution de paramètre de maille en fonction de temps de broyage: affinement par le logiciel High Score Plus

Dans notre cas, les échantillons Ni₇₅Fe₂₅ possèdent une structure cubique, le paramètre de maille est ainsi donné par la relation suivante [9, 10] :

$$a^2 = d_{hkl}^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{où} \quad d_{hkl}^2 = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta}, \quad (\text{III. 1})$$

Avec (h, k, l) sont les indices de Miller et d_{hkl} est la distance inter-réticulaire;

a : paramètre de maille;

λ : la longueur d'onde des rayons X ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$) ;

θ : angle de diffraction ;

h, k et l : les indices de Miller.

Le calcul de a (nm) a été fait à partir de toutes les raies de diffraction du Ni avant la formation de la solution solide Ni(Fe). Après la formation de la solution solide (après 24 heures de broyage), le paramètre de maille a été calculé en tenant compte du pic de diffraction correspondant à la phase Ni₇₅Fe₂₅. L'évolution du paramètre de maille en fonction du temps de broyage, calculée par l'analyse des diffractogrammes de diffraction X, est montrée dans la figure III. 3. Le paramètre de maille a(nm) augmente de manière monotone et plus rapide avec le temps de broyage, de $0.3516 \pm 0.0001 \text{ nm}$ pour le Ni pur (échantillon de départ (0h)) jusqu'à $0.3559 \pm 0,0001 \text{ nm}$ après 24 h de broyage pour atteindre une valeur maximale et diminué, par la suite, constant ($0.35565 \pm 0,00014 \text{ nm}$) jusqu'à 96 h. Une variation plus importante est trouvée dans la région où le composé n'est pas complètement formé par broyage (jusqu'à 12 heure de broyage). Durant les premières heures de broyage (jusqu'à 12 h), l'augmentation du paramètre de maille a (nm) peut être expliquée par le début de formation du composé binaire NiFe. Cette augmentation peut être aussi attribuée à la dissolution des atomes de fer (rayon atomique de $1.27 \text{ \AA}$) dans la maille du nickel (rayon atomique $1.26 \text{ \AA}$) [11]. Après 24 h de broyage, la stabilisation du paramètre de maille a(nm) indique la formation complète de la solution solide Ni(Fe) de structure cfc. Pour un temps de broyage important, la valeur du paramètre de maille est légèrement supérieure à celle du massif rapporté pour l'alliage Ni₇₅Fe₂₅ et qui est de 0.35453 nm [3].

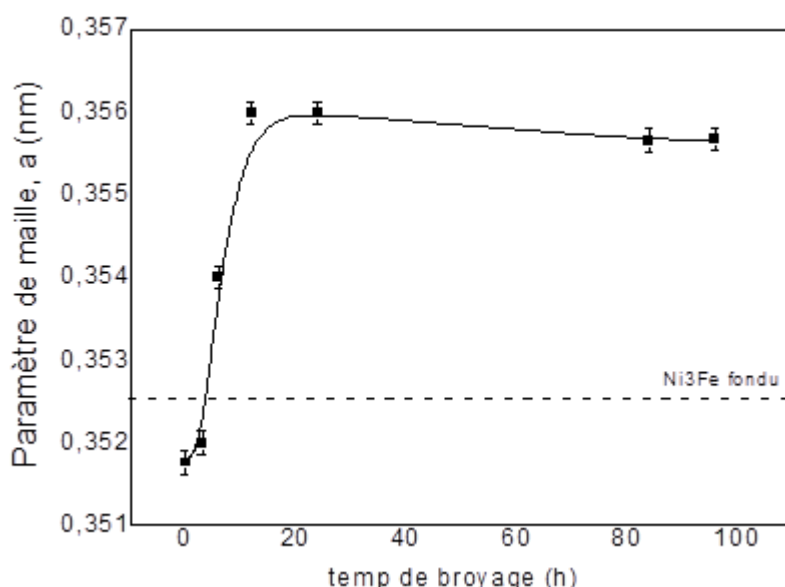


Figure III. 3. Evolution du paramètre de maille a (nm) en fonction du temps de broyage pour les échantillons $Ni_{75}Fe_{25}$.

La valeur du paramètre de maille obtenue après 24 h de broyage est comparable à celles reportées, pour la même composition, dans la littérature. Aussi, le même type de variation du paramètre de réseau en fonction du temps de broyage a été trouvé par plusieurs auteurs [6, 12, 13, 14-22]. Par ailleurs et par rapport aux alliages obtenus par fusion, le paramètre de maille des alliages obtenus par mécano-synthèse est plus grand en raison de la contribution des contraintes internes [23- 24].

III. 1. 1. 2. 2. Évolution de la taille moyenne des cristallites et du taux moyen des micro-distorsions en fonction de temps de broyage: affinement par le logiciel HighScore Plus

La taille moyenne des grains, $\langle D(nm) \rangle$, et le taux de micro-distorsions, $\langle \epsilon (\%) \rangle$, ont été calculés conjointement à partir des diffractogrammes relatifs aux différents temps de broyage suite à l'affinement des profils des raies de diffraction X par le logiciel High Score. Dans ce cas d'affinement, il est considéré que chaque pic est représenté par une fonction pseudo-Voigt (PV) qui est une combinaison linéaire d'une fonction Lorentzienne (L) et d'une fonction Gaussienne (G) [25], tel que :

$$PV(2\theta) = \gamma L(2\theta) + (1-\gamma) G(2\theta), \quad (III. 2)$$

Où γ : le paramètre de mélange, appelé aussi paramètre de forme et qui décrit la quantité du profil gaussien par rapport à la quantité du profil lorentzien.

Après avoir éliminé la contribution de la raie du rayonnement $Cu\ K\alpha_2$ du profil de raie à l'aide de la méthode de Rachinger et l'élargissement instrumental à l'aide d'un échantillon de référence de Si à l'élargissement du pic observé, ($\beta_{\text{observé}}$), les largeurs vraies β des raies ont été déterminées pour chaque pic de diffraction. Pour ce dernier, nous avons réalisé une expérience de diffraction des rayons X sur un échantillon de référence, le silicium (Si) pure polycristallin. Le diffractogramme obtenu est représenté sur la figure III. 5. A partir de ce diffractogramme, nous avons déduit la valeur de ($\beta_{\text{instrumentale}}$) qui sera retranchée du ($\beta_{\text{observé}}$), pour obtenir la contribution effective de l'échantillon dans l'élargissement du pic [19].

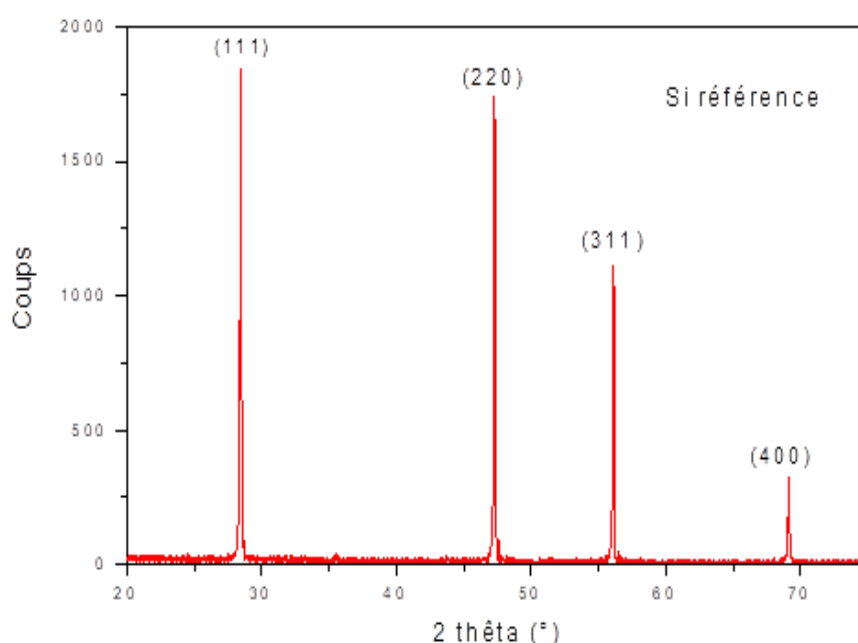


Figure III.5. Diffractogramme des rayons X obtenu sur l'échantillon de référence (Si)

La taille moyenne des grains, $\langle D \text{ (nm)} \rangle$, a été calculée à l'aide de la relation de Scherrer incluse dans le Logiciel High Score Plus et qui est donnée par la relation III. 3 [26] :

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

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

λ : Longueur d'onde en nm de la raie $K\alpha_1$ du rayonnement X ;

θ : Angle de diffraction ;

β_L : contribution de la Lorentzienne à la largeur vraie β et qui traduit l'effet de la taille des cristallites et égale à $[\beta(\text{observé}) - \beta(\text{instrumentale})]$, $\beta(\text{observé})$ est la largeur intégrale calculée

directement à partir du pic de diffraction et β (instrumentale) représente la contribution de l'instrument à la largeur observée.

Le taux moyen de micro-distorsions, $\langle \varepsilon \rangle$ (%), a été calculé en utilisant la formule de la tangente incluse dans le logiciel High Score plus et qui est donnée par la relation III. 4 [27] :

$$\langle \varepsilon \rangle (\%) = \frac{\beta_G}{(4 \tan \theta)} \quad (\text{III.4})$$

β_G : Contribution de la Gaussienne à la largeur vraie β et qui traduit l'effet des micro-distorsions et égale à $[\beta^2(\text{observée}) - \beta^2(\text{instrumentale})]^{1/2}$.

La figure III. 6 montre l'évolution de la taille moyenne des cristallites, $\langle D \rangle$ (nm), du taux moyen de micro-distorsions $\langle \varepsilon \rangle$ (%), en fonction du temps de broyage.

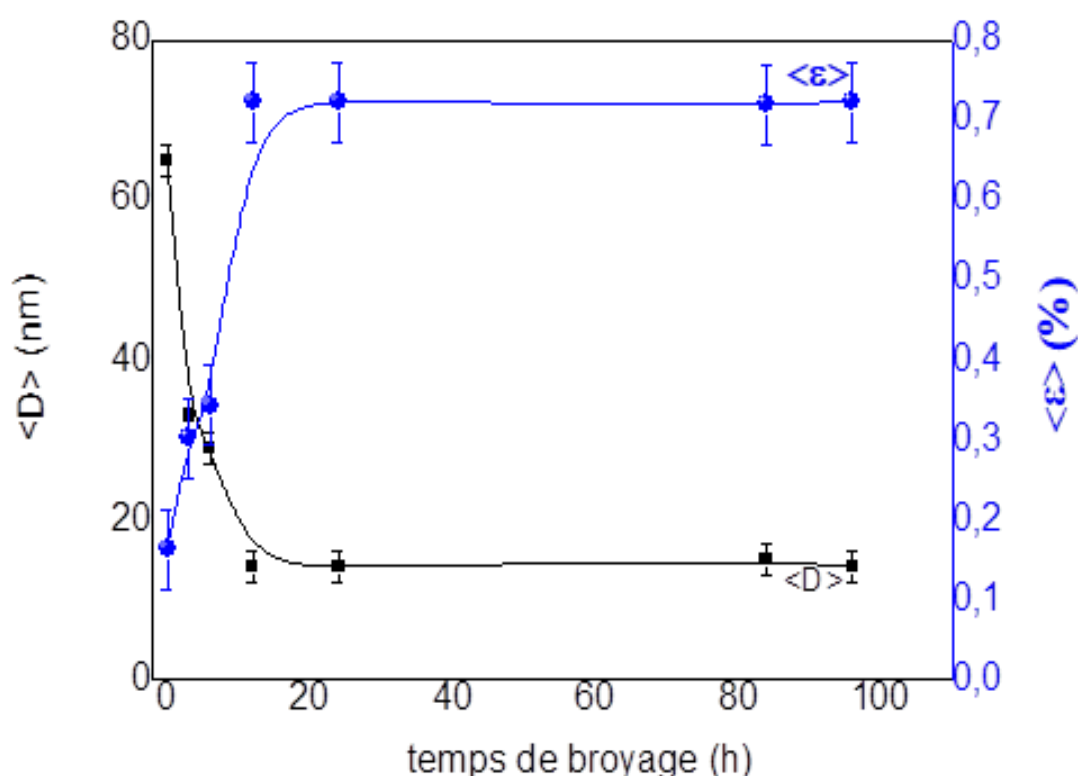


Figure III.6. Evolution de la taille moyenne de cristallites $\langle D \rangle$ (nm) et du taux moyen de micro-distorsions $\langle \varepsilon \rangle$ (%) des poudres Ni₇₅Fe₂₅ en fonction du temps de broyage.

Il est clair que la taille des cristallites diminue de façon monotone avec l'augmentation de la durée de broyage. La réduction $\langle D \rangle$ est accompagnée d'une augmentation de $\langle \varepsilon \rangle$. En effet, la taille moyenne des cristallites diminue de 65 ± 2 nm pour la poudre non broyée (0 h), jusqu'à 14 ± 2 nm pour une durée de broyage de 96 h, ce qui correspond alors à un état stationnaire. Ceci est en parfait accord avec plusieurs résultats de la littérature [28, 29]. Avec l'augmentation du temps de broyage,

une forte densité des défauts est générée entraînant une augmentation des micro-contraintes dans les particules de poudre. A cause de la déformation plastique importante et des phénomènes répétés de fractures et de soudage, les tailles des cristallites sont réduites à l'échelle nanométrique, ce qui confirme les résultats obtenus par diffraction de rayons X.

La valeur moyenne de micro-distorsions augmente de $0,162 \pm 0,05\%$ à $0,72 \pm 0,05\%$, pour un temps de broyage de 96 heures. Le temps de broyage pour lequel est observé une saturation des contraintes est le même que celui pour lequel la taille des grains reste à une valeur constante [29, 30].

L'affinement de la taille des grains et l'augmentation des microdéformations ont été observés pareillement par plusieurs auteurs. I. Chicinas et al. [28, 29] ont obtenu une valeur moyenne de la taille des grains de l'ordre de 12nm après 52h de broyage. F. Popa et al. [9] ont trouvé, après 28 h de broyage, une valeur de $\langle D \rangle$ égale à 18 nm. Shiyue et al. [20] ont estimé par la formule de Scherrer que la taille des cristallites $\langle D \rangle$, et la contrainte moyenne $\langle \epsilon \rangle$, sont de l'ordre de 12 nm et $\sim 0.49 \%$, respectivement, après 120 heures de broyage. Il est bien connu, qu'au cours d'un broyage haute énergie, les particules de poudres sont assujetties à des déformations plastiques à froid produisant une grande densité de défauts tels que les défauts ponctuels, dislocations et joints de grains. Au début du broyage, ces déformations sont localisées dans les bandes de cisaillement qui sont constituées de trains de dislocations de forte densité. Au milieu du processus, qui correspond à une certaine valeur du taux de microdéformations, les dislocations s'annihilent et se recombinent pour former des joints de grains à faibles désorientations séparant les grains individuels.

III. 1. 2. Analyse des diffractogrammes de RX par la méthode Rietveld (logiciel MAUD) : évolution de la structure et des paramètres microstructuraux

La taille nanométrique des grains entraîne un élargissement important des pics de diffraction. Pour faire un calcul, plus ou moins rigoureux, de ces tailles nanométriques, il est possible de simuler les diagrammes de manière globale à l'aide d'un affinement structural par la méthode de Rietveld existante dans le logiciel MAUD. Cette méthode de Rietveld combinée avec l'analyse de Fourier peut, en effet, décrire de façon plus exacte l'élargissement des pics de diffraction. Les contributions de la taille de cristallites $\langle D(nm) \rangle$ et du taux de microdéformations $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ dans l'élargissement du pic peuvent être séparées et évaluées à partir d'un modèle anisotrope basé sur les règles de Popa (Popa rules) [30, 31].

III. 1. 2. 1. Principe général de la méthode d'affinement Rietveld

Le programme original de l'affinement des structures publié en 1969 par Hugo Rietveld [32] a connu des applications restreintes dans l'étude de poudres par diffraction neutronique. La méthode de Rietveld consiste à affiner la structure et non à la déterminer. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique du matériau, puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental par une technique de minimisation de type moindre carré, de l'amplitude de la différence entre les valeurs observées et les valeurs calculées des intensités et des positions de toutes les réflexions des différents plans réticulaires, une fois le groupe d'espace connu ainsi que la position des différents atomes dans la maille élémentaire de l'échantillon. La minimisation des moindres carrés est renouvelée jusqu'à l'obtention du meilleur affinement du diagramme de diffraction expérimental considéré dans son ensemble (voir annexe A). L'exploitation s'effectue à l'aide du logiciel "MAUD" (Material Analysis Using Diffraction) dans lequel l'analyse structurale utilise un affinement basé sur la méthode de Rietveld et l'analyse microstructurale est basée sur les séries de Fourier [33]. C'est un programme général de diffraction/analyse de réflectivité principalement basé sur la méthode de Rietveld qui permet, en plus de l'affinement de la structure d'un échantillon, d'analyser sa microstructure. Pour cette dernière, deux différents modèles ont été mis en œuvre dans ce logiciel : le model isotropique de Delf et le model anisotropie de Popa. Dans notre étude, nous avons choisi le modèle d'approche Popa. En effet, le modèle anisotrope de Popa [31, 34, 35] considère une forme non sphérique des grains et est adapté pour une meilleure estimation de la taille moyenne des cristallites $\langle D \text{ (nm)} \rangle$. Cette approche tient compte de l'anisotropie de la forme des cristallites et des microdéformations, du fait que ces deux paramètres dépendent du vecteur de diffraction $\vec{k}$. On considère alors la fonction du profil de l'échantillon comme étant le produit de convolution des effets de taille des domaines cohérents et des microdéformations. La déconvolution de ces effets d'élargissement anisotrope des raies s'opère par un développement en série harmonique sphérique des contributions des micro-contraintes et des tailles à partir des largeurs intégrales. Des fonctions Gaussienne et Lorentzienne peuvent être utilisées pour estimer la taille et les micro-contraintes anisotropes (règles de Popa) [36].

III. 1. 2. 2. Calibration instrumentale

La connaissance a priori de la contribution de chacun des effets intervenants dans le profil de raies observé est nécessaire pour extraire les paramètres pertinents caractérisant l'échantillon. Le profil est une composition de deux contributions différentes, la contribution de l'échantillon et de ses

imperfections structurales appelé profil vrai, et la contribution représentant la résolution instrumentale. Les sources d'aberrations instrumentales diffèrent d'une technique de diffraction à l'autre (géométrie de Bragg-Brentano, chambre Guinier, ...etc.). La fonction de résolution instrumentale est la résultante de la convolution des différents profils d'aberration de type géométrique et de l'optique du diffractomètre (divergence du faisceau, écart à l'alignement du système optique, dimension non nulle de la source, largeur des fentes, dispersion énergétique du faisceau, monochromateur, ...) [37].

III. 1. 2. 1. Affinement du diagramme du standard

L'élargissement des pics provient de la délocalisation du faisceau incident sur l'échantillon (lié à sa géométrie). En effet, pour évaluer la contribution instrumentale à l'élargissement des raies de diffraction, un affinement préalable du diffractogramme du standard utilisé est nécessaire. Cette étape d'analyse est fondamentale avant d'entamer l'affinement des diagrammes des échantillons élaborés. Les profils de raies sont en général décrits par un mélange de fonctions Lorentzienne et Gaussienne. C'est le cas de fonction Pseudo-Voigt définie comme la contribution d'une Lorentzienne pure et d'une Gaussienne pure. L'élargissement angulaire (Half Width at Half Maximum) des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de Gaglioti pour décrire la dépendance angulaire de la largeur de pic [38]. Lors de l'affinement, les paramètres de taille et de microdéformations doivent être fixés à zéro, indiquant au programme qu'il s'agit d'une caractérisation instrumentale. Une fois ce travail fait, les paramètres instrumentaux seront fixés et enregistrés afin de les utiliser par la suite pour affiner les diagrammes de diffraction des échantillons à étudier. Donc, seuls les paramètres de la microstructure des phases à étudier seront considérés comme paramètres d'élargissement des pics en choisissant un modèle d'élargissement des pics et un modèle de calcul de la taille moyenne des cristallites et du taux moyen des microdéformations ; ces modèles étant introduits dans le programme Maud. L'affinement du diffractogramme du standard doit être effectuée chaque fois que la configuration de l'instrument est modifiée ou pour tout changement d'installation de l'instrument [39, 44]. Dans cette étude, l'effet instrumental a été évalué en utilisant un échantillon standard d'une poudre de Y_2O_3 . Un exemple d'affinement du diffractogramme de l'échantillon de référence Y_2O_3 est représenté sur la Figure. III.7.

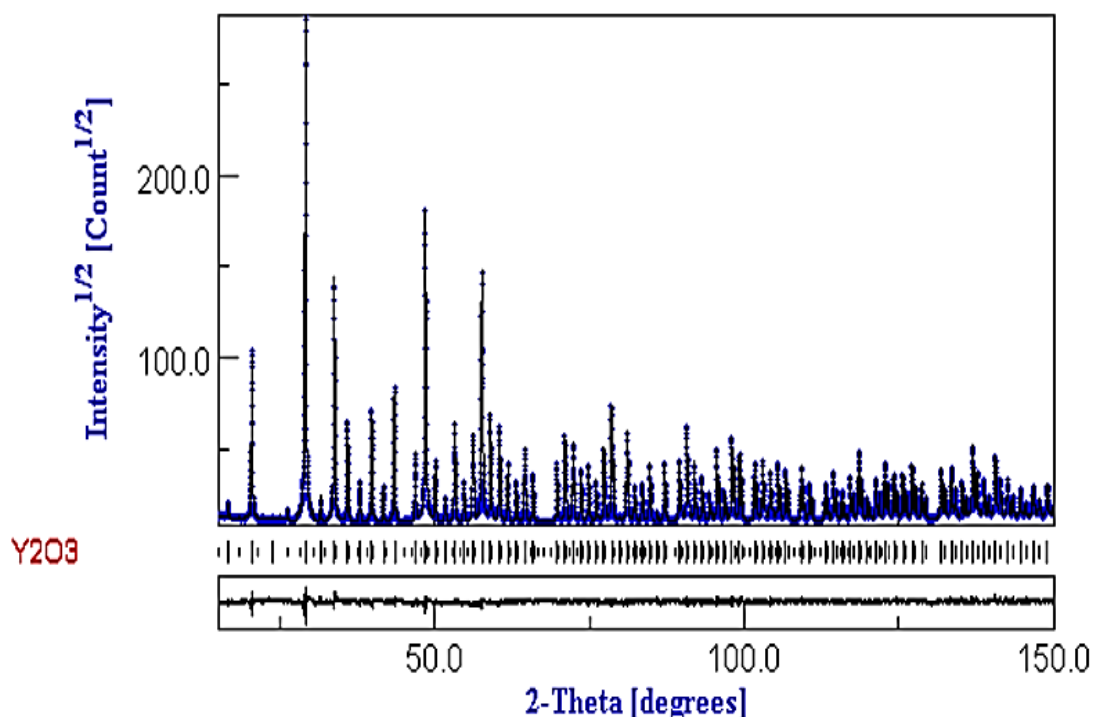


Figure III.7. Diffractogramme affiné de l'échantillon standard de la poudre Y_2O_3 .

III. 1. 2. 3. Affinement des diffractogrammes des échantillons de $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$

III. 1. 2. 3. 1. Ajustement par phases cristallines

Après plusieurs essais d'affinements, de chaque diagramme de DRX, avec plusieurs phases, en utilisant le modèle anisotrope de N. C. Popa [32] qui tient compte du profil intégral, nous avons constaté 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 satisfaisants confirmant un meilleur ajustement du diffractogramme. Nous présentons dans ce qui suit les diffractogrammes affinés de la poudre de $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ non broyée et de celles broyées pendant 3 et 12 h. L'affinement a été effectué avec les paramètres du nickel cfc, α -fer cc et de la phase cfc Awaruite du $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, le groupe d'espace du système cubique $\text{Pm}3\text{m}$ et le paramètre de maille fixé et pris égal à celui des fiches ASTM 38- 0419 ($a = 0.3545(3)$ nm).

Le diffractogramme du mélange initial (figure III. 8) non broyé (0h), montre la présence de tous les éléments purs du nickel et du fer avec un paramètre de maille égal à 0.3573 nm et 0.2786 nm, respectivement. Ce diffractogramme montre la présence des pics de Ni (111), (200), (220) et (311) correspondant à la structure cubique à faces centrée cfc [3] et des pics du Fe (110), (200), (211) et (220) correspondant à la structure cubique centrées cc [3].

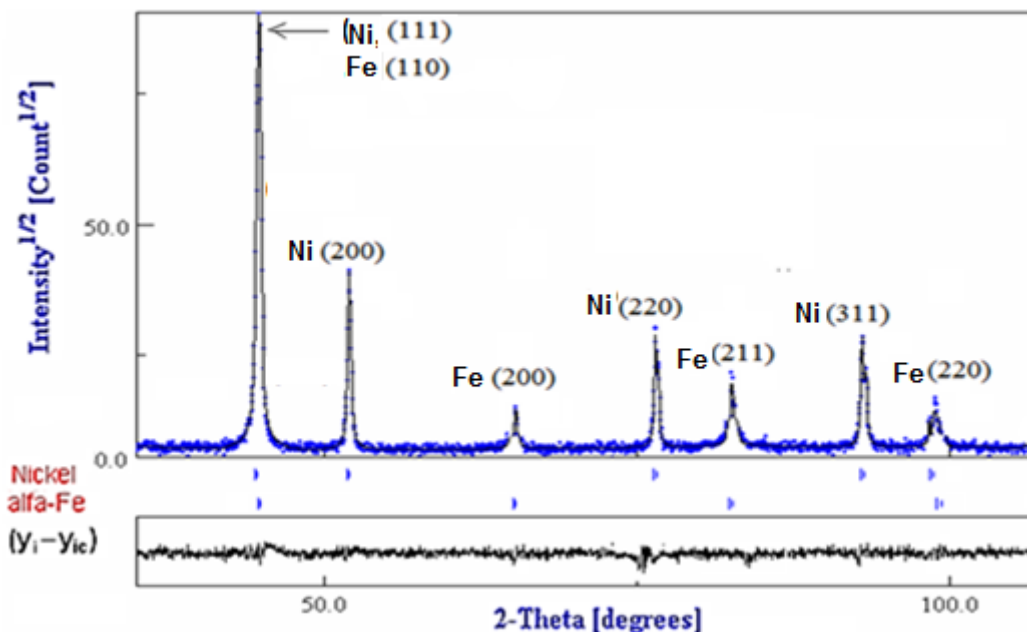


Figure III.8. Diffractogramme du mélange initial non broyé.

Les figure III.9 et III.10 montre les diffractogrammes affinés des échantillons broyés pendant 3 et 12h. Le meilleur ajustement est obtenu avec le modèle d'anisotropie de forme qui tient compte du profil intégral des pics de diffraction, dû à l'anisotropie de forme de la taille des cristallites, comme le montre la figure III.9. L'application de ce modèle sur la poudre broyée pendant 3h par exemple a eu pour effet de modifier la forme des grains, de la forme sphérique à la forme pseudo cubique.

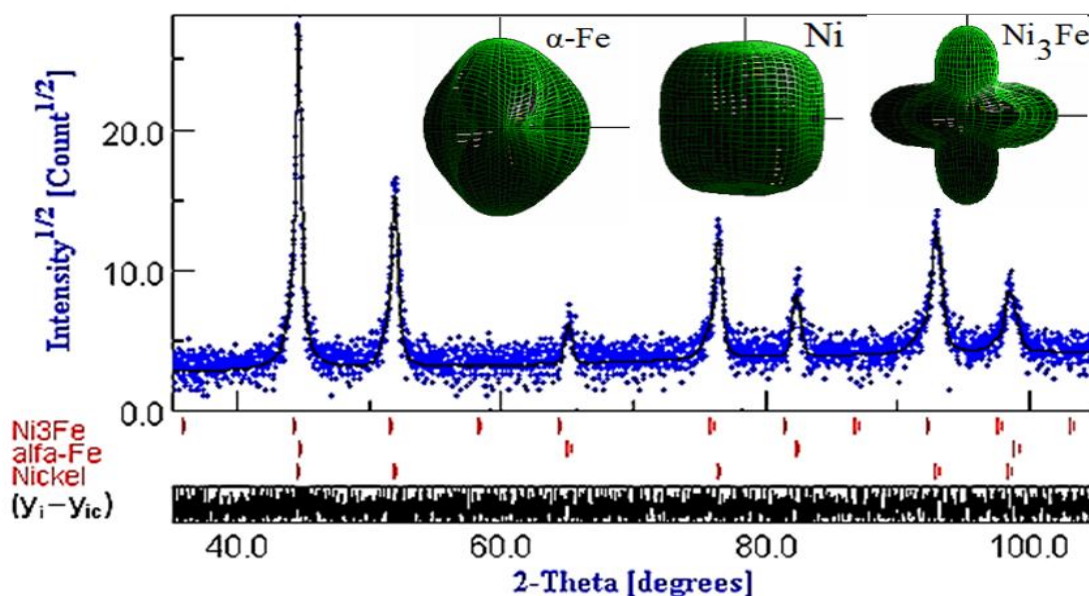


Figure III.9. Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ après 3h de broyage.

La représentation des diffractogrammes montre la présence d'un bruit de fond plus au moins grand. Au-delà de 3 h de broyage, le bruit de fond devient de plus en plus important. Le bruit de fond des diffractogrammes X est, en général, la somme de deux contributions : une contribution instrumentale et une contribution de l'échantillon, qui dans certains cas peut contenir des informations intéressantes. L'origine de ces deux contributions est multiple. Le fond instrumental provient du rayonnement utilisé (résidus d'autres longueurs d'ondes), du diffractomètre ou de l'environnement de l'échantillon (diffusion d'air ou raies de diffractions parasites, etc.). Cependant, le fond continu de l'échantillon a pour origine certaines particularités structurales de l'échantillon comme l'ordre à courte distance ou la présence d'une phase amorphe. Le meilleur affinement Rietveld du diffractogramme de RX de la poudre broyée pendant 3h (Figure. III.9) a été obtenu par l'introduction de la phase $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ de structure cfc en plus des éléments purs : $\alpha\text{-Fe}$ (cc), Ni (cfc). La diminution de l'intensité et de l'élargissement des pics de Bragg du fer et du Ni sont liés à la réduction de la taille des cristallites et à l'introduction de différents types de défauts à l'intérieur des domaines de diffraction. Ces phénomènes sont dus aux déformations plastiques sévères, aux dislocations et aux différents types de défauts introduits durant le processus de broyage suite aux chocs répétés billes-poudre-billes et billes-poudre-paroi de la jarre. Le décalage du pic de diffraction du Ni vers les faibles angles peut être expliqué par la diffusion des atomes de Fe dans le réseau du Ni et la formation de la solution solide Ni (Fe) de structure cfc. Dans les diffractogrammes du mélange des poudres de $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ broyées pendant 12h reportés sur la figure III.10, avec la présence d'un bruit de fond plus prononcé, on distingue les mêmes constatations décrites précédemment (voir la section III.1.1.1, figure III.1), la disparition des pics de diffraction du fer est observable (surtout les réflexions (200) et (211), (voir figure III.8). Cela s'explique par le fait que la diffusion des atomes de fer dans le réseau du Ni et la formation de la solution solide de Fe(Ni) de structure (cfc) avec le broyeur planétaire P4 peuvent être due à l'énergie supplémentaire apportée par l'intensité de broyage. Cependant, après 24 h de broyage on trouve la présence de la phase $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ désordonnée dont les transformations ont été attribuées à l'accumulation des défauts d'empilement et à l'augmentation de l'énergie stockée dans les particules de poudre.

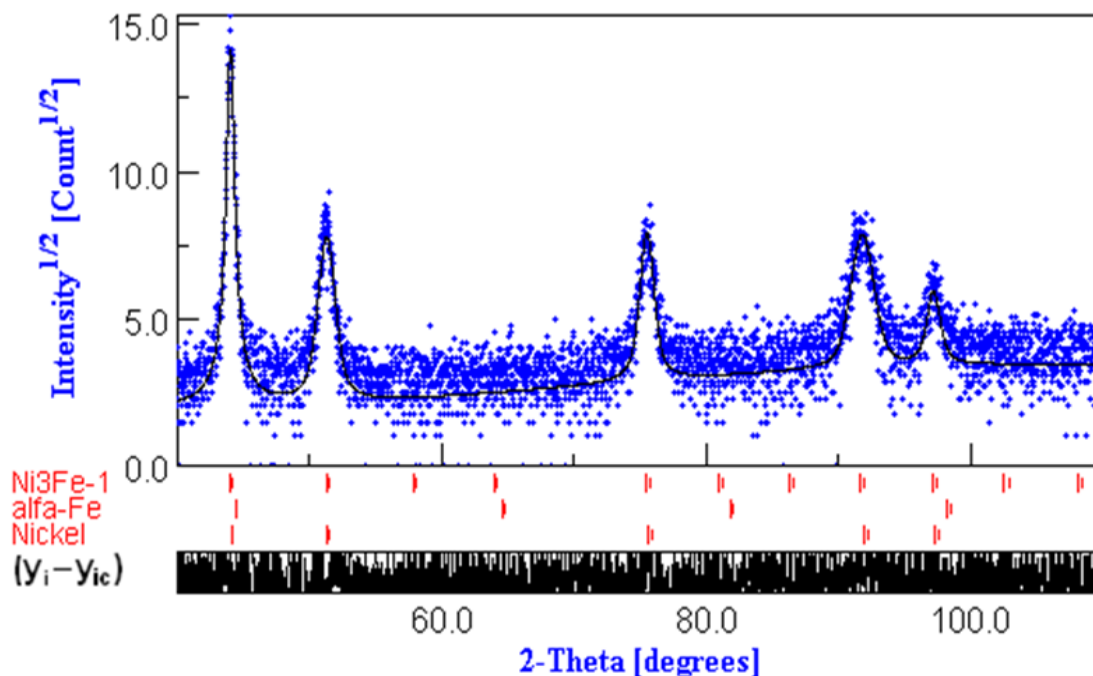


Figure III.10. Affinement Rietveld du diffractogramme X du mélange de poudres $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ après 12h de broyage.

La formation du composé $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, en fonction du temps de broyage, a été suivie par diffraction des rayons X (DRX). La figure III.11 montre l'évolution de la fraction volumique des différentes phases durant le broyage.

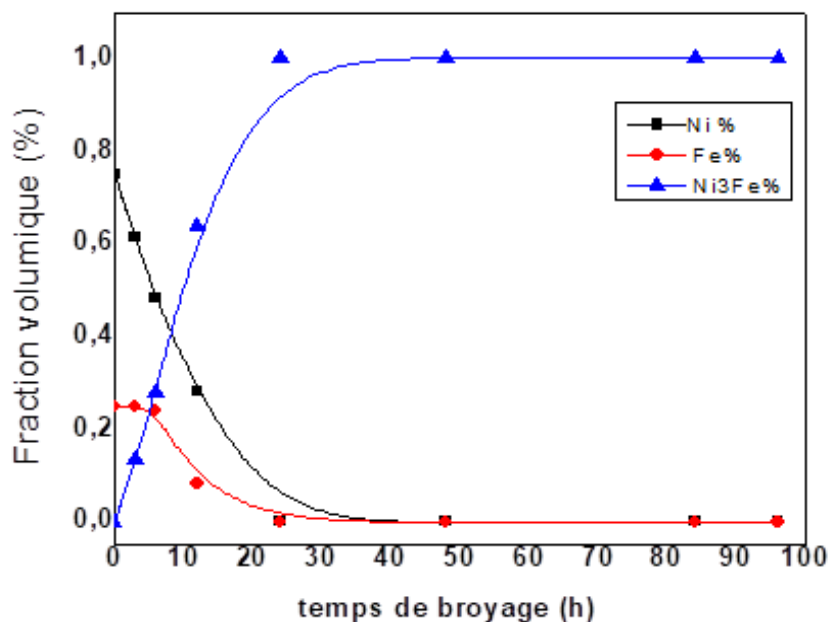


Figure III.11. Évolution des fractions volumiques du Ni (cfc) et de Fe (cc) dans le mélange $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ en fonction du temps de broyage.

La diminution de la fraction volumique du Fe (cc), jusqu'à 1% environ, peut être expliquée par la réduction de la taille de ses domaines de diffraction et/ou sa transformation vers la forme de la structure de cfc qui se traduit par l'augmentation de la fraction volumique du la solution solide NiFe (cfc) (voir figure. III.11). Il est à noter que le NiFe de structure cfc est métastable à température ambiante, devient instable par l'introduction d'énergie externe de type thermique ou mécanique [41]. Les transformations ou la formation de la solution solide (diffusion), induites par broyage mécanique haute énergie, ont été attribuées à l'accumulation des défauts d'empilement et à l'augmentation de l'énergie stockée dans les particules de poudre. Un résultat similaire a été obtenu par spectroscopie Mössbauer [6]. La phase formée par la dissolution du fer est le Ni_3Fe .

III. 1. 2. 4. Évolution de paramètre de maille en fonction de temps de broyage

L'analyse des pics de diffraction peut conduire au calcul du paramètre de réseau du composé étudié. L'évolution du paramètre de réseau en fonction du temps de broyage, calculée par l'affinement Rietveld de diffractogrammes de diffraction X, est montrée dans la figure III.12.

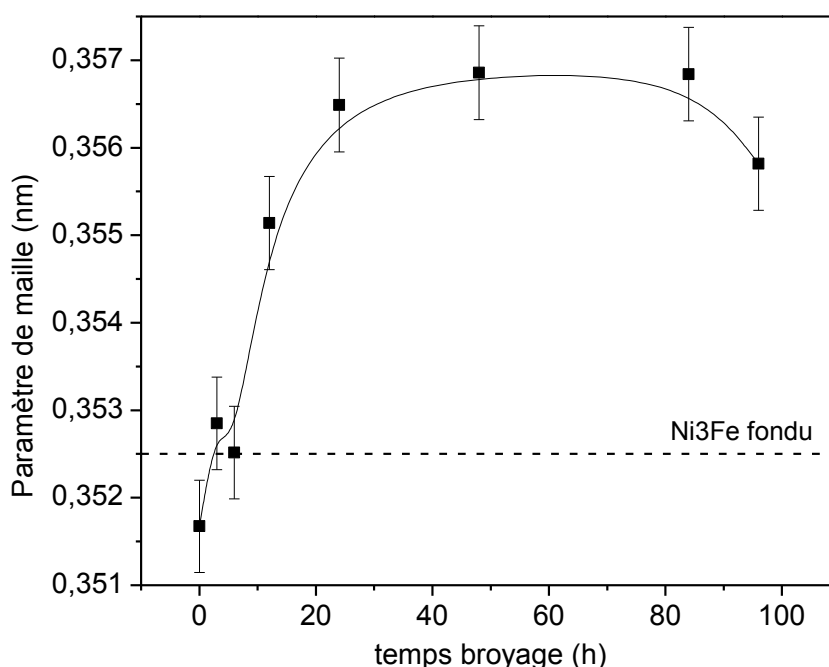


Figure III.12. Évolution du paramètre de maille a (nm) en fonction du temps de broyage.

La valeur du paramètre de réseau augmente continuellement avec le temps de broyage ; elle atteint une valeur de l'ordre de $0,356 \pm 0,001$ nm après 24h de broyage. Une variation plus importante est trouvée dans la région où le composé n'est pas complètement formé par broyage (jusqu'à 12 heures de broyage). L'augmentation du paramètre de maille a comme explication le fait que, dans les

premières étapes, le composé NiFe commence à se former et à croître dans l'échantillon. Également dans la nouvelle quantité formée, des défauts sont introduits par broyage. Ainsi, cette augmentation peut être liée aux distorsions du réseau cristallin suite aux déformations plastiques sévères ou à des phases cristallines désordonnées, peu cristallisées avec une taille de grains très petite. Une fois le composé formé (plus de 12 heures), le paramètre de réseau augmente légèrement jusqu'à $0,356 \pm 0,001 \text{ nm}$ avec la continuation du broyage. Pour 96 h de broyage, une légère diminution du paramètre de réseau a été enregistrée ($a = 0,355 \pm 0,001 \text{ nm}$) pouvant être attribuée à la température élevée qui intervient dans la guérison partielle des contraintes.

III. 1. 2. 5. Évolution de la taille moyenne des cristallites et du taux moyen des micro-distorsions: affinement Rietveld

La figure III.13 présente l'évolution de la taille moyenne des cristallites, $\langle D \rangle$, et du taux de micro-déformations, $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, du mélange Ni (Fe) en fonction du temps de broyage.

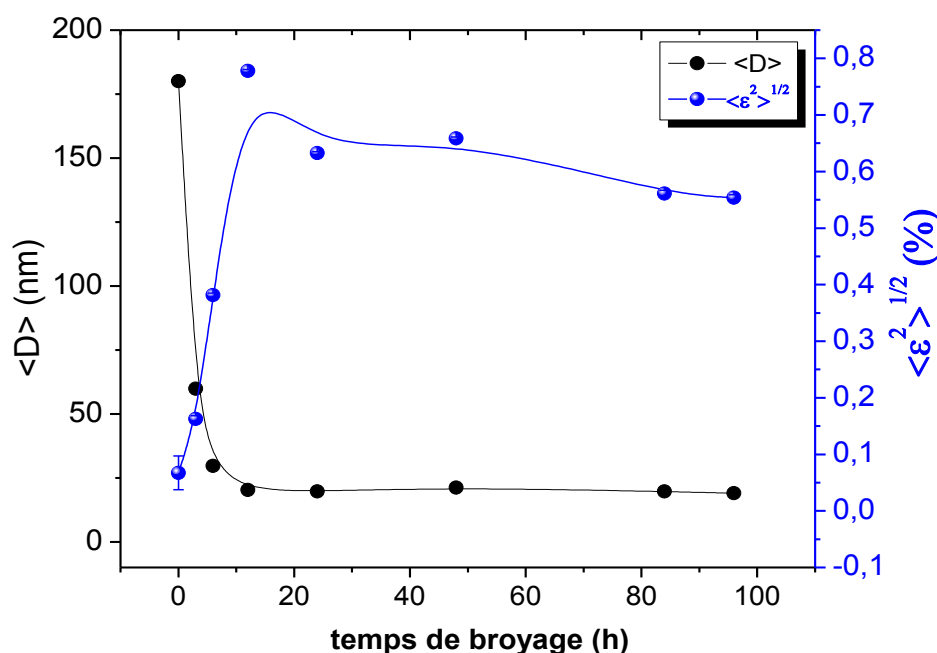


Figure III.13. Evolution de la taille moyenne des cristallites, $\langle D \rangle$ (nm), et du taux moyen de micro-distorsions, $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%), en fonction de temps de broyage.

La taille moyenne des cristallites diminue rapidement au début de broyage et sa valeur passe de $180,0 \pm 0,5 \text{ nm}$ pour l'échantillon non broyé à $20,0 \pm 0,5 \text{ nm}$ pour 12 h de broyage, puis se stabilise à partir de 24 h de broyage à une valeur de $19,0 \pm 0,5 \text{ nm}$. Avant 12 h de broyage, on observe un mélange de phases ($Ni_{75}Fe_{25}$, Ni, Fe) et il sera difficile de séparer la contribution du $Ni_{75}Fe_{25}$ de

celle de Ni. Une fois que le composé $Ni_{75}Fe_{25}$ commence à se former, la taille des grains diminue avec la continuation du broyage et se stabilise à une valeur de 19 nm après 24 h de broyage. En se basant sur le modèle proposé par Li et al. [42] qui décrit l'évolution de la taille des grains lors des déformations mécaniques, la taille critique définie par l'intersection des deux courbes est de l'ordre de 20 nm. Il est à noter que la valeur minimale obtenue par affinement Riteveld (20 nm) est supérieure à celle obtenue par la méthode de Scherrer, justifiant le caractère estimatif de cette dernière pour ce genre de calcul. Simultanément avec l'évolution de la taille des grains, le taux de microdéformations, $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%), augmente pendant le premier stade de broyage pour atteindre une valeur limite de l'ordre de 0.740 ± 0.005 % après 12 h de broyage et une légère diminution est enregistrée après ce temps avec une stabilisation pour les grandes durées de broyage. Des dépendances similaires pour $\langle D(nm) \rangle$ et $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%) ont été observées pour différents alliages préparés par broyage mécanique [43, 44]. A cause du principe de fonctionnement de P4 qui se base sur le choc, il provoque d'importantes déformations ce qui explique leur niveau élevé lors des premiers stades de broyage. Les contraintes, elles aussi, augmentent jusqu'à une valeur de saturation en fonction du temps de broyage.

III. 2. Évolution de la morphologie en fonction du temps de broyage

L'évolution de la morphologie des poudres en fonction de la durée du broyage a été suivie par MEB. La figure III.14 montre les différentes images correspondantes aux différents temps de broyage (0, 3, 6, 24 et 96 h). Différentes morphologies sont présentes pendant les étapes de broyage mécanique. Pour le matériau de départ, il est clairement mis en évidence qu'il existe des particules de fer (les plus grandes) et des particules de nickel (les petites). Durant les premiers temps de broyage, les particules de poudres sont aplaties par la force de compression et les déformations plastiques. Le grossissement des particules durant ce stade initial du broyage montre que le phénomène de soudage à froid est dominant, car la poudre est relativement tendre au début du broyage. Les amas qui se forment ne sont pas encore homogènes et les différentes particules semblent seulement collées les unes aux autres. Comme conséquence des phénomènes de fracture intensive et de soudage à froid (comme représenté sur la figure III. 1 b), les particules composites sont formées après 3 heures de broyage. Certaines de ces particules ont une autre structure formée de couches superposées de Ni et de Fe, par exemple pour 3 heures de broyage (figure III.14 (b)). Cette structure en couches est progressivement détruite avec le temps de broyage prolongé. Avec l'augmentation du temps de broyage, on peut voir qu'il y a un stade où la formation de particules en forme de plaquettes est favorisée, par exemple pour 6h de broyage et un autre stade pour lequel les particules majoritaires sont de forme arrondie. Après 24 h de broyage, la forme arrondie des

particules est dominante et une réduction de la taille des particules est observée (voir Figure III.14. (d)). A partir de cette durée de broyage, les poudres broyées sont plus au moins homogènes correspondant à un état stationnaire du processus de broyage et qui est caractérisé par un équilibre entre la fracture et le soudage. En augmentant le temps de broyage au-delà de 24 h, la progression du raffinement de la taille particules continue et pour la plus longue durée de broyage (96 h, voir Figure III.14. (e) et (f)), les particules de poudre présentent de petits diamètres et sont relativement homogènes en taille.

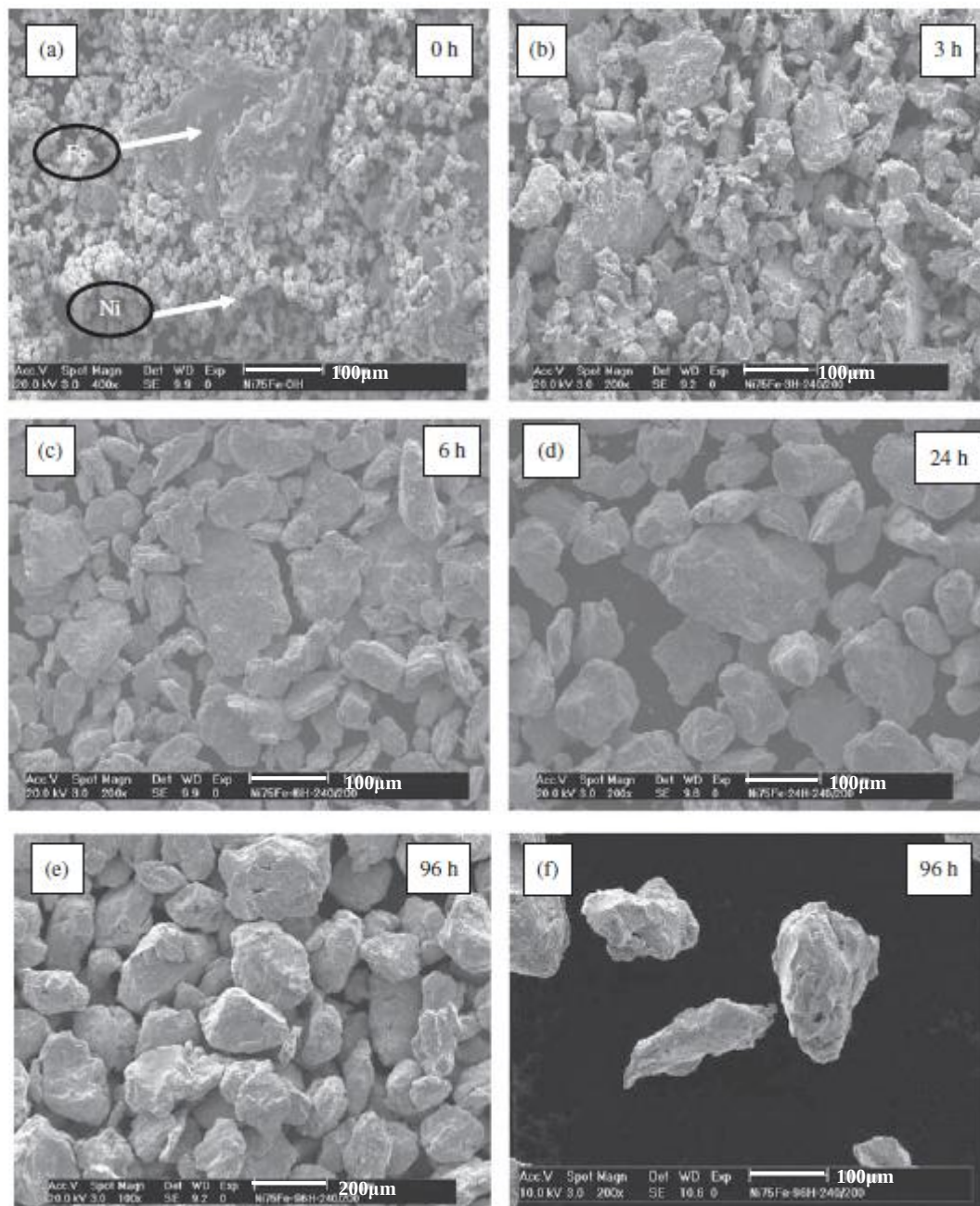


Figure III.14. Micrographies MEB de poudres $Ni_{75}Fe_{25}$ pour différentes durées de broyage : (a) 0 h ($Ni_{75}Fe_{25}$ non broyé); (b) 3 h; (c) 6 h; (d) de 24 h; (e) 96 h (f) 96 h.

La cartographie élémentaire par EDS couplée au MEB a été réalisée sur des poudres alliées mécaniquement. La Figure III. 15. montre les cartes de distribution de Ni et Fe pour les zones sélectionnées de certains échantillons. La figure III .15 (a) montre que pour une durée de broyage de 6 heures, il devient difficile de faire la distinction entre les particules de Ni et de Fe, indiquant le début du processus d'alliage des éléments Ni et Fe. Cependant, on peut également observer que les particules de nickel et de fer élémentaire sont toujours séparées les unes des autres. A partir de 24 heures de broyage (figure III.15 (b)), les cartes élémentaires montrent que les distributions élémentaires Ni et Fe sont étroitement corrélées indiquant que les deux éléments sont complètement alliés et une solution solide de NiFe est formée.

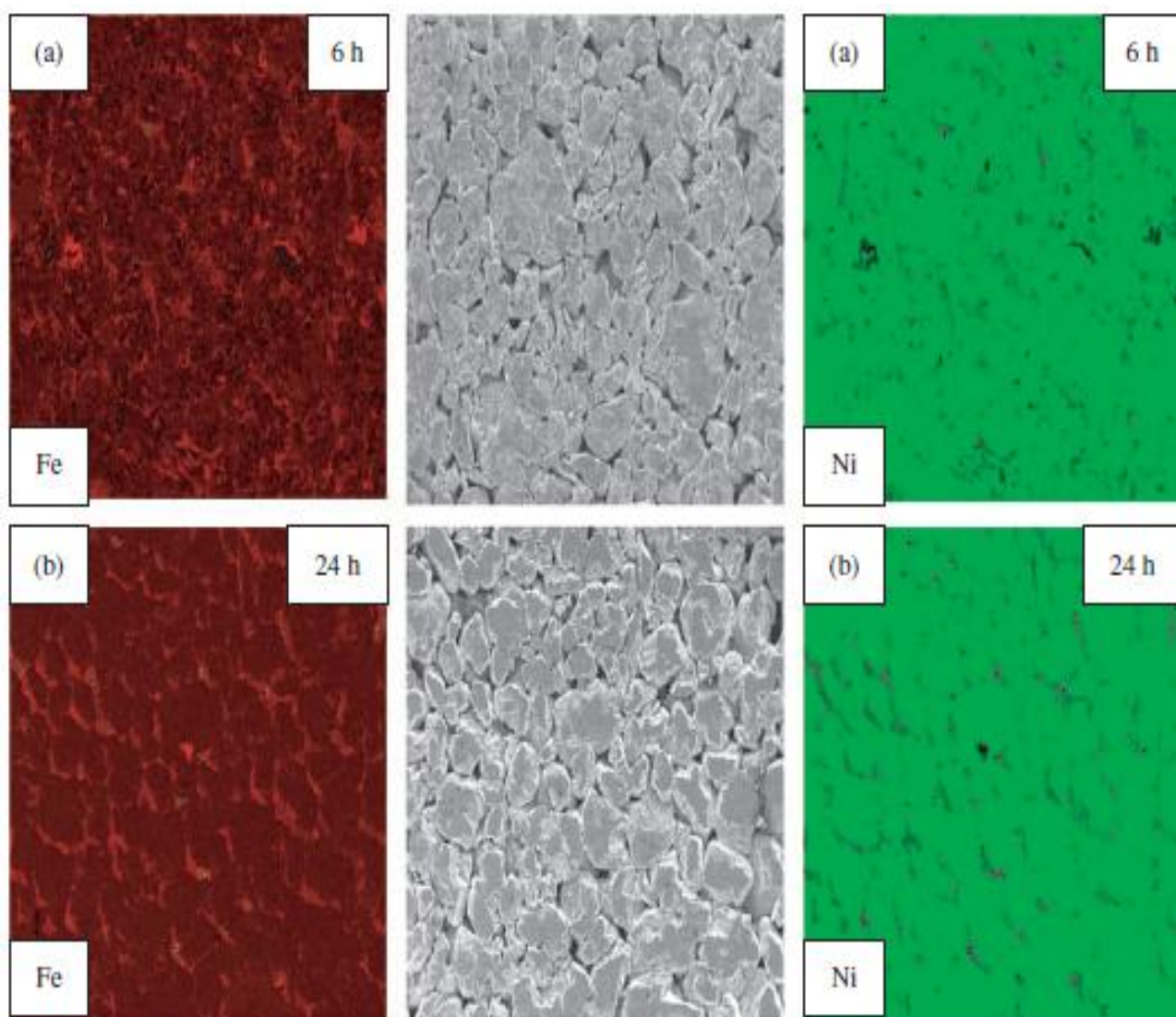


Figure III.15. Cartes de distribution de Ni et de Fe pour différents temps de broyage : (a) 6 h et (b) 24 h.

Les analyses de dispersion d'énergie par rayons X (EDS) ont été faites sur les échantillons broyés pendant 6, 24, 48 et 96h. La Figure III.16 montre des exemples de spectres EDS de ces échantillons.

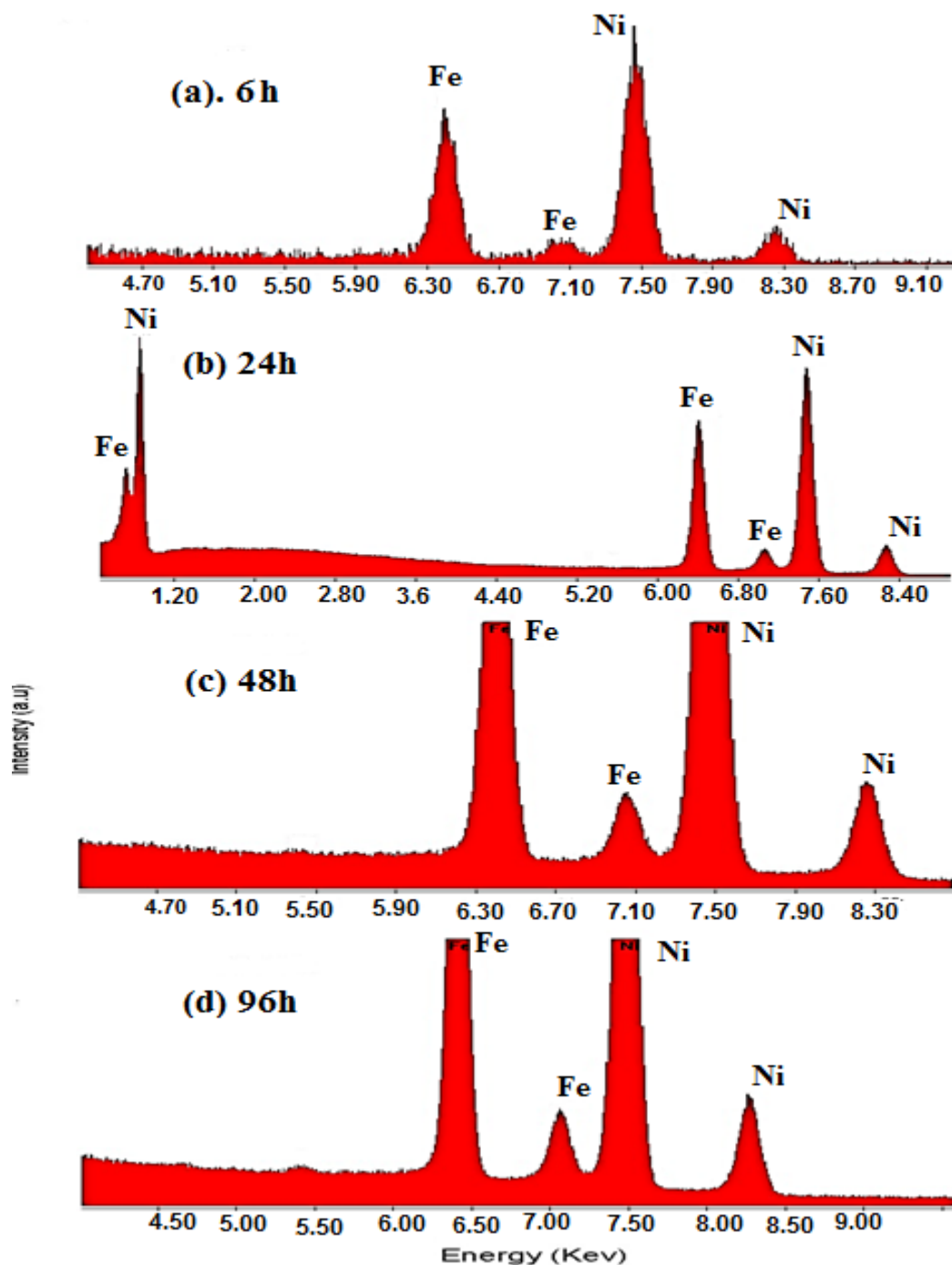


Figure III.16. Les spectres EDS des échantillons broyés pendant 6, 24, 48 et 96 h.

L'analyse des spectres EDS a été effectuée pour toutes les poudres élaborées. Les spectres ont confirmé que la composition des échantillons broyés pendant 24 h et 96 h est très proche de la composition nominale (même stœchiométrie) $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$.

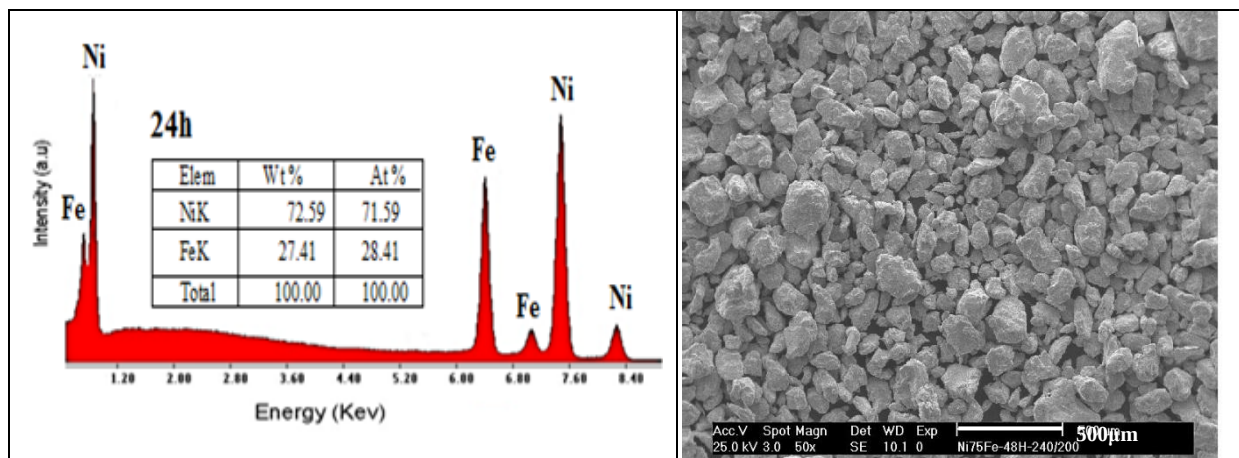


Figure III.17. Analyse de la composition de stœchiométrie avec EDS de la poudre broyée pendant 24 h.

De plus, aucune contamination avec le Chrome Cr provenant du milieu de broyage (jarres et/ou billes) n'a été observée, au moins, avec une quantité supérieure à 0.1at.%, ce qui est la limite de résolution de la technique EDS. Nous notons également l'absence de contamination avec l'oxygène O_2 pour tous les temps de broyage.

III. 3. Les études magnétiques

III. 3. 1. Courbes d'hystérésis

Les courbes d'hystérésis (l'aimantation versus le champ magnétique appliqué H) des poudres nanostructurées après différents temps de broyage sont présentées dans la figure III.18. Tous les cycles sont étroits, présentant de faibles pertes magnétiques et saturent rapidement avec le champ appliqué. Ceci indique que les échantillons sont des matériaux magnétiques ferromagnétiques doux qui possèdent de très faibles champs coercitifs (voir la figure III.18). A partir de ces courbes d'hystérésis, nous avons déduit les valeurs de l'aimantation à saturation, M_s , et du champ coercitif, H_c , correspondants aux différents temps de broyage.

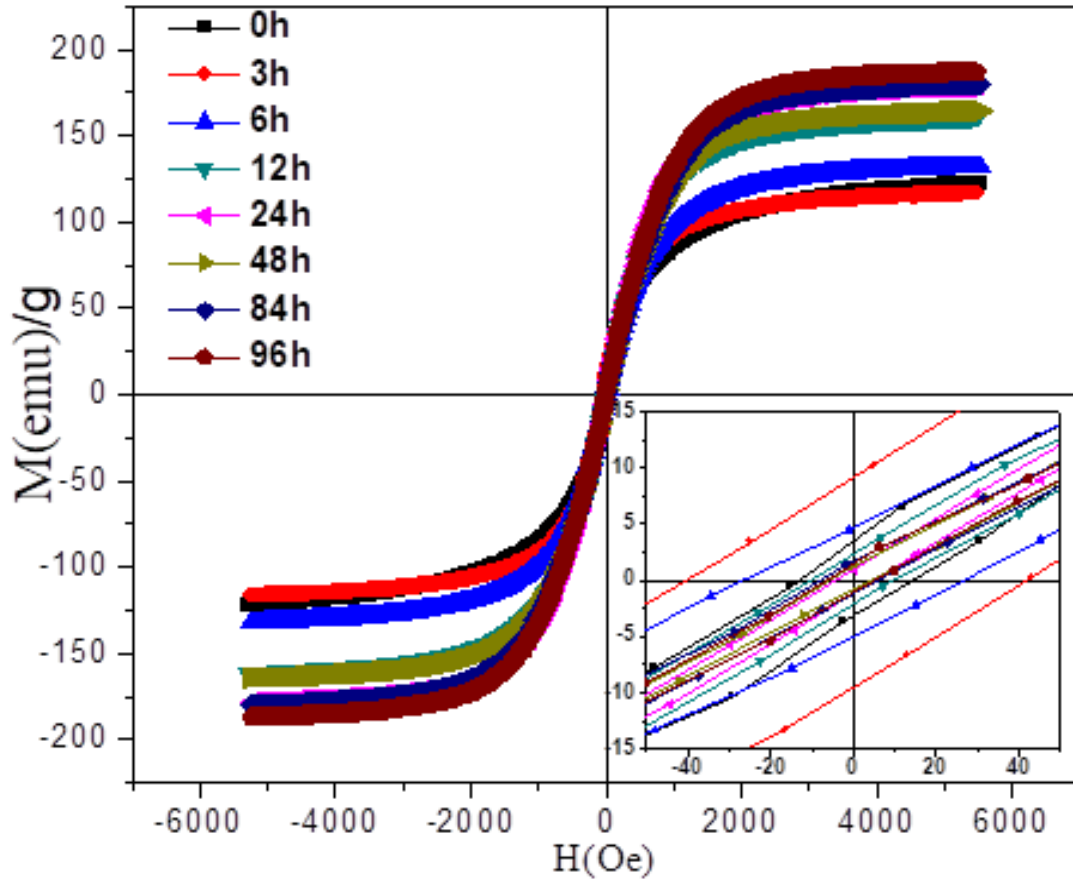


Figure III.18. Courbes d'hystérésis (aimantation vs. le champ appliqué H) pour les échantillons $Ni_{75}Fe_{25}$ broyés à 6, 24, 48, 84 et 96 h.

III. 3. 1. 1. Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de temps de broyage

La valeur de l'aimantation à saturation, M_s , a été estimée à partir de la région du champ magnétique élevé de la courbe $M(H)$ (voir figure III. 19). Dans cette région, l'effet de la rotation des directions d'aimantation des domaines est prédominant, et le changement de l'aimantation (M) en fonction du champ appliqué (H) est relativement faible. La relation entre M et H dans cette région s'appelle « la loi de l'approche à saturation » et est modélisée sous la forme suivante [45] :

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \chi H \quad (\text{III. 6})$$

Avec : a un coefficient lié aux défauts et/ou micro contraintes, b un coefficient lié à l'anisotropie cristalline et χ est attribuée à la susceptibilité au champ indépendant. La méthode consiste à ajuster la courbe de l'aimantation $M(H)$, en aller et en retour, dans la région du champ magnétique élevé, puis on prend la moyenne des deux valeurs obtenues de M_s (M_s d'aller et M_s de retour) [37].

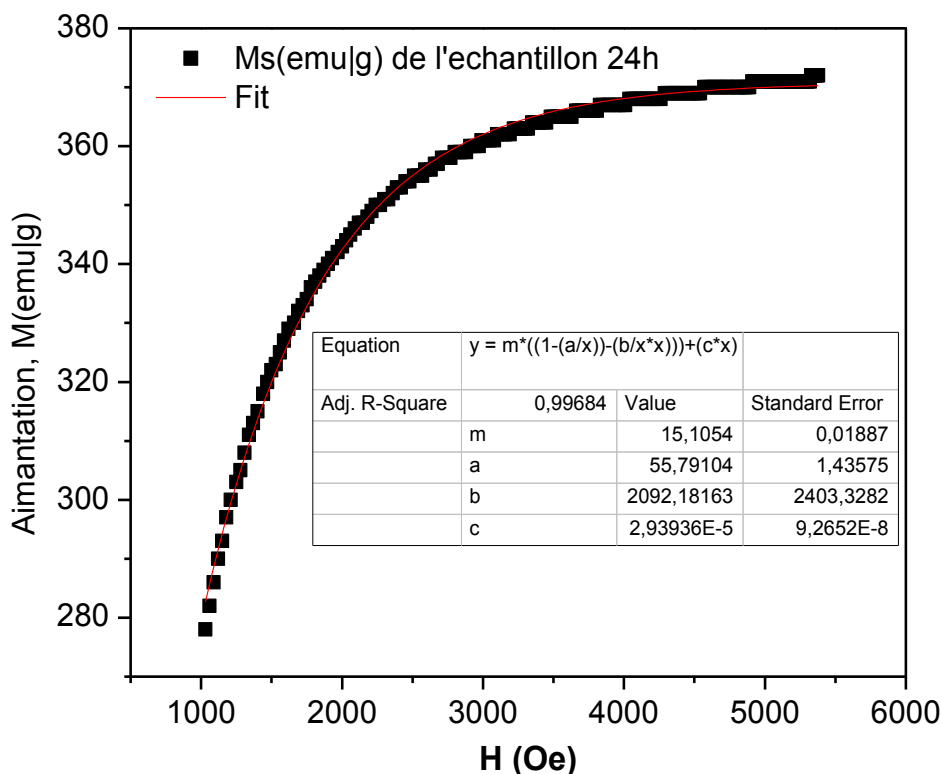


Figure III. 19 : Exemple d'ajustement de la courbe $M(H)$ en retour pour la poudre broyée pendant 24 h.

La figure III.20 présente l'évolution de l'aimantation à saturation, M_s , en fonction du temps de broyage. Nous remarquons que l'aimantation augmente de façon monotone avec l'augmentation du temps de broyage. L'aimantation augmente progressivement avec la formation de l'alliage, et avec l'augmentation du paramètre de maille, on assiste à un accroissement du moment magnétique. Un comportement similaire de M_s a été déjà rapporté par de nombreux auteurs [12, 46,47], Cette augmentation de M_s peut être aussi attribuée à l'achèvement de l'alliage et à la réduction de l'anisotropie magnéto-cristalline due à la réduction de la taille des grains, conduisant à une rotation plus facile de parois de domaine [48]. En effet, la diminution de la taille des grains tend à réduire la moyenne de l'anisotropie magnéto-cristalline sur des grains nanométriques aléatoirement orientés. Pour les faibles tailles de grains, chaque grain peut être considéré comme un seul domaine magnétique éliminant l'influence des parois de domaine magnétique [49].

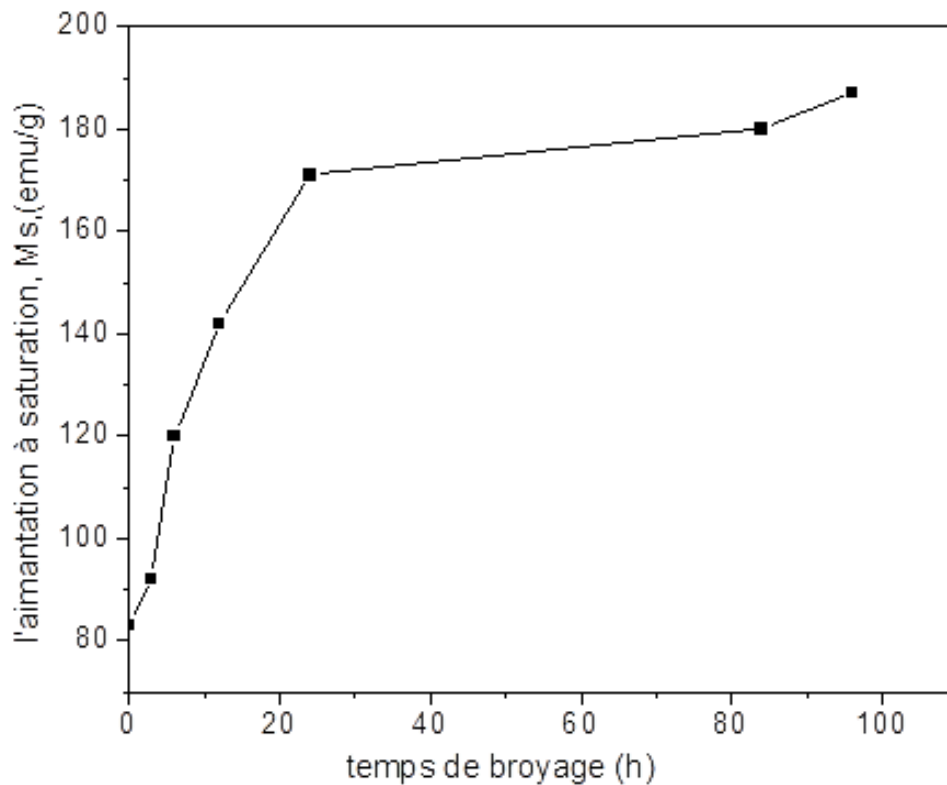


Figure III.20. Aimantation à saturation des poudres Ni₇₅Fe₂₅ en fonction du temps de broyage.

III. 3. 1. 2. Évolution du champ coercitif en fonction du temps de broyage

Les propriétés magnétiques douces sont fortement corrélées à la microstructure et plus précisément à la taille des grains car les parois du domaine magnétique interagissent avec les joints des grains qui sont un facteur déterminant pour tous les alliages magnétiques doux mais avec des conditions à la minimisation de H_c parfois antagonistes. La coercivité est généralement liée à l'anisotropie magnétique. Elle peut être forte dans les alliages ou composés associés aux éléments de transition. Ainsi, lorsque la taille des grains s'approche de la longueur d'échange l_{ex} , l'anisotropie magnéto-cristalline moyenne de cristallites orientées aléatoirement offre une résistance aux parois de Bloch et la coercivité s'approche des faibles valeurs qui sont caractéristiques des alliages amorphes et nanocristallins ferromagnétiques.

L'augmentation de H_c peut être due à de nombreux facteurs affectant la coercivité, parmi lesquels la taille des grains (D), l'aimantation à saturation (M_s), et le paramètre de maille (a). Elle peut être exprimée comme suit [50] :

$$H_c \approx 3\sqrt{(KT_C K_1)/(aM_s)} \frac{1}{D}, \quad (III.7)$$

Où, H_c : le champ coercitif; K : l'anisotropie magnéto-cristalline; T_c : température de curie.

En revanche, le comportement de la diminution de H_c est dû à la diminution de micro-contraintes. Il est bien établi que la contrainte résiduelle conduit à des anisotropies de magnétostriction efficace et induit par le stress dans le matériau. Selon la relation simple décrite par Kersten, la coercivité est linéairement proportionnelle à l'amplitude de la contrainte résiduelle ($\Delta\sigma$) et de la constante de magnétostriction à saturation (λ_s) et les contraintes induites, H_c . Elle peut être exprimée comme [51]:

$$H_c \approx \frac{3}{2} \pi \frac{\Delta\sigma \lambda_s}{\mu_0 M_s} \frac{\delta\omega}{l_{ex}} \quad (III.8)$$

Avec $\delta\omega$: l'épaisseur de parois de domaine, l_{ex} : la longueur d'échange de contraint.

Dans la figure III. 21, nous présentons l'évolution du champ coercitif, H_c , en fonction du temps de broyage t .

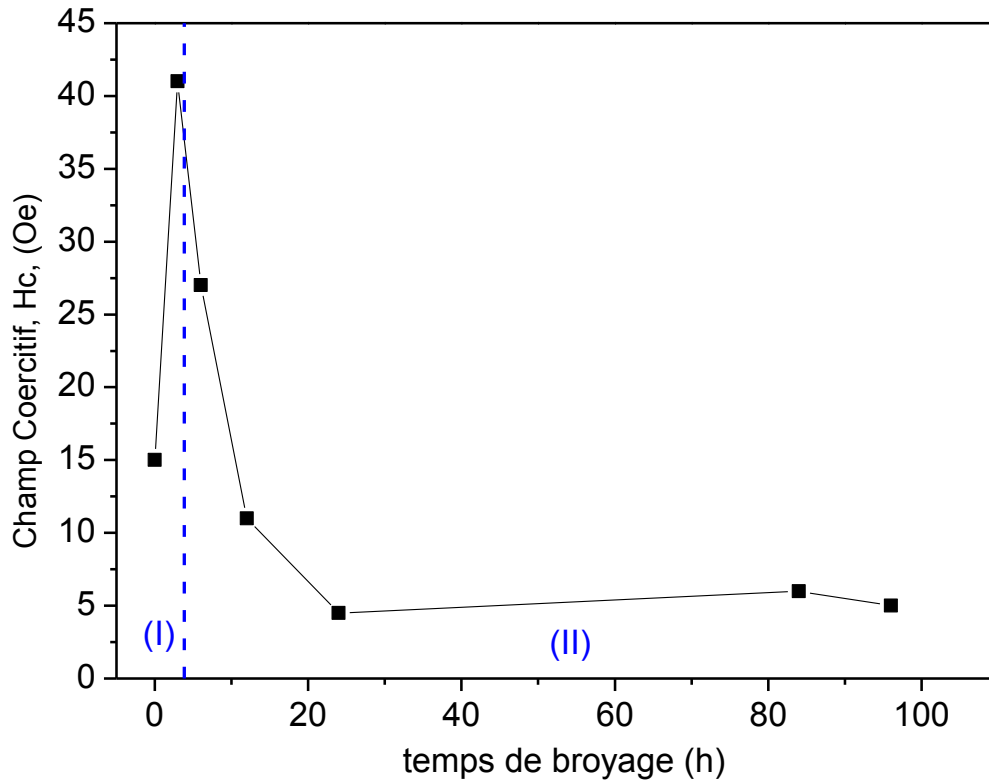


Figure III. 21. Champ coercitif, H_c , des poudres $Ni_{75}Fe_{25}$ en fonction du temps de broyage.

Nous pouvons distinguer la présence de deux régions dans la courbe H_c vs. t . Dans la première région (entre 0 et 3 h), H_c augmente et atteint une valeur maximale de 41 Oe pour 3 h. Dans cette région l'évolution de H_c peut être expliquée par la relation (III.7) (avec l'augmentation de temps du broyage, la taille des grains $\langle D \rangle$ diminue, l'aimantation à saturation M_s et le paramètre de maille a (nm) augmentent). De plus, l'augmentation de H_c peut être aussi expliquée comme une conséquence de l'introduction considérable des contraintes internes dans le matériau durant le processus de broyage (voir figure III.13). En effet, la combinaison magnétostriction-tensions internes a été identifiée comme un effet qui domine H_c , via l'interaction magnéto-élastique [52]. Dans la région II et pour des temps de broyage supérieurs à 3 h, nous avons noté que H_c diminue fortement et atteint une valeur minimale de 5 Oe après 96 h de broyage. Dans cette région, l'évolution de H_c peut être exprimée par la relation (III.8). Étant donné que la taille des grains diminue avec le temps de broyage (voir figure III.13), la diminution de H_c est attribuée à l'effet de la réduction de la taille des grains qui surmonte l'effet de microdéformations dans cette plage de temps de broyage [13]. En outre, comme il a été souligné précédemment, la réduction de l'anisotropie magnéto-cristalline due à la réduction de la taille des grains conduit à une rotation de facile aimantation donc à une diminution de H_c . Après 96 h de temps de broyage, le matériau est caractérisé par une faible taille de grains (environ 19 nm) et par un comportement magnétique doux ($H_c=5\text{Oe}$).

En effet, pour les matériaux magnétiques nanocristallins doux, il a été constaté que quand la taille des grains est réduite jusqu'à l'ordre de la longueur d'échange ferromagnétique (l_{ex}), l'anisotropie magnétique effective est moyennée au niveau des amas des grains et le champ coercitif H_c diminue avec la puissance six de la taille des grains ($H_c \propto D^6$) [53]. Une autre raison peut être la réduction des irrégularités de surface, ce qui conduit aussi à une réduction de la coercivité [53].

III. 3. 2. Spectrométrie Mössbauer des poudres nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$

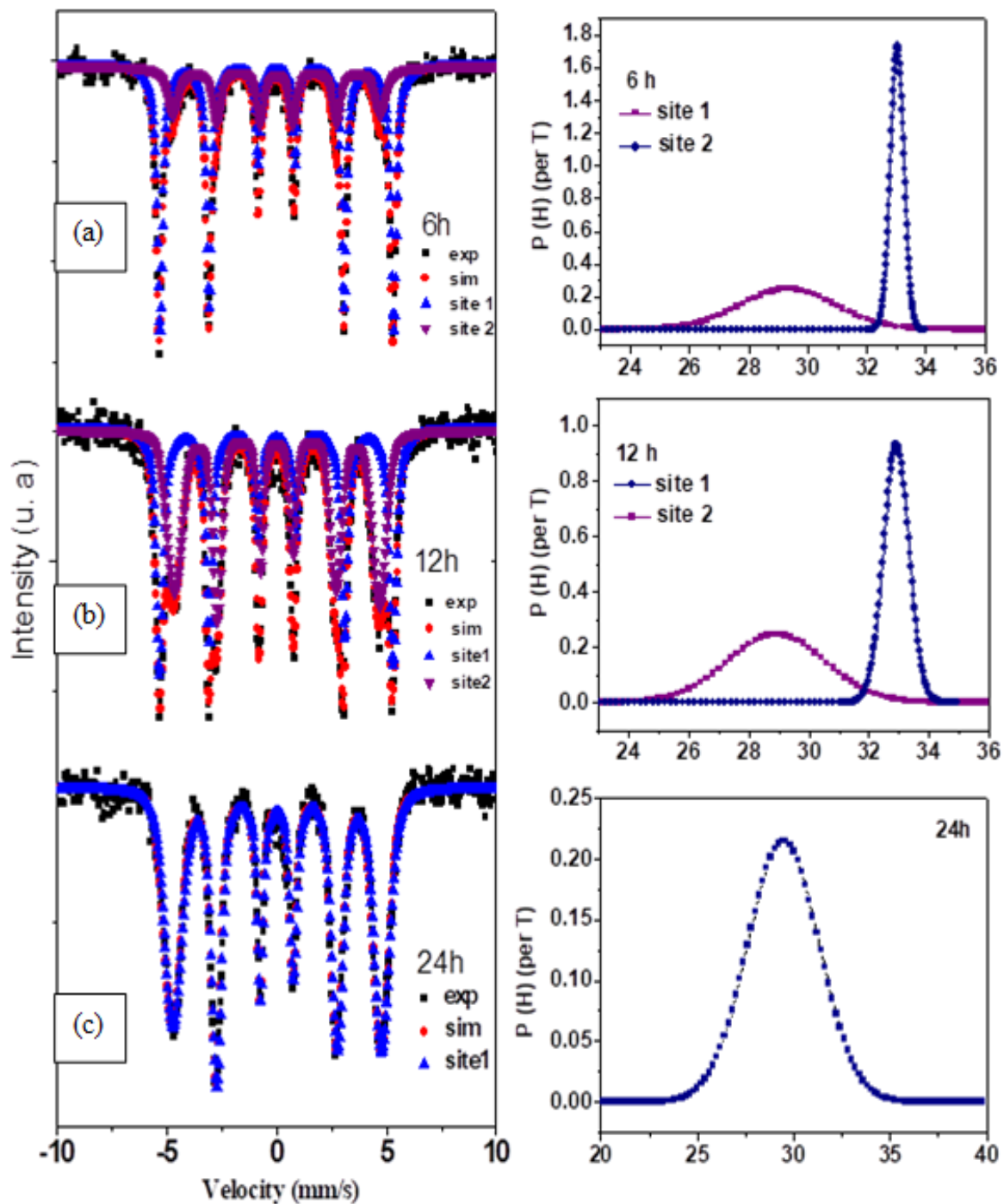
III. 3. 2. 1. Ajustement des spectres Mössbauer : effet du temps de broyage sur les paramètres hyperfins des poudres nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$

Les mesures Mössbauer ont été effectuées afin de suivre le processus de formation, à l'échelle locale, du composé $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ à chaque étape de broyage. Les spectres Mössbauer ajustés et les distributions du champ magnétique hyperfin (HFD) correspondantes des échantillons $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ broyés à 6h, 12h, 24h, 48h, 84h et 96h sont représentés sur la figure III. 22. Ces spectres ont été ajustés avec le logiciel Recoil en utilisant la méthode VBF (Voigt Based Fitting en Anglais) qui considère que les raies d'absorption sont composées d'une mixture de fonctions Gaussiennes et

Lorentziennes. Le déplacement isomérique, $\langle CS \rangle$, a été estimé par rapport à celui du α -Fe (valeur de référence). Les valeurs moyennes du champ magnétique hyperfin, $\langle H_{hf} \rangle$, ont été calculées à partir des distributions (HFD) en utilisant l'expression suivante :

$$\langle H_{hf} \rangle = \sum_i P_i (H_i) H_i, \quad (III.9)$$

Avec H_i la valeur du champ magnétique du site numéro i et $P_i (H_i)$ la probabilité associée au champ magnétique H_i . Les valeurs des paramètres hyperfins extraites à partir du fit des spectres sont données dans le tableau III.1.



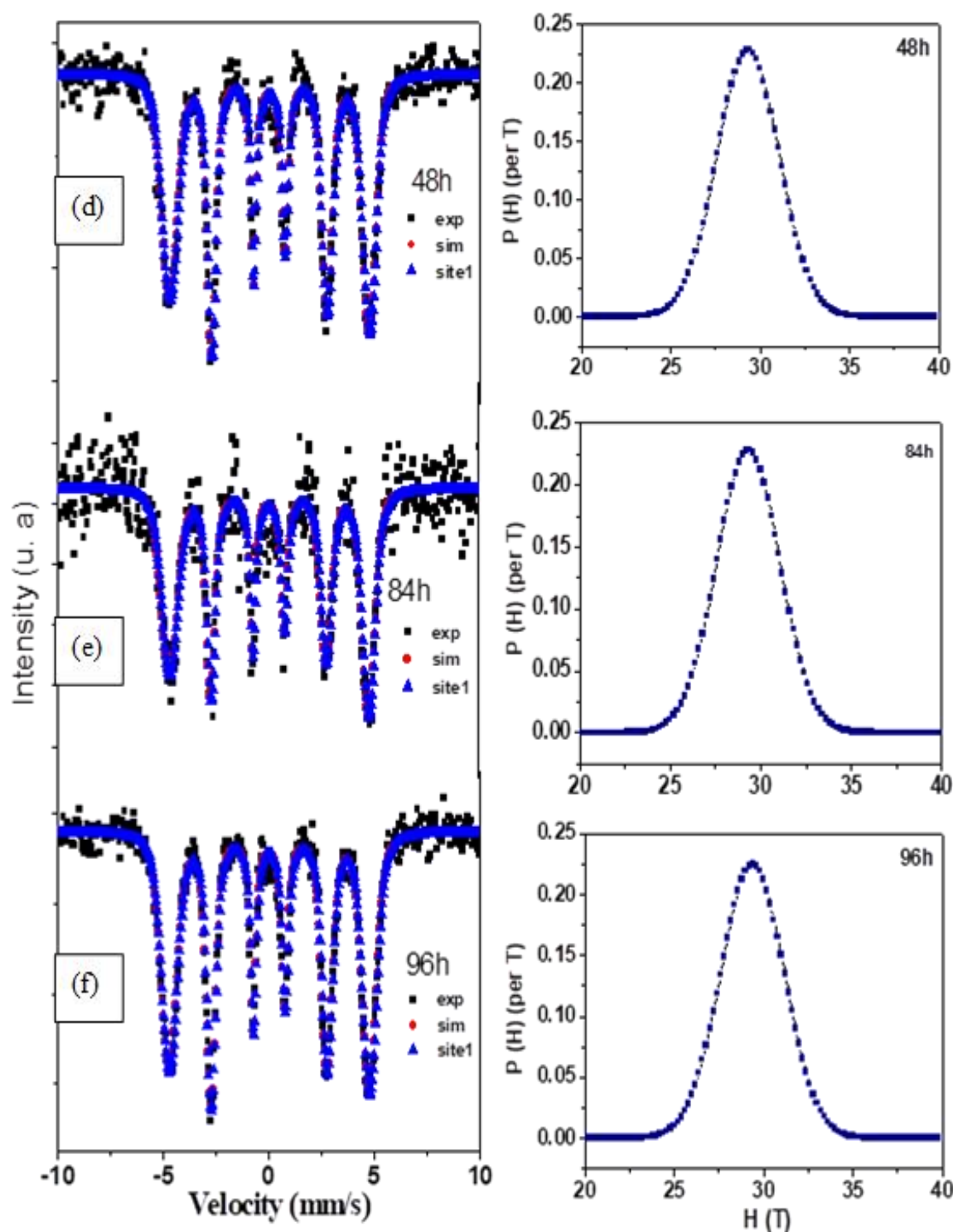


Figure III.22. Spectres Mössbauer, collectés à 300 K, de $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ pour différents temps de broyage et leurs distributions de champ hyperfin correspondantes (HFD) obtenus à partir des spectres ajustés, 6h (a), 12h (b), 24h (c), 48h (d) 84h (e), 96h (f).

Temps de broyage (h)	0	6	12	24	84	96
Composantes	Sextet	Site:1 Sextet Fe Site:2 Sextet Ni(Fe)	Site:1 Sextet Fe Site:2 Sextet Ni(Fe)	Sextet	Sextet	Sextet
Intensité relative (%)	100	73.73 26.26	45.33 54.66	100	100	100
Champ hyperfin moyen $\langle H_{hf} \rangle$ (T)	33	33.03 29.30	32.91 28.91	29,51	29.32	29.40
Déplacement isomérique moyen $\langle CS \rangle$ (mm/s)	--	0.004	0.007 0.017	0,028	0,032	0.017
Éclatement quadripolaire moyen $\langle QS \rangle$ (mm/s)	--	-0.000	-0.006 0.003	0,007	0.011	0.002
Largeur à mi-hauteur des raies HWHM (mm/s)	0,12	0.139	0.161	0,155	0.159	0,195

Tableau III.1. Paramètres hyperfins extraits de l'ajustement des spectres Mössbauer des poudres nanocristallines.

Pour tous les échantillons broyés, les spectres présentent d'un sextet caractéristique d'un matériau ferromagnétique mais avec un élargissement significatif de ses raies d'absorption varier avec le temps de broyage. En effet, l'ajustement des spectres a montré que la largeur à mi-hauteur (HWHM, half-width at half-maximum en anglais) des raies augmente progressivement de 0.12 mm/s pour échantillon non broyée jusqu'à 0.139, 0.161, 0,151 et 0.196 mm/s pour les échantillons broyés à 6h, 12h, 24h, 84h et 96, respectivement. Cet élargissement se trouve souvent dans les matériaux ferromagnétiques désordonnés et indique qu'une augmentation du désordre dû à une plus grande distribution des sites différents. Ceci indique que l'environnement local de chaque atome de Fe avec l'augmentation de temps de broyage n'est pas le même, les atomes de Ni occupent au hasard les sites des atomes de α -Fe (cc). Par conséquent, le nombre d'atomes proches voisins (NN, nearest neighbours, en anglais) d'un atome de Fe change d'une maille à une autre maille voisine, et ensuite, il n'y a pas une seule valeur pour le champ magnétique hyperfin mais une distribution des valeurs qui dépend du nombre d'atomes proches voisins de Fe [37]. Pour des temps de broyage allant de 3 h jusqu'à 12 h, le meilleur ajustement des spectres Mössbauer a été fait avec deux sextuplets indiquant l'existence de deux environnements autour d'un atome de Fer

(deux sites discrets avec leurs distributions de champ hyperfin (HFD). Les valeurs du champ magnétique hyperfin $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ obtenus sont de 33 T et 29T et qui sont caractéristiques des phases cubiques centrée du fer (Fe) et de la phase cubique à faces centrées du composé $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ respectivement [8, 54]. Après 24 h de broyage, nous avons noté une complète disparition de la phase α -Fe et l'existence d'une seule composante ayant un champ hyperfin $\langle H_{\text{hf}} \rangle$ d'environ 29 T et qui est caractéristique du composé $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ (figure III.22 (c-f)). Par ailleurs, le déplacement isomérique montre un clair changement de l'environnement chimique de l'atome de Fe. En effet, nous avons noté l'apparition d'une deuxième valeur du $\langle \text{CS} \rangle$, différente de celle d'un environnement riche en Fe et qui augmente avec l'augmentation de la durée de broyage. Après 24 h de broyage, une seule valeur du $\langle \text{CS} \rangle$ est présente et qui est caractéristique de la solution solide désordonnée Ni(Fe).

Il est important de mentionner que les résultats obtenus par la spectroscopie Mössbauer confirment ceux obtenus par la DRX et l'EDS pour ce qui de l'évolution de la formation de la phase cfc $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$.

Par ailleurs, la formation de la solution solide NiFe a été aussi suivie en étudiant l'évolution des intensités relatives des deux composantes sextets dans les spectres Mössbauer ajustés. Dans la figure III. 23, nous avons montré la dépendance des intensités relatives des deux phases (α -Fe et $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$) en fonction du temps de broyage.

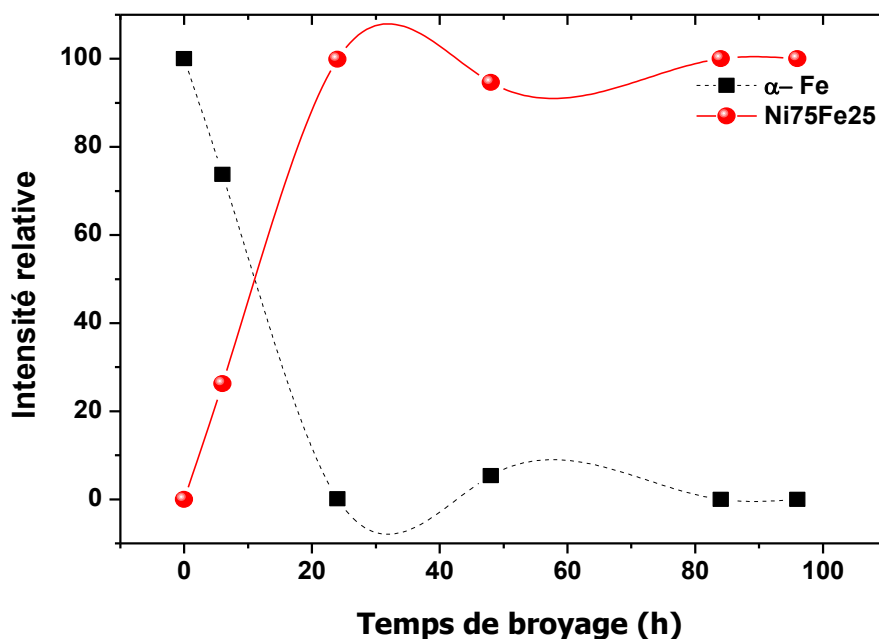


Figure III.23. La teneur relative des phases présentes dans le $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ en fonction du temps de broyage.

Il est clair que l'augmentation de l'intensité de la phase $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ est accompagnée par une réduction similaire de la phase $\alpha\text{-Fe}$. En effet, lorsque le temps de broyage augmente de 6 h à 12 h, l'intensité relative du NiFe , pour ces échantillons, augmente de 26.26 % pour 6 h jusqu'à 54.66 % pour 12h, alors que l'intensité du $\alpha\text{-Fe}$ diminue de 73.73% à 45.33%. A noter que cette dernière ne correspond pas au pur $\alpha\text{-Fe}$, mais à sa transformation graduelle, avec le temps de broyage composante, à une phase cubique face centrée contenant de plus en plus des atomes de Ni. Ceci est bien confirmé par la diminution graduelle du champ hyperfin de la composante (cc) comparativement à celle du massif ($H=33\text{T}$) (voir tableau III.1) et qui est attribuée à la dissolution progressive des atomes de Fe dans le réseau du Ni. Après 24 h, la phase riche en fer disparaît complètement donnant naissance à une seule phase $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ avec un champ hyperfin voisinant 29 T.

Conclusion

Les poudres nanocristallines $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ ont été élaborées par mécanosynthèse à l'aide d'un vario-broyeur planétaire « pulverisette 4 » à haute énergie. La formation du composé ainsi que les propriétés physiques ont été étudiées en fonction du temps de broyage en utilisant les techniques de diffraction des rayons X (DRX), Microscopie Electronique à Balayage (MEB), analyse des rayons X par dispersion d'énergie (EDX), Spectroscopie Mössbauer et magnétométrie à échantillon vibrant (VSM). Les micrographies MEB des poudres montrent que les particules se présentent sous forme de plaquettes puis prennent, progressivement, une forme arrondie accompagnée d'un affinement de leurs tailles avec l'augmentation du temps de broyage. L'analyse EDX a montré que la composition finale de la poudre est très proche de sa composition nominale avec l'absence de contaminations. L'affinement des diagrammes DRX a confirmé la formation totale, après 24 h de broyage, de la phase cfc $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$. De plus, cet affinement a montré une diminution de la taille moyenne des grains $\langle D(\text{nm}) \rangle$ pour atteindre une valeur minimale de 19 nm. A partir des cycles d'hystérésis, nous avons montré que le champ coercitif diminue avec le temps de broyage et présente une valeur minimale de 5 Oe pour 96 h de broyage. L'analyse des spectres Mössbauer a confirmé les résultats obtenus par la DRX pour ce qui est de l'évolution de la formation de la solution solide Ni (Fe). De plus, elle a fourni des informations supplémentaires sur l'existence de différents environnements magnétiques autour des atomes de fer.

Références bibliographies

- [1] High Score Plus Software, PANalytical (2004).
- [2] L. Lutterotti, MAUD CPD Newsletter (IUCr) 24, (2000).
- [3] JCPDS Card No. 38 0419.
- [4] B. H. Meeves, G. S. Collins, Hyperfine Interactions, 92 (1994) 955-958.
- [5] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, M. Saravanakumar, Mater. Sci. Eng. A304-306 (2001) 408-412.
- [6] I. Chicinaş, V. Pop, O. Isnard, J.M. Le Breton, J. Juraszek, J. All. Comp. 352 (2003) 34-40.
- [7] M. M. L. Castex, J. L. Lebrun, G. Maeder, J. M. Sprauel, publication scientifiques et techniques, 22, (1982).
- [8] http://www.physiqueindustrie.com/residual_stress.php / consulté le 1.10.2007
- [9] P. J. Brown, J. B. Forsyth, Edward Arnold 1973.
- [10] H. P. Klug and L. E. Alexander, X- Ray-Diffraction Procedures, John Wiley & Sons
- [11] C. Suryanarayana, J. Prog. Mater. Sci. 46, 1 (2001).
- [12] E. Jartych, J. K. Zurawicz, D. Oleszak, M. Pekala, J. Magn. Mater. 208 (2000) 221-230.
- [13] R. Hamzaoui, O. Elkedim, N. Fenineche, E. Gaffet, J. Craven, Mater. Sci. Eng. A360 (2003) 299-305.
- [14] A. Datta, M. Pal, D. Chakravorty, D. Das, S. N. Chintalapudi, Disorder in nanocrystalline Ni_3Fe , J. Magn. Mater. 205 (1999) 301-306.
- [15] A. Djekoun, A. Otmani, B. Bouzabata, L. Bechiri, N. Randrianantoandro, J. M. Greneche, Catalys. Today 113 (2006) 235-239.
- [16] Y. Liu, J. Zhang, L. Yu, G. Jia, C. Jing, S. Cao, J. Magn. Mater. 285 (2005) 138-144.
- [17] D. Oleszak, H. Matyja, Nano.Struct. Mater. 6 (1995) 425-428.
- [18] V. Hays, R. Marchand, G. Saindrenan, E. Gaffet, Nano. Struct. Mater. 7 (1996) 411-420.
- [19] A. Kaibi, A. Guittoum, N. Fenineche, N. Souami and M. Kechouane, Sens. Lett. 11 (2013) 17.
- [20] S. Xu, H. Chen, Z. He, Y. Shi, C. Dong, Z. Zhang, Journal of Shanghai University, 2 (1998) 302-304.
- [21] R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, J. M. Greneche, J. All. Comp. 471 (2006) 32-38.
- [22] R. Hamzaoui, O. Elkedim, N. Fenineche, E. Gaffet, and J. Craven, Mater. Sci. Eng. 360, (2003).

- [23] L. H. Zhu, X. M. Ma, L. Zhao, J. Mater. Sci. 36 (2001) 5571-5574.
- [24] R. M. Bozorth, Ferromagnetism, D. Van Nostrand Company, INC, Princeton, New Jersey, Toronto, New York, London, 1951.
- [25] R. Lardé, Etude d'alliages granulaires Cu-Fe-Co: corrélation microstructure-comportements magnétiques-propriétés magnéto-résistives, thèse de doctorat en Physique. Sciences des matériaux, Université du Rouen, 2005.
- [26] P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 2 (1918) 96.
- [27] H. M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, Acta Cryst. 22 (1967) 151-152.
- [28] I. Chicinas, V. Pop, and O. Isnard, J. Magn. Magn. Mater. 885 (2002) 242-245.
- [29] F. Popa, Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble, France (2008) 93-94.
- [30] H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65-71.
- [31] L. Lutterotti, MAUD CPD Newsletter (IUCr) 24, 2000.
- [32] D. Balzar, N. Audebrand, M. R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J. I. Langford, A. Le Bail, D. Louer, O. Masson, C. N. McCowan, N. C. Popa, P. W. Stephens et B. H. Toby, Size-strain line-broadening analysis J. Appl. Cryst. 37 (2004) 911-924.
- [33] Wiles D.B. and Young R.A., J. Appl. Cryst. 14 (1981) 149.
- [34] L. François, thèse de doctorat, Université de Caen, 17 Juin 2009.
- [35] S. Ouhenia, Simulation des diagrammes de diffraction par la méthode combinée : application aux systèmes $CaCO_3$, thèse de doctorat, Université de Caen, 15 décembre 2008.
- [36] G. Caglioti, A. Paoletti, et F. P. Ricci. Nuclear Instrumentation 3, (1958) 223-228.
- [37] N. Boukheroube, Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécanosynthèse, thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara- Boumerdes, Algérie, (2015).
- [38] Pierre Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, ICMC-CNRS, Université Bordeaux1, 2012.
- [39] J. Y. Huang, K. Y. Wu, H. Q. Ye et K. Lu, Nanostruct. Mater. 6 (1995) 723.
- [40] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, K. Chattopadhyay, N. Ponpandian, NanoStruct. Mater. 12 (1999) 951-954.
- [41] I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, J.M. Le Breton, J. Juraszek, J. All. Comp. 352 (2003) 34-40.

- [42] V. Pop, O. Isnard, I.Chicinaş, J. All.Comp. 361 (2003) 144-152.
- [43] W.Tebib, S. Alleg, R. Bensalem, N. Bensebaa, F.Z. Bentayeb, J. J. Suñol And J. M. Greneche, J. Nanosci. Nanotechnol. 8 (2008) 2029.
- [44] S. Souilah, S. Alleg, C. Djebbari, R. Bensalem, J.J. Sunol, Mater. Chem. and Phy. 132 (2012) 766– 772.
- [45] B. D. Cullity, C.D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2009).
- [46] H. Shokrollahi, J. Mater. Design 30 (2009) 3374.
- [47] M. D. Chermahini and H. Shokrollahi, J. Alloys Compds. 480 (2009) 161.
- [48] H. R. M. Hosseini and A. Bahrami, Mater. Sci. Eng. B 123, 74 (2005) 74.
- [49] H. Shokrollahi and K. Janghorban, J. Magn. Magn. Mater. 317 (2007) 61.
- [50] B. Chitsazan et al. Journal of Magn. Magn. Mater. 323 (2011) 1128–1133.
- [51] R. Koohkan, S. Sharafi, H. Shokrollahi, K. Janghorban, J. Magn. Magn. Mater. 320 (2008) 1089–1094.
- [52] C. Kuhrt and L. Schultz, J. Appl. Phys. 73, (1993) 6588.
- [53] G. Herzer, Physica Scripta, 49 (1993) 30.
- [54] C. Janot, « L’effet Mössbauer et ses applications ». Collection de Monographies de Physique, Masson et Cie ed., Paris (1972).

Chapitre IV.

Elaboration et caractérisation des couches
minces nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur et du substrat sur les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des couches minces Ni₇₅Fe₂₅ (Permalloy : Py). Les couches minces Py ont été élaborées par évaporation sous vide à partir d'une poudre nanostructurées ayant des propriétés optimisées à savoir une faible taille des cristallites associée à un champ coercitif faible.

IV. 1. Conditions d'élaboration des couches minces Ni₇₅Fe₂₅

Comme il a été souligné, les couches minces nanostructurées Ni₇₅Fe₂₅/substrats) ont été préparées par évaporation par effet Joule sous vide, à l'aide d'un évaporateur de marque ALCATEL MECA 2000 (voir le chapitre II). La poudre Ni₇₅Fe₂₅ à évaporer possède une taille des cristallites et une coercivité égale à 14 nm et 5 Oe, respectivement (voir chapitre III).

Nous avons préparé une série d'échantillon avec différents temps de déposition (différentes épaisseurs) et sur deux types de substrats : silicium Si(111) et verre borosilicaté. Le tableau IV.1 récapitule les conditions de dépôts.

Dépôt	Pression avant le dépôt (mbar)x 10 ⁻⁶	Pression pendant le dépôt (mbar)x 10 ⁻⁵	Temps de déposition (s)	Vitesse de dépôt (Å/s)
1	1.16	1.63	1584	0.099
2	0.83	1.07	3540	0.14
3	1.27	2.48	1740	0.48
4	1.34	1.89	1740	0.73
5	1.68	2.07	1740	0.81
6	1.68	1.53	3623	0.69

Tableau IV.1. Temps, pression et vitesse de dépôt des couches minces Ni₇₅Fe₂₅ déposées sur des substrats de Si (111) et verre.

IV.2. Caractérisation structurale par diffraction X à incidence rasante

IV. 2. 1. Réflectométrie X (XRR) : mesure des épaisseurs des couches minces Ni₇₅Fe₂₅

IV. 2. 1. 1. Réflectométrie X (XRR) : conditions expérimentales

Toutes les mesures de réflectivité des rayons X, faites dans cette étude, ont été effectuées avec un diffractomètre de bruker AXS : D8 Discover du laboratoire de la technologie avancée des couches minces (ATTF), l'Université Anadolu. & Müh (Turquie). (Voir chapitre II). Un spectre de XRR est un ensemble d'oscillations ou franges de Kiessig qui fournissent directement l'information sur l'épaisseur (figure IV.1), indépendamment des autres paramètres relatifs à la couche. Les données expérimentales XRR ont été analysées avec le logiciel commercial Diffrac plus Leptós [1] (voir

Annex B). Le meilleur ajustement des spectres XRR a été fait en ajustant automatiquement les paramètres suivants : épaisseurs de film t (nm), valeurs de la racine moyenne carrée de la rugosité $\sigma_{r.m.s.}$, à la surface et l'interface et les densités massiques ρ (g/cm³) (voir Annexe B).

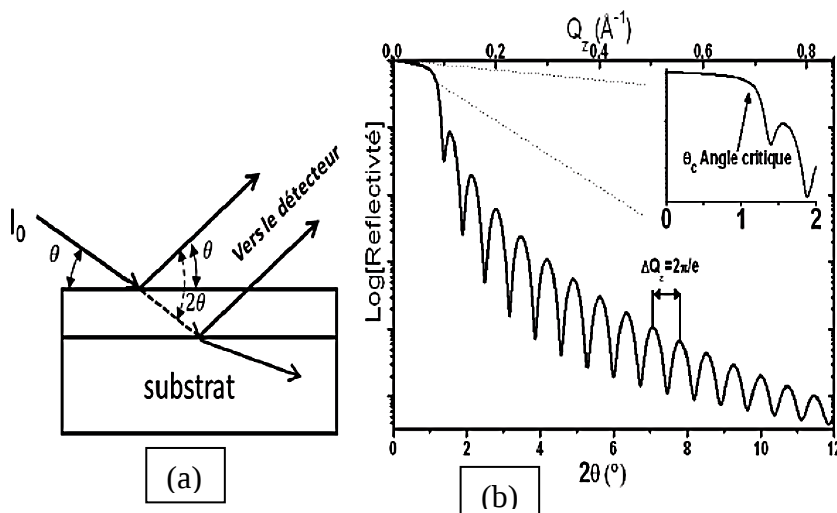


Figure IV.1 : Profil de réflectivité d'une couche mince déposée sur un substrat : (a)Schéma de principe de la mesure. (b) Profil théorique.

Le tableau IV.2 rassemble les paramètres structuraux choisis pour les calculs. Ces paramètres sont l'épaisseur (t), la rugosité (σ_{rms}) et la densité (ρ) des couches d'empilement. Nous constatons bien que cette technique XRR est sensible à la moindre modification de l'arrangement atomique car les courbes se différencient aisément les unes des autres. De plus, un environnement légèrement modifié, comme une couche très fine de Ni_3FeO (3 $\text{\AA}$) ou une couche de SiO_2 , est décelable par la sonde XRR. Ainsi l'ajustement de mesures expérimentales XRR permettra de remonter aux épaisseurs, rugosité et densité de toutes les couches. L'épaisseur utilisée correspond à la valeur nominale de dépôt, la densité à la valeur du massif et la rugosité est choisie arbitrairement initialement (2 $\text{\AA}$). Le terme α correspond à une grande épaisseur de couche (car substrat d'épaisseur 100 μm).

Matériaux	Épaisseur t ($\text{\AA}$)	Rugosité $\sigma(\text{\AA})$	Densité $\rho(\text{g/cm}^3)$
SiO_2	1000	2	2,80
$Ni_{75}Fe_{25}$	Variable	2	8,4
Si	α	2	2,32

Tableau IV.2. Paramètres typiques utilisés pour les calculs de XRR pour les couches Py déposées sur un substrat se Si(111).

Le tableau IV. 3 récapitule le meilleur ajustement aux données expérimentales XRR avec le logiciel commercial Diffrac plus Leptós : épaisseur t (nm), rugosité d'interface σ (nm) et densité.

(a)

N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Conc X Top, %	Conc X Bot, %	Relax. Top	Relax. Bot	Profile	Grading	Density T
1	1	NiFe	density	15.7356	0.3720	0.0000	0.0000	1.000	1.000	No Gradient	10	8.60000
2	1	SiO ₂	density	1000.0000	0.2400	0.0000	0.0000	0.000	0.000	No Gradient	10	2.30000
SUB	1	Si	density	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	No Gradient	0	2.32910

(b)

N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Conc X Top, %	Conc X Bot, %	Relax. Top	Relax. Bot	Profile	Grading	Density T
1	1	NiFeO	density	1.0000	1.5000	0.0000	0.0000	1.000	1.000	No Gradient	10	5.00000
2	1	NiFe	density	52.0000	1.5400	0.0000	0.0000	1.000	1.000	No Gradient	10	8.50000
3	1	SiO ₂	density	1000.0000	0.5000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	No Gradient	10	1.00000
SUB	1	Si	density	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	No Gradient	0	2.32910

(c)

N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Conc X Top, %	Conc X Bot, %	Relax. Top	Relax. Bot	Profile	Grading	Density T
1	1	NiFe	density	84.5537	1.8000	0.0000	0.0000	1.000	1.000	No Gradient	10	8.40000
2	1	SiO ₂	density	3.0000	0.8000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	No Gradient	10	2.80000
SUB	1	Si	density	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	No Gradient	0	2.32910

(d)

N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Conc X Top, %	Conc X Bot, %	Relax. Top	Relax. Bot	Profile	Grading	Density T
1	1	NiFeO	density	0.6000	1.8000	0.0000	0.0000	1.000	1.000	No Gradient	10	8.00000
2	1	NiFe	density	127.7341	1.7000	0.0000	0.0000	1.000	1.000	No Gradient	10	8.00000
3	1	SiO ₂	density	3.0000	0.8000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	No Gradient	10	2.65000
SUB	1	Si	density	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	No Gradient	0	2.32910

(e)

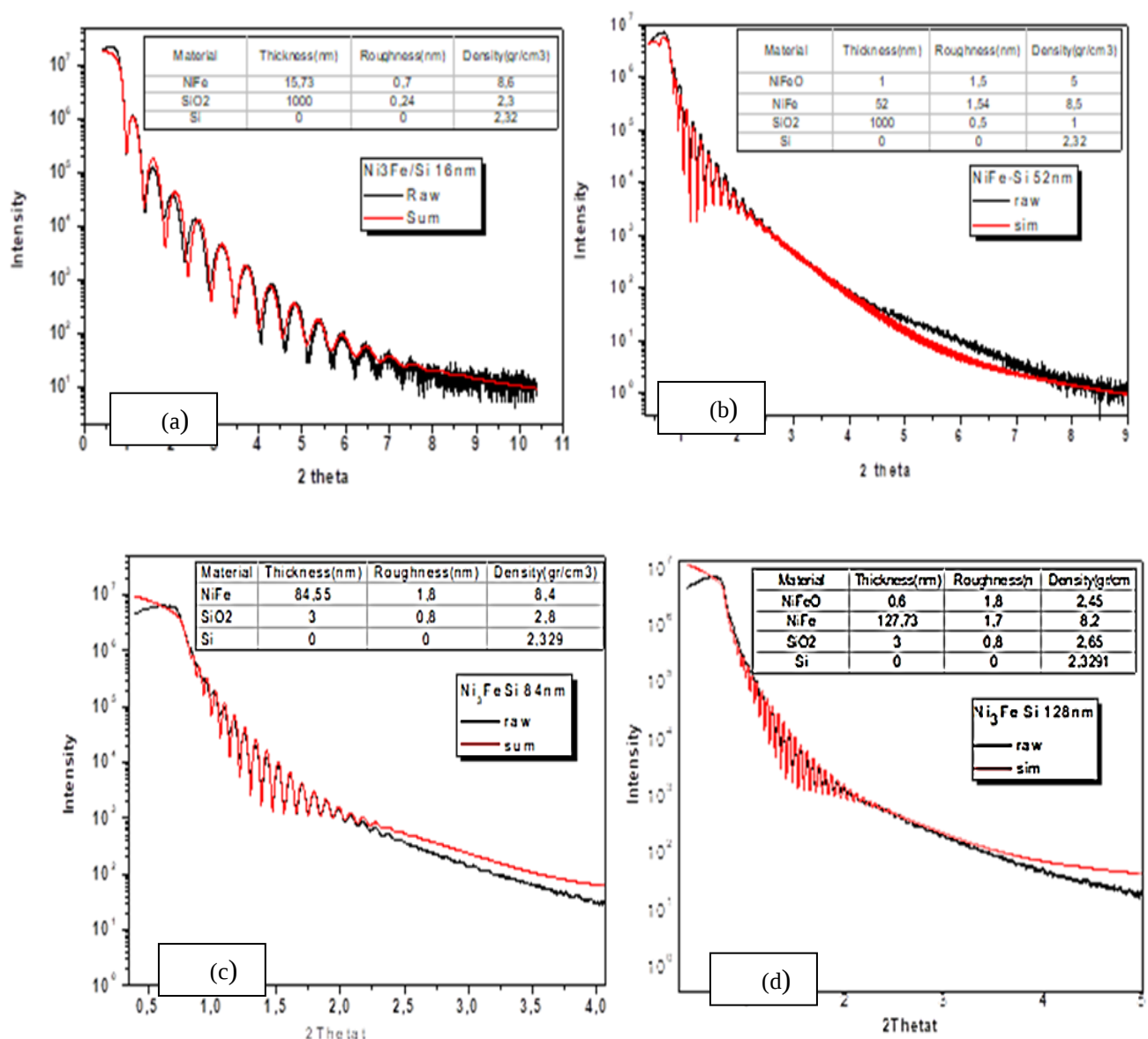
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Conc X Top, %	Conc X Bot, %	Relax. Top	Relax. Bot	Profile	Grading	Density T
1	1	NiFeO	density	2.9500	0.4000	0.0000	0.0000	1.000	1.000	No Gradient	10	2.45000
2	1	NiFe	density	141.0000	2.3500	0.0000	0.0000	1.000	1.000	No Gradient	10	8.50000
3	1	SiO ₂	density	1000.0000	1.7600	0.0000	0.0000	0.000	0.000	No Gradient	10	2.35000
SUB	1	Si	density	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.000	0.000	No Gradient	0	2.32910

Tableau IV. 3 : Différents paramètres utilisés pour le calcul des épaisseurs des couches minces $Ni_{75}Fe_{25}/Si(111)$.

IV. 2. 1. 2. Réflectométrie X (XRR) : Procédure d'ajustement des spectres XRR

La figure IV. 2 représente les spectres réflectivité X ajustés de la série de couches nanostructurées $Ni_{75}Fe_{25}/Si(111)$. Les lignes pleines en rouges correspondent aux résultats de ces ajustements et les lignes pleines en noir correspondent aux mesures expérimentales. L'allure des courbes mesurées (data), montre une nette différence entre l'échantillon de 16 nm d'épaisseur et des autres épaisseurs (52-141 nm). En effet cela se traduit par l'évolution des franges de Kiessig de plus en plus prononcées et décalées en $\theta/2\theta$ [2]. Cette évolution témoigne d'un changement d'interfaces, à la fois en termes de nature (densité et élément chimique) et morphologique (épaisseur et rugosité). La stratégie adoptée pour faire ces ajustements a été de partir de commencer à ajuster le spectre XRR de l'échantillon de faible épaisseur (16nm) (la structure, substrat et des densités nominales). Nous avons pris cet échantillon comme point de départ pour les ajustements. Bien entendu, tout changement de l'allure de la courbe se traduit par les changements soit de l'épaisseur,

de la densité et de la rugosité. Ainsi, les épaisseurs, densité et rugosité des couches sont des paramètres variables. En prenant en compte le meilleur ensemble de paramètres ajustables de la mesure XRR pour $t=16nm$, nous avons été en mesure d'ajuster les données XRR des couches d'épaisseurs supérieures à $16nm$. La procédure est alors répétée itérativement pour toute la série des échantillons. Toutefois, il a été remarqué, comme si le processus d'oxydation n'affectait que très peu les surface des couches. De ce fait, en raison du grand nombre de paramètres dans le modèle, la densité et l'épaisseur des couches SiO_2 , Ni_3Fe ont été fixées aux valeurs nominales au début de la simulation aux faibles épaisseurs de SiO_2 , avec une rugosité variable, et libérées à partir des épaisseurs plus élevées. Au-delà de $16 nm$ épaisseur, l'ajustement n'a été possible qu'en ajoutant une couche supplémentaire de Ni_3FeO .



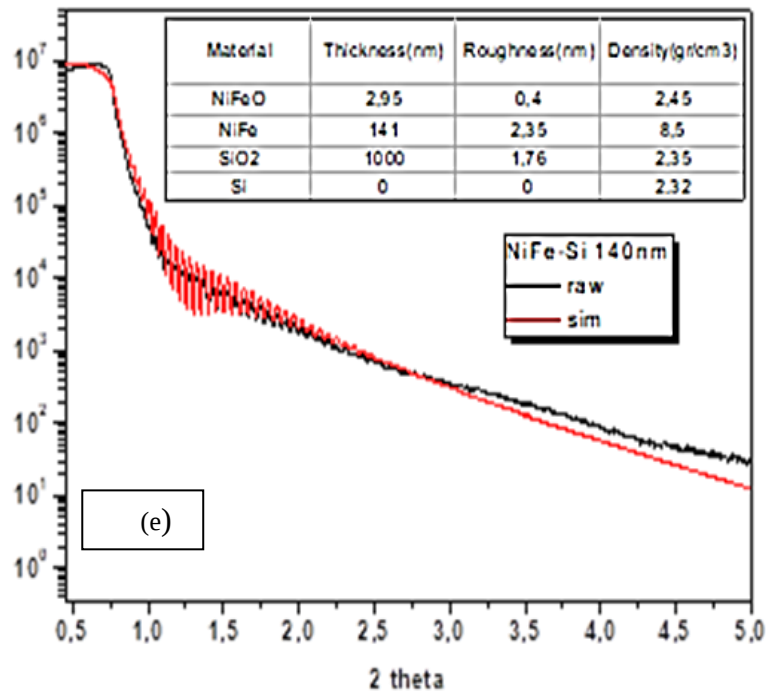


Figure IV.2. Ajustement des spectres de XRR et calcul des épaisseurs des couche minces $Ni_{75}Fe_{25}/Si(111)$: (a) (16 nm), (b) (52nm), (c) (84nm), (d) (128 nm) et (e) (140nm).

IV. 2. 2. Propriétés structurales des couche minces $Ni_{75}Fe_{25}/Si$ (111)

IV. 2. 2. 1. Evolution de la structure cristalline des couche minces $Ni_{75}Fe_{25}/Si$ (111)

L'évolution de la structure cristalline des couches minces $Ni_{75}Fe_{25}/Si$ (111) et $Ni_{75}Fe_{25}/\text{verre}$ a été suivie par diffraction des rayons X en mode rasant (voir chapitre II). La figure IV.3 montre les diffractogrammes des couches minces $Ni_{75}Fe_{25}$ de différentes épaisseurs déposées sur Si (111) et verre. Pour l'épaisseur de 16 nm, un seul pic, de faible intensité, situé à $2\theta = 51.05^\circ$ est apparu uniquement sur substrat de Si. Ce pic a été identifié comme étant le plan (200) de la phase cubique à face centrée (c.f.c) $Ni_{75}Fe_{25}$ (JCPDS Carte n ° 00-047-1417) [3, 4]. Cependant, pour le film déposé sur le substrat verre, aucun pic apparu pour une épaisseur de 16nm. Nous croyons que cette couche est constituée de petits grains orientés aléatoirement dû à l'état amorphe du substrat donc aucun pic de diffraction n'a pu être détecté [4]. Pour les échantillons avec des épaisseurs intermédiaires (entre 52 nm et 84 nm), nous avons observé la présence d'un seul pic pour les deux types de substrat (Si et verre). Ce pic situé à $2\theta = 44,15^\circ$ a été indexé comme étant le plan (111) de la structure cubique à face centrées (cfc) de la phase $Ni_{75}Fe_{25}$. Pour ces échantillons, une forte texture <111> est mis en évidence. Pour les échantillons les plus épais (supérieure à 84 nm) et pour les deux types de substrat (Si et verre), on peut voir en plus du pic (111), qui augmente en intensité avec l'augmentation de l'épaisseur, l'apparition d'un second pic situé à la position $2\theta =$

51,35°, correspondant au plan (200) de la phase cfc du $Ni_{75}Fe_{25}$. Afin de déterminer la texture des films de $Ni_{75}Fe_{25}/Si$ et de $Ni_{75}Fe_{25}/verre$ nous avons calculé, pour les deux séries des échantillons, le rapport d'intensité du pic (I_{200} / I_{111}) et nous l'avons comparé avec celle de la fiche JCPDS du $Ni_{75}Fe_{25}$ [3].

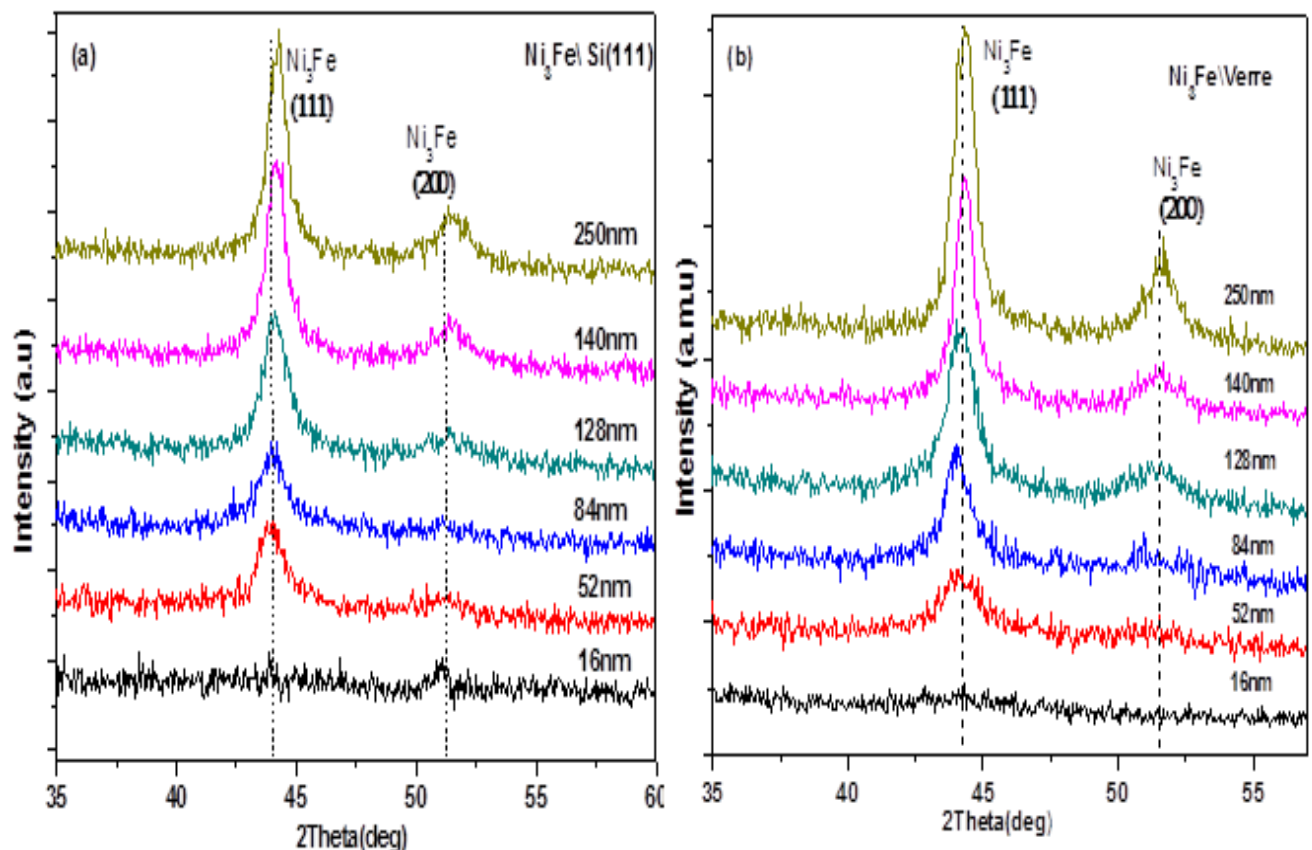


Figure IV.3. Spectres de DRX des couches minces de Ni_3Fe en fonction de l'épaisseur.

A partir du calcul des rapports d'intensité, I_{200} / I_{111} , nous avons conclu que les films de $Ni_{75}Fe_{25}/Si$ et de $Ni_{75}Fe_{25}/verre$ possédant des épaisseurs supérieures à 84 nm présentent une structure polycristalline. Ainsi, nous avons montré que l'évolution de la structure des couches minces $Ni_{75}Fe_{25}$ dépend considérablement de l'épaisseur du film et du type de substrat [4].

Il est important de noter, à titre de comparaison, que S.F. Cheng et al. [5] ont trouvé une texture $\langle 111 \rangle$ pour des couches minces Py/Si déposées par pulvérisation DC magnétron avec des épaisseurs allant de 110 à 560 nm. J. S. Chen et al. [6] ont mis en évidence une structure polycristalline pour les films Py déposés sur Si (100). D'autre part, T. Rijks et al. [7] ont observé une forte texture $\langle 111 \rangle$ pour des couches minces déposées sur des substrats SiOx avec des épaisseurs supérieures à 35 nm. Hollingworth et al. [8] n'a observé aucune texture pour les films système Py/verre élaborés par évaporation pour des épaisseurs allant de 20 à 130nm.

IV. 2. 2. 2. Évolution de paramètre de maille et des contraintes

Le paramètre de maille, a (nm), a été calculé à partir des spectres de diffraction en utilisant la formule donnée pour le système cubique (voir la section III. 1.1.2). Dans la Figure IV. 4, nous montrons l'évolution du paramètre de maille, a (nm), des couches minces $Ni_{75}Fe_{25}$ déposées sur les deux types de substrats (Si et verre) en fonction de l'épaisseur t (nm).

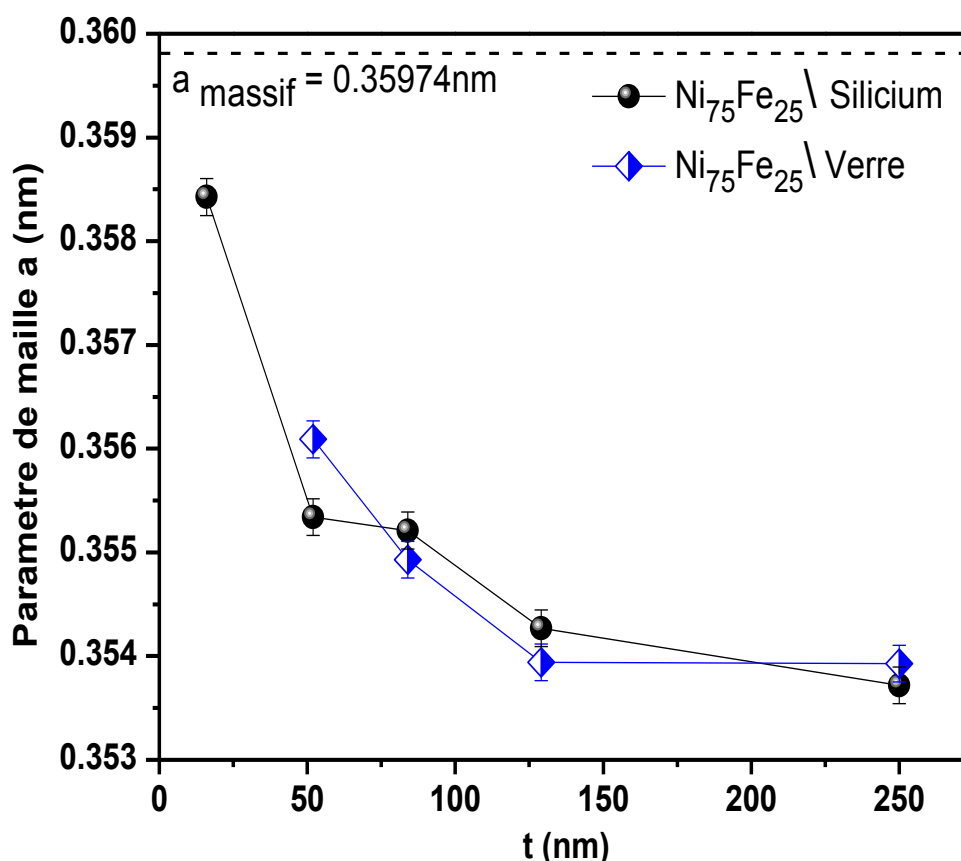


Figure IV.4. Evolution de la constante de réseau a en fonction de l'épaisseur du film $Ni_{75}Fe_{25}$ déposé sur les substrats Si(111) et verre..

Indépendamment du type de substrat, nous avons noté une diminution monotone du a (nm) avec l'augmentation de l'épaisseur des films. En effet, pour les films de $Ni_{75}Fe_{25}/Si$ (111), les valeurs de a (nm) varient de 0.3584 ± 0.0005 nm pour 16 nm à 0.3537 ± 0.0005 nm pour 250 nm. Cependant, dans le cas des couches minces de $Ni_{75}Fe_{25}/verre$, a (nm) change de 0.3561 ± 0.0005 nm pour 52 nm jusqu'à 0.3539 ± 0.0005 nm pour 250 nm. Il est également noté, qu'à partir d'une épaisseur de 84 nm, les valeurs de a (nm) sont quasiment identiques pour les deux séries d'échantillons. Par ailleurs, nous notons que toutes les valeurs de a (nm) sont inférieures à la valeur en massif égale à

0.35974 nm [3] ce qui indique que, pour les deux séries d'échantillons, le réseau est soumis à des contraintes de compression.

Pour tous les échantillons, nous avons calculé la contrainte dans le plan de la couche, $\varepsilon(\%)$, définie par la relation suivante [9] :

$$\varepsilon (\%) = \frac{a - a_{massif}}{a_{massif}} \quad (IV.1)$$

Pour tous les films de $Ni_{75}Fe_{25}$ nous avons trouvé que toutes les valeurs de $\varepsilon(\%)$ sont négatives (Tableau IV.4).

Épaisseur	$\varepsilon(\%)$ Py/Si(111)	$\varepsilon(\%)$ Py/verre
16	-0.00364	--
52	-0.01223	-0.01015
84	-0.01259	-0.01337
129	-0.01521	-0.01612
250	-0.01673	-0.01615

Tableau IV.4. Valeurs de la déformation $\langle \varepsilon \rangle$ du film $Ni_{75}Fe_{25}$ déposée sur différents substrats.

A partir des valeurs de $\langle \varepsilon \rangle$, nous déduisons que les couches minces de $Ni_{75}Fe_{25}/Si$ et $Ni_{75}Fe_{25}/verre$ sont sous contraintes de compression qui augmente avec l'augmentation de l'épaisseur, t . Ce type de contraintes et leur dépendance de l'épaisseur ont également été signalés par J. Lo et al. [10] et A. Guittoum et al. [11] dans le cas des films Py déposés sur Si et verre.

IV. 2. 2. 3. Évolution de la taille moyenne des grains

La taille moyenne des grains, $\langle D \rangle$ (nm), des couches minces $Ni_{75}Fe_{25}/Si$ et $Ni_{75}Fe_{25}/verre$ a été calculée à l'aide de la relation de Scherrer [12] :

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

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

λ : Longueur d'onde en nm de la raie $K\alpha_1$ du rayonnement X, d'une anticathode de cuivre

θ : Angle de diffraction, β la largeur à mi-hauteur (FWHM) relative au pic le plus intense.

L'évolution de la taille moyenne des grains, $\langle D(nm) \rangle$, en fonction de l'épaisseur pour les différents substrats est représentée sur la figure IV.5.

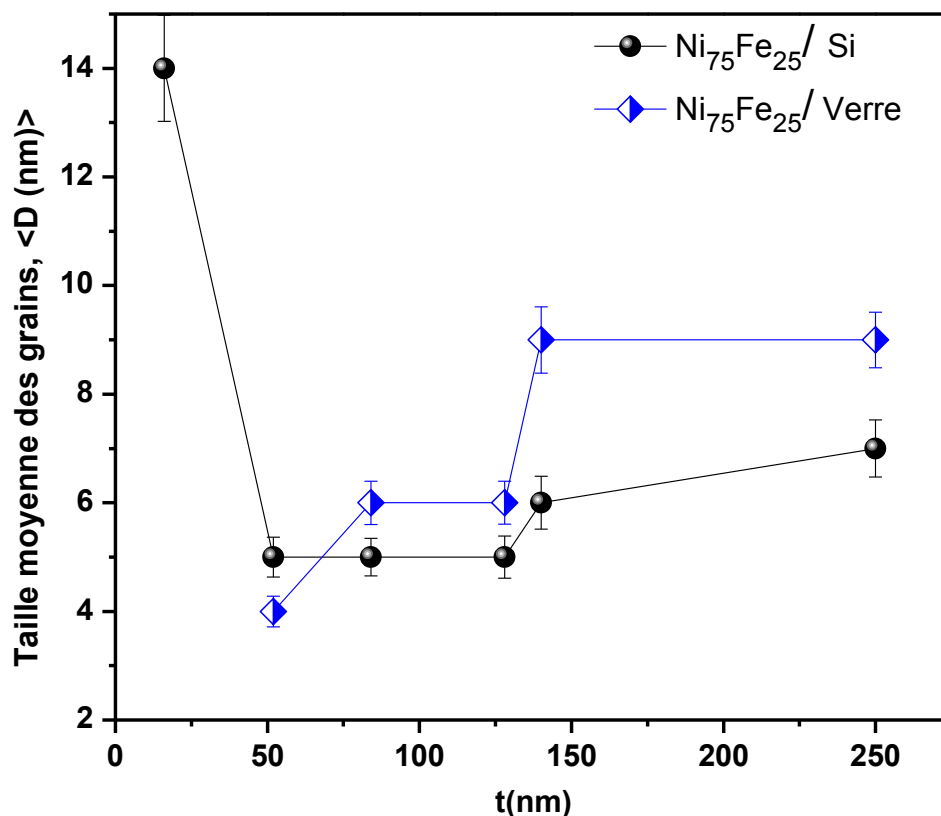


Figure IV. 5. Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de l'épaisseur, t , de la couche mince $Ni_{75}Fe_{25}$ pour différents substrats.

Pour la série de $Ni_{75}Fe_{25}$ /verre, nous avons remarqué une augmentation de $\langle D(nm) \rangle$ lorsque $t(nm)$ augmente. En effet, la valeur de $\langle D \rangle$ passe de 4nm pour $t=52$ nm à 9 nm pour $t=140$ nm. Cependant, pour les échantillons de $Ni_{75}Fe_{25}/Si$ (111), $\langle D(nm) \rangle$ diminue de 14 nm ($t=16$ nm) à environ 5 nm ($t= 52$ nm, 84 nm et 128 nm) et augmente de nouveau pour atteindre une valeur de 7nm pour $t=250$ nm. Il est à noter, qu'à l'exception de $t=16$ nm, $\langle D(nm) \rangle$ présente un comportement presque similaire avec l'épaisseur. Cependant, il est aussi à signaler que, pour toutes les épaisseurs, les valeurs de $\langle D(nm) \rangle$ sont différentes pour les films déposés sur les deux substrats. Ainsi, il semble qu'un substrat semi-conducteur favorise la croissance de cristallites de faibles tailles comparativement à un substrat amorphe. Il est important de mentionner, à titre de comparaison, que pour des films de Py évaporés sur des substrats de verre, Chapman et al. [13] ont obtenu une taille des grains variant de 14 nm à 24 nm pour des épaisseurs allant de 30 à 110 nm. A. Guittoum et al. [11] ont observé que $D(nm)$ augmente de 10 nm à 48 nm lorsque l'épaisseur augmente de 70

à 190nm respectivement en utilisant le verre comme substrat alors que pour les échantillons Py/kapton, la taille des grains est indépendante de l'épaisseur. W. Szmaja et al. [14] ont observé que, pour des films Py évaporés sur des substrats de verre avec des épaisseurs de 10 nm et 60 nm, la taille des cristallites est inférieure à 30 nm. Aussi, J. Singh et al. [15] ont noté une diminution de la taille des grains jusqu'à la valeur 6nm pour des couches minces de $Ni_{76}Fe_{24}$ déposées sur un substrat de Si ayant des épaisseurs de 100 à 120 nm. D'autre part, Akhter et al. [16] se sont intéressés aux films très fins de permalloy entre 2.5nm et 10nm et ont obtenu des valeurs de D (nm) qui passent de 1.5 nm à 7.5 nm en utilisant le verre et le silicium comme substrats. Par ailleurs, Lopez et al. [17] ont obtenu des valeurs entre 4 nm et 18 nm pour des films de NiFe déposés sur le verre et le Si (100).

IV. 2. 3. Caractérisations morphologiques et topographiques

IV. 2. 3. 1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et expériences EDX

Les figures IV.9 et 10 représentent les micrographies obtenues par la microscopie électronique à balayage pour les couches minces de $Ni_{75}Fe_{25}$ déposées sur Si (111) et verre avec des épaisseurs de 52 nm et 250 nm.

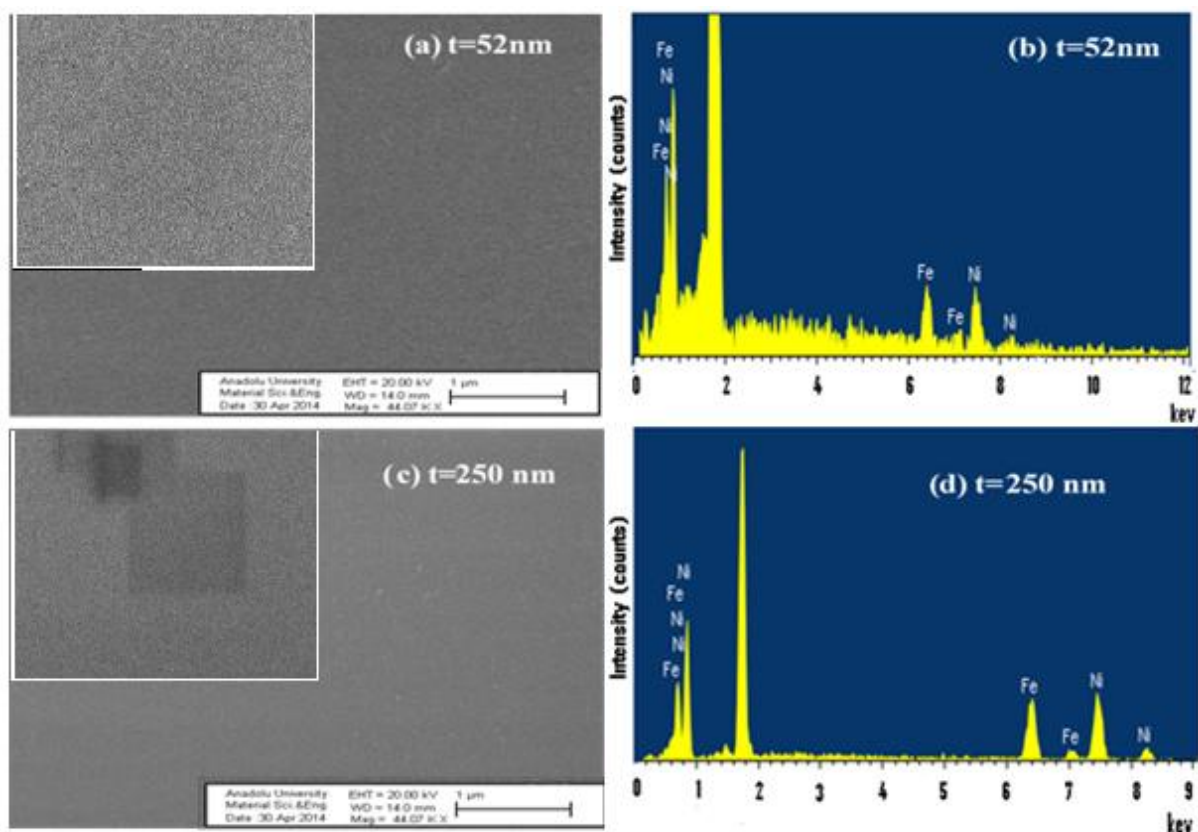


Figure IV.9. Micrographies MEB et les spectres EDAX pour des films $Ni_{75}Fe_{25}$ / Si(111) ayant des épaisseurs : (a, b) 52 nm et (c, d) 250 nm.

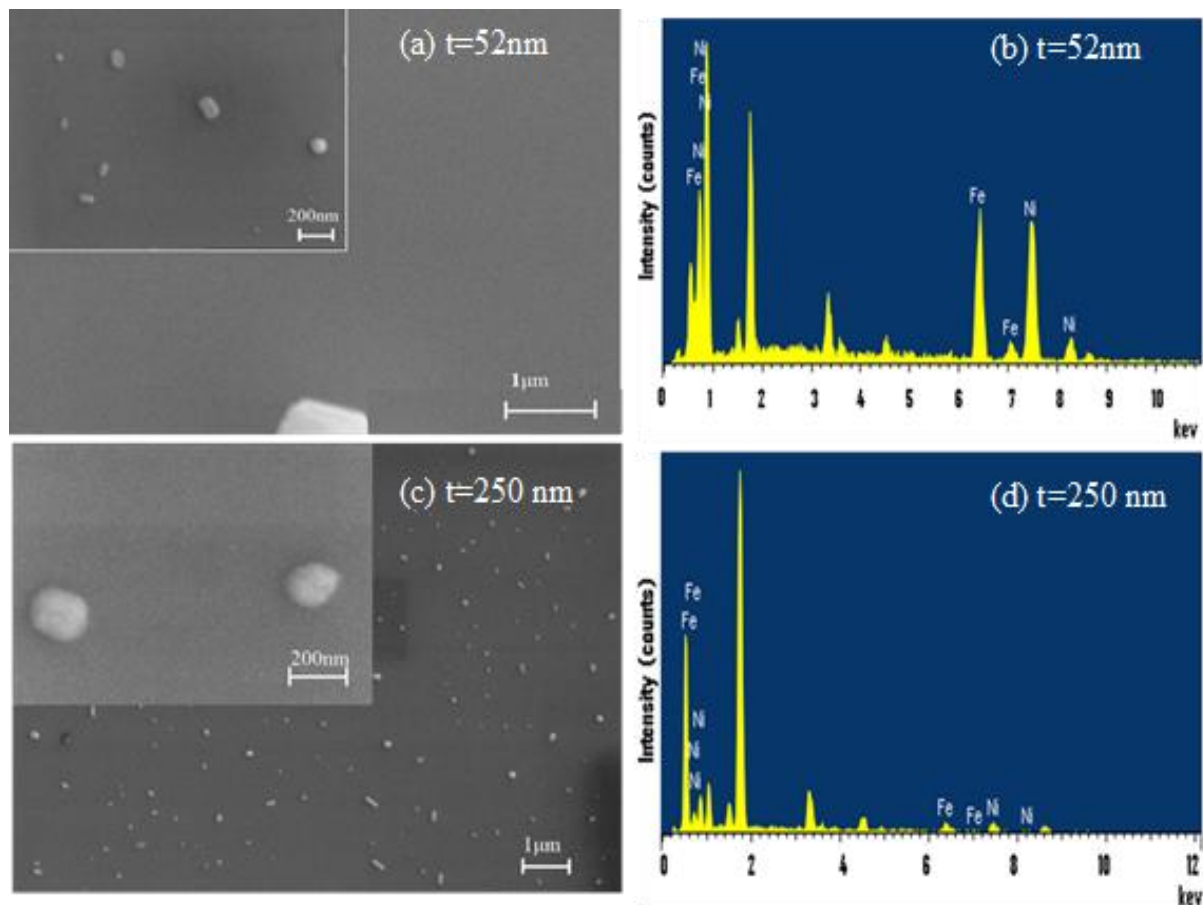


Figure IV. 10. Micrographies MEB et les spectres EDAX des surfaces pour des films $Ni_{75}Fe_{25}$ /verre ayant des épaisseurs : (a, b) 52 nm et (c, d) 250 nm.

Pour les films $Py/Si(111)$, les micrographies ont clairement démontré l'uniformité des dépôts. De plus, pour les deux échantillons, la surface semble être dense avec un grand nombre de grains très fins (voir Fig. 9(a) et (c)) de formes presque arrondies. Dans le cas des films $Py/verre$, la surface du film d'épaisseur 52 nm présente un aspect lisse et uniforme avec une présence de quelques gros grains de forme circulaire (Fig. IV.10 (a)) et dont le nombre augmente avec l'épaisseur (voir fig. IV.10 (c) pour une épaisseur de 250 nm). En fait la présence gros grains pratiquement sphériques peut être aussi la résultante de l'agglomération des cristallites lors de l'augmentation de l'épaisseur des couches minces (l'existence des clusters de différentes tailles). Ils se rejoignent les uns aux autres pour constituer des grains de taille plus grande pratiquement sphériques due probablement au jet par évaporation. Cependant, avec ces observations MEB, il a été difficile de différencier entre les effets de l'épaisseur et du substrat sur la morphologie des films $Ni_{75}Fe_{25}$. Pour cela, des observations supplémentaires ont été effectuées en utilisant la microscopie à force atomique (AFM) (voir section IV. 2. 3. 2).

Par ailleurs, des analyses par EDX ont été faites sur tous les échantillons de $Ni_{75}Fe_{25}$ évaporés sur les différents substrats (Si(111) et verre). Des exemples typiques de spectres EDX pour des épaisseurs égales à 52 nm et 250 nm sont représentés sur les figures IV. 9 et 10 (b) et (d), respectivement, pour chaque type du substrat. Pour toutes les épaisseurs, la composition des films est proche de celle de la poudre nanostructurée $Ni_{75}Fe_{25}$ de départ avec un écart ne dépassant pas 1%.

IV. 2. 3. 2. Microscopie à force atomique AFM

L'observation des surfaces des couches minces de $Ni_{75}Fe_{25}$ ainsi que le calcul de la rugosité et de la taille des grains ont été effectuées par AFM. Les figures IV.11 et 12 montrent la morphologie de surface (2D et 3D) pour différentes épaisseurs des films de $Ni_{75}Fe_{25}/Si(111)$ et $Ni_{75}Fe_{25}/verre$. Tous les films présentent une morphologie composée de grains étroitement compactés avec une taille de l'ordre de quelques nanomètres.

Sur un substrat de Si et pour les faibles épaisseurs (figure IV.12 (a, b)), les grains ont présenté une forme arrondie et sont uniformément répartis sur la surface, indiquant une croissance granulaire. Pour les épaisseurs 128nm et 250nm (figures IV.12. c et d), la densité des grains augmente et la morphologie présente une granulométrie plus fine et plus homogène. Pour les films de $Ni_{75}Fe_{25}$ déposées sur un substrat de verre, la morphologie est composée de grains sphériques plus compacts avec des tailles plus faibles que ceux de la série Py/Si. Ainsi, nous concluons que l'épaisseur des couches et le type de substrat influent sur la morphologie des couches mince Py.

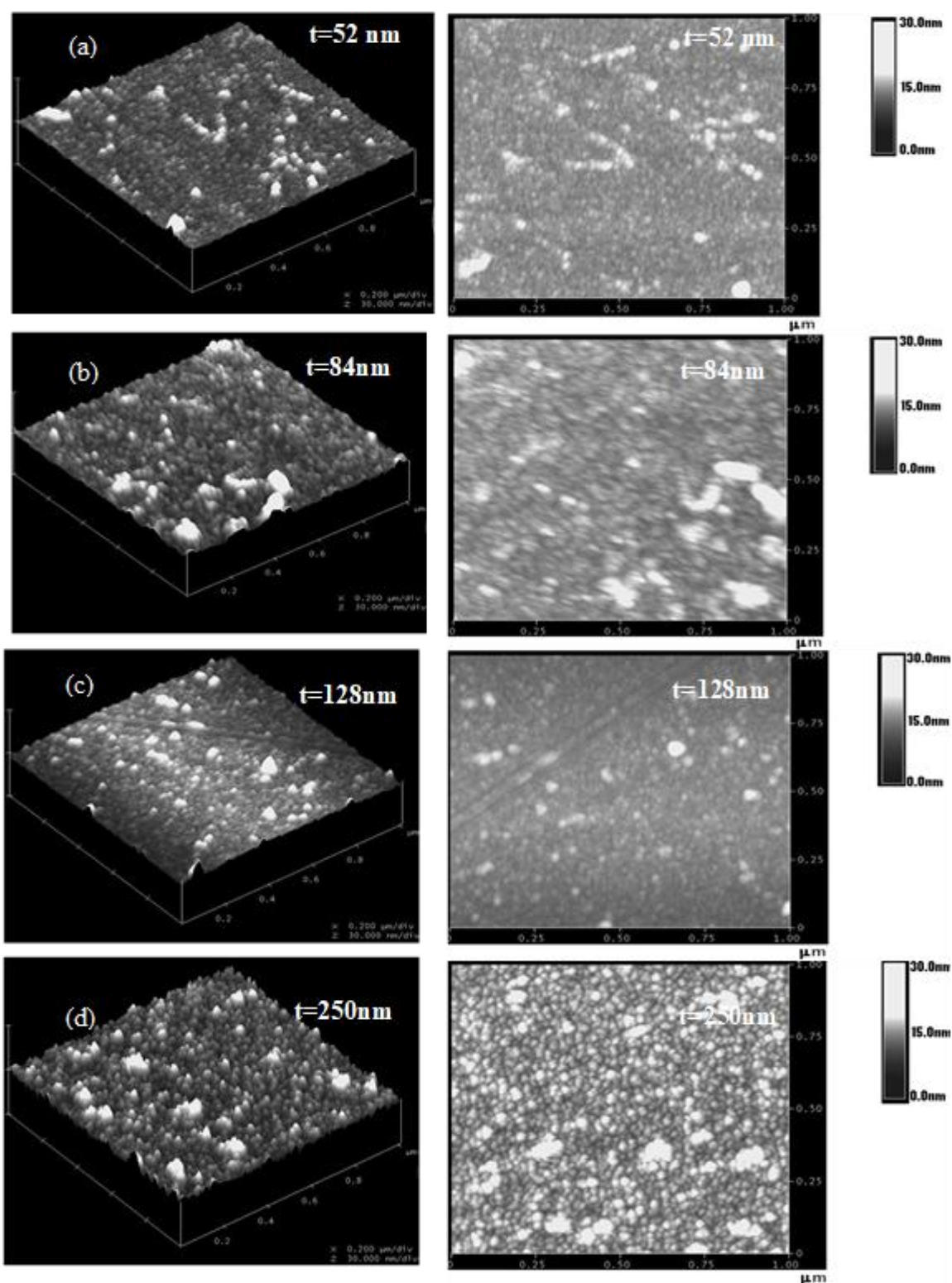


Figure IV.12: Images AFM de films $Ni_{75}Fe_{25}$ déposées sur un substrat de Si (111) ayant des épaisseurs : (a) 52nm, (b) de 84nm, (c) 128nm et (d) de 250nm.

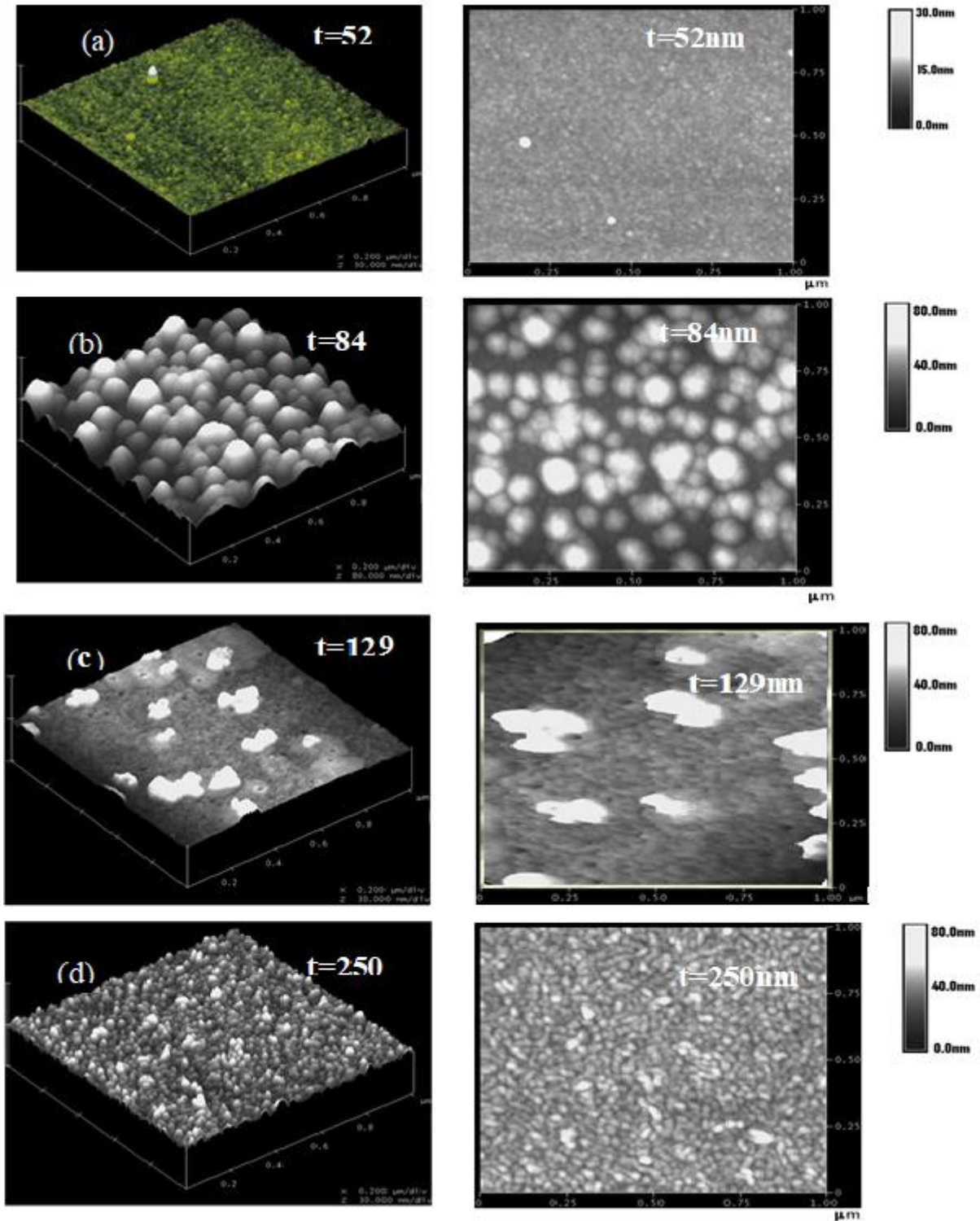


Figure IV.13. Images AFM de films $Ni_{75}Fe_{25}$ déposées sur un substrat de verre ayant des épaisseurs : (a) 52 nm, (b) de 84 nm, (c) 128 nm et (d) de 250 nm.

A partir de l'analyse des images l'AFM, nous avons extrait la taille moyenne des grains, D (nm) ainsi que la rugosité $\sigma_{r.m.s}$ (r.m.s, pour root mean square). Les résultats obtenus sont indiqués

dans le tableau IV. 5. A partir de ce tableau, il est clair que la taille des grains augmente lorsque l'épaisseur augmente. Par conséquent, on en déduit que l'épaisseur est un facteur dominant dans l'évolution de la taille des grains. En effet, la nucléation des couches pendant le processus de croissance est influencée par la structure cristallographique et / ou amorphe du substrat, l'énergie libre de surface, l'énergie d'adhésion ainsi que le désaccord de maille cristallographique à l'interface grain-substrat.

t (nm)	D_{av} (nm)/Si	σ_{rms}(nm)/Si	D_{av} (nm)/Verre	σ_{rms}(nm)/Verre
16	--	--	--	--
52	27.26	0.958	29.04	0.639
84	34.83	1.335	67.92	0.986
128	--	0.996	22.34	0.784
250	39.96	2.012	38.05	1.432

Tableau IV.5. La taille moyenne des grains (D_{av} pour average crystallite size) et la racine carré moyen de la rugosité (σ_{rms}) des films $Ni_{75}Fe_{25}$ pour différentes épaisseurs.

A propos de la rugosité de surface, nous avons remarqué que les valeurs de $\sigma_{r.m.s}$ sont petites pour les deux séries d'échantillons. De plus, $\sigma_{r.m.s}$ pour les films $Ni_{75}Fe_{25}$ /verre est relativement plus faible par rapport à celles des couches Py/Si(111) et donc les films déposés sur un substrat amorphe (verre) sont moins rugueux que ceux déposés sur Si. En fait, nous pensons que cette variation de la rugosité est due à la nature du substrat utilisé (cristallin ou amorphe).

IV. 2 .4. Propriétés magnétiques

Dans cette partie, nous présentons les résultats des mesures relatives aux propriétés magnétiques statiques des films de $Ni_{75}Fe_{25}$ préparés par évaporation sous vide. Le but est d'étudier l'effet du substrat et de l'épaisseur sur les propriétés magnétiques des films. La corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques sera discutée. Les cycles d'hystérésis ont été mesurés sous un champ magnétique appliqué dans le plan des films avec deux configurations : orientation parallèle ($\phi_H=0^\circ$) et l'autre orientation perpendiculaire à celle-ci ($\phi_H=90^\circ$). Ces cycles des échantillons $Ni_{75}Fe_{25}$ déposées sur différents substrats (Si (111) et de verre) avec des épaisseurs différentes sont représentées sur les figures IV. 14 et IV.15. A partir de ces cycles nous avons extrait le champ coercitif, H_c, le squarness, S= Mr/Ms, et le champ à saturation, H_s.

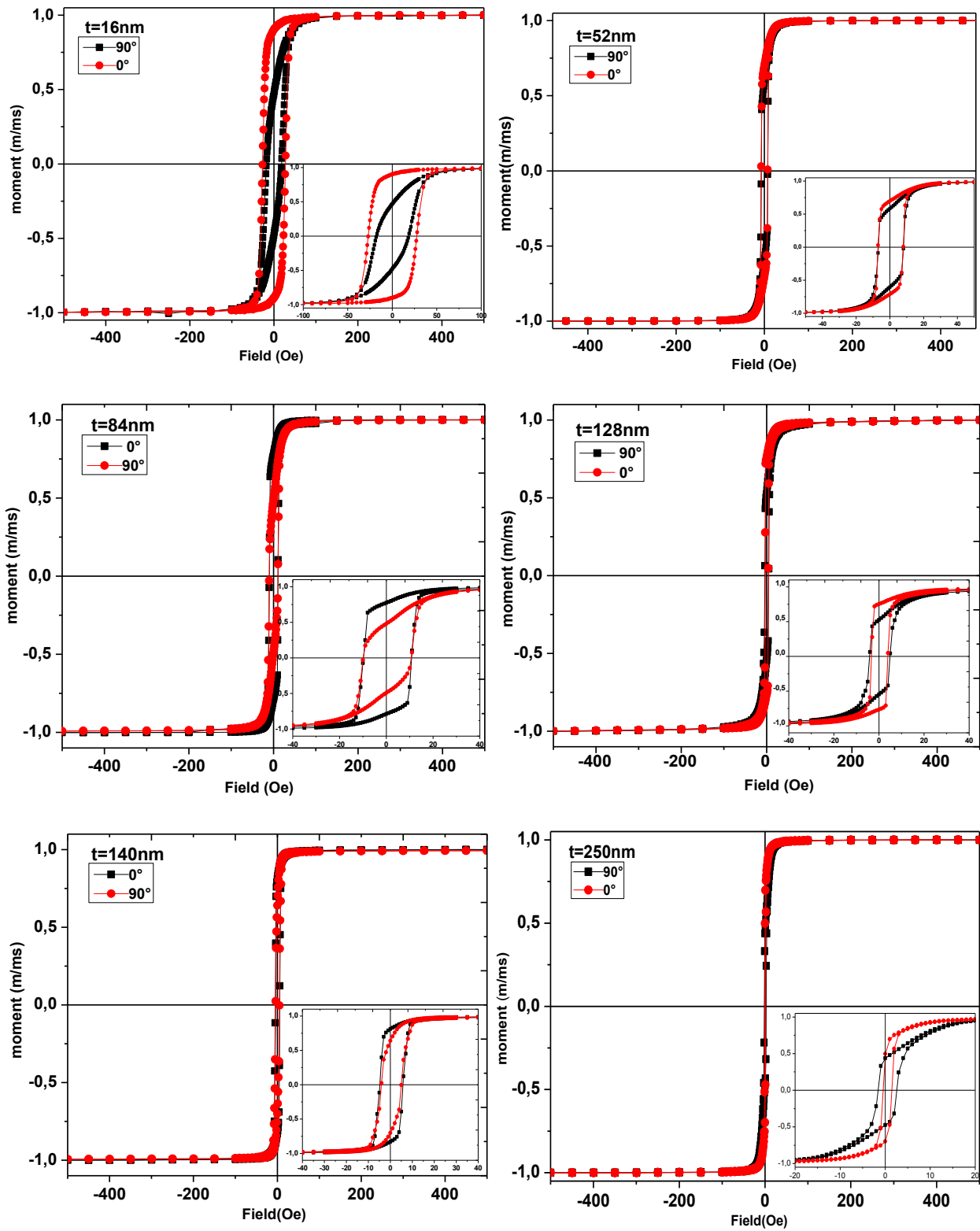


Figure IV.14. Cycles d'hystérésis, mesurés à différentes orientations ($\phi_H = 0^\circ$ et 90°) du champ magnétique appliqué dans le plan des couches $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ de diverses épaisseurs déposées sur substrat de Si.

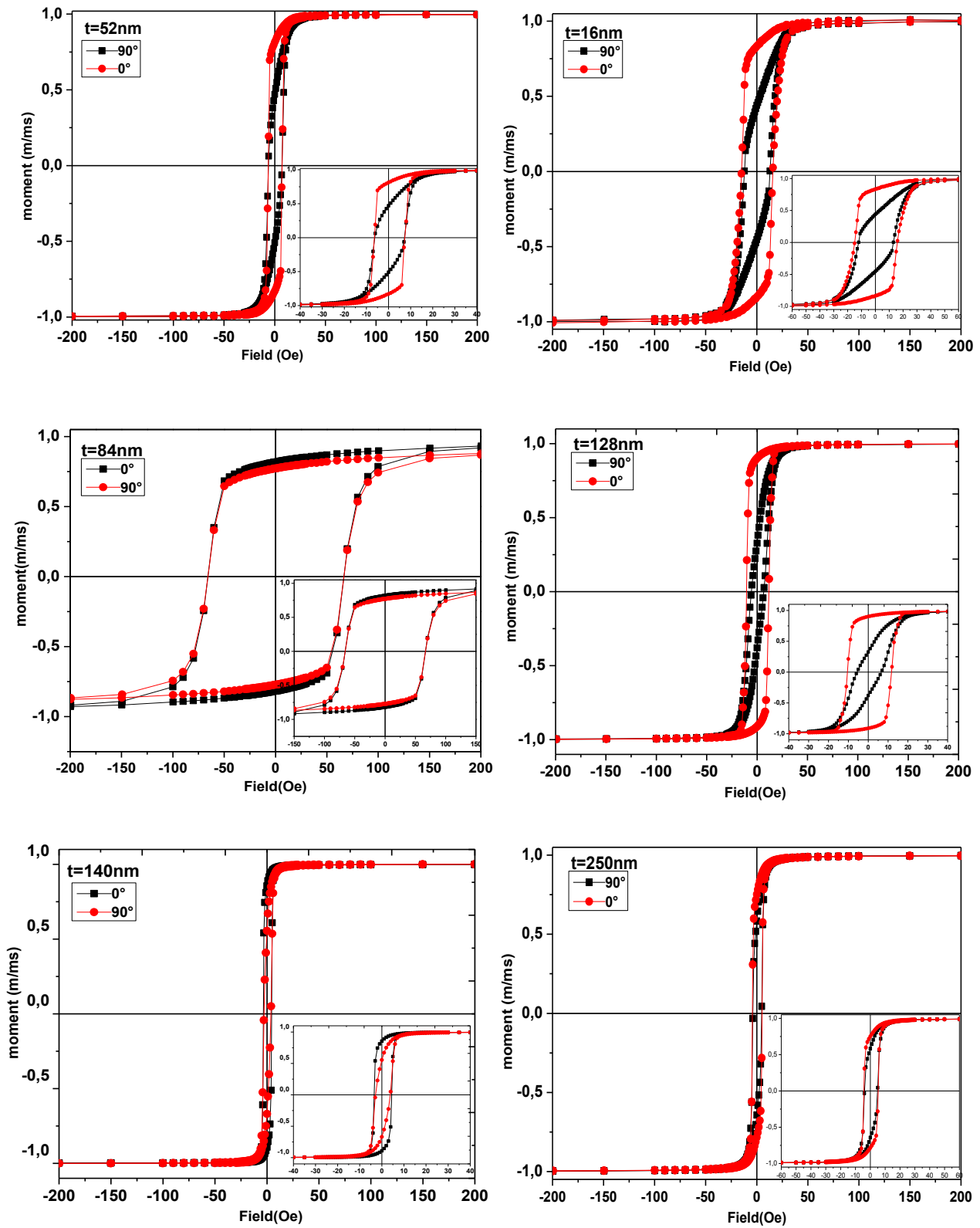


Figure IV.15. Cycles d'hystérésis, mesurés à différentes orientations ($\phi_H = 0^\circ$ et 90°) du champ magnétique appliqué dans le plan des couches $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ de diverses épaisseurs déposées sur substrat de verre.

Pour comprendre le mécanisme de l'aimantation dans les systèmes ferromagnétiques, il est nécessaire d'étudier la variation du champ à saturation dans les cycles d'hystérésis. Nous avons constaté que les courbes d'aimantation en configuration parallèle ont toutes la même forme globalement ; de même pour la configuration perpendiculaire comme le montrent les figures IV.14 et IV.15. A partir de ces boucles d'hystérésis, nous avons calculé les champs de saturation H_s , le long des directions parallèles, ($\phi_H=0^\circ$) et ($\phi_H=90^\circ$) au plan du film. Il est bien connu que le champ de saturation peut être considéré comme une mesure macroscopique du champ d'anisotropie H_A totale dans ces structures. La figure IV.16 montre l'évolution de $H_{s//}$ parallèle et $H_{s\perp}$ perpendiculaire au plan du film en fonction de l'épaisseur des films déposés sur différents substrats. Nous remarquons que, dans le cas de la série Py/Si (111) et pour l'épaisseur la plus faible ($t = 16$ nm), $H_{s//}$ est plus élevé que $H_{s\perp}$. Cependant, lorsque l'épaisseur augmente, les valeurs de H_s semblent être similaires (voir Fig. IV.16).

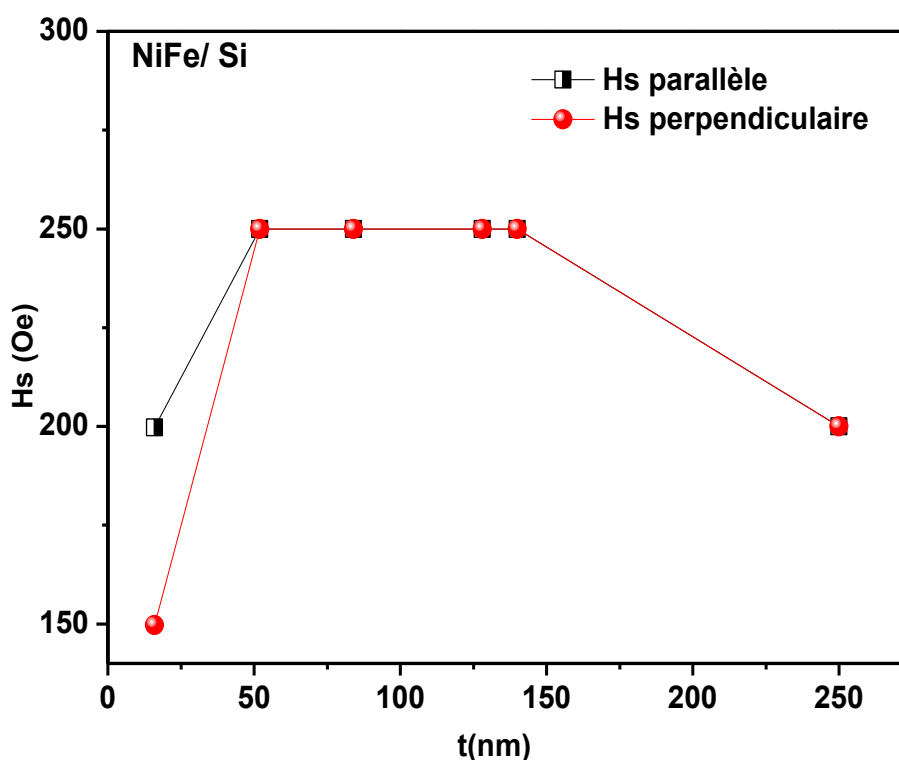


Figure IV.16. Variation du champ de saturation, H_s , en fonction de l'épaisseur, mesurés à différentes orientations, (ϕ_H) du champ magnétique appliqué dans le plan des couches $Ni_{75}Fe_{25}$ déposées sur des substrats de Si

Nous pensons que pour $t=16$ nm, l'axe de facile aimantation est perpendiculaire au plan. L'existence d'une anisotropie magnétique perpendiculaire a été observée par de nombreux auteurs

[4, 5, 16] et une des raisons possibles est la présence d'une microstructure en grains colonnaire (anisotropie de forme). Dans notre cas, en l'absence de l'anisotropie de forme, l'anisotropie magnétoélastique (le film est sous contrainte de compression, voir le tableau IV.4)) et l'anisotropie magnétocristalline peuvent être à l'origine de la direction perpendiculaire de l'aimantation. Pour des épaisseurs supérieures à 16 nm, la direction de facile aimantation est dans le plan du film et l'anisotropie de forme pourrait être prépondérante.

Dans le cas de la série Py/verre (figure IV. 17), toutes les valeurs de $H_{s\perp}$ sont supérieures à celles de $H_{s\parallel}$ ce qui indique la présence d'une aimantation dans le plan des films. Nous pensons que dans le cas de la série Py/verre et pour toutes les épaisseurs, l'anisotropie de forme est prépondérante par rapport aux anisotropies magnétocristalline.

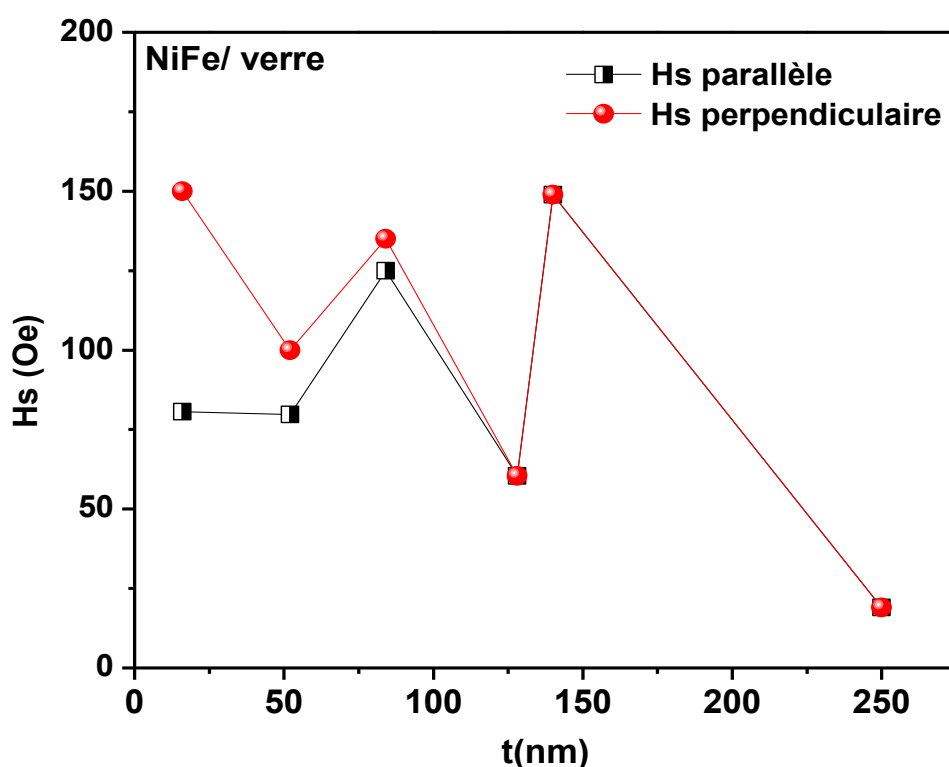


Figure IV.17. Variation du champ de saturation, H_s , en fonction de l'épaisseur, mesurés à différentes orientations, (ϕ_H) du champ magnétique appliqué dans le plan des couches $Ni_{75}Fe_{25}$ déposées sur des substrats de verre.

IV. 2. 4. 1. Evolution du champ coercitif

L'évolution du champ coercitif $H_{c\parallel}$, en fonction de l'épaisseur, pour les deux séries d'échantillons Py/Si(111) et Py/verre est montrée sur la figure IV.18.

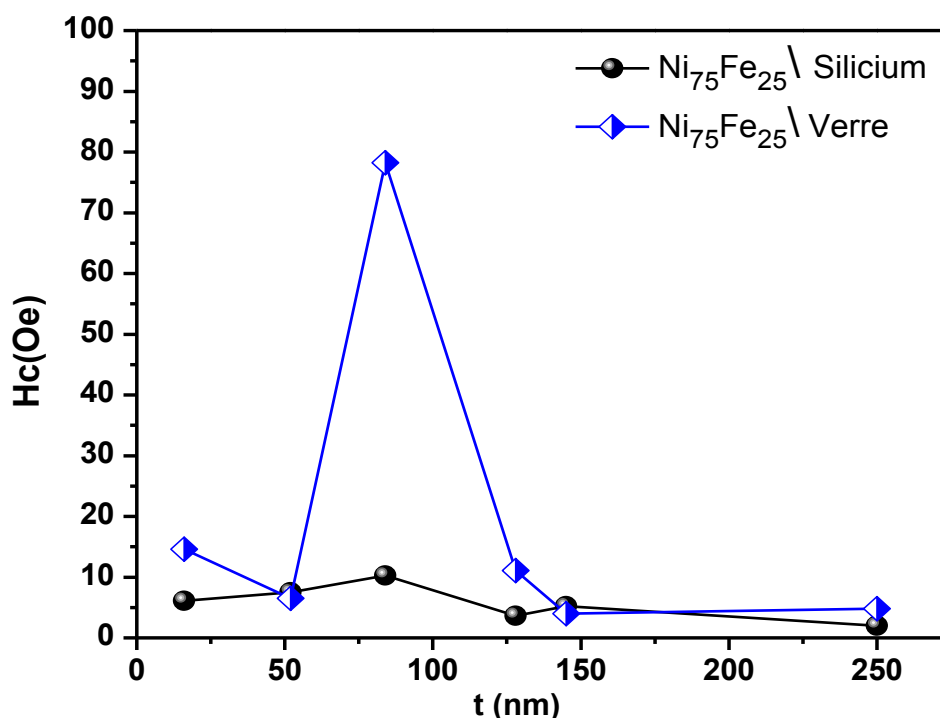


Figure IV. 18. Variation du champ coercitif, H_c , en fonction de l'épaisseur, mesurée à une orientation parallèle ($\phi_H=0^\circ$), du champ magnétique appliqué dans le plan des couches $Ni_{75}Fe_{25}$ déposées sur substrats de Si et de verre.

Toutes les valeurs de $H_c//$ sont inférieures à 100 Oe ce qui montre le caractère doux de ces couches minces de permalloy. Pour les deux séries d'échantillons, le champ coercitif, $H_c//$, enregistre une augmentation ($t=68$ nm) suivie d'une claire diminution lorsque l'épaisseur du film augmente. Les plus petites valeurs de H_c égales à 2Oe et 4Oe pour Py/Si et Py/verre respectivement, correspondaient à la plus grande épaisseur de 250 nm. Nous avons aussi noté que, pour toutes les épaisseurs, les valeurs de $H_c//$ de la série Py/Si(111) sont plus faibles que ceux de la série Py/verre. Ainsi, cette différence peut être attribuée à la nature du substrat. Dans notre cas, lorsque l'épaisseur augmente, les films ($Ni_{75}Fe_{25}/Si$ et de $Ni_{75}Fe_{25}/verre$) présentent une faible coercitivité associée à un grand moment magnétique à saturation ce qui permet de dire que ces couches minces sont bonnes pour des applications magnétiques douces. Un tel comportement de H_c a également été observé par de nombreux auteurs dans le cas de films Py ayant des épaisseurs différentes et déposés par différentes méthodes [4, 10]. La diminution de $H_{C//}$ avec l'augmentation de la taille des grains a été également reprise par Akhter et al. [15] pour les films de Py déposés sur des substrats en verre avec une gamme d'épaisseur de 2.5 à 30nm.

IV. 2. 4. 2. Coefficient de rectangularité du cycle d'hystérésis CR (squarness CR en anglais)

Nous avons également calculé les différentes valeurs du squarness, $S_{//}$, défini comme le rapport de l'aimantation rémanente et à saturation ($S = M_r/M_s$). La figure IV.19 montre l'évolution de S en fonction de l'épaisseur t .

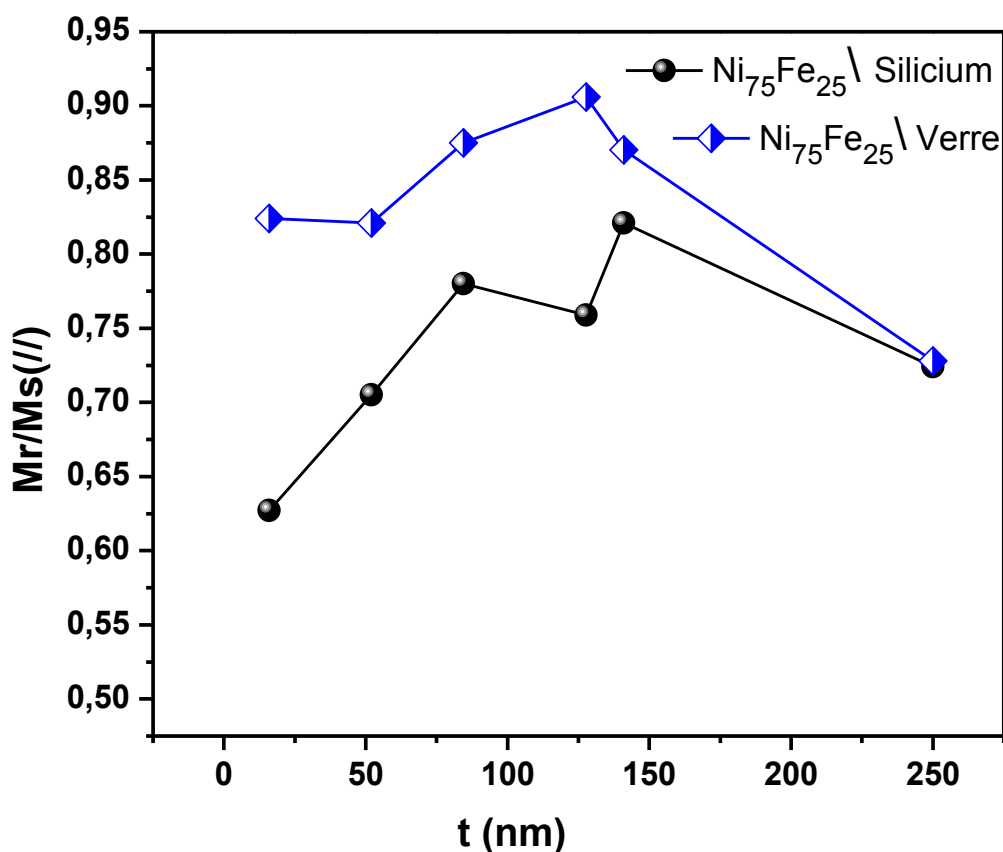


Figure IV. 19. Variation du squarness, $S_{//}$ en fonction de l'épaisseur, mesurée à l'orientations parallèle, ($H\phi=0^\circ$) du champ magnétique appliqué dans le plan des couches $Ni_{75}Fe_{25}$ déposées sur substrats de Si et de verre.

A partir de la figure IV.19, il ressort que le comportement de la $S_{//}$ est similaire pour les séries $Ni_{75}Fe_{25}/Si$, $Ni_{75}Fe_{25}/verre$. Les films Py/verre sont caractérisés par des valeurs de $S_{//}$ supérieures à celles des films Py/Si(111). De plus, toutes les valeurs de $S_{//}$ sont situées entre 0.6 et 0.9 ce qui est un signe de la faiblesse des pertes d'énergie par cycle et confirme aussi le caractère doux des couches minces élaborées. A titre de comparaison, on peut citer les travaux de M. Volmer et al. [18] qui ont étudié des films de Py d'épaisseurs 100 et 10 nm déposés par évaporation thermique sous vide sur substrat de Si oxydé. Ils ont obtenu un rapport, $S=M_r/M_s$ d'environ 0,33.

Conclusion

Des couches magnétiques minces $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ avec des épaisseurs allant de 16 nm à 250 nm ont été évaporées, sur des substrats Si (111) et verre, à partir d'une poudre nanostructurée magnétiquement douce. L'analyse des diagrammes de GXRD indique un changement de texture lorsque l'épaisseur t augmente. Ce changement dans la texture dépend très fortement de l'épaisseur et du type de substrat utilisé. Le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du film pour les deux types de substrat montrant que les films $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ sont sous contrainte de compression. Les micrographies MEB montrent la présence d'une surface uniforme et dense avec une distribution de grains fins. L'analyse des spectres EDX confirme que la composition des échantillons est très proche de la poudre nanocristalline de départ de $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$. Les observations AFM confirment le caractère nanométrique des couches minces élaborées. Les mesures magnétiques ont montré que pour la faible épaisseur de la série Py/Si(111), la direction de l'aimantation est perpendiculaire au plan de la couche. Cependant, pour les autres échantillons, l'axe de facile aimantation est dans le plan des films. Le champ coercitif, H_c , diminue avec l'augmentation de l'épaisseur avec des valeurs minimales de 2 Oe et 4 Oe pour la plus grande épaisseur des deux séries Py/Si et Py/verre. Nous avons montré que, lorsque l'épaisseur augmente, les films $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ /Si et de $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ /verre présentent une faible valeur de la coercivité et une grande valeur du moment magnétique à saturation.

Références bibliographies

- [1] DIFFRAC PLUS LEPTOS. Analytical software for xrd and xrr. Bruker Advanced X-Ray Solutions, 2004.
- [2] H. Kiessig. Interferenz von rontgenstrahlen an dunnen schichten. *Annalen der Physik*, 402(7) (1931) 769–788.
- [3] JPDS Card No. 00-047-1417.
- [4] A. Kaibi, A. Guittoum, R.M. Öksüzoğlu, A.M. Yağcı, M. Boudissad and M. Kechouane, *Appl.Sur.Sci.* 350 (2015) 50-56.
- [5] S. F. Cheng, P. Lubitz, Y. Zheng and A.S. Edelstein, *J. Magn. Magn. Mater.* 282 (2004) 109.
- [6] J.S. Chen, S.P. Lau, Y.B. Zhang, Z. Sun, B.K. Tay and C.Q. Sun, *Thin Solid Films* 443, (2003), 115-119.
- [7] T.G. S. M. Rijks and S.K.J. Lenczowski, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 362.
- [8] M. P. Hollingworth, M.R.J. Gibbs, E.W. Hill, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 8737.
- [9] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 2 (1918) 96.
- [10] J. Lo, C. Hwang, T.C. Huang and R. Campbell, *J. Appl. Phys.* 61 (1987)3520.
- [11] A. Guittoum, A. Bourzami, A. Layadi and G. Schmerber, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 58 (2012) 20301.
- [12] J. L. Martin. A George, *caractérisation expérimentale des matériaux II*, P.P UNIV. Romandes (1998).
- [13] V.B. Chapman, A.J. Collins, *Thin Solid Films* 89 (1982) 243.
- [14] W. Szmaja, J. Balcerski, W. Kozłowski, M. Cichomski, J. Grobelny, M. Smolny, P.J. Kowalczyk, *J. Alloys Compd.* 521 (2012) 174–177.
- [15] J. Singh, S. K.Gupta, A. K.Singh, P. Kothari, R. K. Kotnala, J. Akhtar, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 999–1005.
- [16] M. A. Akhter, D.J. Mapps, Y.Q. Ma Tan, A. Petford-Long, R. Doole, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 4122.
- [17] J.McCord, Erkartal, T.von Hofe, L.Kienle, E.Quandt, O.Roshchupkina, J. Grenzer, *J. Applied Physics*, 113 (2013) 073903-5.
- [18] M. Volmer, J. Neamtu, *Physica B* 372 (2006) 198–201.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés, en premier, à l'élaboration des nanomatériaux $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ et nous avons étudié leurs propriétés structurales, microstructurales, hyperfines et magnétiques. En second, nous avons préparé, par évaporation sous vide et à partir des nanomatériaux $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ élaborés, des couches minces de $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$. L'idée principale était de voir, si l'état nanostructuré des poudres $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, pourrait induire des changements sur les propriétés physiques des films évaporées.

Pour la première partie de cette thèse qui concernait les poudres nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, une série d'échantillons a été préparée pour différents temps de broyage. Cette série a été caractérisée par différentes techniques (DRX, MEB, EDX, spectrométrie Mössbauer et VSM). A partir des spectres de diffraction des rayons X, nous avons montré que la solution solide Ni (Fe), de structure cubique à faces centrées (cfc), commençait à se former à partir de 6h de broyage avec une formation totale à partir de 24 h de broyage. L'affinement Rietveld des spectres DRX a montré que l'augmentation du temps de broyage fait augmenter le paramètre de maille et diminuer la taille des grains jusqu'à une valeur minimale de 14 nm. Les micrographies MEB montrent que les particules se présentent sous forme de plaquettes puis prennent progressivement une forme arrondie accompagnées d'un affinement dans leurs tailles avec l'augmentation du temps de broyage. L'analyse EDX a montré que la composition finale de chaque échantillon est très proche de sa composition de départ ainsi que l'absence de contamination. Des expériences de cartographie élémentaire (EDX) indiquent que les distributions élémentaires Fe et Ni sont étroitement corrélées, indiquant que les deux éléments sont complètement alliés et que la solution solide de Ni (Fe) est formée à 24 h de broyage. L'analyse des spectres Mössbauer a confirmé les résultats obtenus par l'affinement des spectres pour ce qui est du début de la formation, à partir de 6 h de broyage, de la solution solide Ni (Fe). A partir des courbes d'hystérésis, nous avons calculé les valeurs de l'aimantation à saturation, M_s , et du champ coercitif, H_c . Nous avons montré que l'augmentation de M_s avec le temps de broyage était due à la formation du composé NiFe et également à la réduction de l'anisotropie magnéto-cristalline en raison de l'affinement de la taille des grains. Par ailleurs, nous avons noté une diminution de H_c qui a été attribuée à la diminution de la taille des grains. Nous avons montré que la poudre nanocristalline $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ présente un comportement magnétique doux.

Dans la deuxième partie de cette thèse, deux séries de couches minces $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ ont été préparées, par évaporation thermique, sur des substrats de verre et de Si. La poudre utilisée pour l'évaporation correspondait à la plus faible valeur du champ coercitif associée à la plus petite taille des cristallites.

L'analyse des spectres de réflectivité X, XRR, a permis de mesurer la rugosité de surface ou interface et les épaisseurs des films et qui variant de 16 nm à 250 nm. L'analyse des diagrammes de GIXRD, indique un changement de texture lorsque l'épaisseur, t augmente. Nous avons montré, pour les deux types de substrat (Si et verre), que l'évolution structurale dépend considérablement de l'épaisseur du film et du type de substrat utilisé. Les micrographies MEB ont montré la présence de surfaces denses avec de nombreux grains fins et l'analyse EDX a confirmé que la composition des échantillons est similaire à celle de la poudre nanostructurée initiale. A partir des images AFM, nous avons enregistré un changement de surface avec le type du substrat utilisé. Ces observations ont révélé une topographie de surface uniforme, moins rugueuse et une taille moyenne de grains variant de 20 nm à 40 nm. Les mesures magnétiques montrent la présence d'une anisotropie magnétique uniaxiale avec un axe de facile aimantation parallèle au plan du film pour les films des faibles épaisseurs ($t=16\text{nm}$) déposés sur Si (111). Pour le reste des échantillons, l'axe d'aimantation facile est dans le plan de film. Nous avons montré que le champ coercitif, H_c , variait de 2 Oe à 15 Oe et dépend de l'épaisseur et du substrat.

En perspective de ce travail, il serait intéressant de fabriquer des pastilles $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ par compactage des poudres élaborées et d'étudier leurs propriétés magnétiques et structurales. Aussi, il serait intéressant de faire des analyses par microscopie à force magnétique MFM et de microscopie par effet Kerr afin de suivre l'évolution des domaines magnétiques en fonction de l'épaisseur et du substrat.

Annexes

Annexe A : Méthode Rietveld

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractomètre de rayons X sur poudre. Elle fût développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld [1,2]. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. L'algorithme de Rietveld utilise toutes les réflexions. Il repose sur un ajustement du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables : les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution du diffractomètre et le profil de raies instrumental) ; les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques) ; les paramètres microstructuraux (tailles et microdéformations des cristallites). Cette méthode d'affinement de structure et non de détermination de structure utilise une technique de minimisation de moindres carrés permettant d'approcher à partir d'un modèle structural le diagramme expérimental. La fonction minimisée, ou résidu, s'écrit [3] :

$$M = \sum_i w_i \cdot (Y_i - Y_{ci})^2, \quad (III.1)$$

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 pris égal à $\frac{1}{Y_{ci}}$.

A partir d'un modèle structural, chaque contribution Y_{ci} est obtenue par la sommation des différentes contributions de Bragg et du fond continu :

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \underbrace{\sum_{\phi=1}^N S_{\phi} \sum_k J_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot A \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k}}_{\substack{\text{Pour toutes} \\ \text{les phases de} \\ \text{l'échantillon}}} \quad (III.2)$$

Pour toutes les réflexions contribuant à la mesure du point i

avec

Y_{bi}	intensité du bruit de fond à la position $2\theta_i$
S	facteur d'échelle
$J_{\phi k}$	facteur de multiplicité de la $k^{\text{ième}}$ réflexion
$Lp_{\phi k}$	facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation et de multiplicité
$O_{\phi k}$	fonction d'orientation préférentielle
A	facteur d'absorption

$|F_{\phi k}|$ facteur de structure

$\Omega_{i \phi k}$ fonction de profil des pics

$\Omega_{i \phi k}$ décrit la fonction de profil des pics, il existe tout un ensemble de fonctions qui sont utilisées. Les plus simples sont les fonctions Gaussienne et Lorentzienne [4, 5]. Même s'il n'existe aucune justification théorique, la fonction qui est le plus souvent employée est la fonction de pseudo-Voigt (qui sera corrigée pour l'asymétrie des pics) [6].

Les profils de raies sont en général décrits par un mélange de fonctions Lorentzienne et Gaussienne. C'est le cas de la fonction de Voigt normalisée définie par le produit de convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne, bien adaptée à la description des profils de raies. La fonction de Voigt peut être approximée par la fonction Pseudo-Voigt, qui représente la combinaison linéaire d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne, soit :

$$PV(2\theta_i) = \eta L(2\theta_i) + (1-\eta)G(2\theta_i), \quad (\text{III.3})$$

η indique la proportion de la composante Lorentzienne et Gaussienne (facteur de mélange).

Cette fonction représente les effets des paramètres instrumentaux et éventuellement les paramètres d'élargissement intrinsèques.

Le fond continu est décrit par une fonction polynomiale. Le modèle de profil consiste à l'affinement de la position du pic, l'intensité maximum, la demi largeur à mi-hauteur HWHM et le paramètre de mélange η .

$$FWHM^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W, \quad (\text{III.4})$$

Les premiers paramètres U, V, et W, liées à l'instrumentation sont ajustables, tout comme le paramètre de mélange η .

Les programmes utilisant la méthode de Rietveld procèdent 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 :

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_i Y_i}, \quad (\text{III.5})$$

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 [3] :

$$R_p = \frac{\sum_i |I_k - I^{cal}_k|}{\sum_k I_k}, \quad (III.6)$$

Le facteur de Bragg représente le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales 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* » : χ^2

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (III.7)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i \cdot Y_{ci}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \text{ et } R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i \cdot Y_i^2 \cdot (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i w_i \cdot Y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (III.8)$$

Où N est le nombre de points mesurés dans le diagramme et P le nombre de paramètres libres utilisés lors de l'affinement. Le "Goodness-Of-Fit" χ^2 devrait tendre vers 1 pour un affinement réussi. Dans la pratique sa valeur est plus élevée. Il est utile de rappeler que l'un des meilleurs outils pour juger de la qualité d'un affinement reste l'œil humain, par le biais de la courbe différence entre la courbe des valeurs calculées et celle des valeurs observées [7].

Ces facteurs caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois des formes des raies, du bruit de fond et des intensités des raies de diffraction.

La méthode de Rietveld est une méthode de modélisation très complète qui prend en compte un grand nombre de paramètres relatifs à l'instrumentation et à l'échantillon. La base de la méthode est la théorie de la diffraction sur un cristal. Si l'on connaît : la structure du cristal, la nature et la position des atomes au sein de la maille, les facteurs de diffusion atomique (coefficient de diffusion de Rayleigh des rayons X sur les atomes) ; les coefficients d'absorption ; l'orientation préférentielle (texture). Alors on est capable de déterminer la position des pics de diffraction, ainsi que leur surface à un facteur près (ce facteur dépendant de la puissance de la source de rayonnement, du rendement du détecteur...). Il faut aussi éventuellement prendre en compte l'orientation préférentielle (texture). Pour les différents paramètres instrumentaux, les éléments suivants contribuent à limiter la résolution instrumentale : La divergence du faisceau et la dispersion en longueur d'onde de la source, la largeur des fentes, le bruit électronique du détecteur,

la diffusion par l'air et l'environnement de l'échantillon, le décalage du zéro du détecteur est affiné grâce à l'échantillon standard de paramètres de maille connus [7].

Le bruit de fond est affiné avec un polynôme, l'intensité entre les pics n'est pas nulle, elle peut provenir du montage expérimental (bruit électronique, de la diffraction du faisceau par les molécules de l'air pour les angles bas) en plus de l'échantillon (diffusion incohérente, fluorescence) [8]. Le fond continu peut être modélisé selon l'un des procédés suivants [7] : par une table de valeurs données par l'utilisateur ; par interpolation linéaire entre des points sélectionnés du diagramme ou par une fonction analytique spécifiée.

L'intensité mesurée est donc la somme de l'intensité réellement diffractée par les cristallites en position de Bragg et de l'intensité de bruit du fond.

Un autre phénomène influençant les intensités mesurées est l'éclairement de l'échantillon car la surface éclairée est différente en fonction de l'angle 2θ . En particulier pour les bas angles, la surface éclairée par le faisceau peut être plus importante que la surface de l'échantillon. L'intensité des pics se trouvant aux bas angles est alors sous-estimée et on peut avoir un signal parasite venant du support. Il convient de limiter au maximum ce phénomène dans la mise en œuvre de l'expérience par le choix du support et du réglage des fentes de collimation.

Le montage en réflexion nécessite que la surface de l'échantillon soit plane. Dans le cas contraire, les plans (hkl) appartenant à une même famille ne se trouvent pas en condition de Bragg. En pratique, cette surface n'est pas parfaitement plane, ce phénomène contribue à l'élargissement des pics.

Il existe, bien évidemment, de nombreuses autres causes pouvant contribuer à l'élargissement des raies (taille finie des cristaux, divergence du faisceau, transparence de l'échantillon, largeur spectral, problèmes de fentes...).

L'orientation préférentielle va, quant à elle, affecter considérablement les intensités diffractées. La modélisation des pics par la méthode de Rietveld permet d'accéder à ces orientations.

Beaucoup de logiciels, comme Maud (Material Analysis Using Diffraction) [9], utilisent la méthode de Rietveld pour exploiter les courbes de diffraction. Tous les paramètres utilisés par la méthode sont regroupés par catégories pour faciliter leur recherche. L'utilisateur peut fixer ou libérer chaque paramètre. Si le nombre de paramètres libérés est trop important, le temps de calcul peut être long. Il s'agit de choisir judicieusement, suivant les conditions expérimentales, les paramètres à affiner. En fin d'itération, le programme donne la valeur d'un résidu à minimiser [3]. Il est important de rappeler qu'il s'agit d'une méthode itérative. Il est nécessaire de connaître (au

moins approximativement) les conditions expérimentales et la structure de l'échantillon, pour que les valeurs affinées puissent converger vers les valeurs physiques.

Références bibliographiques du l'annexe A

- [1] J. Protas, Diffraction des rayonnements introduction aux concepts et méthodes- Ecoles d'ingénieurs. Ed. Dunod, Paris (1999).
- [2] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2, (1969) 65-71.
- [3] H. M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Cryst., 22, (1967) 151-152.
- [4] R.L. Snyder, In advance in materials characterisation II, Ed. Plenum Press, (1993) 449.
- [5] R.A. Young, Rietveld Method, Oxford University Press, (1993).
- [6] I. J. Langford, Proc. Int. Cont. On Accuracy in powder diffraction II, Nist.Special. publ., 846, (1992) 110-126.
- [7] J.J. Heizmann, et C Laruelle. Journal of Applied Crystallography 19, (1986) 467-472.
- [8] S. Ouhenia, Simulation des diagrammes de diffraction par la méthode combinée : application aux systèmes CaCO₃, thèse de doctorat, Université de Caen, 15 décembre 2008.
- [19] L. Lutterotti, MAUD CPD Newsletter (IUCr) 24, (2000).

Annexe B : Méthode de mesure par réflectométrie X (XRR)

La mesure de réflectométrie est une mesure en incidence rasante permettant de déterminer l'épaisseur d'une couche mince. Une mesure correspond à l'observation des interférences constructives entre le faisceau réfléchi au niveau de l'interface air- film et celui réfléchi au niveau de l'interface film-substrat. La condition d'existence d'une interférence constructive est donnée par :

$$\Delta = 2d (n^2 - \cos^2(\theta))^{1/2} = m \lambda, \quad (\text{II. 1})$$

Où Δ correspond à la différence de marche optique, d est l'épaisseur du film, n l'indice optique du film, θ l'angle d'incidence du faisceau, λ la longueur d'onde et m , un nombre entier.

La différence de marche doit donc être égale à un multiple entier de la longueur d'onde.

L'épaisseur du film d peut ainsi être déterminée par simulation de l'expression mathématique de Δ , ou bien par régression linéaire en considérant l'expression :

$$\theta^2 = m^2 (\lambda^2 / 4d^2) + 2\theta_c^2, \quad (\text{II. 2})$$

L'expression de la réflectivité d'un faisceau X monochromatique, est en fonction de l'angle d'incidence θ ou en fonction du module de vecteur d'onde de transfert ($q_z = 4\pi \sin\theta / \lambda$). Le calcul de la réflectivité aux rayons X est valable dans l'hypothèse de la continuité de la densité électronique (c.-à-d. milieu homogène). Dans cette approximation, la réflexion sera traitée comme dans le cas de l'optique classique, et l'amplitude de la réflexion est obtenue en tenant compte de la condition de continuité à l'interface, c'est à dire de la continuité du champ électrique et magnétique à cette interface, entraînant les relations de Fresnel [1]. Les oscillations ou franges de Kiessig [2] fournissent directement l'information sur l'épaisseur de la couche.

La figure. II.1 montre la courbe de réflectométrie obtenue pour une couche mince. Cette courbe se compose d'une première bosse correspondant à la réflexion totale du faisceau et de franges de kiessing dues aux interférences constructives dont l'espacement dépend de l'épaisseur. Le calcul par régression linéaire donne l'épaisseur de la couche.

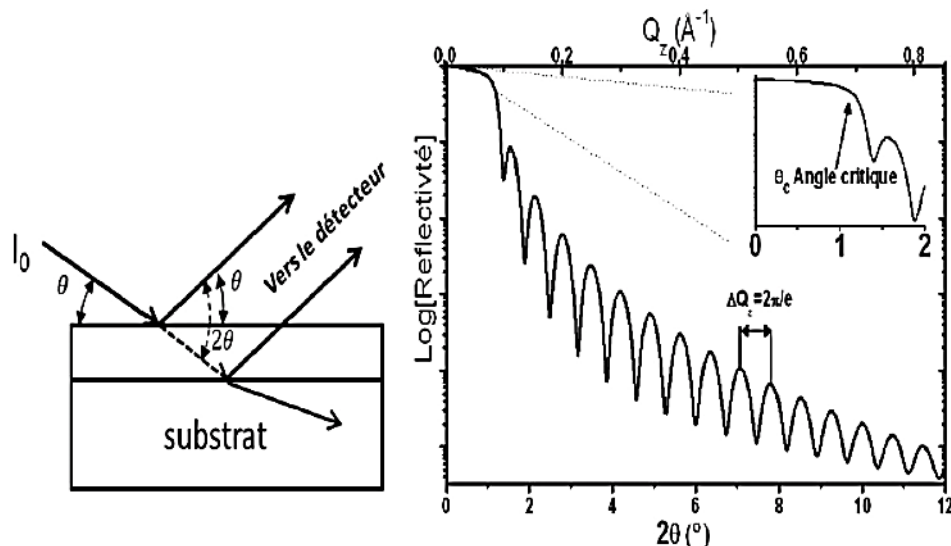


Figure II. 1. Profil de réflectivité d'une couche mince déposée sur un substrat : à gauche, schéma de principe de la mesure, à droite, profil théorique. Les oscillations ou franges de Kiessig fournissent directement l'information sur l'épaisseur de cette couche (à droite), indépendamment des autres paramètres relatifs à la couche. ($qz = 4 \pi \sin\theta / \lambda$).

Si le substrat est optiquement plus dense que la couche déposée, une différence de phase supplémentaire de π est occasionnée à l'interface couche/substrat et m est substitué par $m+1/2$. On utilise la différence angulaire entre deux maxima (ou minima) des deux oscillations voisines. L'épaisseur peut être déterminée indépendamment des autres paramètres caractéristiques relatifs aux surfaces ou interfaces. Dans les cas favorables, elle peut être évaluée avec une précision de l'ordre d'un Angström ($1\text{\AA}$). Dans l'objectif de réduire le nombre de paramètres inconnus lors du fit, il est préférable de déterminer les épaisseurs par ces méthodes.

- Modèles d'ajustement

Il faut garder à l'esprit qu'avant toute analyse des données expérimentales, de la réflectivité aux rayons X (XRR), il est important d'identifier les erreurs éventuelles (artefacts) provenant de la configuration de mesures ou des défauts éventuels de mesures. Il faut également tenir compte de différents paramètres, dont la forme de signal peut dépendre. En outre, il est possible, dans un modèle de diffractomètre virtuel, de tenir compte de la distance séparant chaque élément optique ainsi que la grandeur de ces paramètres : fente, échantillon, source, détecteur etc., disposés sur le chemin du faisceau. Dans un premier temps, à partir des informations récoltées lors de dépôt (épaisseur), on crée un modèle couche par couche. Il est aussi possible de définir la zone sur laquelle on limite les ajustements. Pour effectuer les ajustements, les courbes expérimentales sont

comparées à des simulations théoriques et la minimisation est effectuée par la méthode des moindres carrés. La qualité de l'ajustement est dénotée par le nombre χ^2 [1, 3,4].

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^M \left(\frac{R(qz)^{Theo} - R(qz)^{Exp}}{poids} \right)^2, \quad (II.3)$$

avec : M est le nombre de points expérimentaux, $R(qz)^{Theo}$ est la réflectivité calculée et $R(qz)^{Exp}$ est la réflectivité mesurée pour le vecteur d'onde qz .

Une base de données est également accessible pour un certain nombre d'éléments. Elle est complétée au fur et à mesure par les utilisateurs selon leurs besoins. L'analyse de la réflectivité fournit une méthode d'étude de propriétés de surface qui nécessite le suivi de la variation de la densité électronique et du changement de l'état couche par couche. De ce fait, c'est un choix adéquat pour les études d'interfaces évoluant par une oxydation. Par cette méthode associée à des études physiques, la réflectivité nous a permis de récolter des informations nécessaires sur les changements d'interfaces (rugosité et inter-diffusion) et son impact direct sur les propriétés physiques fondamentales. Les études théoriques ont été menées, par les moyens d'ajustements par le biais de LEPTOS [1,3,4].

- Alignement de l'échantillon

La qualité des mesures de réflectivité dépend de façon importante de la précision de cet alignement. Dans un premier temps, il faut s'assurer que le détecteur et le faisceau incident sont alignés lorsque θ est nul (faisceau direct I_0). L'échantillon est alors monté sur son support (porte-échantillon) et déplacé, à l'aide d'une translation horizontale (et/ ou verticale), jusqu'à ce qu'il coupe partiellement le faisceau. En s'alignant le support échantillon sort progressivement du faisceau. Par itérations successives, en utilisant la translation horizontale et le berceau θ , le plan de l'échantillon est aligné parallèlement au faisceau tout en divisant le nombre total de coups par seconde par 2 ($I_0/2$). Maintenant, que l'on s'est assuré de l'arrivée de faisceau sur l'échantillon, une rockingcurve (ω -scan) doit être faite pour s'assurer du parallélisme du faisceau avec le porte-échantillon. Si un léger décalage du maximum de la gaussienne est observé par rapport à 0, un second alignement sera effectué en reprenant la procédure ; une fois tous ces réglages effectués, l'acquisition des courbes de réflectivité peut enfin commencer [2].

- Approche structurale par réflectivité des rayons X (XRR)

Nous décrivons dans cette partie les résultats expérimentaux obtenus par XRR. La diffusion des rayons X à des angles de diffraction, XRR, très petits permet de caractériser les profils de densité électronique des couches minces en descendant jusqu'à quelques dixièmes d'angströms. Nous avons utilisé de manière intensive et systématique la réflectivité aux rayons X dans le but de décrire

chimiquement et topologiquement les couches nanostructurées. L'intérêt principal réside dans l'obtention via des ajustements de l'épaisseur, la rugosité, la densité des couches et de déterminer la couche d'oxyde sur la surface et l'interface avec une précision suffisante. Les données expérimentales XRR ont été analysées avec le logiciel commercial Diffrac plus Leptós (chapitre II). En utilisant un algorithme génétique, la simulation des meilleurs ajustements aux données expérimentales a été réalisée en ajustant automatiquement les paramètres suivants : épaisseurs du film $t(\text{nm})$, les valeurs de la racine carrée moyenne de rugosité $\sigma_{\text{r.m.s.}}$, à la surface et l'interface et les densités de masse ρ . Étant donné que la contribution de la diffusion diffuse est négligeable (2 cps par rapport à l'intensité mesurée de $1,5 \cdot 10^7$ cps), elle n'a donc pas été soustraite de la réflectivité mesurée.

Toutes les mesures de réflectivité des rayons X, faites dans cette étude, ont été effectuées avec un diffractomètre de bruker AXS : D8 Discover. Dans cet appareillage les rayons X sont émis par un tube au cuivre à 40 kV et 40 mA. Pour obtenir les courbes de réflectivité, le diffractomètre a été utilisé exclusivement dans le mode de fonctionnement (θ - 2θ) : l'échantillon tourne d'un angle θ pendant que le détecteur tourne d'un angle 2θ pour se placer en position spéculaire (voir chapitre II). Le faisceau réfléchi est récolté et analysé à l'aide d'un détecteur à scintillation. Une fente est également positionnée devant le détecteur de manière à optimiser le contraste entre les franges d'interférences recueillies sur les spectres expérimentaux.

Références bibliographiques du l'annexe B

- [1] H. M. Garad, L'anisotropie magnetique perpendiculaire induite par oxydation et recuit thermique : de la structure au magnetisme, thèse de doctorat, université de Grenoble, 2012.
- [2] H. Kiessig. Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen schichten. Annalen der Physik, 402 (7) (1931) 769–788.
- [3] DIFFRAC PLUS LEPTOS. Analytical software for xrd and xrr. Bruker Advanced X-Ray Solutions, 2004.
- [4] A. Ulyanenko. Novel methods and universal software for hrxd, xrr and gisaxs data interpretation. Applied Surface Science, 253:6 (2006) 106 -111.

Publications et communications

1. Publication et communications dans le cadre de la thèse

1. 1. Publications

- A. Kaibi, A. Guittoum, R.M. Öksüzoglu, A.M. Yagci, M. Boudissa, M. Kechouane, Structure, microstructure and magnetic properties of $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ films elaborated by evaporation from nanostructured powder, *Applied Surface Science* 350 (2015) 50–56.
- A. Kaibi, A. Guittoum, N. Fenineche, N. Souami, et M. Kechouane, Structural, Microstructural and Magnetic Properties of Nanocrystalline $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ Compound Produced by Mechanical Alloying, *Sensor Letters* 11 (2013) 1–7.

1. 2. Communications

- A. Kaibi, A. Guittoum, R.M. Öksüzoglu, A.M. Yagci, M. Boudissa, M. Kechouane, Microstructure Evolution and Magnetic Properties of nanocrystalline $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ thin films: Effects of substrate and Thickness, 10th NANOSMAT International Conference on Surface, Coatings and Nanostructured Materials 13- 16 September 2015 Manchester Conference Center, United Kingdom.
- A. Kaibi, A. Guittoum, R.M. Öksüzoglu, A.M. Yagci, M. Boudissa, M. Kechouane, Structure, microstructure and magnetic properties of $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ films elaborated by evaporation from nanostructured powder, Science & Application of Thin films Conference & Exhibition SATF 2014, September 15-19 2014 Cesme- Izmir- Turkey.
- A. Kaibi, A. Guittoum, M. Hemmou, D. Martínez-Blanco, P. Gorria, R. Badis, J. A. Blanco, N. Souami, M. Kechouane, Structure, microstructure and magnetic properties of nanostructured $(\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25})_{100-x}\text{Si}_x$ alloy elaborated by mechanical alloying, Fifth Seeheim Conference on Magnetism September 29 to October 3 2013 Frankfurt- Germany.
- A. Kaibi, A. Guittoum, N. Souami, S. Lamrani, et M. Kechouane, Microstructure and Mössbauer spectroscopy of nanostructured Ni_3Fe intermetallic, First International Workshop on Magnetic Materials & Nanomaterials MMN'2012 04-06 September 2012 Boumerdes- Algeria.
- A. Kaibi, A. Guittoum, N. Fenineche, N. Souami, et M. Kechouane, Structural and magnetic properties of nanocrystalline Ni_3Fe compound produced by mechanical alloying, 19th International Symposium on of Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials 18- 22 June 2012 Moscow- Russia.
- A. Kaibi, A. Guittoum, N. Souami, S. Lamrani, et M. Kechouane, Effect of milling time on the hyperfine properties of intermetallic compound elaborated by mechanical alloying, 2ième Séminaire National sur les Matériaux et leurs Application, SENAMAP'2012 USTHB-Alger.

- A. Kaibi, Workshop: initiation aux logiciels d'analyse des matériaux par diffraction des rayons X : Affinement Rietveld, 15 et 16 Mai 2011 LPM, USTHB-Alger.
- A. Kaibi, Wokshop: Technique de simulation et de calcul en physique de la matière condensée, 10 et 11 Décembre 2012 LPM, USTHB-Alger.
- A. Kaibi, 2^{ième} Workshop: initiation aux logiciels d'analyse des matériaux par diffraction des rayons X et des Électrons, 16 et 18 Avril 2013 LPM, USTHB-Alger.

2. Publications et communications hors travail de la thèse

2. 1. Publications

- M. Arab Pour Yazdi, N. Fenineche, E. Aubry, **A. Kaibi**, A. Billard, Microstructure and magnetic properties of Ni₃Fe solid solution thin films deposited by DC-magnetron sputtering, Journal of Alloys and Compounds 550 (2013) 252–257.

2. 2. Communications

- A. Kaibi, M. Arab Pour, N. Fenineche, A. Billard, et M. Kechouane, Microstructure and magnetic properties of Ni₃Fe thin films synthesised by DC-magnetron sputtering, 19th International Symposium on of Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials 18- 22 June 2012 Moscow, Russia.
- M. Arib, A. Guittoum, S. Lamrani, A. Kaibi, N. Boukherroub, Structure and Mössbauer study of nanocrystalline Ni₉₀Fe₂₀ powders, First International Workshop on Magnetic Materials & Nanomaterials MMN'2012 04-06 September 2012 Boumerdes-Algeria.
- A. Kaibi, COACH Career Building Workshop, 21 et 23 Juin 2013 USTHB, Algiers, Algeria.

Résumé

Des poudres nanocristallines $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ ont été élaborées par mécanosynthèse. Les propriétés physiques ont été étudiées en fonction du temps de broyage, t , (dans l'intervalle 0 jusqu'à, 96h) en utilisant les techniques de DRX, MEB&EDX, spectroscopie Mössbauer et magnétométrie à échantillon vibrant (VSM). L'affinement des spectres DRX a révélé la formation complète de la solution solide désordonnée $\text{Ni}(\text{Fe})$ cfc. Cet affinement a montré que le paramètre de maille augmente alors que la taille moyenne des grains diminue lorsque le temps de broyage augmente. Des observations par MEB ont montré l'existence de différentes formes des particules avec le temps de broyage. L'interprétation des spectres Mössbauer a confirmé les résultats trouvés par DRX. Les courbes d'hystérésis montrent que la poudre nanocristalline de $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ présente un comportement magnétique doux. La poudre nanocristalline $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ avec une faible coercivité, a été évaporée sous vide pour préparer des couches minces sur deux types de substrats (verre et $\text{Si}(111)$) et pour différentes épaisseurs. Les films minces $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ (Permalloy, Py) préparées ont été caractérisés par XRR, GIXRD, AFM et VSM. Nous avons montré que l'épaisseur ainsi que le substrat influent sur la structure, la morphologie ainsi que les propriétés magnétiques des couches minces de $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$.

Mots clés : Poudres nanostructurées $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$; couches minces $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$; structure ; microstructure ; propriétés magnétiques.

Abstract

Nanocrystalline $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ powders were prepared by mechanical alloying process using a vario-planetary high-energy ball mill. The physical properties were investigated, as a function of milling time, t , (in the range 6 to 96 h range), using X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersion X-ray Analysis (EDX), Mössbauer Spectroscopy and Vibratory Sample Magnetometry (VSM) techniques. The refinement of XRD spectra revealed the complete formation of fcc $\text{Ni}(\text{Fe})$ disordered solid solution after 24 h of milling time. With increasing the milling time, the lattice parameter increases and the grains size decreases. SEM micrographs show the existence of different particles shape with milling times. The EDX analysis showed the final composition is very close to that of the starting powder. The interpretation of the Mossbauer spectra confirmed the results obtained by XRD and EDX. The hysteresis curves, shown that the nanocrystalline $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ powders has a soft magnetic behavior. From the nanostructured soft $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ powder, we have evaporated a series of Permalloy films and studied the effect of thickness and substrate on their physical properties. The as prepared films were investigated by XRR, GIXRD, AFM and VSM techniques. We have shown that the thickness and substrate influenced on the structural, microstructural and magnetic properties of $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ films.

Keywords: $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ nanostructured powder, thin films $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$; structure; microstructure; magnetic properties.