

**UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE 1**  
**SCIENCES & GEOGRAPHIE**

**THESE**

pour obtenir de grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER**

[Arrêté ministériel du 30 Mars 1992]

**Discipline : Physique**

**Spécialité : Science et Structure des Matériaux**

Présentée et soutenue publiquement

par

**LACHEVRE VALERIE**

Le 26/04/99

---

**PROPRIETES D'ALLIAGES**

**MICRO ET NANOSTRUCTURES**

**DEVELOPPEMENT DE LEURS CARACTERISTIQUES**

**FERROMAGNETIQUES POUR L'ABSORPTION DES ONDES**

**ELECTROMAGNETIQUES**

---

**COMPOSITION DU JURY :**

Président	J. L. PORTESEIL	Université Joseph Fourier Grenoble 1
Rapporteurs	M. GUYOT	Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de Versailles
	B. MALAMAN	Université de Nancy
Examineurs	N. VUKADINOVIC	Dassault-Aviation, Saint Cloud, Paris
	D. FRUCHART	Laboratoire de Cristallographie/CNRS, Grenoble
	B. BARBARA	Laboratoire de Magnétisme Louis Néel/CNRS, Grenoble
Invité	P. WOLFERS	Laboratoire de Cristallographie/CNRS, Grenoble



# Remerciements

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie et Laboratoire de Magnétisme Louis Néel du CNRS, à Grenoble. J'adresse mes remerciements à D. Raoux, Directeur du Laboratoire de Cristallographie et à D. Givord pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire.

Je tiens également à remercier Monsieur G. Leflour pour la confiance qu'il m'a accordée en finançant cette étude et pour l'accueil chaleureux dont j'ai bénéficié au cours de mon stage effectué au Département DTA/EM de Dassault – Aviation à Saint Cloud.

Je voudrais aussi exprimer ma reconnaissance à Daniel Fruchart et Bernard Barbara, Directeurs de cette thèse pour m'avoir confié ce travail original et pour toutes les connaissances scientifiques et techniques qu'ils m'ont transmis durant ces trois années.

Je remercie tous les membres du jury qui ont examiné ce travail avec bienveillance :

- Monsieur J.L. Porteseil pour m'avoir fait l'honneur et le plaisir de présider le jury.
- Monsieur B. Malaman pour avoir accepté de faire partie du jury en qualité de rapporteur.
- Monsieur M. Guyot qui a bien voulu juger ce travail et dont les conseils amicaux m'ont été d'une aide précieuse.
- Messieurs N. Vukadinovic et P. Wolfers qui me font un très grand honneur par leur présence dans le jury.

Ce travail, apparemment personnel, a demandé de nombreuses collaborations, toutes très fructueuses, qui ont su le transformer en un travail d'équipe. Je tiens donc à citer toutes les personnes qui ont contribué à cette étude afin de leur témoigner ma profonde reconnaissance.

Je remercie F. Baudalet, E. Dartyge et C. Georgetti pour l'encadrement à la fois technique et pédagogique qu'ils m'ont apporté au cours de ma semaine d'expérience au LURE à Saclay.

Outre sa gentillesse d'avoir accepté de juger ce travail, je remercie B. Malaman pour sa participation active dans les mesures Mössbauer et diffraction X et pour nos discussions fructueuses qui m'ont énormément apporté pour la rédaction de ce travail.

J'adresse ma profonde gratitude et mon respect à M. Guyot et W. Cagan qui ont permis de coordonner ce travail en réalisant les caractérisations magnétiques statiques et dynamiques des alliages. J'ai été particulièrement sensible à l'intérêt qu'ils ont eu pour cette étude, à leur professionnalisme et pour leur gentillesse.

La visualisation des domaines magnétiques a été réalisable grâce à la ténacité de H. Niedoba qui a eu l'amabilité de s'investir énormément dans cette étude.

Je témoigne ma sympathie et ma reconnaissance à L. Pontonnier. Outre son assistance technique et pédagogique dans les caractérisations en microscopies, ses encouragements, sa bonne humeur et son soutien m'ont particulièrement aidé tout au long de ce travail.

Je remercie également A. M. Kochnn et M. Le Floc'h pour l'élaboration et la caractérisation magnétique dynamique des matériaux composites.

Pour les conseils et corrections apportés à certaines parties de ce manuscrit , je remercie Pierre Germe et Totorre de m'avoir aimablement prêté leur attention.

Dans mes remerciements, je tiens à m'adresser directement à Nicolas Vukadinovic et Pierre Marie Jacquart, « mes deux paires d'yeux ». Tout au long de ces trois ans, vous m'avez suivi assidûment, aidé par de nombreuses discussions, épaulé aussi bien professionnellement que moralement. Pour tout ce que vous m'avez donné, je vous témoigne mon amitié, mon respect et ma profonde reconnaissance.

Je n'oublie pas tous ceux qui m'ont aidé à résoudre les problèmes de tous les jours : Muriel, Françoise, Martine et Hélène pour mes péripéties administratives, Patrick et les deux Christian(s) pour mes multiples dératées informatiques, Alain pour l'usinage des tubes en Plexiglas (et il y en a eu quelques uns !).

Il n'y a pas de travail sans plaisir. La joie, la bonne humeur et l'humour sont autant d'atouts qui contribuent de près ou de loin au bon déroulement de la thèse. C'est pourquoi je tiens à saluer amicalement la joyeuse bande de techniciens thésards, docteurs, et post-doc, Richard, Stéphanie(s), Pascal, Cyril, Sandra, Nathalie, Vincent, Nicolas, Magali Olivier, Rémi, Stephan, et....tous les autres (ils sont nombreux !). Je garde une place spéciale dans mes remerciements pour toute l'équipe de DTA/EM de Dassault Aviation, Virginie (*et pis c'est tout !*), Laurent (*néo doctorus*), Marie-Pierre (*une p'tite démo ?*), Philippe (*objectif 5/6 !*), ....leur gentillesse, leur camaraderie et leur sympathie ont rendu mon séjour à Paris inoubliable.

La thèse est un test de résistance à l'échelle humaine aux instants de joie (quand tout marche) et aux moments de galères intenses. Pour cette épreuve j'ai bénéficié des conseils d'un super coach, mon Champion, qui m'a donné chaque jour motivation, soutien et vitamines d'amour. Merci Fabien.

# SOMMAIRE

---

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

## **CHAPITRE I : GENERALITES**

---

<b>I. LES MATERIAUX ABSORBANTS .....</b>	<b>7</b>
I.a. Propriétés physiques d'un matériau absorbant .....	7
I.b. Principe d'utilisation d'un matériau absorbant .....	8
I.c. Conditions d'accord.....	8
<b>II. SPECTRE DE PERMÉABILITÉ 10</b>	
II.a. Cas particulier d'un matériau conducteur .....	10
II.b. Spectre en fréquence de la perméabilité .....	11
<b>III. PROPRIETES MAGNETIQUES STATIQUES.....</b>	<b>12</b>
<b>IV. ORIGINES DES PERTES MAGNETIQUES DYNAMIQUES.....</b>	<b>14</b>
IV.a. Le mouvement des parois de domaines.....	14
IV.a.1. Définition des domaines et des parois magnétiques .....	14
IV.a.2. Description du mouvement des parois .....	15
IV.b. Le mouvement gyromagnétique des moments .....	16
IV.b.1. Description du phénomène gyromagnétique .....	16
IV.b.2. Résonance ferromagnétique .....	17
<b>V. FAMILLE DE MATERIAUX A PERTES MAGNETIQUES .....</b>	<b>17</b>
V.a. Les matériaux ferrimagnétiques.....	17
V.b. Les matériaux ferromagnétiques.....	18
V.b.1. Techniques d'élaboration des particules métalliques.....	19
V.b.2. Techniques d'élaboration du composite .....	20
<b>VI. INFLUENCE DES PARAMETRES STATIQUES ET STRUCTURAUX SUR LE SPECTRE DE PERMEABILITE .....</b>	<b>21</b>
VI.a. Aimantation à saturation.....	21
VI.b. Anisotropie magnétocristalline .....	22
VI.b.1. Relaxation et largeur de raie du spectre de perméabilité .....	22
VI.c. Influence de la forme, de la taille des particules ferromagnétiques .....	23
VI.c.1. Effet de la forme des particules.....	24
VI.c.2. Effet de la taille des particules.....	24
VI.c.3. Courants induits dans les matériaux ferromagnétiques conducteurs.....	25

VI.c.4. Influence du taux de charge dans les matériaux composites .....	26
<b>VII. OBJECTIFS.....</b>	<b>27</b>

## **CHAPITRE II : ELABORATION DES MATERIAUX**

---

<b>I. CHOIX DES MATERIAUX.....</b>	<b>33</b>
I.a. Propriétés des matériaux nanocristallisés et amorphes .....	33
I.a.1. Les Finemets .....	33
I.b. Les Germaniures .....	36
<b>II. TECHNIQUES D'ÉLABORATION.....</b>	<b>37</b>
II.a. Technique de fusion .....	37
II.a.1. Mode d'élaboration n°1 ou fusion H.F. (Haute Fréquence).....	37
II.a.2. Mode d'élaboration n°2 : la fusion en deux étapes .....	38
II.b. Hypertrempe sur roue .....	38
II.b.1. Elaboration de rubans "Finemets".....	39
II.b.2. Elaboration de rubans Germaniures.....	39
II.c. Récapitulatif des matériaux élaborés : bruts de fusion et bruts de trempe ....	41
II.d. Recuits des matériaux hypertexturés .....	41
II.e. Réalisation des poudres ferromagnétiques .....	42
II.e.1. Broyage élémentaire.....	43
II.e.2. Broyage énergétique .....	43
<b>III. CONCLUSION.....</b>	<b>45</b>

## **CHAPITRE III : CARACTERISATION STRUCTURALE DES ALLIAGES BRUTS DE FUSION**

---

<b>I. LES "PRECURSEURS FINEMETS".....</b>	<b>51</b>
I.a. Etude de la morphologie.....	51
I.b. Identification des différentes phases .....	52
I.c. Conclusion .....	53
<b>II. LES GERMANIURES.....</b>	<b>54</b>
II.a. Structure des germaniures $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ en fonction de l'élément de terre....	55
II.a.1. Morphologie des alliages $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ .....	55
II.a.2. Structure cristalline des alliages $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ .....	57
II.a.3. Conclusion.....	61
II.b. Structure des germaniures $RFe_{12-x}Ge_x$ en fonction du taux de substitution en	

germanium.....	63
II.b.1. Morphologie des alliages $RFe_{12-x}Ge_x$ en fonction de $x$ .....	63
II.b.2. Structure cristalline des alliages $RFe_{12-x}Ge_x$ en fonction du taux $x$ de germanium .....	66
II.c. Structure des germaniures en fonction du rapport de substitution Ge/Si.....	68
II.c.1. Morphologie des alliages $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$ en fonction du taux $y$ de silicium....	69
II.c.2. Structure cristalline des alliages $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$ en fonction de $y$ (Si).....	70
II.d. Diagrammes de diffraction des germaniures.....	72
II.e. Conclusion.....	72
<b>III. CONTRIBUTION MAGNETIQUE ORDONNEE DE L'ELEMENT DE TERRE RARE DANS LA SOLUTION SOLIDE : ETUDE PAR DICHROÏSME MAGNETIQUE CIRCULAIRE DES RAYONS X.....</b>	<b>76</b>
III.a. Sélection du matériau étudié .....	77
III.b. Conditions expérimentales.....	77
III.c. Résultats expérimentaux et discussion .....	78
III.c.1. Spectre d'absorption et spectre XMCD de $GdFe_9Ge_3$ .....	78
III.c.2. Analyse XMCD de $GdFe_9Ge_3$ au seuil K du fer .....	79
III.c.3. Analyse XMCD de $GdFe_9Ge_3$ au seuil L3 du gadolinium.....	79
III.c.4. Comparaison XMCD de $GdFe_9Ge_3$ avec $GdFe_2Ge_2$ paramagnétique.....	79
III.d. Conclusion .....	80
<b>IV. CARACTERISATION STRUCTURALE DE LA SOLUTION SOLIDE DES GERMANIURES PAR SPECTROMETRIE MÖSSBAUER.....</b>	<b>83</b>
IV.a. Rappels sur la structure des germaniures .....	83
IV.b. Spectrométrie Mössbauer : étude bibliographique.....	84
IV.b.1. Alliages désordonnés a $Fe(Ge)$ à structure cubique centrée (A2).....	84
IV.b.2. Alliages ordonnés a $Fe_3X$ (type DO3) sous-stœchiométriques.....	84
IV.b.3. Conclusions .....	87
IV.c. Résultats.....	88
IV.c.1. Affinement des spectres Mössbauer.....	88
IV.c.2. Analyse des spectres expérimentaux.....	90
IV.d. Conclusions.....	91

## **CHAPITRE IV : CARACTERISATION STRUCTURALE DES MATERIAUX HYPERTREMPES**

---

<b>I. LES "FINEMETS" HYPERTREMPES .....</b>	<b>101</b>
I.a. Morphologie des "Finemets" hypertrempés .....	101
I.a.1. Formes et reliefs.....	101

I.a.2. Homogénéité des "Finemets" hypertrempés .....	101
I.b. Analyse moyenne de la structure .....	103
I.b.1. Etude de l'élargissement des raies de diffraction.....	104
I.b.2. Composition moyenne des cristallites .....	107
I.b.3. Conclusion.....	108
I.c. Analyse locale de la structure par diffraction électronique TEM.....	108
I.c.1. Analyse par diffraction en aire sélectionnée.....	109
I.c.2. Analyse en mode image.....	110
I.c.3. Conclusions.....	111
I.d. Fractions volumiques des phases amorphe et nanocristallisée.....	111
I.d.1. Fraction volumique de la phase amorphe .....	111
I.d.2. Fraction volumique des nanocristallites.....	112
I.e. Influence du recuit sur la structure.....	113
I.e.1. Cinétique de cristallisation.....	113
I.e.2. Influence de la température de recuit sur la structure.....	116
I.f. Conclusion.....	121
<b>II. LES GERMANIURES HYPERTREMPEES .....</b>	<b>122</b>
II.a. Morphologie des germaniures hypertrempés .....	122
II.b. Analyse moyenne de la structure.....	123
II.b.1. Etude de l'élargissement des raies de diffraction .....	123
II.b.2. Composition des cristallites.....	124
II.b.3. Conclusions .....	125
II.c. Analyse locale de la structure par diffraction électronique TEM.....	125
II.d. Conclusion.....	126
II.e. Influence du recuit .....	127
<b>III. CONCLUSION.....</b>	<b>130</b>

## **CHAPITRE V : CARACTERISATION STRUCTURALE DES POUDRES**

---

<b>I. GRANULOMETRIE DES POUDRES OBTENUES PAR BROYAGE ELEMENTAIRE.....</b>	<b>135</b>
I.a. Poudres d'alliages bruts de fusion.....	135
I.b. Poudres d'alliages hypertrempées.....	136
I.c. Conclusion .....	136
I.d. Fissuration des germaniures bruts de fusion.....	136
<b>II. GRANULOMETRIE ET MICROSTRUCTURE DES POUDRES OBTENUES PAR BROYAGE ENERGIQUE.....</b>	<b>137</b>

II.a. Choix du matériau.....	137
II.b. Evolution de la taille des particules en fonction du temps de broyage.....	138
II.b.1. Poudre de germaniure brut de fusion.....	138
II.b.2. Poudre de germaniure hypere trempé.....	139
II.b.3. Conclusion.....	140
II.c. Evolution des cristallites en fonction du temps de broyage.....	141
II.c.1. Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage.....	141
II.c.2. Evolution des microdéfauts en fonction du temps de broyage.....	142
II.c.3. Conclusion.....	143
II.d. Evolution de la composition de Fe(Ge) en fonction du temps de broyage.....	143
<b>III. CONCLUSION .....</b>	<b>144</b>

## **CHAPITRE VI : CARACTERISATION MAGNETIQUE STATIQUE DES MATERIAUX**

---

<b>I. L'AIMANTATION A SATURATION.....</b>	<b>149</b>
I.a. Principe de mesure.....	149
I.b. Influence de la composition : étude des matériaux bruts de fusion.....	150
I.b.1. "Finemets".....	150
I.b.2. Germaniures.....	151
I.c. Influence du mode d'élaboration ou du traitement appliqué.....	154
I.c.1. Matériaux hypere trempés.....	154
I.c.2. Matériaux hypere trempés et recuits.....	157
I.c.3. Broyage énergétique.....	157
I.d. Conclusion.....	157
<b>II. TEMPERATURE DE CURIE.....</b>	<b>158</b>
<b>III. ANISOTROPIE.....</b>	<b>160</b>
III.a. Mise en évidence expérimentale.....	160
III.b. Origine de l'anisotropie magnétique.....	161
III.b.1. L'anisotropie magnétocristalline.....	161
III.b.2. L'anisotropie de forme.....	162
III.b.3. L'anisotropie induite.....	164
III.c. Détermination de l'anisotropie effective.....	164
III.d. Conclusion.....	170
<b>IV. CHAMP COERCITIF.....</b>	<b>171</b>
IV.a. Technique de mesure.....	171
IV.b. Les alliages bruts de fusion.....	172

IV.c. Les alliages hypere trempés.....	172
IV.d. Alliages hypere trempés et recuits .....	174
IV.e. Poudres obtenues par broyage énergétique.....	175
IV.f. Conclusion .....	175
<b>V. DOMAINES MAGNETIQUES.....</b>	<b>176</b>
V.a. Observation des domaines magnétiques .....	176
V.b. Conditions expérimentales.....	177
V.c. Résultats .....	177
V.d. Conclusion .....	177
<b>VI. CONCLUSION.....</b>	<b>178</b>

## **CHAPITRE VII : SPECTRES DE PERMEABILITE EN FREQUENCE DES MATERIAUX**

---

<b>I. PERMEABILITE INITIALE D'UN MATERIAU.....</b>	<b>183</b>
I.a. Perméabilité statique .....	183
I.b. Perméabilité dynamique .....	183
<b>II. MESURE DU SPECTRE DE PERMEABILITE EN FREQUENCE .....</b>	<b>184</b>
II.a. Conditions expérimentales et mode opératoire.....	184
<i>II.a.1. Préparation des échantillons.....</i>	<i>184</i>
<i>II.a.2. Description du milieu agrégataire.....</i>	<i>185</i>
II.b. Spectres de perméabilité mesurés en fréquence sur des échantillons de poudres compactées .....	188
<i>II.b.1. Influence de la composition des germaniures bruts de fusion.....</i>	<i>189</i>
<i>II.b.2. Influence de l'hypertrempe .....</i>	<i>192</i>
<i>II.b.3. Influence du mode de broyage .....</i>	<i>195</i>
II.c. Conclusion .....	197
<b>III. MESURE DU SPECTRE DE PERMEABILITE EN FREQUENCE SOUS CHAMP MAGNETIQUE STATIQUE.....</b>	<b>198</b>
III.a. Technique de mesures .....	198
III.b. Contribution du champ démagnétisant.....	199
<i>III.b.1. Forme de l'échantillon .....</i>	<i>199</i>
<i>III.b.2. Forme des particules.....</i>	<i>201</i>
<i>III.b.3. Conclusion.....</i>	<i>202</i>
III.c. Evolution du spectre de perméabilité en fonction du champ magnétique statique .....	203

III.d.Conclusion .....	206
IV. INTERPRETATION .....	206
IV.a. Fréquence de relaxation.....	206
IV.b. Perméabilité initiale.....	208
IV.c.Conclusion .....	209
V. CONCLUSION .....	210
VI. ETUDE DES SPECTRES DE PERMITTIVITE ET PERMEABILITE EN FREQUENCE DES MATERIAUX COMPOSITES.....	211

## **CONCLUSION .....** 215

---

## **ANNEXES**

---

<b>ANNEXE I : DIAGRAMMES DE PHASES.....</b>	<b>219</b>
<b>ANNEXE II : OUTILS DE MICROSCOPIE.....</b>	<b>221</b>
<b>ANNEXE III : DICHROISME CIRCULAIRE MAGNETIQUE DES RAYONS X .....</b>	<b>225</b>
<b>ANNEXE IV : SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER.....</b>	<b>233</b>
<b>ANNEXE V : MESURE DE LA PERMEABILITE DYNAMIQUE .....</b>	<b>237</b>
<b>ANNEXE VI : LES UNITES EN MAGNETISME.....</b>	<b>241</b>



---

# INTRODUCTION

---

Les applications électrotechniques (entre 1 à 10 kHz) et électroniques (de 100 kHz jusqu'à quelques GHz) font appel à des matériaux magnétiques doux capables d'absorber les ondes électromagnétiques dans la gamme de fréquence considérée. Les performances de ces matériaux se caractérisent en terme de pertes magnétiques dynamiques soit par une perméabilité soit par une permittivité imaginaire non nulle, dans le domaine fréquentiel d'application.

En ce qui concerne les absorbants à perméabilité imaginaire non négligeable, deux types de matériaux sont à considérer : les composés ferrimagnétiques (ferrites) et les composés ferromagnétiques. Par opposition aux premiers qui sont aussi le plus souvent employés à des applications électroniques, les matériaux ferromagnétiques sont potentiellement attractifs lorsqu'ils se caractérisent par de hautes valeurs d'aimantation à saturation : c'est le cas en particulier des alliages métalliques à base de fer. En dépit de leur aimantation à saturation élevée, le caractère conducteur de ces matériaux contraint pour leur utilisation à être dispersé dans une matrice diélectrique. Parmi les études déjà réalisées sur les particules ferromagnétiques, il s'avère que les propriétés magnétiques (aimantation à saturation, champ d'anisotropie) et structurales des particules (forme, taille, composition des particules) conditionnent la réponse en fréquence de la perméabilité. En plus de la formule chimique ou de la granulométrie de la particule ferromagnétique, la texture, la microstructure et la nanostructure font parties des aspects importants à considérer et à caractériser vis à vis des diverses possibilités influences sur les propriétés magnétiques statiques.

Cette étude est consacrée à l'influence des paramètres structuraux et magnétiques sur les pertes magnétiques dynamiques de matériaux ferromagnétiques métalliques dont l'une des particularités réside dans la diversité micro et nanostructurale des particules et des cristallites.

Parmi les différentes techniques d'élaboration issues du génie métallurgique, l'hypertrempe sur roue et le broyage énergétique constituent des procédés séduisants autant pour leur efficacité que pour leur versatilité. Dans le cadre de notre étude sur les Propriétés d'Alliages Micro et Nanostructurés développés pour leurs Caractéristiques Ferromagnétiques en vue de l'Absorption d'Ondes Electromagnétiques, nous avons fait largement appel à ces techniques. Nous avons cherché à utiliser de façon complémentaire, une grande variété de techniques de caractérisations "structurales" (de la diffraction, microscopies, à différentes spectrométries). Enfin à partir des caractérisations structurales des alliages micro et nanostructurés, nous avons cherché à caractériser les qualités magnétiques statiques et dynamiques depuis leur forme élémentaire jusque dans l'état de composite.

Nous nous sommes intéressés à deux familles d'alliages ferromagnétiques doux de composition originale : les «Finemets» de formule  $\text{Ag}[\text{X}]\text{FeSiB}$  ( $\text{X} = \text{Sn}, \text{Mg}, \text{Y}$ ) et les germaniures,  $\text{RFe}_{12-x}\text{X}_x$ . Les Finemets substitués au cuivre ( $\text{FeCuNbSiB}$ ), constituent les meilleurs matériaux nanocristallins métalliques et magnétiques doux actuellement connus. Leur nanostructure résultant du rôle ségréateur du cuivre conditionne en partie une forte aimantation à saturation et un faible champ coercitif. Nous avons souhaité développer ces aptitudes en réalisant une substitution à l'argent.

L'intérêt des seconds, principalement constitués de fer, de germanium et/ou de silicium, repose sur l'introduction en faible quantité d'un élément de terre rare portant une anisotropie magnétique locale importante dont on attend une possibilité d'action sur les propriétés magnétiques dynamiques. Cette famille non encore étudiée contribue à l'originalité de ce travail.

En modifiant la composition, la micro et la nanostructure de ces deux familles d'alliages, nous avons suivi l'influence de ces transformations sur les propriétés magnétiques statiques et sur les pertes magnétiques dynamiques (spectre de perméabilité).

Ce mémoire s'articule en sept chapitres.

Le Chapitre I, principalement dédié aux généralités, introduit toutes les définitions nécessaires à notre étude : la notion de matériaux absorbants les ondes électromagnétiques, les propriétés magnétiques statiques et dynamiques requises à cet effet y sont abordées ainsi que les mécanismes dynamiques à l'origine des pertes magnétiques. Quelques exemples de spectres de perméabilité correspondant à divers types de matériaux magnétiques absorbants sont présentés. Les caractéristiques principales de ces spectres sont reliées aux propriétés magnétiques statiques et structurales de ces matériaux.

Dans le Chapitre II, on justifie le choix des matériaux ferromagnétiques et des compositions retenues pour notre étude. Sont également présentées les diverses techniques d'élaboration utilisées (fusion haute fréquence, l'hypertrempe sur roue, broyage énergétique) permettant de développer une structure micro et nanocristallisée.

Le Chapitre III est consacré à la caractérisation structurale des deux familles d'alliages massifs élaborés par fusion haute fréquence. Les germaniures seront tout particulièrement analysés en raison de la formation d'une microstructure ferromagnétique originale sur une large gamme de compositions. Cette microstructure sera examinée en fonction de la composition adoptée pour les germaniures. Nous chercherons ainsi à comprendre le rôle des divers composants chimiques (en particulier de l'élément de terre rare) sur la microstructure ferromagnétique résultante.

Le Chapitre IV démontrera par l'analyse structurale que les deux familles d'alliages élaborés par hypertrempe sur roue possèdent une nanostructure ferromagnétique. En variant la composition et la vitesse de la roue, nous chercherons à déterminer les facteurs qui permettent de contrôler la nanostructure résultante. Pour les "Finemets",

nous déterminerons si le rôle de l'argent correspond à celui reporté dans la littérature relatif aux Finemets substitués au cuivre étudiés dans la littérature.

Les deux précédents chapitres ayant traités de la caractérisation structurale des alliages dans leur état massif, le Chapitre V concerne la caractérisation structurale des particules d'alliages bruts de fusion et hypertrempés lorsqu'ils sont réduits à l'état de poudre par deux modes de broyage différents l'un élémentaire, l'autre plus énergétique.

Au cours du Chapitre VI seront caractérisées les propriétés magnétiques statiques pouvant influencer la réponse en fréquence de la perméabilité. Cette analyse s'effectuera sur les deux familles d'alliage en fonction de leur composition et de leurs différents états métallurgiques. Les résultats obtenus seront alors corrélés aux caractéristiques structurales analysées dans les chapitres précédents.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous présenterons les mesures de spectre de perméabilité réalisées sur des poudres d'alliages compactées en fonction de leur composition et de leur état métallurgique. Nous corrélerons alors les diverses propriétés magnétiques statiques et structurales aux caractéristiques dynamiques et tenterons d'identifier le mécanisme dynamique à l'origine des pertes magnétiques.



# CHAPITRE I

## GENERALITES

<b>I. LES MATÉRIAUX ABSORBANTS .....</b>	<b>7</b>
I.a. Propriétés physiques d'un matériau absorbant .....	7
I.b. Principe d'utilisation d'un matériau absorbant.....	8
I.c. Conditions d'accord .....	8
<b>II. SPECTRE DE PERMÉABILITÉ.....</b>	<b>10</b>
II.a. Cas particulier d'un matériau conducteur.....	10
II.b. Spectre en fréquence de la perméabilité .....	11
<b>III. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES STATIQUES.....</b>	<b>12</b>
<b>IV. ORIGINES DES PERTES MAGNÉTIQUES DYNAMIQUES .....</b>	<b>14</b>
IV.a. Le mouvement des parois de domaines.....	14
IV.a.1. Définition des domaines et des parois magnétiques .....	14
IV.a.2. Description du mouvement des parois.....	15
IV.b. Le mouvement gyromagnétique des moments.....	16
IV.b.1. Description du phénomène gyromagnétique.....	16
IV.b.2. Résonance ferromagnétique.....	17
<b>V. FAMILLE DE MATÉRIAUX À PERTES MAGNÉTIQUES .....</b>	<b>17</b>
V.a. Les matériaux ferrimagnétiques.....	17
V.b. Les matériaux ferromagnétiques .....	18
V.b.1. Techniques d'élaboration des particules métalliques .....	19
V.b.2. Techniques d'élaboration du composite.....	20
<b>VI. INFLUENCE DES PARAMÈTRES STATIQUES ET STRUCTURAUX SUR LE SPECTRE DE PERMÉABILITÉ .....</b>	<b>21</b>
VI.a. Aimantation à saturation.....	21
VI.b. Anisotropie magnétocristalline .....	22
VI.b.1. Relaxation et largeur de raie du spectre de perméabilité .....	22

VI.c.	Influence de la forme, de la taille des particules ferromagnétiques .....	23
VI.c.1.	<i>Effet de la forme des particules.....</i>	24
VI.c.2.	<i>Effet de la taille des particules.....</i>	24
VI.c.3.	<i>Courants induits dans les matériaux ferromagnétiques conducteurs .....</i>	25
VI.c.4.	<i>Influence du taux de charge dans les matériaux composites.....</i>	26
<b>VII.</b>	<b>OBJECTIFS .....</b>	<b>27</b>

## I. Les matériaux absorbants

### I.a. Propriétés physiques d'un matériau absorbant

De façon générale, un matériau quelconque, homogène, linéaire et isotrope est défini par deux paramètres sans dimension :

- la permittivité relative complexe donnée par :

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r''$$

qui relie l'induction électrique au champ électrique dans le matériau par l'expression :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E}$$

La partie imaginaire  $\epsilon_r''$  de la permittivité relative rend compte des pertes diélectriques dans le matériau. On peut aussi définir l'angle de pertes diélectriques par la relation :

$$\delta_{\epsilon_r} = \arctg \left( \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \right)$$

- la perméabilité relative complexe donnée par :

$$\mu_r = \mu_r' - j \cdot \mu_r''$$

qui relie l'induction magnétique au champ magnétique dans le matériau par l'expression :

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \vec{H}$$

La partie imaginaire  $\mu_r''$  est associée aux pertes magnétiques dans le matériau, avec un angle de pertes défini par :

$$\delta_{\mu_r} = \arctg \left( \frac{\mu_r''}{\mu_r'} \right)$$

Physiquement, ces deux grandeurs  $\epsilon_r$  et  $\mu_r$  traduisent la réponse dynamique d'un matériau soumis à une onde électromagnétique adoptant la convention de propagation en  $e^{j \cdot \omega \cdot t}$ . Ces paramètres dépendent donc de la pulsation  $\omega$  et on devrait écrire  $\epsilon_r(\omega)$  et  $\mu_r(\omega)$  ou  $\epsilon_r(f)$  et  $\mu_r(f)$ . On dit alors que le matériau est caractérisé respectivement par ses spectres de permittivité et perméabilité. Dans la suite de ce travail, on ne notera plus l'indice r, habituellement employé pour définir ces grandeurs ni la dépendance en fréquence afin de simplifier l'écriture.

Pour un matériau conducteur, la permittivité complexe est imaginaire et s'écrit [1] :

$$\epsilon = -j \cdot \epsilon'' = -j \cdot \frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \omega}$$

où  $\sigma$  est la conductivité électrique du matériau, exprimée en  $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ , et  $\epsilon_0 = \frac{1}{36 \cdot \pi \cdot 10^9}$

(SI).

Un matériau transparent est caractérisé par des pertes nulles, i.e.  $\epsilon'' = 0$  et  $\mu'' = 0$ . En revanche, un matériau est dit **absorbant** s'il présente des pertes diélectriques et/ou des pertes magnétiques non nulles ( $\epsilon'' \neq 0$  et/ou  $\mu'' \neq 0$ ).

### ***1.b. Principe d'utilisation d'un matériau absorbant.***

Considérons un matériau homogène, linéaire et isotrope disposé sur un plan conducteur. Soit  $e$  son épaisseur. L'ensemble est soumis à une onde électromagnétique plane dont l'expression adopte la convention en  $e^{j.\omega.t}$ . On suppose que les dimensions latérales de l'objet sont bien supérieures à la longueur d'onde afin de s'affranchir des effets de diffraction sur les tranches et arêtes du matériau. De ce fait, le coefficient complexe de réflexion de l'ensemble matériau-plan conducteur est donné, en incidence normale, par l'expression [2] :

$$R = \frac{Z \cdot \text{th}(j.k.e) - Z_0}{Z \cdot \text{th}(j.k.e) + Z_0} \quad (1)$$

où  $R$  représente le rapport entre l'amplitude de l'onde réfléchie par le système et l'amplitude de l'onde incidente.

On appelle  $Z_0$ , l'impédance du vide et  $Z$  celle du matériau absorbant. Par définition, on a :

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \text{ et } Z = Z_0 \cdot \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}}$$

avec  $\mu_0 = 4.\pi.10^{-7}$  et  $\epsilon_0 = \frac{1}{36.\pi.10^9}$  (SI), d'où  $Z_0 = 377 \Omega$ .

Par définition,  $k$  est le vecteur d'onde complexe de l'onde se propageant dans le matériau. Son expression est donnée par :

$$k = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\epsilon \cdot \mu} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot \sqrt{\epsilon \cdot \mu}$$

où  $c$  : vitesse de la lumière dans le vide,

$\lambda_0$  : longueur d'onde dans le vide,

$\omega = 2.\pi.f$  : pulsation de l'onde incidente de fréquence  $f$ .

On appelle indice du matériau, la quantité  $n = \sqrt{\epsilon \cdot \mu}$

### ***1.c. Conditions d'accord***

Il existe deux grandes familles de matériaux absorbants pour les applications hyperfréquences [2] :

- les matériaux à pertes diélectriques ( $\epsilon'' \neq 0$  et  $\mu'' = 0$ ),
- les matériaux à pertes magnétiques ( $\epsilon'' = 0$  et  $\mu'' \neq 0$ ).

Dans le cadre de ce travail, on n'abordera pas le cas des matériaux à pertes diélectriques constitués essentiellement de carbone ou de polymères conducteurs.

Un matériau à pertes magnétiques sera un bon absorbant si et seulement si ses propriétés hyperfréquences sont telles que le coefficient de réflexion  $R$ , donné par l'équation (1), s'annule ou devient très petit. Autrement dit, les propriétés radioélectriques du matériau doivent satisfaire la relation suivante, encore appelée «condition d'accord» :

$$\sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \cdot \text{th} \left( j \cdot 2 \cdot \pi \cdot \frac{e}{\lambda_0} \cdot \sqrt{\epsilon \cdot \mu} \right) = 1 \quad (2)$$

Dans le domaine hyperfréquence auquel on s'intéresse [10 – 100 MHz à 20 GHz], l'épaisseur  $e$  du matériau est petite devant la longueur d'onde dans le vide. En effet, pour des soucis de poids, de coût et d'efficacité, l'épaisseur du matériau est généralement de quelques millimètres [3] pour des longueurs d'onde de quelques centimètres à quelques mètres. Par conséquent, l'équation (2) devient :

$$j \cdot 2 \cdot \pi \cdot \frac{e \cdot f_0}{c} \cdot \mu = 1 \quad (3)$$

L'équation (3) sera satisfaite à la fréquence  $f_0$  si la perméabilité  $\mu$  du matériau est purement imaginaire, c'est à dire si  $\mu = -j \cdot \mu''$ . Pour un matériau de perméabilité donnée, l'épaisseur d'accord  $e_{\text{accord}}$  est alors égale à :

$$e_{\text{accord}} = \frac{c}{2 \cdot \pi \cdot f_0 \cdot \mu''} \quad (4)$$

Il est bien évident que cette relation n'est satisfaite que pour une fréquence. Cependant, elle met en évidence le lien étroit entre la perméabilité d'un matériau absorbant à pertes magnétiques et l'épaisseur optimale à laquelle il sera utilisé. De plus, si cette condition est vérifiée autour de la fréquence  $f_0$  sur un spectre en fréquence assez large, l'absorbant obtenu sera qualifié d'absorbant large bande.

En réalité, l'équation (4) représente le cas de l'absorbant à pertes magnétiques idéal. Il est malheureusement plus difficile d'atteindre cette condition. Il faudra alors composer avec l'ensemble des propriétés radioélectriques du matériau, i.e.  $\epsilon$  et  $\mu$ , et chercher à satisfaire la relation (2). On peut ainsi décrire, dans le cas d'un matériau à pertes magnétiques, l'évolution des paramètres  $\mu'$  et  $\mu''$  en fonction du rapport épaisseur/ longueur d'onde dans le vide ( $e/\lambda_0$ ).

On distingue deux régimes distincts de part et d'autre de la valeur  $e/\lambda_0 \approx 0,05$  pour lesquels la condition d'accord sera satisfaite. Pour un absorbant d'épaisseur moyenne 5 mm, on a :

$$- \quad e/\lambda_0 \leq 0,05 \Leftrightarrow f_0 \leq 3 \text{ GHz} :$$

la perméabilité réelle doit être constante avec la fréquence et de l'ordre de quelques dizaines d'unités ; la perméabilité imaginaire  $\mu''$  décroît en  $1/f$  de sorte que le produit  $\mu'' \cdot e \cdot f$  soit constant.

- $e/\lambda_0 \geq 0,05 \Leftrightarrow f_0 \geq 3 \text{ GHz}$  :

la perméabilité du matériau absorbant doit satisfaire deux conditions :

$$\epsilon \cdot \mu' \cdot f^2 = \text{constante}$$

$$\epsilon^2 \cdot \mu'' \cdot f^3 = \text{constante}$$

Par conséquent, l'obtention d'un absorbant à pertes magnétique performant passe par :

- la recherche d'une perméabilité réelle constante avec la fréquence et de valeur de quelques dizaines d'unités et d'une perméabilité imaginaire évoluant en  $1/f$  et exhibant, autour de la fréquence centrale de fonctionnement de l'absorbant, une valeur maximale  $\mu''_{\text{max}}$  élevée, afin de conserver une épaisseur faible,
- ou par la recherche d'une perméabilité réelle et imaginaire variant en  $1/f^2$  et  $1/f^3$  respectivement pour une permittivité réelle quasiment constante avec la fréquence.

Pratiquement, il n'existe pas de matériau idéal dont le spectre de perméabilité permette de satisfaire l'ensemble de ces conditions. La réalisation d'un matériau performant reste donc un compromis où l'on cherchera à remplir certaines des conditions exposées ci-dessus en fonction des besoins réels, des applications et du domaine spectral auquel on s'intéresse.

## II. Spectre de perméabilité

Il existe deux grandes familles de matériaux magnétiques présentant des niveaux de pertes  $\mu''$  non nuls dans le domaines des hyperfréquences [4], [5]. On distingue les matériaux ferrimagnétiques et les matériaux ferromagnétiques. Les premiers ont un comportement électrique isolant ( $\sigma \approx 10^{-4}$  à  $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) alors que les seconds sont conducteurs ( $\sigma \approx 10^6$  à  $10^8 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )

### II.a. Cas particulier d'un matériau conducteur

Contrairement à un matériau isolant, un matériau magnétique conducteur ne peut pas être utilisé sous sa forme massive, compte tenu de sa conductivité électrique très élevée. En effet, dans le cas d'un conducteur électrique, la notion de permittivité est définie précédemment comme :

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \omega}$$

avec  $\epsilon_0 = \frac{1}{36 \cdot \pi \cdot 10^9} \text{ (SI)}$ .

Pour avoir en tête quelques ordres de grandeur, on considère la bande spectrale 100 MHz-20 GHz. Un matériau conducteur a alors une permittivité imaginaire de  $10^6$  à  $10^{11}$ . Or, sa perméabilité maximale est en module bien inférieure à sa permittivité et souvent comprise, pour un matériau «massif» sous forme de couches minces, entre 300 et 600 dans la même gamme de fréquence [6]. Par conséquent, son impédance  $Z$  tend

vers 0 en module et le coefficient de réflexion de l'ensemble, donné par l'équation (1), tend vers  $-1$ .

Une onde électromagnétique incidente est donc totalement réfléchie lorsqu'elle éclaire un matériau conducteur. C'est pour cette raison qu'un matériau ferromagnétique ne pourra pas être utilisé sous forme massive pour des applications hyperfréquences contrairement aux matériaux ferrimagnétiques. En revanche, il peut être utilisé sous forme de particules comme des poudres [7], plaquettes [8], fibres [9] dispersées dans une matrice isolante (élastomère, résine polymère). On montra alors [10] que le composite résultant, sous réserve que le taux de charge en particules ferromagnétiques reste faible pour éviter tout phénomène de percolation électrique [11], [12], présente une permittivité réelle de quelques dizaines d'unités.

Dans la suite de ce chapitre consacré aux généralités, on considère donc les matériaux à pertes magnétiques comme étant soit :

- des ferrites massifs [13], [14]
- des composites chargés en particules ferrimagnétiques [15]
- des composites chargés en particules ferromagnétiques [16], [17].

### II.b. Spectre en fréquence de la perméabilité

Comme cité précédemment, le spectre de perméabilité d'un matériau magnétique est sa réponse dynamique à un champ magnétique extérieur exciteur. C'est donc un paramètre fonction de la fréquence dont l'allure générale est représentée par la Figure 1 et **Erreur! Source du renvoi introuvable.** [18].

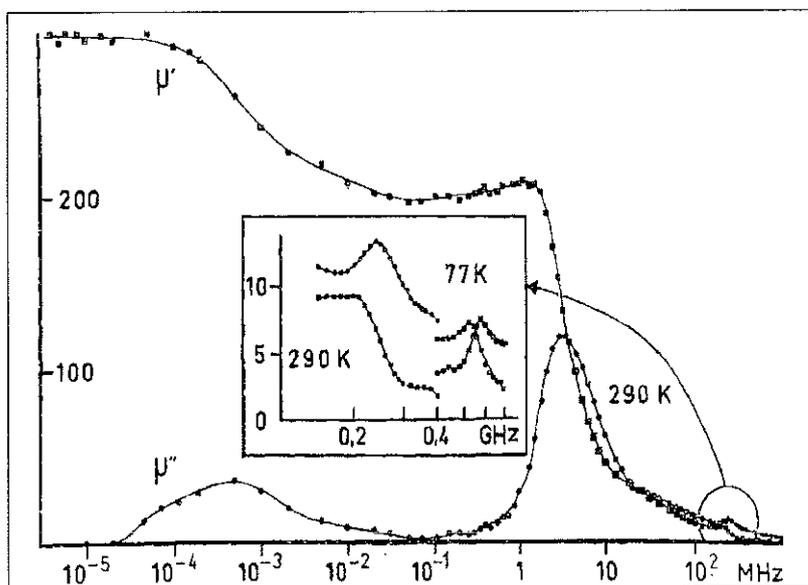


Figure 1: Spectre en fréquence de la perméabilité d'un matériau ferromagnétique [18].

Les pertes magnétiques se traduisent sur la partie imaginaire de la perméabilité qui peut être de type «résonant» ou de type «relaxant». On peut alors définir des paramètres pertinents à partir du spectre de la Figure 1 en relation avec les conditions sur  $\mu(f)$  présentés au paragraphe I.c :

- la perméabilité initiale réelle à basse fréquence, souvent notée  $\mu_0'$ ,
- le maximum  $\mu''_{\max}$  de la perméabilité imaginaire situé à la fréquence de résonance  $f_r$ ,
- la largeur à mi-hauteur  $\Delta f$ , sur le comportement en fréquence de la partie imaginaire qui conditionne la bande spectrale dans laquelle le matériau absorbant sera efficace.

Pour un spectre «relaxant», il n'est pas possible d'identifier ces paramètres et seul le calcul du coefficient de réflexion R de l'ensemble de matériau - plan conducteur permet d'évaluer les performances hyperfréquences de matériau à pertes.

### III. Propriétés magnétiques statiques

Un matériau ferrimagnétique ou ferromagnétique est avant tout un matériau qui, bien que caractérisé par sa réponse dynamique  $\mu(f)$ , possède en l'absence de champ excitateur un comportement magnétique intrinsèque. Ce comportement est caractérisé par des grandeurs comme l'aimantation à saturation  $M_s$  et le champ d'anisotropie  $H_a$ . Il se manifeste au travers d'une courbe appelée cycle d'hystérésis qui traduit l'irréversibilité des mécanismes d'aimantation décrivant le magnétisme de la matière (Figure 2).

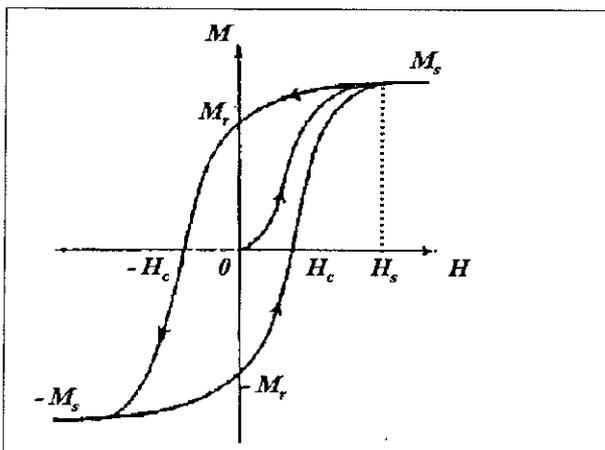


Figure 2 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique

A partir du cycle d'hystérésis, plusieurs caractéristiques magnétiques peuvent être extraites comme :

- **l'aimantation à saturation  $M_s$** . Lorsque le champ appliqué est suffisant, l'aimantation tend vers une valeur indépendante du champ : elle détermine l'aimantation à saturation  $M_s$  (ou  $4\pi M_s$  en unité CGS). Ce champ pour lequel le matériau atteint la saturation est appelé champ de saturation  $H_s$ .

- **l'aimantation rémanente  $M_r$** , correspond à l'aimantation subsistant dans le matériau magnétique lorsque le champ appliqué devient nul ( $H_0 = 0$ ).

- **le champ coercitif  $H_c$** , correspond à l'amplitude du champ magnétique ( $-H_c$ ) nécessaire pour annuler l'aimantation du matériau. Cette grandeur caractéristique détermine le champ magnétique nécessaire au retournement des moments magnétiques. Selon sa valeur, on classe les matériaux magnétiques en deux familles :

- **les matériaux doux**, de champ coercitif faible (au maximum quelques dizaines d'œersteds).
- **les matériaux durs**, de champ coercitif fort (au delà de 1000 Oe)

Le champ magnétique exciteur de l'onde électromagnétique étant faible amplitude, les matériaux nécessitent un comportement magnétique doux.

Une autre grandeur magnétique sera souvent utilisée dans la suite du manuscrit et nécessite d'être définie : l'**anisotropie magnétique**. Celle-ci se manifeste principalement sous deux formes : l'anisotropie magnétocristalline et l'anisotropie magnétoélastique. L'anisotropie magnétique traduit l'aptitude d'un matériau à s'aimanter plus ou moins facilement sous l'action d'un champ magnétique statique appliqué selon différentes directions. On définit alors l'axe de **facile aimantation** comme étant la direction suivant laquelle l'aimantation s'oriente préférentiellement (Figure 3). Cette orientation correspond à la valeur minimale du champ de saturation  $H_s$ . De façon analogue, l'axe de **difficile aimantation** correspond à la direction pour laquelle le champ de saturation sera maximum. que le champ appliqué soit parallèle ou perpendiculaire à une direction cristallographique de facile ou difficile aimantation. Il est important d'estimer cette caractéristique magnétique car elle localise la fenêtre fréquentielle où le spectre de perméabilité présente les phénomènes de pertes magnétiques.

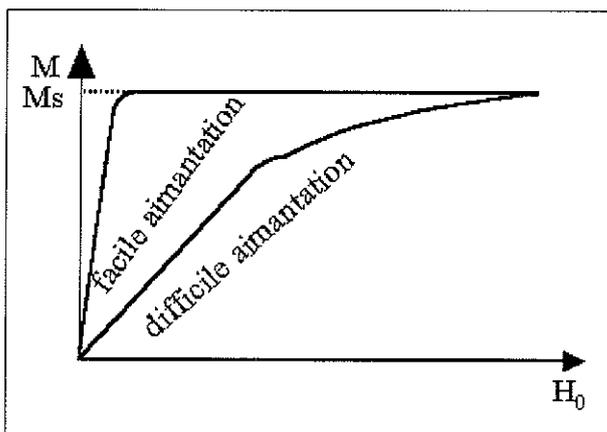


Figure 3 Courbe de première aimantation d'un matériau magnétique selon la direction de facile ou difficile aimantation

Les grandeurs définies ci-dessus dépendent de paramètres plus ou moins liés à la nature même de la matière qu'il convient de caractériser :

- Les paramètres tels que l'aimantation à saturation et l'anisotropie magnétocristalline, sont intimement liés à la nature et la proportion des constituants chimiques contenues dans le matériau magnétique.
- Le champ coercitif, l'aimantation rémanente, et l'anisotropie magnétoélastique sont également liés à la nature du matériau magnétique mais peuvent également dépendre des techniques d'élaborations, des divers traitements appliqués au matériau (physique, physico-chimique, chimiques) et de la forme de l'échantillon. En particulier, ces paramètres sont reliés à la microstructure (taille, orientation et nature des cristallites constituant chaque

phase cristalline d'un matériau) et à la granulométrie (taille des particules) des matériaux magnétiques.

## IV. Origines des pertes magnétiques dynamiques

Schématiquement, le spectre de perméabilité en fréquence peut révéler deux types de dispersions qui sont en général, attribuées aux mécanismes suivants :

- dans la gamme de fréquence supérieure à 100 MHz, la faible dispersion de comportement résonant, est attribuée à la résonance naturelle de spin. Elle provient de la rotation par précession des moments magnétiques du matériau.
- pour une gamme de fréquence de l'ordre de 10 MHz, la dispersion de grande amplitude de caractère relaxant ou résonant est issue du mouvement des parois de domaines.

Il arrive que ces modes de dispersions soient confondues. En général, une déconvolution du spectre de perméabilité permet de séparer les deux contributions. Il est à noter l'existence d'une troisième dispersion, dans la gamme de fréquence des kHz, liée aux effets de traînage de diffusion («aftereffect») dans certains matériaux ferrimagnétiques [18].

### IV.a. Le mouvement des parois de domaines

#### IV.a.1. Définition des domaines et des parois magnétiques

La propriété fondamentale des matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques est de posséder, en dessous de sa température de Curie, une aimantation spontanée,  $M_s$ . Pourtant dans l'état vierge (i.e. sans avoir jamais été soumis à un champ magnétique), un échantillon ferro ou ferrimagnétique présente une aimantation nulle. En fait, l'échantillon est subdivisé en domaines magnétiques élémentaires, appelés **domaines** de Weiss. A l'intérieur de chaque domaine, l'aimantation est uniforme et orientée selon un axe de facile aimantation. L'orientation de l'ensemble des domaines constituant l'échantillon est telle que l'aimantation apparente est globalement nulle.

A la frontière entre deux domaines, il existe une région transitoire dans laquelle l'aimantation passe progressivement du sens de l'aimantation d'un domaine à celle du domaine adjacent. Cette région d'épaisseur  $\delta_p$  est appelée **paroi de domaine**. Il existe plusieurs types de parois : les parois de Bloch (à 180° ou 90°), de Néel et des parois dites "cross-tie". La Figure 4 donne une représentation schématique d'une paroi de Bloch à 180°.

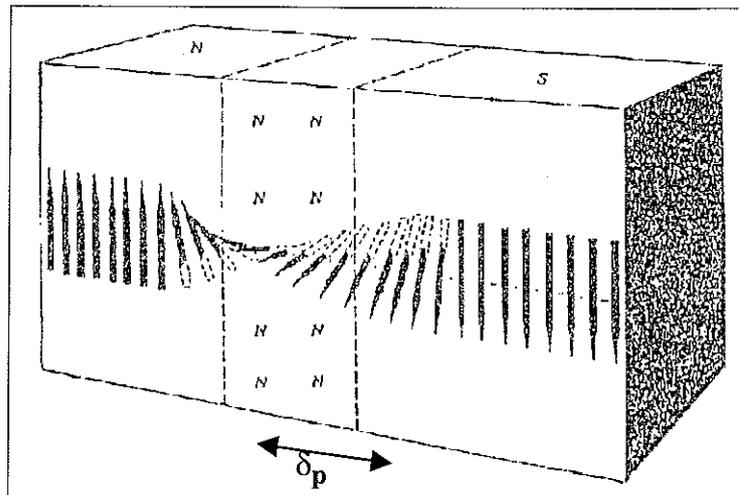


Figure 4 : Structure d'une paroi de Bloch séparant les domaines [4]

#### IV.a.2. Description du mouvement des parois

Dans les matériaux polycristallins, les défauts tels que les inclusions, les dislocations et les joints de grains agissent comme des centres ou des lignes d'accrochage des parois de domaines. La taille des parois est déterminée par la distance entre les défauts, qui est en général associée à la taille moyenne des grains dans le cas d'un matériau polycristallin sans défauts intragranulaires. On considère un grain sphérique dans son état désaimanté contenant deux domaines d'aimantation opposée (i.e. à  $180^\circ$ ) et délimités par une paroi fixée par des défauts à la périphérie du grain (Figure 5). Sous l'action d'un champ magnétique faible, la paroi est soumise à une pression magnétique, et son comportement se compare à celui d'une membrane vibrante. Par la minimisation des énergies mises en jeu, la vibration des parois peut être décrite par le mouvement de type oscillateur harmonique. En première approximation, la fréquence propre du système est proportionnelle à  $\beta$ , constante de rappel de l'oscillateur. Lorsque la fréquence du champ alternatif appliqué correspond à la fréquence propre de l'oscillation, un phénomène de résonance se produit avec une dissipation d'énergie maximale.

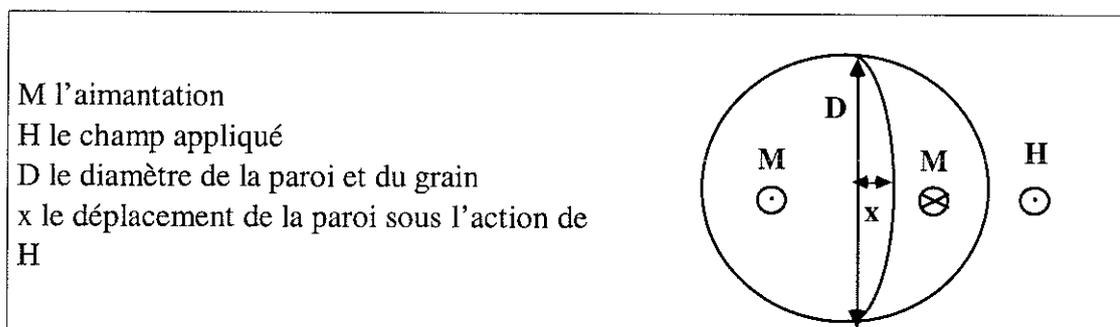


Figure 5: Représentation de la vibration de la paroi pour un grain sphérique sans défaut intragranulaire

### IV.b. Le mouvement gyromagnétique des moments

A haute fréquence, la perméabilité est gouvernée par le mécanisme de rotation cohérente des moments magnétiques : on parle alors de réponse gyromagnétique.

Le moment magnétique  $\vec{m}$  d'un atome libre est la somme géométrique du moment magnétique orbital  $\vec{m}_o$  et du moment magnétique de spin  $\vec{m}_s$ . Le moment magnétique total est relié à son moment cinétique  $\vec{j}$  par la relation :

#### IV.b.1. Description du phénomène gyromagnétique

Lorsque l'aimantation est soumise à un champ magnétique continu  $\vec{H}_0$ , par analogie mécanique, elle présente des propriétés similaires à celles observées pour une toupie placée dans un champ gravitationnel (Figure 6).

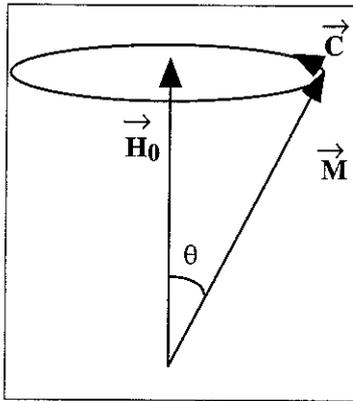


Figure 6 : Mouvement giratoire de l'aimantation magnétique autour du champ appliqué

L'action du champ magnétique sur l'aimantation crée un couple  $\vec{C} = \vec{M} \wedge \vec{H}_0$  et l'équation de son mouvement se décrit par la relation :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \wedge \vec{H}_0$$

où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique défini par :

$$\gamma = \left| \frac{g \mu_0 e}{2m} \right|$$

$g$  : facteur de Landé = 2 pour  $\vec{m}_s$  (moment de spin)

= 1 pour  $\vec{m}_o$  (moment orbital)

$m$  : masse de l'électron

$e$  : charge de l'électron

En assimilant ce mouvement à celui d'une toupie, l'aimantation tend à prendre un mouvement de précession autour du champ magnétique appliqué, à une vitesse déterminée par la relation :  $\omega = \gamma H_0$ . L'expression de la vitesse angulaire de la précession montre qu'elle dépend essentiellement de la valeur du champ appliqué.

Si le champ magnétique est la seule force agissante sur le moment magnétique, celui-ci va tourner pendant une durée indéfinie, l'angle d'inclinaison par rapport à  $\vec{H}_0$  restant inchangé. En fait, l'aimantation est soumise à une (ou des) force(s) supplémentaire(s), donc elle va perdre sa liberté giratoire et le mouvement va subir un effet d'amortissement.

Dans un milieu magnétique réel, en dehors du champ magnétique extérieur, l'aimantation va subir l'action de champs intrinsèques à la matière. Le champ  $\vec{H}_0$  doit alors être remplacé par le champ effectif total qui dépend bien entendu du champ magnétique appliqué et du champ interne. Ce dernier comprend un terme exprimant l'anisotropie magnétocristalline, le champ dipolaire et un terme représentant les interactions d'échange.

#### *IV.b.2. Résonance ferromagnétique*

La résonance ferromagnétique consiste à entretenir la précession de l'aimantation par application autour de son axe, d'un champ alternatif  $\vec{h}$  de faible amplitude, fournissant une énergie qui compense l'amortissement. Lorsque la pulsation de ce champ est identique à celle de la précession, le système entre en résonance et l'absorption d'énergie par le matériau est optimale.

## **V. Famille de matériaux à pertes magnétiques**

### ***V.a. Les matériaux ferrimagnétiques***

Il existe de nombreuses familles de ferrites aux propriétés magnétiques intrinsèques variées qui permettent une utilisation sur diverses gammes de fréquence. Ces matériaux ont une résistivité élevée qui autorise à les utiliser sous forme massive. Toutefois, on peut aussi les utiliser sous forme de poudre dispersée dans une matrice polymère. On distingue trois principales familles de ferrite : les spinelles, les grenats et les hexaferrites :

- les spinelles

La magnétite est le premier matériau ferrimagnétique naturel : c'est un oxyde de fer de formule  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et sa structure cristallographique est appelée structure spinelle de type  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Le ferrite de nickel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  constitue le matériau de référence pour de nombreuses études fondamentales et les ferrites de manganèse-zinc à perméabilité géante sont particulièrement étudiés pour des applications.

- les grenats

L'exemple type de cette famille est le grenat d'yttrium fer  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ou YIG qui possède une structure cristallographique cubique plus complexe que celle des spinelles.

Cependant sa structure offre un plus haut degré de symétrie et une meilleure homogénéité granulaire lors de l'élaboration. Les propriétés magnétiques de ce type de ferrite, tout comme les spinelles peuvent être ajustées par diverses possibilités de substitution.

- les hexaferrites

Ces ferrites ont une structure cristallographique hexagonale uniaxe et possèdent une forte anisotropie magnétique de 100 à 1000 fois supérieure à celle des spinelles ou des grenats. Le composé de base est le ferrite de baryum  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  mais il existe une grande variété d'autres composés hexagonaux à forte anisotropie que l'on classe en quatre familles structurales :

- M : magnétoplombite de formule générale  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
- W de formule générale  $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  où Me désigne un ion bivalent,
- Y : désignée comme  $\text{Me}_2\text{Y}$  de formule générale  $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$
- Z : désignée  $\text{Me}_2\text{Y}$  de formule générale  $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ .

De larges possibilités de substitutions ioniques permettent de moduler les propriétés magnétiques souhaitées pour les applications.

Par ailleurs, le domaine de fréquences où les pertes magnétiques sont importantes, est largement contrôlé par l'anisotropie magnétique des ferrites. Voici quelques exemples :

- Utilisations des ferrites dans une gamme de fréquence de 100 kHz - 100 MHz

Dans cette gamme de fréquence, les ferrites les plus couramment utilisés sont les spinelles

Mn-Zn et Ni-Zn qui présentent l'avantage de hauts niveaux de perméabilité ainsi qu'un faible champ d'anisotropie dû à la présence du zinc.

- Utilisations des ferrites dans une gamme de fréquences supérieures à 100 MHz

L'utilisation des grenats est fréquente car les échantillons après élaboration montrent moins de défauts intragranulaires et une plus haute densité que les spinelles. On emploie également ces dernières tels que  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , les Mn-Mg et Ni-Mg car ils montrent une aimantation à saturation plus élevée que les grenats. Les très fortes anisotropie des hexaferrites de type M ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) et de type W ( $\text{BaNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ), les prédisposent à une utilisation à très haute fréquence (> GHz).

### ***V.b. Les matériaux ferromagnétiques***

Jusqu'à présent, les matériaux magnétiques souvent retenus dans les applications radiofréquences et hyperfréquences, ont été les ferrites. Or, les alliages ferromagnétiques se caractérisent par une aimantation à saturation ( $\mu_0 M_s = 2,15\text{T}$  pour le fer,  $\mu_0 M_s = 0,34\text{T}$  pour le ferrite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) et une température de Curie ( $T_c = 770\text{ °C}$  pour le fer,  $T_c = 585\text{ °C}$  pour le ferrite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) supérieures.

Dans le but d'obtenir des composites isotropes, l'utilisation de poudre métallique dispersée dans une matrice diélectrique devient particulièrement intéressante si la concentration reste inférieure au seuil de percolation électrique. Le matériau composite ainsi fabriqué est appelé matériau agrégataire ou granulaire.

### *V.b.1. Techniques d'élaboration des particules métalliques*

Il existe un grand nombre de méthodes (industrielles ou à l'échelle du laboratoire) de synthèse de poudres métalliques ferromagnétiques pour des applications diverses. La taille et la forme sont des paramètres plus ou moins adaptables selon les méthodes chimiques, physiques et physico-chimiques utilisées.

Dans les méthodes chimiques, les particules métalliques peuvent être élaborées à partir de deux types de réactions :

- les décompositions de précurseurs organométalliques. Parmi ces techniques on distingue le procédé Mond Langer [19] (pour les particules de Fe et Ni), qui par activation thermique et/ou chimique décompose les métaux carbonyles sous forme solide, liquide ou gazeuse en particules de forme en générale sphérique et de tailles variant de l'échelle nanométrique à quelques dizaines de micromètres.
- les réductions en phase gazeuse, liquide ou solide. Les méthodes utilisées sont diverses et nombreuses. Selon la technique employée, des oxydes (procédé Höganäs) [20], [21], des sels (procédé Sheritt Gordon [22]) ou des poudres monodisperses (procédé polyol [23]) métalliques sont placés dans un bain ou un gaz aux agents réducteurs adéquats. Par activation thermique, électrique ou chimique, les particules de Fe, Ni, Co ou alliages, précipitent en solution ou en phase gazeuse. La connaissance de la vitesse de réaction permet le contrôle de la morphologie, la taille et la forme des particules.

Parmi les méthodes physiques, les techniques les plus couramment rencontrées (ou du moins le plus souvent reportées dans la littérature) sont :

- l'atomisation qui consiste en une trempe d'un métal fondu par un jet de liquide ou de gaz pressurisé [24]. La forme et la taille des particules métalliques obtenues restent irrégulières mais semblent être mieux contrôlées par l'utilisation de gaz sous pression.
- l'évaporation-dépôt procède en deux temps, par l'évaporation de métaux sous balayage de gaz neutre d'une part et par dépôt sur une cible froide d'autre part. La taille des particules obtenues est à l'échelle submicronique [25], [26], [27], [28].

- la fusion par induction permet la lévitation du métal liquide. Ce dernier est ensuite hypertrempe dans un bain cryogénique. Les poudres métalliques ainsi obtenues sont sphériques, de taille dispersée à l'échelle nanométrique [29], [30].
- le broyage mécanique peut être utilisé avec deux types de broyeurs, planétaire ou vibrant. Des poudres élémentaires métalliques sont placées dans une jarre contenant une ou plusieurs billes. Au cours du temps, le broyage mécanique va détruire l'ordre cristallin des poudres métalliques pour former un alliage amorphe. Les particules synthétisées par broyage mécanique sont de petites tailles (de l'ordre du micromètre), et de formes irrégulières [31].

La morphologie, la forme et la taille des particules obtenues sont très variables selon la technique d'élaboration étudiée.

### *V.b.2. Techniques d'élaboration du composite*

La matrice diélectrique est soit organique (élastomère, résine époxy) soit minérale (mélange d'oxydes métalliques et d'air). Les matériaux agrégataires sont fabriqués selon plusieurs méthodes qui diffèrent soit par la nature de la matrice, soit par la mise en œuvre du matériau :

- la méthode la plus couramment employée consiste à disperser la charge magnétique dans une matrice organique, telle qu'un élastomère ou une résine époxy. La poudre et les espèces polymérisables sont homogénéisées par une série de malaxage. Le taux de charge, autrement dit la concentration volumique des inclusions magnétiques dans la matrice, s'ajuste par simple dilution du composite le plus concentré. La mise en forme finale s'effectue par un moulage.
- la préparation la plus simple, revient à homogénéiser par malaxage un mélange intime de la charge magnétique et d'une poudre diélectrique suffisamment fine, par exemple la silice pyrogénée, afin de limiter la porosité interne et à compacter l'ensemble dans un moule [32].
- une technique alternative consiste à revêtir les particules d'un dépôt diélectrique par un moyen physique, chimique ou électrochimique. La poudre traitée est ensuite compactée mécaniquement dans un moule. Le taux de charge du composite peut être artificiellement modifié en diluant la poudre traitée dans une matrice diélectrique auxiliaire, organique ou minérale.
- La dernière méthode est fondée sur la génération in situ de poudres métalliques de taille nanométriques directement dans la matrice diélectrique [33].

## VI. Influence des paramètres statiques et structuraux sur le spectre de perméabilité

En variant la composition chimique des matériaux magnétiques, l'aimantation à saturation ou l'anisotropie magnétocristalline des matériaux peuvent être modulées. Que la résonance de la perméabilité dynamique résulte de la vibration de parois des domaines ou du mouvement gyromagnétique, il apparaît que ces propriétés magnétiques modifient la réponse du spectre de perméabilité en fréquence. Par ailleurs, d'autres paramètres comme la forme, la taille et la résistivité des particules peuvent également influencer la réponse de la perméabilité en fréquence.

### VI.a. Aimantation à saturation

Dans la littérature, des études sur les ferrites de grenats  $Y_3Fe_5O_{12}$  ont mis en évidence une relation entre la valeur de l'aimantation à saturation et les caractéristiques du spectre de perméabilité en fréquence. En effet, les travaux réalisés sur les ferrites  $Y_3Fe_5O_{12}$  dopés à l'aluminium [34] ou au gadolinium [35] montrent une diminution de l'aimantation lorsque le taux de substitution augmente (anisotropie magnétocristalline reste quasiment invariable). Cette tendance se traduit sur le spectre de perméabilité par un décalage des pics de résonance vers les hautes fréquences accompagné par une diminution de leur amplitude et d'un élargissement de la largeur à mi-hauteur (Figure 7). Pour ce type de matériaux, il semble que l'amplification des caractéristiques  $\mu'_0$  et  $\mu''_{max}$  du spectre de perméabilité nécessite que l'aimantation à saturation soit la plus élevée que possible. Il est toutefois délicat de généraliser ce résultat à l'ensemble des composés à pertes puisque la variation de la composition implique généralement une modification à la fois de l'aimantation à saturation et de l'anisotropie magnétocristalline.

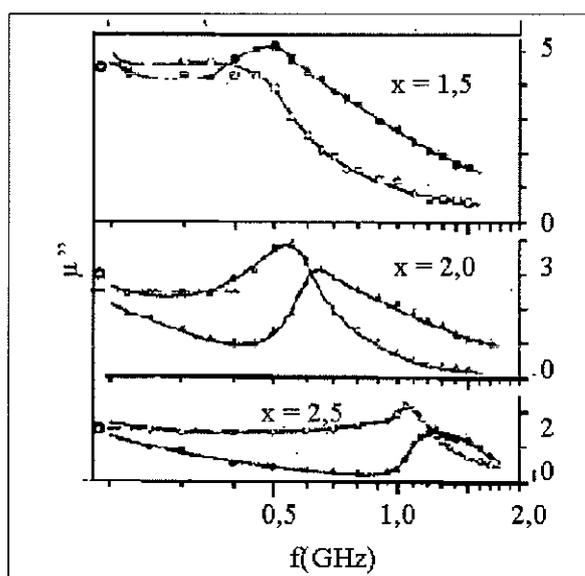


Figure 7 : Spectre de perméabilité complexe pour la famille de grenats  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$  [35]

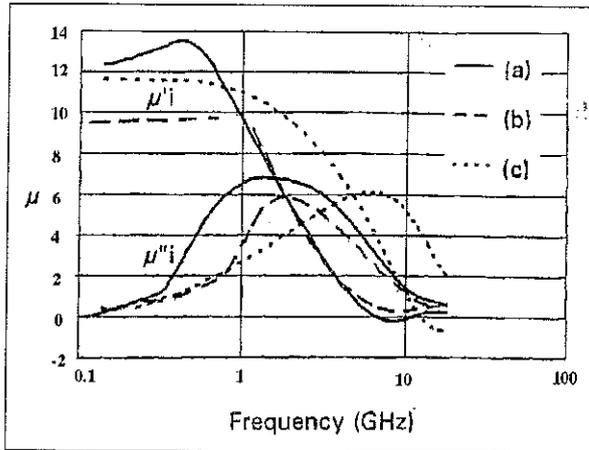


Figure 8 : Evolution du spectre de perméabilité des composites formés de particules  $Ni_{100-x}Co_x$ , en fonction du champ d'anisotropie [38]

a-  $Co_{20}Ni_{80}$ ,  $H_a = 0$  Oe

b- Ni,  $H_a = 135$  Oe

c- Co,  $H_a > 10^3$  Oe

## VI.b. Anisotropie magnétocristalline

L'influence de l'anisotropie sur la réponse en fréquence de la perméabilité complexe est fréquemment étudiée dans la littérature. Il a été montré qu'il existait une corrélation qualitative entre la forme et la position du pic de résonance et la valeur de l'anisotropie magnétocristalline [34]. L'augmentation de la constante d'anisotropie se traduit par un accroissement de la fréquence de résonance et par une diminution de l'amplitude de  $\mu'_0$  et  $\mu''_{max}$ . L'anisotropie peut être modifiée de façon contrôlée par le choix et la quantité d'éléments dopants, qui permettent de déplacer la position en fréquence du pic de résonance. Par exemple, on utilise le zinc comme élément de substitution dans le cas des ferrites de nickel pour diminuer l'anisotropie magnétocristalline de l'échantillon [36], [37]. Dans le cas des matériaux ferromagnétiques, le spectre de perméabilité des composites chargés de poudres métalliques  $Co_xNi_{100-x}$  effectué par Viau et al [38], met en évidence une fréquence de résonance minimale pour la composition  $Co_{20}Ni_{80}$  qui correspond au composé de plus faible anisotropie (Figure 8).

Par ailleurs, le caractère aléatoire de l'orientation des particules ou des cristallites se traduit par une distribution du champ d'anisotropie autour d'une direction moyenne. Sur le spectre de perméabilité complexe, une distribution de champ d'anisotropie autour d'une direction moyenne peut alors conduire à un élargissement de la largeur à mi-hauteur du pic de résonance.

### VI.b.1. Relaxation et largeur de raie du spectre de perméabilité

La modification de la composition des matériaux par l'ajout en substitution d'éléments de type "relaxant" comme le cobalt ou les éléments de terre rare, modifient l'anisotropie résultante à cause de leur caractère hautement anisotrope [39], [40]. Les spectres de perméabilité de ces matériaux présentent un élargissement de la largeur à mi-hauteur  $\Delta f$  avec le taux de substitution et selon la capacité "relaxante" des éléments de terre rare magnétiques (Figure 9 et Figure 10). Pour les éléments de terres rares lourdes, une faible substitution modifie profondément les spectres de perméabilité alors que pour les terres rares légères, une telle modification se retrouve mais pour un taux de

substitution bien plus important. Il faut toutefois mentionner que l'usage de ces éléments de type «relaxants» augmente le champ d'anisotropie  $H_a$ , avec pour conséquences, sur le spectre de perméabilité, la diminution de  $\mu''_{max}$  et le déplacement de la raie de résonance vers les plus hautes fréquences.

Si les substitutions par des éléments de terres rares ont pour effet d'étendre les propriétés absorbantes du matériau sur une plus large gamme de fréquence, il faut cependant limiter leur quantité car l'augmentation de la largeur du pic de résonance s'accompagne d'une diminution de l'amplitude des pertes magnétiques  $\mu''_{max}$ . Il faut donc trouver un compromis d'utilisation permettant d'optimiser au mieux les pertes magnétiques sur une large gamme de fréquence.

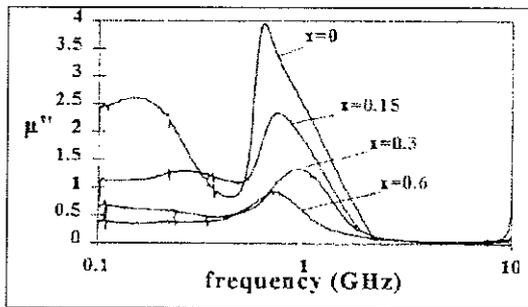


Figure 9 : Spectre de perméabilité imaginaire en fonction du taux de substitution du Dy dans les grenats  $Y_{1-x}Dy_xGd_2Fe_5O_{12}$  [39]

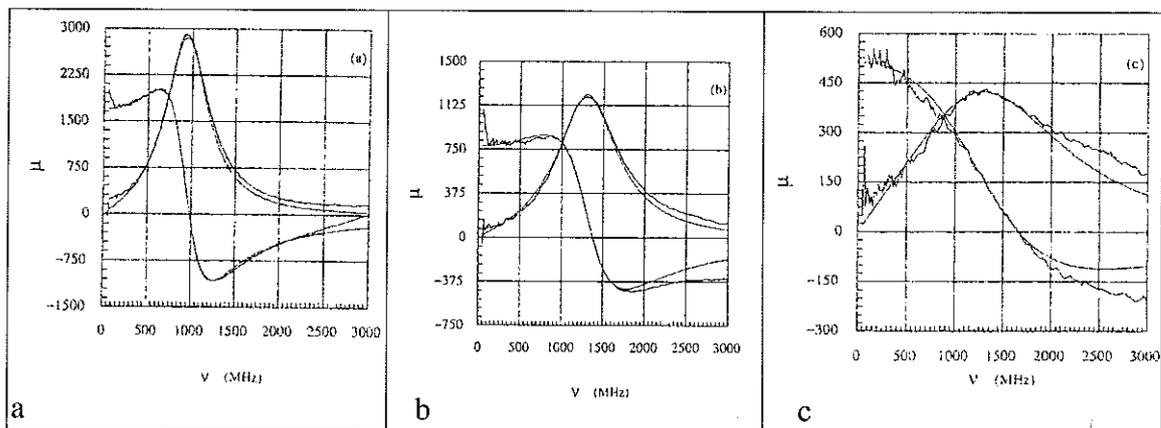


Figure 10 : Spectre de perméabilité en fréquence de couches minces ferromagnétiques amorphes  $(Co_{93}Zr_7)_{100-y}RE_y$  [40]

(a)  $Co_{93}Zr_7$

(b)  $(Co_{93}Zr_7)_{99,2}Nd_{0,8}$

(c)  $(Co_{93}Zr_7)_{98,1}Pr_{1,9}$

### VI.c. Influence de la forme, de la taille des particules ferromagnétiques

Dans le cadre de cette étude, on se focalise sur les matériaux ferromagnétiques et de quelle façon leurs propriétés structurales telles que la forme et la taille des particules peuvent modifier la réponse en fréquence de la perméabilité.

### VI.c.1. Effet de la forme des particules

La forme géométrique, de dimension finie, de la matière ferromagnétique, introduit des champs magnétiques supplémentaires appelés champs démagnétisants. Ces champs démagnétisants vont modifier la réponse en fréquence du spectre de perméabilité. En estimant leurs contributions, selon la forme de la particule, supposée monodomaine [41], on note que la fréquence de résonance d'une particule de forme aplatie sera plus faible que celle d'une sphère, elle-même inférieure par rapport à celle d'une forme allongée. Dans le cas d'une particule polydomaine, s'ajoutent au champ démagnétisant global correspondant à la forme de la particule, des champs démagnétisants locaux liés aux domaines magnétiques et qui vont se traduire par un déplacement de la résonance gyromagnétique vers les plus hautes fréquences [42].

### VI.c.2. Effet de la taille des particules

D'après les résultats de la littérature, la taille des particules constitue un des paramètres structuraux qui modifie la réponse en fréquence de la perméabilité [43], [44]. En effet, la taille joue directement sur :

- le volume des domaines magnétiques en agissant sur la rotation gyromagnétique des moments,
- le nombre et la taille des parois magnétiques qui agissent sur le mouvement des parois de domaines [45].

Sur le spectre de perméabilité en fréquence, la diminution de la taille se traduit par une diminution de  $\mu'_{0}$  et de  $\mu''_{\max}$ . Elle entraîne également un décalage du pic de résonance vers les plus hautes fréquences (Figure 11).

Par ailleurs, un ensemble de particules magnétiques caractérisées par une large distribution de taille peut induire un élargissement de la largeur à mi-hauteur  $\Delta f$  du pic de résonance de la perméabilité [46].

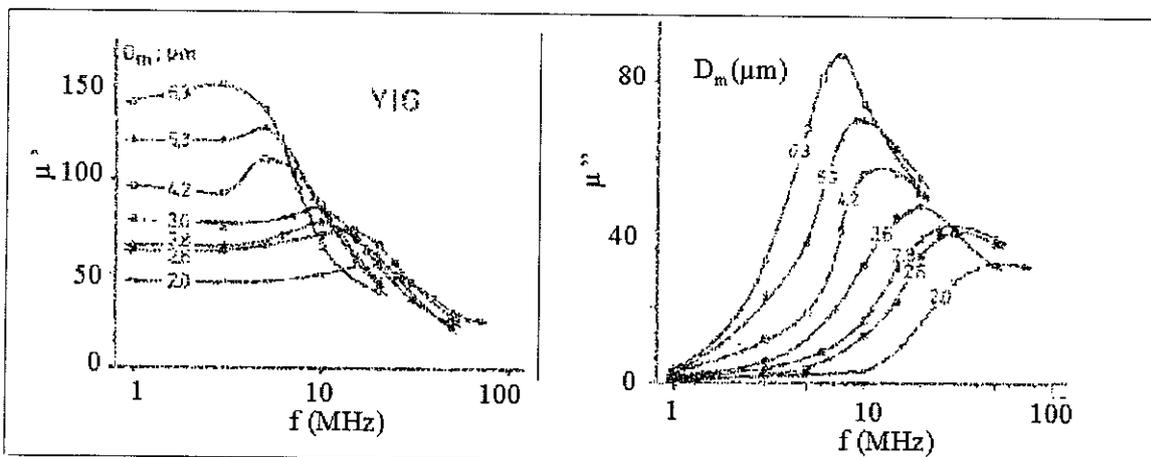


Figure 11 : Spectre de perméabilité des ferrites massifs YIG en fonction de la taille moyenne des particules [43]

### VI.c.3. Courants induits dans les matériaux ferromagnétiques conducteurs

#### VI.c.3.1. Définition

On soumet une inclusion conductrice de taille caractéristique  $D$  (pouvant être le diamètre d'une particule sphérique ou cylindrique, ou bien l'épaisseur d'un plan conducteur) à une onde électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda_0$ . Lorsque  $D/2 > \lambda_0$ , le champ magnétique dans le conducteur y induit un champ électrique, provoquant l'apparition de courants de conduction appelés **courants de Foucault** ou "eddy currents" : on parle parfois d'**effet de peau**. La profondeur à l'intérieur de laquelle le champ magnétique pénètre dans le conducteur est caractérisée par une distance appelée **profondeur de pénétration** ou **épaisseur de peau**. Elle se définit comme :

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu}}$$

où  $\rho$  représente la résistivité du conducteur,  $\mu$  sa perméabilité intrinsèque et  $\omega$  la fréquence angulaire du champ magnétique alternatif appliqué. L'épaisseur de peau est d'autant plus faible que le matériau est conducteur ( $\rho$  petit). De plus, pour un matériau donné, l'épaisseur de peau diminue lorsque la fréquence augmente (perméabilité supposée constante). Pour un matériau ferromagnétique, la dépendance en fréquence de l'épaisseur de peau est d'autant plus complexe puisque la perméabilité  $\mu$  est elle-même dépendante de la fréquence.

Les courants de Foucault induisent une atténuation de la réponse en fréquence de la perméabilité : dans ce cas, on parle de **perméabilité «apparente»**,  $\mu_a$ . Par exemple un matériau caractérisé par un spectre à forte résonance peut évoluer vers une réponse sous l'action des courants de conduction. On introduit **fonction d'atténuation  $A$**  traduisant la contribution de l'effet de peau [50] sur la perméabilité intrinsèque d'une particule ferromagnétique. Cette fonction dépend de la forme, de la taille et de la résistivité des inclusions ferromagnétiques.

#### VI.c.3.2. Effet de la forme des particules

Selon la forme de l'inclusion ferromagnétique, la fonction d'atténuation  **$A$**  traduisant la contribution des effets de peau, n'adopte pas la même expression mathématique. Par conséquent, la réponse de la perméabilité en fréquence diffère selon que les particules sont sphériques, cylindriques ou planes [47]. Cette tendance est indépendante du caractère magnétique ou non de l'inclusion conductrice. Dans le cas d'une forme plane, le pic de perméabilité imaginaire est déplacé vers les basses fréquences par rapport au type de réponse obtenu pour des particules cylindriques ou sphériques.

### VI.c.3.3: Effet de la taille des particules

L'influence des courants induits sur une particule ferromagnétique de diamètre  $D$  est plus ou moins importante selon la valeur du rapport  $D/2\delta$  [47], [50].

- lorsque  $D/2\delta \gg 1$ , le champ magnétique appliqué est atténué dans la particule avant d'atteindre son cœur. Par conséquent, on n'excitera qu'un faible volume magnétique de la particule.
- lorsque  $D/2\delta \ll 1$ , le champ magnétique appliqué pénètre dans la particule ferromagnétique sans atténuation. Par conséquent le champ magnétique apparaît uniforme dans tout le volume de la particule magnétique.

### VI.c.3.4. Influence de la résistivité

L'épaisseur de peau, distance caractéristique sur laquelle l'onde électromagnétique peut interagir avec le milieu conducteur dépend de la résistivité de ce dernier. Plus la résistivité est importante et plus les effets des courants de Foucault seront minimes. Une augmentation de la résistivité d'un matériau composite à inclusions métalliques se traduit sur le spectre de perméabilité par l'amplification de la perméabilité complexe et par conséquent par un accroissement des pertes magnétiques (augmentation de  $\mu''_{max}$ ). La diminution de la résistivité peut soit s'effectuer par une diminution du taux de charge dans le composite soit par un choix adéquat de la composition des particules métalliques.

### *VI.c.4. Influence du taux de charge dans les matériaux composites*

Les matériaux composites sont constitués comme il a été précisé d'inclusions ferri ou ferromagnétiques, diluées dans une matrice diélectrique. La perméabilité complexe mesurée sur le composite correspond à une **valeur «effective»**  $\mu_e$ , de la perméabilité intrinsèque relative à la matière ferromagnétique. En raison de la dilution des particules ferromagnétiques dans la matrice isolante, la perméabilité du composite est étroitement liée au taux de charge des particules magnétiques, [7], [8], [48]: plus la concentration en particules magnétiques augmente, plus la perméabilité du composite est proche de la perméabilité intrinsèque de la matière magnétique (sous réserve de ne pas avoir d'effet de peau au niveau de la particule élémentaire). A partir de la valeur de la perméabilité mesurée du composite et de la concentration volumique des particules, il est possible [49] d'accéder à la perméabilité intrinsèque des particules ferrimagnétiques ou ferromagnétiques. Les figures ci-dessous illustrent la variation du spectre de perméabilité de composites, en fonction du taux de charge de particules ferromagnétiques (Figure 12) et ferrimagnétiques (Figure 13). Lorsque le taux de charge diminue, l'amplitude de la perméabilité complexe décroît [50], [51], [52] et la fréquence de résonance se déplace vers les plus hautes fréquences.

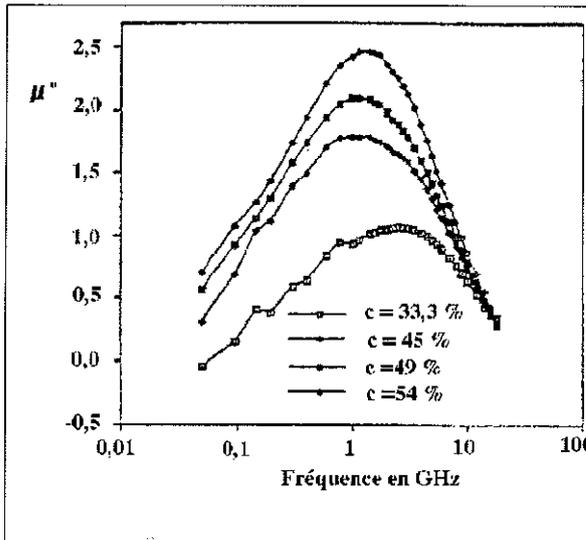


Figure 12 :  $\mu''$  «effective» du composite en fonction du taux de charge de particules  $Ni_{80}Fe_{20}$  de taille  $9 \mu m$  [51]

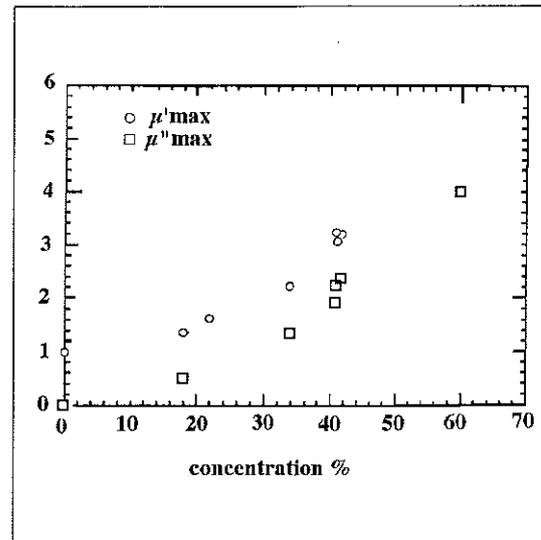


Figure 13 : Evolution de l'amplitude de  $\mu$  «effective» à la fréquence de résonance en fonction de la concentration de particules ferrites  $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$  dans le composite [52]

## VII. Objectifs

Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse plus particulièrement aux matériaux présentant des pertes magnétiques directement corrélées à la perméabilité imaginaire du composé. En raison de leur aimantation à saturation élevée, on se consacre plus spécifiquement aux matériaux ferromagnétiques. Malgré leurs bonnes propriétés magnétiques, le caractère conducteur des matériaux ferromagnétiques contraint leur utilisation à l'état dispersé dans une matrice diélectrique pour la réalisation de revêtements isotropes.

Des différentes études réalisées sur les particules ferromagnétiques, il apparaît que les paramètres magnétiques et structuraux modifient la réponse en fréquence de la perméabilité. Une forte aimantation à saturation tend à augmenter l'amplitude du pic de perméabilité alors que la fréquence de résonance apparaît liée au champ d'anisotropie magnétique. Par ailleurs, la forme, la taille et la résistivité des particules ferromagnétiques semblent également jouer un rôle sur les différents paramètres  $\mu'$ ,  $\mu''_{max}$ ,  $f_r$ , caractéristiques de la réponse dynamique de la perméabilité.

Ici, l'étude est orientée vers les **matériaux ferromagnétiques doux** à base de **fer**. On cherche à obtenir via la composition du matériau ferromagnétique, les propriétés magnétiques suivantes:

- une forte aimantation à saturation  $M_s$
- une anisotropie  $H_a$  relativement faible
- une très faible coercivité,
- une haute température de Curie qui assure la stabilité thermique de l'aimantation

En utilisant différentes techniques d'élaboration, on étudiera aussi l'influence des variations de la microstructure et de la granulométrie des matériaux ferromagnétiques sur la réponse dynamique de leur perméabilité.

---

## Bibliographie du Chapitre I

---

- 1 L. Landau et E. Lifchitz, *Electrodynamique des milieux continus*, 2<sup>e</sup> ed. MIR, (1990), p. 287.
- 2 P. Hartmann, M. Labeyrie, *Revue technique Thompson-CSF*, **19**, 3-4, (1987)
- 3 GEC – Marconi, *Documentation technique*
- 4 C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 5<sup>e</sup> ed. Dunod Université, (1990).
- 5 R. P. Feynman, *Electromagnétisme volume II*, 1<sup>e</sup> ed. InterEditions, (1992).
- 6 O. Acher, J. L. Vermeulen, P. M. Jaquart, J. M. Fontaine et P. Baclet, *J. Magn. Magn. Mat.*, **136**, (1994), p. 269.
- 7 L. Olmedo, G. Château, D. Deleuze et J. L. Forveille, *J. Appl. Phys.*, **73**, (1993), p.186.
- 8 D. Rousselle, S. Lorthioir, Y. Prigent et G. Demazeau, *Mat. Lett.*, **15**, (1992), p.186.
- 9 V. I. Polomarenko, *Telecommun. Radio. Eng.*, **45**, (1991), p. 101.
- 10 T. Guillot, Université de Paris VI, *Thèse* (1992).
- 11 J. C. Garland et D. B. Tanner, *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, ETOPIIM 1 (1977).
- 12 S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.*, **45** (1973) p. 574.
- 13 D. Autissier, Université de Strasbourg, *Thèse* (1989)
- 14 E. Brando, Institut National Polytechnique de Grenoble, *Thèse* (1995).
- 15 O. Camus, Institut National Polytechnique de Lorraine, *Thèse* (1996).
- 16 A. Berthault, D. Rousselle et P. G. Zerah, *J. Magn. Magn. Mat.*, **112** (1992) p. 477
- 17 G. Viau, Université de Paris VII, *Thèse* (1995).
- 18 M. Guyot, T. Merceron, V. Cagan, *Advances in ceramics vol 15, Fourth International Conference on Ferrites, Part 1*, ed. F. F. Y. Wang (1988) p. 425.
- 19 D. H. Antonsen et J. H. Tundermann, *Metals Handbook*, 9<sup>th</sup> Edition, **vol. 7** ASM Metals Park, OH (1984) p. 134.
- 20 F. V. Lenel, *Metals Handbook*, 9<sup>th</sup> Edition, **vol. 7**, ASM Metals Park, OH (1984) p. 79.
- 21 P. G. Arbsedt, *Information Chimie*, **244** (1983) p. 109.
- 22 B. Meddings, *Metals Handbook*, 9<sup>th</sup> Edition, **vol. 7** ASM Metals Park, OH (1984), p. 138.
- 23 F. Fiéviet, J. P. Lagier, M. Figlarz, *MRS Bull.*, **14** (1984) p. 29.
- 24 A. Lawley, *Atomization :the production of metal powder*, Monograph in PM Series,

- n°1, M.P.I.F. Princeton, NJ (1992).
- 25 T. H. Kaufflet, H. Lakner, M. Lohmann et A. Schmidt-Ott *NanoStructured Mat.*, **6** (1995) p. 365.
- 26 X. X. Bi, B. Ganguly, G. P. Huffman, F. E. Huggins, M. Endo et P. C. Eklund, *J. Mater. Res.*, **8** (7) (1993) p.1666.
- 27 P. Hess et P. H. Parker, JR, *J. Appl Phys. Polymer Sci.*, **10**, (1966), p. 1913.
- 28 E. Papirer, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **285** (1977), p. 73.
- 29 J. Bigot, *Ann. Chim.Fr.*, **18**, (1993), p. 369.
- 30 O. Dominguez et J. Bigot, *Powder Metallurgy World Congress, PM'94, SF2M,Paris* (1994)
- 31 C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey et J. O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.*, **43** (11) (1983) p.1017.
- 32 P. Toneguzzo, Université Denis Diderot Paris 7, Thèse, (1997).
- 33 A. Gavrin et C. L. Chien, *J. Appl. Phys.*, **67**, 2, (1990), p.938.
- 34 J. Nicolas, *Ferromagnetic materials*, ed E. P. Wohlfarth, (1980), p.274.
- 35 V. Cagan, H. Pascard and A. Globus, *J. of Mag. Mag. Mat.*, **15-18**, (1980), p.555.
- 36 J. Gieraltowki, *J. of Mag. Mag. Mat.*, **74**, (1988), p.231.
- 37 P. I. Slick, *Ferromagnetic materials*, ed E. P. Wohlfarth, (1980), p. 192.
- 38 G. Viau, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, P. Toneguzzo, F. Ravel et O. Acher, *J. Appl.Phys.*, **81**, 6, (1997), p.2749.
- 39 T. Taffary, H. Pascard, D. Autissier, F. Boust, *J. Phys IV Coll C1, Suppl. J. Phys. III*, (1997), p.419.
- 40 J. Russat., G. Suran, H. Ouahmane, M. Rivoire, J. Sztern, *J. Appl.Phys.*, **73** 3 (1993) p.1386.
- 41 A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, ed. I.N.S.T.N. et Presses Universitaires de France, (1968), p.23
- 42 J. P. Bouchaud et P. G. Zerah, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, (9), (1989), p. 1000.
- 43 J. Gieraltowki, A. Globus, *IEEE Trans. on Mag.*, **13**, 5, (1977), p.1357.
- 44 A. Globus, P Duplex et M. Guyot, *IEEE Trans. on Mag.*, (1971), p.617.
- 45 A. Globus, *C. R. Acad. Sci.*, **255**, (1962), p. 1709.
- 46 J. Jankovskis, V. Yurshevich and G. Rangis, *J. Phys IV Coll C1, Suppl. J. Phys. III* , (1997) p.203.
- 47 P. M. Jacquart, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, *Thèse*, (1994).
- 48 A. Chevalier, Université de Brest, *Thèse*, (1998)
- 49 G. D. Mahan, *Phys Rev. B*, **38**, (14), (1988), p. 9500.
- 50 D. Rousselle, A Berthault et O Acher, *J. Appl. Phys.*, **74**, 1, (1993), p.475.

- 51 A. Berthault, D. Rousselle et P. G. Zerah, *J. Magn. Magn. Mat.*, **112**, (1992), p. 477.
- 52 F. Boust, *JCMM (4ième Journée de la Caractérisation Micro-onde de Matériaux)*, (1996), p.1

# CHAPITRE II

## ELABORATION DES MATERIAUX

---

<b>I. CHOIX DES MATÉRIAUX.....</b>	<b>33</b>
I.a. Propriétés des matériaux nanocristallisés et amorphes .....	33
I.a.1. <i>Les Finemets</i> .....	33
I.b. Les Germaniures .....	36
<b>II. TECHNIQUES D'ÉLABORATION .....</b>	<b>37</b>
II.a. Technique de fusion .....	37
II.a.1. <i>Mode d'élaboration n°1 ou fusion H.F. (Haute Fréquence)</i> .....	37
II.a.2. <i>Mode d'élaboration n°2 : la fusion en deux étapes</i> .....	38
II.b. Hypertrempe sur roue.....	38
II.b.1. <i>Elaboration de rubans «Finemets»</i> .....	39
II.b.2. <i>Elaboration de rubans Germaniures</i> .....	39
II.c. Récapitulatif des matériaux élaborés : bruts de fusion et bruts de trempe .....	41
II.d. Recuits des matériaux hypertextempés .....	41
II.e. Réalisation des poudres ferromagnétiques .....	42
II.e.1. <i>Broyage élémentaire</i> .....	43
II.e.2. <i>Broyage énergétique</i> .....	43
<b>III. CONCLUSION .....</b>	<b>45</b>



## I. Choix des matériaux

Les performances des matériaux à pertes magnétiques, sont dépendant des paramètres magnétiques statiques et de la granulométrie de l'échantillon ferromagnétique. Dans ce chapitre, on justifie d'abord le choix des matériaux par rapport aux propriétés magnétiques attendues. Les différentes techniques d'élaboration et de traitement permettant d'obtenir des alliages cristallisés, nanocristallisés ou amorphes et enfin sous forme de poudre, sont ensuite présentés.

### ***I.a. Propriétés des matériaux nanocristallisés et amorphes***

Bien que la caractéristique essentielle de l'état amorphe soit l'absence d'ordre à grande distance, les alliages amorphes présentent pour certaines compositions, une aimantation à saturation et une température de Curie élevées. Ces propriétés résultent souvent du fait que l'environnement atomique local est comparable à celui de l'état cristallin. Le magnétisme étant associé aux interactions entre proches voisins, on trouve souvent des propriétés très semblables dans les deux états. Ainsi les moments magnétiques du fer dans les alliages Fe<sub>3</sub>B et Fe<sub>3</sub>P amorphes comme cristallisés sont comparables. En revanche, la dilution dans le fer d'éléments non métalliques tels que B, C, P, Si, Ge entraîne la réduction du moment magnétique, de l'induction à saturation et de la température de Curie. Les alliages hypereutectiques présentent souvent après traitement thermique, une nanostructure et se caractérisent par des propriétés magnétiques exceptionnellement douces. L'absence de joints de grains, de précipités et une anisotropie magnétocristalline faible, font apparaître des cycles d'hystérésis avec des champs coercitifs très faibles et des perméabilités initiales élevées. Enfin, la résistivité électrique des matériaux amorphes est généralement bien plus élevée que celle des matériaux cristallins. A la température ambiante, les valeurs sont généralement supérieures à 100  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  [1]. Les propriétés magnétiques douces et électriques rendent ces matériaux particulièrement attractifs, ils sont largement utilisés pour des applications électrotechniques comme les circuits magnétiques à faible puissance (gamme du kHz).

#### *I.a.1. Les Finemets*

##### *I.a.1.1. Généralités*

Il existe de nombreuses familles d'alliages nanocristallisés, caractérisées par à la fois une aimantation à saturation élevée (typiquement de 13 à 17 kG) et par des propriétés magnétiques douces [2]. La famille d'alliages Fe-Cu-Nb-Si-B, appelée «Fine metal» ou «Finemet» (à cause de sa structure finement divisée), présente les propriétés

magnétiques des plus intéressantes (Figure 1) avec à la fois une induction à saturation (entre 1,1 et 1,5 T) et une perméabilité effective (entre  $5 \cdot 10^3$  et  $10^5$ ) élevées. Cet alliage amorphe au départ, subit un traitement thermique adéquat (au dessus de la température de cristallisation  $\geq 550^\circ\text{C}$ ) et révèle une structure homogène constituée de nanocristaux noyés dans une matrice amorphe. La taille de ces cristallites est comprise entre 10 et 50 nm selon la composition et le traitement thermique appliqué [3], [4] (Figure 2). L'obtention de cette structure particulière après recuit est attribuée à l'ajout en faible quantité de cuivre et de niobium [5]. Le cuivre étant non miscible au fer, l'alliage se divise dans un premier temps en régions riches en fer et riches en Cu-Nb. Par suite, les régions riches en fer deviennent des sites de germination et cristallisent de façon sélective. On attribue au niobium un rôle d'inhibiteur de croissance car il augmente la température de cristallisation des régions amorphes et empêche une croissance expansive des cristallites riches en fer. Ainsi la cristallisation est ralentie et par conséquent la taille des nanocristallites est plus facilement modulable. Les nombreuses études structurales et magnétiques de ces matériaux [5], [6] ont montré que la structure finement divisée explique en partie leurs propriétés magnétiques particulièrement douces. La forte aimantation à saturation, la température de Curie et le coefficient de magnétostriction sont fortement corrélés à la composition des nanocristallites constituées d'une solution solide de Fe(Si) avec 20 % atomique environ de silicium [7]. L'orientation aléatoire des nanocristallites dans la matrice amorphe explique la forte diminution de l'anisotropie magnétocristalline observée dans les Finemets. En effet, celle-ci est réduite à une valeur effective dont l'amplitude est proportionnelle à la taille moyenne des nanocristaux [6]. D'autres caractéristiques magnétiques comme la perméabilité initiale et le champ coercitif, très fortement corrélées à la structure nanocristallisée, atteignent des valeurs optimales, après recuit. La diminution de la constante de magnétostriction et de la constante d'anisotropie lors du recuit confèrent aux Finemets des propriétés magnétiques exceptionnelles ; il est en effet peu courant de pouvoir minimiser ces deux caractéristiques simultanément. Le Tableau 1 résume les principales propriétés structurales et magnétiques qui caractérisent les alliages Fe-Cu-Nb-Si-B. Par la perméabilité initiale, la température de Curie et l'aimantation à saturation, très élevées, les Finemets constituent une base de travail des plus intéressantes. De plus, le contrôle de la taille des nanocristallites par traitement thermique ne fait qu'en augmenter l'intérêt.

ruban hypertrempé $\text{Fe}_{73,5}\text{CuNb}_3\text{Si}_{11,5}\text{B}_9$ , recuit à $T_a = 550^\circ\text{C}$ $t_a = 1\text{h}$		
Taille des nanocristallites	$L_m$	15 nm
Composition de la solution solide Fe(Si)	% at Si.	20 % at.
Aimantation à saturation	$4\pi M_s$	13000 G
Amplitude de la perméabilité « apparente » ( $f = 1\text{kHz}$ , $H = 0,2\text{ T}$ ), sur un empilement de rubans formant un anneau	$\mu_a$	100 000
Champ coercitif	$H_c$	0,53 A/m

Tableau 1: Résumé des propriétés structurales et magnétiques d'un Finemet classique après traitement thermique

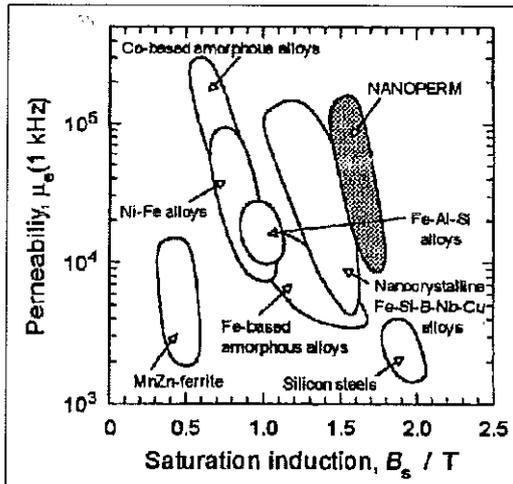


Figure 1: Relation entre l'aimantation à saturation et la perméabilité initiale (sur des matériaux massifs) pour des alliages nanostructurés et les matériaux magnétiques doux conventionnels [2]

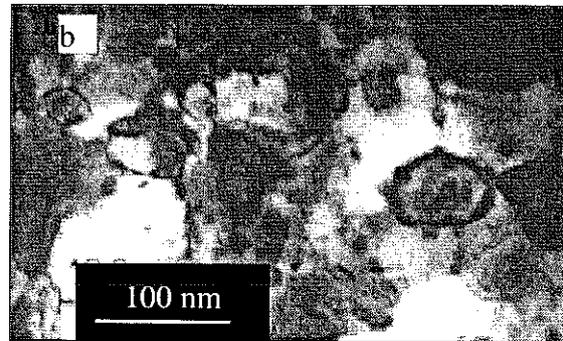
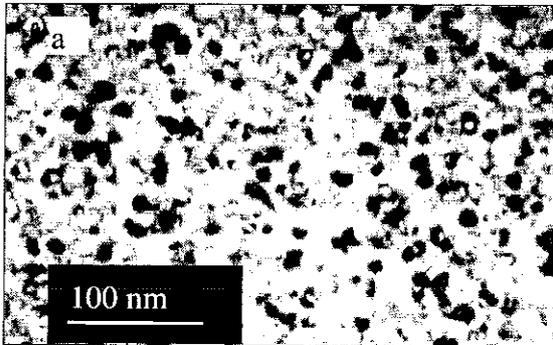


Figure 2 : Photos TEM en champ clair de  $Fe_{73,5}CuNb_3Si_{13,5}B_9$  recuit à a)  $T_a = 540\text{ °C}$  pendant 1h, b)  $T_a = 700\text{ °C}$  pendant 1h [8]

### I.a.1.2. «Finemets» de nouvelle composition

La propriété de non-miscibilité du cuivre avec le fer, a été réutilisée dans diverses études visant à remplacer le cuivre par d'autres éléments non ou peu solubles avec le fer tels que le tantale [9] ou l'argent [10] par exemple. L'introduction d'argent dans les couches minces Fe-Ag-Nb-Si-B, obtenues par dépôt-évaporation, conduit, après recuit, à une aimantation à saturation supérieure ( $4\pi M_s = 18,5\text{ kG}$ ) à celle des Finemets classiques ( $16,2\text{ kG}$ ). Cependant, la structure de cet alliage demeure hétérogène avec un mélange de cristallites nanométriques et microniques. De plus les cycles d'hystérésis mesurés montrent un certain degré de coercitivité limitant le niveau des propriétés magnétiques douces. La non-miscibilité de l'argent avec le fer a également été exploitée par Kim sur une autre famille d'alliages nanocristallisés, les Nanoperms Fe-Zr-B [11]. Après recuit, les rubans hypereutectés se caractérisent par une nanostructure finement divisée indiquant que l'argent a une fonction ségrévative tout comme le cuivre dans les Finemets. Il s'avère que l'introduction d'argent dans ce type de composés améliore d'une part la résistivité électrique ( $4,5\text{ }\mu\Omega\cdot\text{m}$  pour Fe-Zr-B-Ag au lieu de  $1,5\text{ }\mu\Omega\cdot\text{m}$  pour Fe-Zr-B caractérisés dans leur état amorphe [12]) et d'autre part ses propriétés

magnétiques ( $4\pi M_s = 16$  kG pour Fe-Zr-B-Ag au lieu de 13 kG pour un Finemet classique caractérisé après traitement thermique).

En remplaçant le cuivre par l'argent, nous espérons optimiser les propriétés magnétiques douces ainsi que l'aimantation à saturation des matériaux de type «**Finemet**». L'originalité de ce travail réside dans l'utilisation de l'hypertrempe sur ce type de composé substitué à l'argent, déjà connu sous forme de couches minces. Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi d'étudier ce type d'alliage à partir d'une composition nouvelle définie par:



Ici, le niobium est remplacé par des éléments tels le magnésium, l'étain ou l'yttrium assurant une cohésion chimique par la formation de solutions solides ou de composés définis avec l'argent et (ou) le fer [13], [14], [15], [16]. L'originalité de ce travail a également consisté à élaborer les matériaux de cette composition par hypertrempe sur roue alors que jusqu'à présent la technique de synthèse employée présentait les «**Finemets**» substitués à l'argent sous forme de couches minces [10].

### ***1.b. Les Germaniures***

Il est bien connu que la présence de silicium ou de germanium en solution solide dans le fer améliore considérablement ses propriétés magnétiques douces, tout en conservant l'aimantation à saturation et la température de Curie élevées [17].

Les alliages basés sur Fe(Ge) s'avèrent être particulièrement intéressants puisqu'il est possible d'en moduler les propriétés magnétiques sur une large gamme de substitution en germanium pouvant atteindre 25 % at. [18] (Annexe 1).

En introduisant un élément de terre rare en faible quantité dans ce type de composé, on s'attend à ce que le caractère potentiellement anisotrope local de cet élément modifie la réponse en fréquence de la perméabilité dynamique sans trop altérer les propriétés magnétiques douces de la solution solide Fe(Ge). Cependant la composition de ces matériaux doit être ajustée de manière à ce que l'alliage ne forme pas la structure de type  $\text{ThMn}_{12}$ . En effet, la plupart des études effectuées sur les composés intermétalliques à base de métal de terre rare à structure de type  $\text{ThMn}_{12}$ , révèlent des propriétés magnétiques dures et fortement anisotrope (avec une constante d'anisotropie élevée de l'ordre de  $10^7$  ergs/cm<sup>3</sup> [19]) les prédestinant à une éventuelle utilisation en tant qu'aimant permanent. Par ailleurs, les travaux de Wang et al [20] évoquent la stabilisation de composés  $\text{RFe}_{12-x}\text{Ge}_x$  ( $0,5 \leq x \leq 4,0$ ) en une structure de type  $\text{ThMn}_{12}$  aux propriétés magnétiques potentiellement dures. Cependant une analyse préliminaire, effectuée au Laboratoire de Cristallographie sur ces composés, a montré que loin de se stabiliser selon la phase  $\text{ThMn}_{12}$ , ils cristallisent en un système polyphasé à propriétés magnétiques douces liées à la présence de la solution solide Fe(Ge). Dans cette étude, les matériaux élaborés de type  $\text{RFe}_{12-x}\text{Ge}_x$  appelés "**Germaniures**", semblent particulièrement adaptables mais leurs caractéristiques structurales et magnétiques

restent à explorer. Il nous a semblé opportun de mesurer l'influence de la composition des germaniures sur les propriétés magnétiques et structurales, en particulier :

- la nature de l'élément de terre rare alliée dans les germaniures de composition,  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  avec  $R = Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er$
- l'influence du taux de substitution en germanium avec la série :  $RFe_{12-x}Ge_x$  avec  $2 \leq x \leq 3,5$  pour  $R = Ce, Gd$ ,
- l'influence du taux de substitution en silicium sur les composés :  $RFe_9Ge_{3-y}Si_y$  avec  $0 \leq y \leq 3$  pour  $R = Gd$

## II. Techniques d'élaboration

Les alliages «Finemets» et germaniures ont été élaborés à partir de diverses techniques métallurgiques disponibles au Laboratoire de Cristallographie. Il s'agit plus particulièrement de la fusion Haute Fréquence (H.F.) et de l'hypertrempe sur roue dont on va décrire brièvement les modalités de fonctionnement. Ces alliages pouvant faire l'objet de traitements post élaboration afin d'exalter leurs propriétés magnétiques, on décrira également la méthode de recuit utilisée.

L'obtention de poudres à partir des alliages élaborés se fera à l'aide d'une méthode de broyage qui sera ensuite présentée.

### II.a. Technique de fusion

On définit dans ce chapitre et pour la suite du manuscrit, l'état "brut de fusion" comme étant le composé obtenu après la co-fusion de tous les éléments de base constituant le matériau.

#### II.a.1. Mode d'élaboration n°1 ou fusion H.F. (Haute Fréquence)

Tous les éléments nécessaires à la synthèse de l'alliage sont placés en proportions définies dans le creuset de fusion en cuivre (Figure 3). Le creuset, refroidi par une circulation d'eau, est entouré de spires en cuivre parcourues par un courant à haute fréquence. Un couplage entre les spires de la bobine et les éléments chimiques conducteurs composant l'alliage provoque, à la résonance, le chauffage intense par dissipation «effet Joule» à partir des courants induits, rendant ainsi possible la fusion. De plus, l'alliage en fusion est en lévitation par réaction entre les courants induits et inducteurs, empêchant ainsi une éventuelle contamination du matériau par le creuset. Le lingot obtenu, de 30 g environ, est fragmenté et broyé pour les caractérisations magnétiques et structurales.

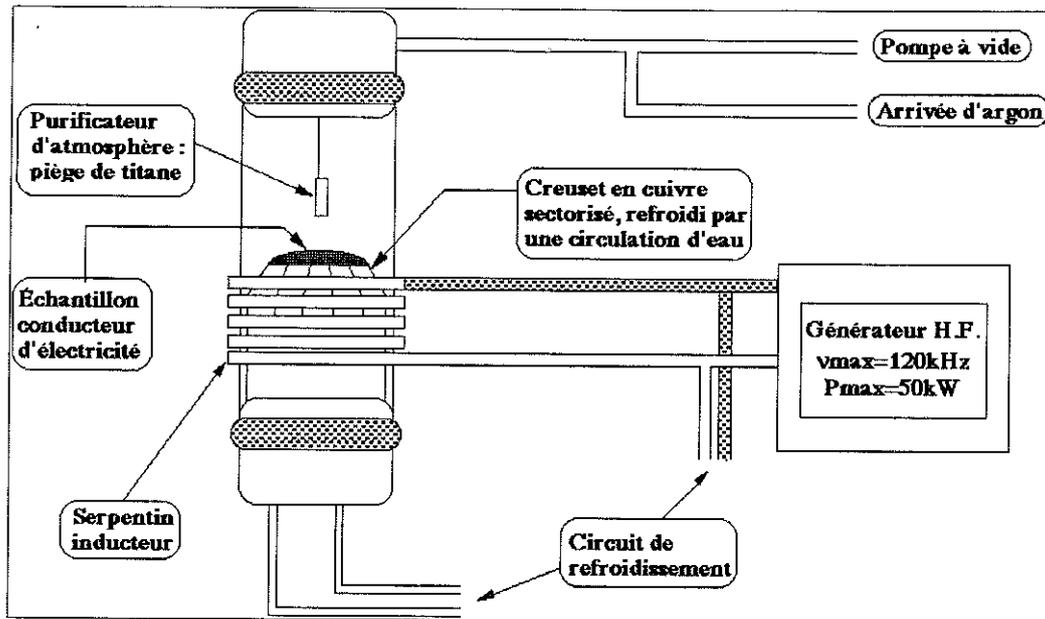


Figure 3: Représentation schématique de la fusion haute fréquence en creuset froid

### II.a.2. Mode d'élaboration n°2 : la fusion en deux étapes

La plupart des alliages ont été réalisés selon le protocole de la fusion n°1. Cependant, certains éléments comme l'argent ou le magnésium, ont une tension de vapeur très élevée : ces composants s'évaporent fortement lors de la fusion rendant délicat l'alliage avec les autres éléments. Dans ce cas, on effectue deux fusions :

- une première alliant les éléments de plus forte tension de vapeur, dans une ampoule en silice scellée sous vide placée dans un four à température modérée,
- une deuxième, au four H.F. pour allier tous les éléments.

Cette technique de fusion a seulement été utilisée pour certains composés des «Finemets». Pour les germaniures, une fusion en une seule étape est suffisante pour allier tous les constituants élémentaires. Pour cette raison, on ne précise plus dans la suite de ce manuscrit, le type de fusion utilisé pour cette famille de matériaux. Tous les composés synthétisés que ce soit des germaniures ou des «Finemets», sont présentés dans les tableaux 2 et 3 du paragraphe I.e.

### II.b. Hypertrempe sur roue

On a évoqué précédemment que la nanostructure des «Finemets» était partiellement responsable de l'amélioration des propriétés magnétiques douces en comparaison à leurs homologues totalement cristallisés. Pour obtenir cette nanocristallisation, la technique la plus couramment utilisée est l'hypertrempe sur roue (Figure 4). L'alliage "brut de fusion" est placé dans un creuset en silice, percé à son extrémité : le trou circulaire de la buse est de 0,1 ou 0,2 mm de diamètre. Cette buse est entourée d'un inducteur en cuivre

refroidi par circulation d'eau. La chaleur créée par les courants induits, dissipés comme des courants de Foucault conduit l'alliage à la fusion. L'alliage liquide est alors expulsé de la buse en silice, par surpression d'argon, sur une roue en cuivre tournant à une vitesse prédéterminée. Cette roue possède une masse suffisamment importante pour évacuer la chaleur du matériau refroidi brutalement sans qu'elle ne s'échauffe sensiblement. Le composé hypertrempé se présente, en général, sous forme de rubans de quelques millimètres de largeur et de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur (Figure 5). La morphologie du ruban obtenu varie en fonction des paramètres expérimentaux de façon bien connue [1]. L'épaisseur du ruban augmente avec la pression d'injection ou lorsque la vitesse de la roue diminue. La largeur dépend du flux de liquide introduit, c'est à dire de la pression et du diamètre de la buse. L'inclinaison de la buse par rapport à la roue influence également la morphologie du ruban et la vitesse de trempe.

Afin de produire un matériau amorphe, la vitesse de trempe doit être suffisamment élevée afin d'empêcher toute cristallisation ou microcristallisation lors du processus de solidification. Ceci dépend de plusieurs paramètres qui conditionnent la vitesse de trempe, comme la viscosité de l'alliage en fusion, la force d'éjection de la buse, la vitesse tangentielle de la roue... Le procédé d'hypertrempe sur roue disponible au Laboratoire de Cristallographie offre la possibilité de moduler la vitesse de la roue mais ne permet pas un contrôle précis de la température de fusion de l'alliage dans le creuset : on l'évalue à 1500-1700 °C environ. Il est bien connu que la réduction de la vitesse de la roue entraîne la microcristallisation et (ou) une cristallisation partielle des alliages [21]. Cependant, la vitesse de la roue ne doit pas être trop importante non plus car le contact entre l'alliage liquide et la roue devient insuffisant pour une solidification totale : l'alliage est alors semi-trempé.

### *II.b.1. Elaboration de rubans «Finemets»*

Les travaux effectués sur la trempe des Finemets Fe-Cu-Nb-Si-B reportent une vitesse tangentielle de la roue de l'ordre de 40 m.s<sup>-1</sup> au minimum, afin d'obtenir un ruban totalement amorphe [22], [23]. La composition des matériaux Fe-Ag-[X]-Si-B étant proche de celle des Finemets classiques, des vitesses encadrant cette valeur ont été considérées. Pratiquement, les rubans hypertrempés ont été réalisés pour des vitesses tangentielles de la roue variant de 15 à 50 m.s<sup>-1</sup>, afin de déterminer les conditions optimales pour obtenir la microstructure désirée. Les différentes hypertrempe effectuées sur les matériaux «Finemet» sont reportés dans le Tableau 2.

### *II.b.2. Elaboration de rubans Germaniures*

En utilisant le même procédé, on a souhaité transformer la structure des composés RFe<sub>12-x</sub>Ge<sub>x</sub> brut de fusion en un état nanostructuré et par conséquent moduler leurs propriétés magnétiques (anisotropie, champ coercitif ou perméabilité initiale). Afin de remplir les meilleures conditions d'amorphisation, les composés doivent comporter un minimum de 20 % at. d'éléments métalloïdes comme le silicium, le germanium, le

bore...[1]. A cet effet tous les germaniures hypertrempés vérifient la composition  $RFe_{12-x}Ge_x$  avec  $x$  supérieur ou égal à 3 (correspondant à 23% at de germanium en moyenne dans l'alliage). De plus pour optimiser les conditions d'amorphisation, l'hypertrempe des germaniures a été réalisée à des vitesses tangentielles de la roue,  $v$ , variant entre 35 et 50 m/s.

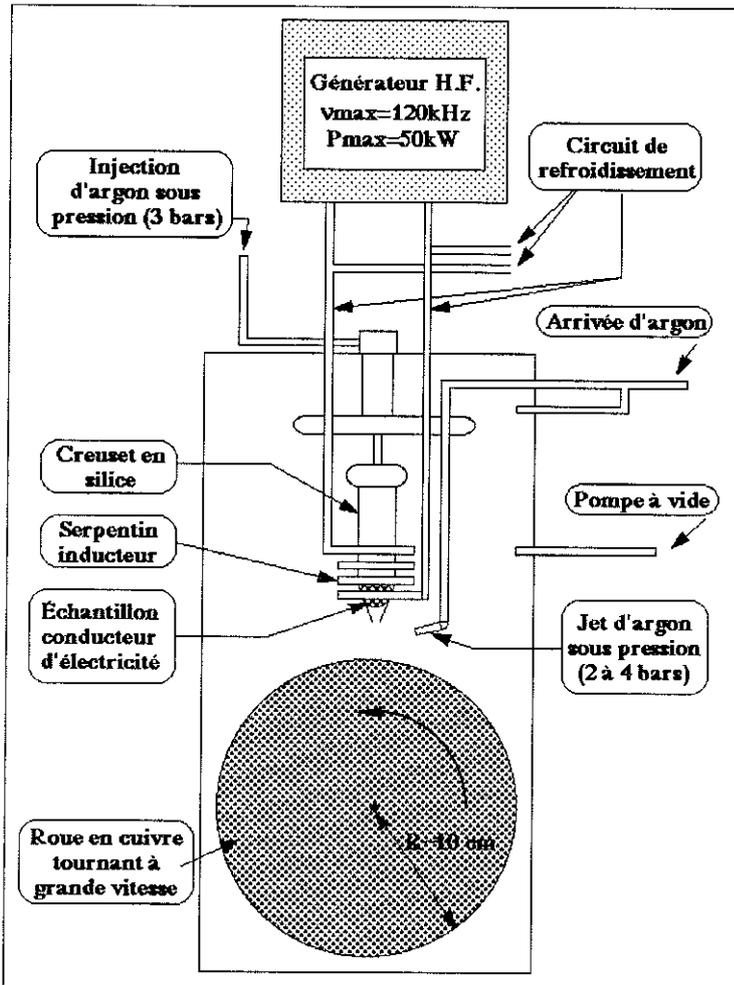


Figure 4 : Représentation schématique de l'appareil d'hypertrempe sur roue

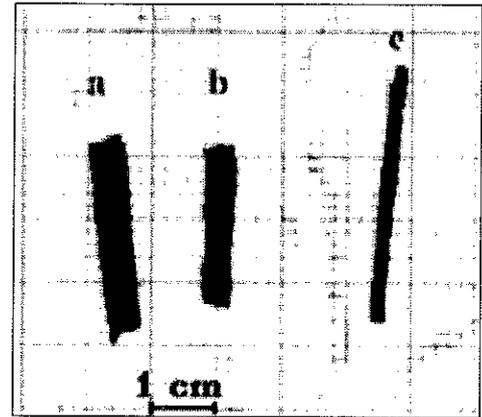


Figure 5 : Morphologie type de rubans obtenus après hypertrempe:  
 a-  $Ag_2YFe_{73,5}Si_{11,5}B_9$  vitesse de la roue  $v = 31 \text{ m.s}^{-1}$   
 b-  $DyFe_{8,5}Ge_{3,5}$  hypertrempé à  $40 \text{ m.s}^{-1}$   
 c-  $AgMgSnFe_{73,5}Si_{11,5}B_9$  hypertrempé à  $30 \text{ m.s}^{-1}$

### II.c. Récapitulatif des matériaux élaborés : bruts de fusion et bruts de trempe

MATERIAUX «FINEMETS»			
Composition	AgMgSnFe <sub>73,5</sub> Si <sub>11,5</sub> B <sub>9</sub>	AgMgSnFe <sub>73,5</sub> Si <sub>11,5</sub> B <sub>9</sub>	Ag <sub>2</sub> YFe <sub>73,5</sub> Si <sub>11,5</sub> B <sub>9</sub>
Type de fusion H.F.	fusion n°1	fusion n°2	fusion n°2
Conditions de pré-fusion	-	fusion de AgMgSn à T <sub>a</sub> =500°C	fusion de Ag <sub>2</sub> Y à T <sub>a</sub> =900°C
Hypertrempe sur roue	v = 15 m/s, 30 m/s, 50 m/s	v = 25 m/s	v = 31 m/s

Tableau 2: Compositions des matériaux «Finemet» élaborés : bruts de fusion et hypertremés, T<sub>a</sub> indiquant la température de la première fusion pour le procédé de fusion n°2.

LES GERMANIURES				
Fusion H.F. (fusion n°1)				
RFe <sub>8,5</sub> Ge <sub>3,5</sub>	R	Rayon atomique	x	Hypertrempe sur roue
	Y	1,78 Å	3,5	v = 50 m/s
	La	1,87 Å	3,5	Non
	Ce	1,81 Å	3,5	v = 40 m/s, 50 m/s
	Nd	1,82 Å	3,5	v = 50 m/s
	Sm	1,81 Å	3,5	v = 50 m/s
	Gd	1,79 Å	3,5	v = 40 m/s, 50 m/s
	Dy	1,80 Å	3,5	v = 40 m/s
	Ho	1,79 Å	3,5	v = 35 m/s
	Er	1,78 Å	3,5	v = 30 m/s
RFe <sub>12-x</sub> Ge <sub>x</sub>	R	Rayon atomique	x	Hypertrempe sur roue
	Ce	1,81 Å	2,0 ≤ x ≤ 2,5	Non
	Ce	1,81 Å	3,0 ≤ x ≤ 3,5	v = 40 m/s, 50 m/s
	Gd	1,79 Å	2,0 ≤ x ≤ 2,5	Non
	Gd	1,79 Å	3,0 ≤ x ≤ 3,5	v = 40 m/s, 50 m/s
RFe <sub>9</sub> Ge <sub>3-y</sub> Si <sub>y</sub>	R	Rayon atomique	y	Hypertrempe sur roue
	Gd	1,79 Å	0 ≤ y ≤ 3	v = 35 m/s

Tableau 3: Compositions des germaniures élaborés : bruts de fusion et hypertremés.

### II.d. Recuits des matériaux hypertremés

La structure nanocristallisée des matériaux Finemets apparaît lorsque les rubans hypertremés sont soumis à un traitement thermique au dessus de la température de cristallisation. Comme nous le verrons plus en détail dans le chapitre suivant, les rubans

hypertrempés présentent déjà dans certains cas une structure finement divisée de sorte qu'un traitement thermique systématique n'est pas obligatoire pour optimiser les propriétés magnétiques. Cependant pour donner à la structure nanocristallisée un caractère homogène, quelques alliages Finemets et germaniures ont été traités en température. Si la température de cristallisation est déterminée par les Analyses Thermiques Différentielle (ATD), la cinétique de cristallisation, quant à elle, reste un des paramètres inconnus. Nous avons choisi de recuire les échantillons sous vide, pendant une heure autour de la température de cristallisation. Pour chaque alliage recuit, les analyses moyennes et locales permettent de suivre les évolutions de la structure (ordre cristallin, taille des cristallites, ...) en fonction du traitement thermique appliqué. Les alliages sélectionnés et les conditions de traitement thermique appliqué sont résumés dans le tableau ci-dessous.

	«Finemets»		Germaniures
Composition	AgMgSnFe <sub>73,5</sub> Si <sub>11,5</sub> B <sub>9</sub>	Ag <sub>2</sub> YFe <sub>73,5</sub> Si <sub>11,5</sub> B <sub>9</sub>	GdFe <sub>9</sub> Ge <sub>3</sub>
Type de fusion	fusion 2		
Vitesse de la roue d'hypertrempe	25 m.s <sup>-1</sup>	31 m.s <sup>-1</sup>	40 m.s <sup>-1</sup>
Traitement Thermique sous vide	t <sub>a</sub> =1h et T <sub>a</sub> =500, 550, 600 °C		t <sub>a</sub> =1h et T <sub>a</sub> =400, 500 °C

Tableau 4 : Récapitulatif des échantillons sélectionnés et des traitements thermiques appliqués

### **II.e. Réalisation des poudres ferromagnétiques**

Les matériaux ferromagnétiques étant des conducteurs électriques, leur utilisation en tant que matériaux à pertes magnétiques nécessite qu'ils soient amalgamés à un liant diélectrique. L'intérêt de l'étude s'étant porté sur une future élaboration de composites isotropes, une mise en forme à l'état de poudre des matériaux ferromagnétiques est indispensable.

La réalisation des poudres ferromagnétiques s'effectue par broyage de types différents selon la modification «structurale» que l'on souhaite apporter aux alliages.

- Afin d'évaluer l'impact de la structure et de la microstructure créée par les techniques d'élaboration sur les performances magnétiques, les composés seront réduits à l'état de poudre par un broyage élémentaire faiblement énergétique.
- D'un autre côté, il est possible par un broyage plus énergétique de modifier la structure des alliages et il est intéressant d'en mesurer l'impact sur leurs propriétés magnétiques. L'utilisation du broyage énergétique sur les composés a un double objectif :
- diminuer la taille des particules de la poudre métallique. En transformant la dispersion granulaire des particules, on souhaite modifier la réponse en fréquence de la perméabilité complexe relative au composite

- diminuer la taille des cristallites des particules en partie responsable des propriétés magnétiques particulièrement douces dans le cas des Finemets.

### *II.e.1. Broyage élémentaire*

Les composés réduits à l'état de poudre sont nécessaires non seulement pour de nombreuses caractérisations magnétiques et structurales mais aussi pour la réalisation des composites. La réalisation de poudres à partir des alliages bruts de fusion et hypereffusés est effectuée par un broyage élémentaire. A cet effet, un broyeur vibrant constitué d'une jarre et d'une bille en agate est employé. Le matériau «pré-concassé» est placé dans la jarre dans une proportion massique approximative de 1 : 40 (i.e. masse de poudre/masse de la bille) et broyé pendant une heure avec une bille de 5 cm de diamètre, activée par vibrations à une cadence de 80 coups/mn. L'opération se déroule sous air car les alliages réalisés dans cette étude n'ont pas montré de sensibilité particulière à l'oxydation. Après broyage les poudres ne révèlent par diffraction X aucune formation d'oxyde. On en conclue que le broyage n'est pas suffisamment énergétique pour induire une oxydation marquée des particules. La granulométrie de la poudre obtenue est dispersée et un tamisage situe la taille des particules au dessous de 200  $\mu\text{m}$ . La forme, la taille et la dispersion des particules magnétiques sont des paramètres qui influencent le spectre de la perméabilité dynamique, la mesure de la granulométrie est effectuée systématiquement sur les poudres dont le spectre de perméabilité en fréquence est mesuré par ailleurs.

### *II.e.2. Broyage énergétique*

#### *II.e.2.1. Généralités*

Hormis la technique d'hypereffusion, une structure nanocristallisée ou amorphe peut être également obtenue par broyage mécanique ou mécanosynthèse (mechanical alloying) que nous nommerons broyage énergétique afin d'éviter toute confusion avec le broyage élémentaire. Dans ce procédé, les poudres élémentaires ou pré-alliées subissent des déformations plastiques intenses par compression et cisaillement ainsi qu'une élévation de la température, qui favorisent la diffusion et la formation d'alliages métastables [1]. Outre le fait que le broyage énergétique modifie la microstructure de l'alliage, ce procédé permet également de diminuer la taille des particules constituant la poudre.

Les broyeurs énergétiques comportent habituellement un container en acier dur ou en carbure de tungstène, placé en rotation dans le cas d'un broyeur planétaire, en vibration dans le cas d'un broyeur vibrant. Les poudres élémentaires ou pré-alliées sont placées dans un container avec une ou plusieurs billes constituées d'un acier dur ou en carbure de tungstène limitant ainsi la contamination de l'alliage final. Les différents paramètres intervenant dans le processus du broyage énergétique tels que la vitesse de rotation des billes, leur taille, leur nombre ainsi que la dimension des containers modifient les conditions thermodynamiques et donc influencent les conditions d'amorphisation de

l'alliage. De plus, le caractère ductile ou non des poudres initiales joue également un rôle important sur les modifications mécaniques et structurales de l'alliage final. L'étude des mécanismes physiques lors de la mécanosynthèse a révélé l'importance de l'énergie cinétique et de l'énergie libérée des collisions (bille-bille et bille-poudre) sur les transformations structurales de la poudre finale obtenue [24]. Cependant, la compréhension des mécanismes physiques mis en jeu demeure encore un sujet d'étude largement débattu du fait de leur complexité [24], [25], [26], .

### II.e.2.2. Choix des alliages pour le broyage énergétique

Pour mettre en forme des poudres élémentaires en proportions définies, des alliages à structure amorphe ou nanocristallisée ont été élaborés par mécanosynthèse sur des systèmes connus pour leurs propriétés magnétiques douces comme les Nanoperms (Fe-[Cu-Zr]-B) ou les Finemets [27], [28]. Bien que les alliages réalisés par ce type de procédé montrent une aimantation à saturation élevée, le champ coercitif n'est pas diminué par rapport à celui des alliages élaborés par hypertrempe et recuit. La limitation des performances magnétiques douces est liée à la présence de contraintes mécaniques intenses résultant du broyage énergétique. Les traitements thermiques des poudres préservant la nanostructure désirée, n'ont pas suffi à s'affranchir de ces contraintes.

Lorsqu'elle est mise en forme par broyage énergétique, la famille de matériaux de type Fe-M-B comme les Finemets ne révèle pas d'après la littérature, de réelles diminution du champ coercitif. C'est la raison pour laquelle on a choisi d'étudier les transformations microstructurales et granulaires par broyage énergétique d'un germaniure,  $GdFe_9Ge_3$ . On a également étudié l'impact du broyage énergétique en fonction de l'état de cristallisation du composé initial. On a ensuite analysé l'évolution structurale à partir du composé  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion et puis du même composé mais hypertrempe (à structure différente de l'état brut de fusion) au cours du broyage énergétique. La caractérisation structurale et morphologique par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X a permis de suivre en fonction du temps, les transformations induites par le broyage.

### II.e.2.3. Conditions expérimentales

Un broyeur à bille vibrant Fritsch Vibratory Micro Mill, constitué d'une jarre et d'une bille en carbure de tungstène de diamètres respectifs 5,9 et 2 cm, a été utilisé. L'alliage brut de fusion ou hypertrempe ayant déjà subi le broyage élémentaire, est placé dans la jarre en proportion 1:48 par rapport à la bille (masse de la bille = 64 g). Afin de modifier la microstructure sans former un nouvel alliage, on limite l'énergie du broyage :

- en utilisant une bille unique (moins énergétique qu'un système multibilles),
- en appliquant des cycles décrits par 15 mn de broyage et 15 mn de repos (à titre de refroidissement).

Plus énergique qu'une simple réduction à l'état de poudre, ce type de broyage s'effectue sous atmosphère contrôlée d'argon maintenue à 2 bars afin de limiter au mieux l'oxydation.

### III. Conclusion

Pour cette étude, on a choisi d'étudier deux familles de matériaux ayant des compositions nouvelles aux propriétés magnétiques douces potentiellement intéressantes. Ces deux familles de composés concernent :

- les alliages de type Finemet  $\text{Fe}[\text{X}]\text{SiB}$  qui lorsqu'ils présentent une structure nanocristallisée, montrent des propriétés magnétiques douces particulièrement performantes.
- les germaniures de composition nominale  $\text{RFe}_{12-x}\text{Ge}_x$ , riches en fer contenant une petite proportion d'un élément de terre rare. La combinaison de cet élément à caractère hautement anisotrope vise à modifier la réponse en fréquence de la perméabilité dynamique.

Ces deux types de famille ont été élaborés en variant leur composition (essentiellement pour les germaniures) et (ou) leur microstructure car il apparaît que ces paramètres constituent les principaux facteurs responsables de modifications des propriétés magnétiques statiques et dynamiques.

La schématisation des procédés et des techniques d'élaboration appliqués aux deux familles de matériaux est représentée sur la Figure 6. Dans un premier temps, la synthèse des alliages sous forme massive est réalisée par fusion H.F. Ensuite, la création d'une nanostructure où l'amorphisation du matériau est réalisée, soit par le procédé d'hypertrempe sur roue à partir des matériaux massifs, soit par broyage énergétique à partir de composés bruts de fusion ou hypertrempés préalablement réduits à l'état de poudre. Certains rubans hypertrempés subissent un traitement thermique pour homogénéiser la structure nanocristallisée au niveau souhaité. Les alliages bruts de fusion et hypertrempés ayant ou non subi un recuit, sont réduits à l'état de poudre afin de préparer des matériaux composites. Les poudres ont fait l'objet de caractérisations structurales et magnétiques.

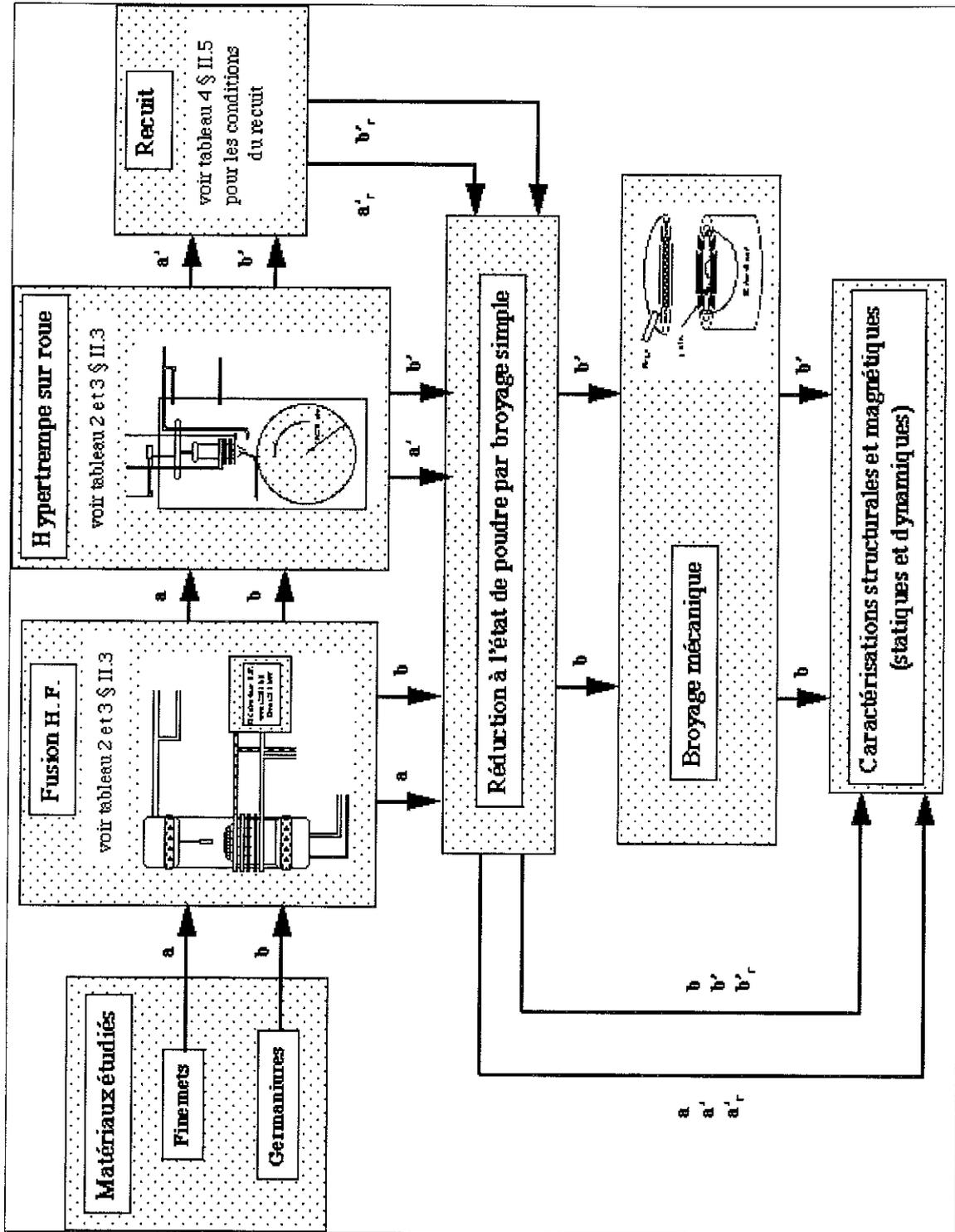


Figure 6: Présentation schématique des techniques d'élaboration et des différents traitements

---

## Bibliographie du chapitre II

---

- 1 J. Bigot, *Techniques de l'Ingénieur*, **M50** (1985) p. 12-13
- 2 A. Makino T. Bitoh, J. Murkami, R. Hatanai, A. Inoue et T. Masumoto, *J. Phys. IV*, **8** (1998) p. 103.
- 3 X. Y. Xiong, K. Y. Ho, Z. Ji, *IEEE Trans on Mag.*, **32** (1996) p. 1967.
- 4 J. Zhi, K. Y. He, Y. J. Fu, *J. of Mag. Mag. Mat.*, **153** (1996) p. 315.
- 5 Y. Yoshisawa, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) p. 6044.
- 6 G. Herzer, *IEEE Trans on Mag.*, **25** (1989) p. 3327.
- 7 K. Y. He, M. L. Sui, Y. Lui, B. F. Zhao, *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) p. 3684.
- 8 B. Hofmann, T. Reininger and H. Kronmüller, *Phys. Stat. Solidi (a)*, **134** (1992) p. 247.
- 9 N. Murillo, J. González et al, *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) p. 5465.
- 10 I. Goscińska, H. Ratajczak and al., *Act. Phys. Pol.*, **85**, 2 (1994) p. 423.
- 11 B. G. Kim, *IEEE Trans on Mag.*, **32** (1996) p. 3253.
- 12 B. G. Kim, J. S. Song, H. S. Kim, Y. W. Oh, *J. Appl. Phys.*, **77** (1995) p. 5298.
- 13 K. A. Gschneidner and F. W. Calderwood, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **4** (1983) p. 377
- 14 O. Kubaschewski, *Iron binary phase diagrams*, Springer-Verlag, (1982) p. 168
- 15 O. Kubaschewski, *Iron binary phase diagrams*, Springer-Verlag (1982) p. 139
- 16 A. A. Nayeb-Hashemi, J. B. Clark, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **5** (1984) p. 348
- 17 J. Couderchon, *Techniques de l'Ingénieur*, **M350** (1985) p. 12.
- 18 O. Kubaschewski, *Iron binary phase diagrams*, Springer-Verlag, (1982) p. 43.
- 19 H. S. Li et J. M. D. Coey, *Handbook of Magnetic Materials*, ed K. H. J. Buschow, vol **6** (1991) p. 20.
- 20 K. Y. Wang, Y. Z. Wang, and al., *J. Alloys Comp.*, **221** (1995) p. 94.
- 21 F. E. Luborsky, J. D. Livingston, G. Y. Chin, *Physical Metallurgy*, ed R. W. Cahn and P. Haasen, **Ch26** (1987) p. 1713.
- 22 M. El Ghannami, T. Kulik, A. Hernando, L. Fernández and al, *J. of Mag Mag. Mat.*, **133** (1994) p. 314.
- 23 C. Gómez-Polo, L. Pascual, M. El Ghannami, P. Marín, *Sensors and Actuators A*, **59** (1997) p. 261.
- 24 M. Abdellaoui, E. Gaffet, *J. Phys. IV*, C3, **4**, (1994) p. 291.
- 25 C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey et J. O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 11 (1983) p. 1017.
- 26 J. S. Benjamin et T. E. Volin, *Metall. Trans.* **5** (1974) p. 1929.
- 27 R. Schäfer, S. Roth, C. Stiller, J. Eckert, U. Klement et L. Schultz, *IEEE Trans on Mag.*, **32** (1996) p. 4383.
- 28 J. Zhang, B. Wu, X. Wu, G. Wang, J. Zhao, *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) p. 5473.



## CHAPITRE III

# CARACTERISATION STRUCTURALE DES MATERIAUX BRUTS DE FUSION

---

<b>I. LES "PRÉCURSEURS FINEMETS" .....</b>	<b>51</b>
I.a. Etude de la morphologie.....	51
I.b. Identification des différentes phases .....	52
I.c. Conclusion .....	53
<b>II. LES GERMANIURES .....</b>	<b>54</b>
II.a. Structure des germaniures $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ en fonction de l'élément de terre ...	55
II.a.1. Morphologie des alliages $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ .....	55
II.a.2. Structure cristalline des alliages $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ .....	57
II.a.3. Conclusion.....	61
II.b. Structure des germaniures $RFe_{12-x}Ge_x$ en fonction du taux de substitution en germanium.....	63
II.b.1. Morphologie des alliages $RFe_{12-x}Ge_x$ en fonction de $x$ .....	63
II.b.2. Structure cristalline des alliages $RFe_{12-x}Ge_x$ en fonction du taux $x$ de germanium .....	67
II.c. Structure des germaniures en fonction du rapport de substitution Ge/Si .....	68
II.c.1. Morphologie des alliages $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$ en fonction du taux $y$ de silicium.....	69
II.c.2. Structure cristalline des alliages $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$ en fonction de $y$ (Si).....	71
II.d. Diagrammes de diffraction des germaniures .....	72
II.e. Conclusion .....	75
<b>III. CONTRIBUTION MAGNÉTIQUE ORDONNÉE DE L'ÉLÉMENT DE TERRE RARE DANS LA SOLUTION SOLIDE : ETUDE PAR DICHROÏSME MAGNÉTIQUE CIRCULAIRE DES RAYONS X .....</b>	<b>76</b>
III.a. Sélection du matériau étudié.....	77
III.b. Conditions expérimentales.....	77
III.c. Résultats expérimentaux et discussion .....	78
III.c.1. Spectre d'absorption et spectre XMCD de $GdFe_9Ge_3$ .....	78

III.c.2. Analyse XMCD de $GdFe_9Ge_3$ au seuil $K$ du fer .....	79
III.c.3. Analyse XMCD de $GdFe_9Ge_3$ au seuil $L_3$ du gadolinium .....	79
III.c.4. Comparaison XMCD de $GdFe_9Ge_3$ avec $GdFe_2Ge_2$ paramagnétique .....	79
III.d. Conclusion .....	80
<b>IV. CARACTÉRISATION STRUCTURALE DE LA SOLUTION SOLIDE DES GERMANIURES PAR SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER .....</b>	<b>83</b>
IV.a. Rappels sur la structure des germaniures .....	83
IV.b. Spectrométrie Mössbauer : étude bibliographique .....	84
IV.b.1. Alliages désordonnés $\alpha Fe(Ge)$ à structure cubique centrée ( $A2$ ) .....	84
IV.b.2. Alliages ordonnés $\alpha_1 Fe_3X$ (type $DO3$ ) sous-stœchiométriques .....	84
IV.b.3. Conclusions .....	87
IV.c. Résultats .....	88
IV.c.1. Affinement des spectres Mössbauer .....	88
IV.c.2. Analyse des spectres expérimentaux .....	90
IV.d. Conclusions .....	91

## I. Les "précurseurs Finemets"

En général, la caractérisation structurale des matériaux de type «Finemet» s'effectue lorsque les alliages sont hypertextempés et (ou) recuits. Cependant, dans le cadre de cette étude, la caractérisation structurale de ce type d'alliages dans leur état brut de fusion est entreprise afin de mieux apprécier les modifications structurales engendrées par le procédé d'hypertextempe. De plus, elle permet d'une part de contrôler l'homogénéité de l'alliage (mono ou polyphasé) et d'autre part de vérifier si les éléments de substitutions comme l'argent, l'étain, le magnésium ou l'yttrium sont effectivement alliés dans la matrice Fe-Si-B. Afin de mieux différencier l'état brut de fusion de l'état hypertextempé de ce type d'alliages, on donne le nom de «**précurseurs Finemets**» lorsque les alliages sont dans l'état brut de fusion et tout simplement «**Finemets**» lorsqu'ils sont hypertextempés.

### *I.a. Etude de la morphologie*

Les images en électron rétrodiffusés au Microscope Electronique à Balayage (MEB, Annexe II) révèlent une structure biphasée des précurseurs Finemets (Figure 1 et Figure 2). Les deux phases sont identifiées par microanalyse X comme étant constitués principalement de fer avec peu de silicium. Ces deux phases appelées respectivement Fe(Si)1 et Fe(Si)2 contiennent :

- un pourcentage atomique de silicium  $>10\%$  (Fe(Si)1) correspondant aux dendrites claires des photos des Figures 1 et 2,
- un pourcentage atomique de silicium  $< 10\%$  (Fe(Si)2) correspondant à la phase noire inter dendritique sur les photos.

A l'analyse des images MEB, la phase Fe(Si)1 plus riche en silicium constitue la phase majoritaire des précurseurs Finemets. Cependant, les techniques de caractérisation par microanalyse X ou par diffraction des rayons X ne permettent pas d'estimer la proportion relative des deux phases. En revanche, cette estimation est réalisable à partir de l'étude des résultats obtenus à la thermobalance magnétique. Les deux phases étant ferromagnétiques, leur présence se traduit par une chute brutale de l'aimantation à leur température de Curie respective. Elaboré à partir de la technique de fusion n°1, AgMgSnFeSiB, nommé par la suite AgMgSn1 contient effectivement une phase majoritaire riche en silicium Fe(Si)1 à 87 % contre 13 % de phase Fe(Si)2. Les alliages synthétisés par la technique de fusion n°2 AgMgSnFeSiB et Ag2YFeSiB (appelés par la suite AgMgSn2 et Ag2Y) révèlent également les deux phases Fe(Si)1 et Fe(Si)2 dans des proportions différentes de celles de AgMgSn1 avec 74 % pour la première et 26 % pour la seconde. La technique de fusion est par conséquent un des facteurs qui modifient la répartition des deux phases ferromagnétiques.

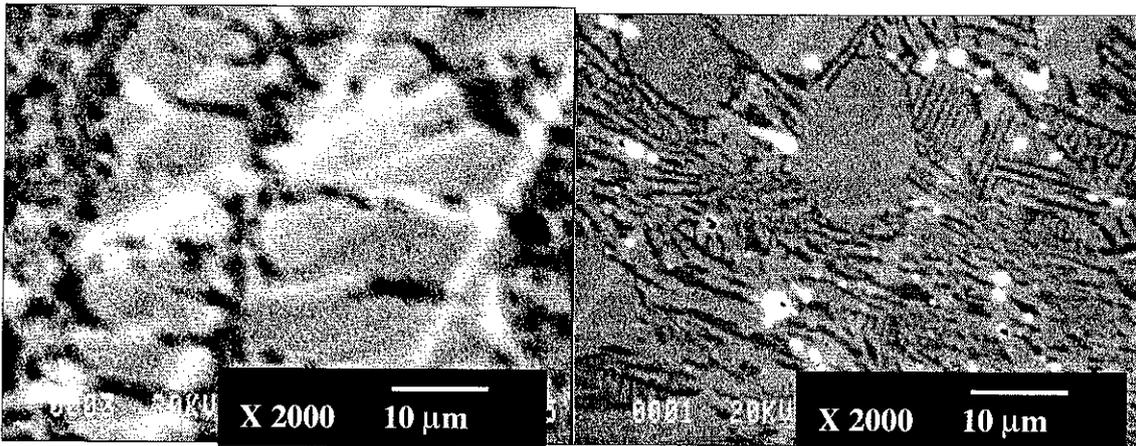


Figure 1: Photo MEB en électrons rétrodiffusés de  $Ag_2YFe_{73.5}Si_{11.5}B_9$  fusion n°2

Figure 2 : Photo MEB en électrons rétrodiffusés de  $AgMgSnFe_{73.5}Si_{11.5}B_9$  fusion n°2

L'étude par microanalyse X et imagerie MEB met en évidence l'existence de précipités dans les alliages  $AgMgSnFeSiB$ . Lorsqu'il est élaboré par la technique de fusion n°1, l'alliage montre une répartition homogène de précipités d'argent et lorsqu'il est élaboré par la technique de fusion n°2, on observe des précipités d'étain. L'importance de ces précipités reste mineure car durant le procédé d'hypertrempe, l'alliage est à nouveau fondu et tous les précipités sont dispersés. Aucun précipité n'est observé pour l'alliage  $Ag_2Y$  indiquant que les éléments de substitution sont dispersés dans la matrice Fe-Si-B.

### ***1.b. Identification des différentes phases***

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres ont été enregistrés sur un diffractomètre  $\theta$ - $2\theta$  en transmission, muni d'une anticathode de cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) (Philips D5000) et d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la fluorescence induite par les composés riches en fer. Les positions angulaires des pics principaux de diffraction des rayons X révèlent la structure cristallographique caractéristique de la solution solide Fe(Si). Le diagramme de phase binaire Fe-Si (Annexe1) montre que la solution solide peut se stabiliser selon deux types de structures cristallographiques. Lorsqu'elle contient peu de silicium (jusqu'à 10% at.), la solution solide Fe(Si) adopte une structure cubique centrée similaire à celle du fer métallique, (de groupe d'espace  $Im\bar{3}m$ ), de paramètre de maille linéairement décroissant pour une teneur en silicium croissante ( $a_{Fe(Si)} < a_{Fe} = 2,866 \text{ \AA}$ ). Pour un taux de substitution supérieur à 10% at. environ, la solution solide cristallise en une structure de type  $Fe_3Si$  sous stœchiométrique, (réseau cubique face centrée, groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ). Cette structure a un paramètre de maille ( $\approx 5,650 \text{ \AA}$ ) décroissant pour un taux de silicium croissant dans la solution solide [1]. La différenciation des deux types de structure cubique centrée et cubique face centrée ne peut s'effectuer par diffraction des rayons X. En effet, les deux structures donnent les mêmes pics de diffraction.

Dans les précurseurs Finemets, les deux phases Fe(Si)1 et Fe(Si)2 de compositions différentes, ne peuvent être formellement dissociées sur les diagrammes de diffraction

car les positions angulaires de leurs pics respectifs sont trop proches. Cependant, on peut envisager que la solution solide Fe(Si)1 cristallise en un système de type  $Fe_3Si$  sous stœchiométrie puisque la composition révèle une forte teneur en silicium (>10% at.). La faible teneur en silicium présente dans la solution solide Fe(Si)2 (< 10 % at.), indique que cette phase se stabilise en une structure cubique centrée.

La solution solide Fe(Si)1 constituant la phase majoritaire des alliages, on suppose en première approximation que les pics de diffraction observés proviennent uniquement de la phase majoritaire et que leurs positions et intensités restent peu modifiées par la présence de la phase minoritaire Fe(Si)2. L'évaluation du paramètre de maille de Fe(Si)1 permet de déduire la teneur en silicium contenue dans la solution solide [1] aidant à l'interprétation des propriétés magnétiques. Par exemple, l'aimantation à saturation ou la température de Curie subissent les effets de la dilution lorsque la teneur en silicium dans la solution solide Fe(Si) augmente.

La Figure 3 représente l'évolution du paramètre de maille mesuré pour chaque échantillon élaboré ainsi que le taux de silicium dissout dans la solution solide majoritaire Fe(Si)1. La nature des éléments de substitution dans les précurseurs Finemets ne semble pas avoir d'influence sur la composition de la phase majoritaire puisqu'on mesure des valeurs quasi-similaires en silicium (18 % at. environ) pour les alliages AgMgSn2 et Ag2Y. En revanche, la composition de la phase Fe(Si)1 est modifiée selon la technique de fusion utilisée : le taux de silicium dissout dans Fe(Si)1 est plus faible lorsque les alliages sont élaborés par la technique de fusion n°2. Les diffractogrammes de poudre des échantillons AgMgSnFeSiB (fusions n°1 et 2), révèlent d'autres pics correspondant aux précipités d'argent et d'étain respectivement.

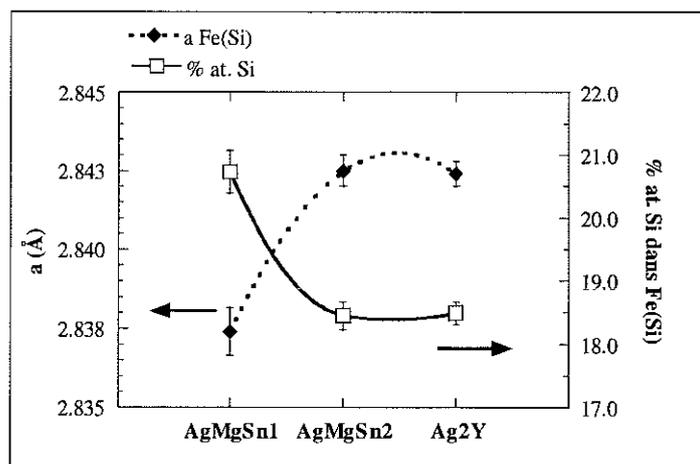


Figure 3: Paramètre de maille  $a$  de la solution solide Fe(Si) et taux de silicium dissout dans les précurseurs Finemets

### I.c. Conclusion

Les précurseurs Finemets sont des alliages biphasés constitués de deux phases Fe(Si) ferromagnétiques dont la plus riche en silicium est en proportion majoritaire. Il apparaît que la morphologie des alliages bruts de fusion comme la proportion relative des phases et la teneur en silicium dans la solution solide majoritaire dépendent plus de la technique de fusion utilisée que de la nature des éléments substitutifs tels que l'étain, le magnésium ou l'yttrium. On s'attend ainsi à ce que les propriétés magnétiques

comme l'aimantation à saturation et la température de Curie soient optimisées pour les alliages élaborés à partir de la seconde technique de synthèse.

## II. Les Germaniures

Les germaniures de composition nominale  $RFe_{12-x}Ge_x$ , s'avèrent tout particulièrement intéressants lorsqu'ils se présentent dans leur état brut de fusion. Dans ce paragraphe, on décrit la microstructure particulière et originale de ces matériaux dans leur état massif qui présente une dispersion d'entités ferromagnétiques de petites tailles dans une matrice paramagnétique. Grâce à cette configuration originale, on espère favoriser la minimisation des couplages magnétiques dipolaires à l'échelle micronique.

L'étude structurale des germaniures comporte deux objectifs :

- d'une part déterminer les compositions pour lesquelles les germaniures montrent une configuration homogène à ségrégation d'entités ferromagnétiques de petites tailles.
- d'autre part, en variant la composition nominale  $RFe_{12-x}Ge_x$ , moduler la composition de ces entités ferromagnétiques afin d'optimiser leurs performances magnétiques.

Ces objectifs structurent ainsi ce chapitre en cinq parties distinctes. Les trois premières visent à étudier les modifications structurales des alliages induites par les diverses compositions avec :

- la nature de l'élément de terre rare
- le taux de substitution en germanium
- le rapport de substitution silicium/germanium

Pour chaque type de modification chimique, on décrira d'abord la microstructure et ensuite on étudiera la composition par microanalyse X pour chaque phase détectée. Puis, les paramètres de maille relatifs à la structure cristallographique adoptée par chaque phase cristallisée seront présentés.

La structure de l'une des phases particulières des germaniures - la solution solide Fe(Ge)- est plus spécialement suivie localement à l'aide de deux techniques de spectroscopie :

- le dichroïsme circulaire magnétique des rayons X, spectroscopie à sélection chimique et orbitale, rend compte d'une éventuelle contribution magnétique ordonnée de l'élément de terre rare dans la solution solide Fe(Ge).
- la spectroscopie Mössbauer accédant à l'environnement local des atomes de fer, permet de suivre l'évolution de la structure cristallographique de la solution solide selon la composition chimique de  $RFe_{12-x}Ge_x$ . Pour certains alliages, cette technique prouve l'existence d'un gradient de composition dans la solution solide Fe(Ge).

## **II.a. Structure des germaniures $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ en fonction de l'élément de terre**

### **II.a.1. Morphologie des alliages $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$**

#### **II.a.1.1. $R = Y$ et $La \leq R \leq Dy$**

L'étude par imagerie en électrons rétrodiffusés au MEB révèle que les alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  pour des éléments de terre rare allant de lanthane au dysprosium (y compris l'yttrium) se stabilisent selon plusieurs étapes de cristallisation ce qui leur confère une architecture microcristalline originale.

- Cristallisation aciculaire étendue

Dans un premier temps, une cristallisation aciculaire favorise la croissance importante d'une phase (blanche) spécifiée (1) sur la photo de la Figure 4 (faible grossissement). La microanalyse X révèle une proportion approximative de 20 % at. d'élément de terre rare pour 40% at. de fer et 40 % at. de germanium. De proportion 1 : 2 : 2, cette phase correspond à la structure  $RFe_2Ge_2$  comme nous le verrons dans le paragraphe II.a.2.1. Dans un second temps, la matière résiduelle se stabilise d'une part de manière aciculaire à plus petite dimension (Figure 6-1) et d'autre part sous forme de nodules biphasés (Figure 5-1).

- Cristallisation en nodules

Des nodules (Figure 5-1) de taille variant de 50 à 100  $\mu m$  selon la nature de l'élément de terre rare sont constitués de la précipitation d'une phase (noire) en forme tubulaire et de diamètre variable, dans une matrice (blanche). Cette dernière a une composition identique à celle de la cristallisation aciculaire étendue. Pour tous les éléments de terres rares compris entre lanthane et le dysprosium (y compris l'yttrium), les précipités noirs (Figure 5-2) sont à base de fer et de germanium. Mais leur taille et leur composition varient avec la nature du métal de terre rare utilisé. En effet,  $YFe_{8,5}Ge_{3,5}$  montre des précipités de 5  $\mu m$  environ contenant approximativement 76 % at. de fer et 23 % at. de germanium alors que les nodules de  $DyFe_{8,5}Ge_{3,5}$  sont plus finement divisés en précipités noirs ( $\approx 1 \mu m$ ) plus riches en fer ( $\approx 84$  % at. environ). La présence de l'élément de terre rare dans la phase riche en fer demeure sujet à discussion puisque les quantités mesurées par microanalyse X sont faibles ( $< 1$  % at.) et entrent dans les limites de détection de l'appareil.

- Cristallisation aciculaire secondaire

Lorsqu'elle ne présente pas de structure en nodules biphasés, la matière cristallise selon une forme aciculaire secondaire à plus petite échelle par rapport à la cristallisation étendue mais de composition similaire (Figure 6-1). La matière résiduelle demeure trop riche en germanium pour se stabiliser uniquement en une phase de composition similaire aux précipités noirs des nodules. Accompagnant la phase noire riche en fer,

une phase (grise) de composition plus riche en germanium (25 % at. de germanium et 75 % at. de fer soit  $\text{Fe}_3\text{Ge}$ ) apparaît de façon aléatoire.

#### II.a.1.2. R = Ho, Er

Les germaniures bruts de fusion contenant une petite quantité d'éléments de terres rares au-delà du dysprosium, comme l'holmium et l'erbium, montrent aussi une cristallisation de type aciculaire polyphasée. Cependant on ne détecte aucune trace de nodule biphasé caractéristique des systèmes précédents (Figure 7). La microstructure de ce type d'alliage s'avère différente et plus complexe, caractérisée par quatre phases distinctes, deux à base d'éléments de terres rares et deux riches en fer. Les différentes compositions concernant d'une part les phases à base d'éléments de terres rares et d'autre part les phases riches en fer induisent très peu de contraste aux images rétrodiffusées de sorte que la caractérisation par microanalyse X est rendue difficile. Toutefois, on parvient à identifier deux d'entre elles :

- l'une à base d'éléments de terres rares dont la composition se rapproche des proportions 20 : 40 : 40 soit  $\text{RFe}_2\text{Ge}_2$ ,
- l'autre essentiellement constituée de fer comme les précipités noirs des nodules dans les germaniures de composition  $\text{RFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$  avec  $\text{R} = \text{Y}$  et  $\text{La} \leq \text{R} \leq \text{Dy}$ .

#### II.a.1.3. Conclusion

Les germaniures  $\text{RFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$  possèdent une microstructure différente selon la nature de l'élément de terre rare :

- les alliages avec les éléments de terres rares variant du lanthane au dysprosium (y compris l'yttrium) sont formés de trois phases dont le mode de cristallisation est soit aciculaire, soit sous forme de nodules formés de précipités riches en fer. Dans le cadre l'étude, les germaniures ayant ce type de composition sont particulièrement intéressants puisqu'ils présentent une précipitation d'entités ferromagnétiques de tailles microniques séparées les unes des autres.
- les germaniures à l'holmium et l'erbium présentent un système de cristallisation plus complexe constitué de quatre phases (deux à base d'éléments de terres rares et deux riches en fer) et où la configuration de précipités riches en fer disparaît.

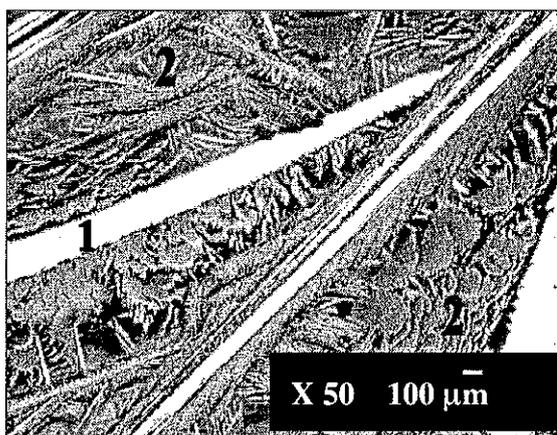


Figure 4 : Photos MEB en électrons rétro diffusés de  $YFe_{8,5}Ge_{3,5}$   
 1- Cristallisation primaire  
 2- Cristallisation secondaire

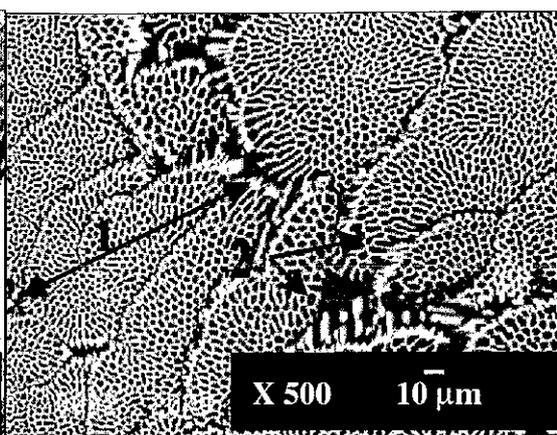


Figure 5: Photos MEB en électrons rétro diffusés de  $CeFe_{8,5}Ge_{3,5}$   
 1- nodules co-précipités biphasés  
 2- précipités tubulaires riche en fer

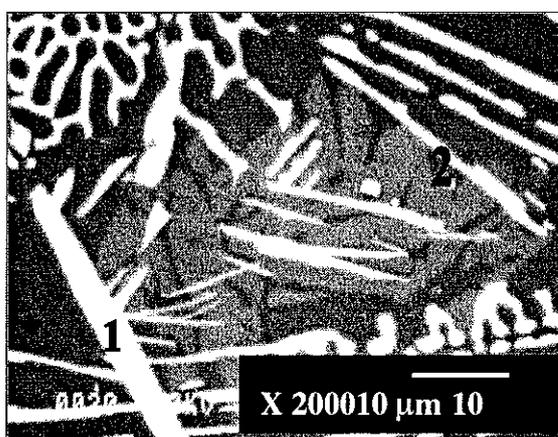


Figure 6 : Photos MEB en électrons rétro diffusés de  $GdFe_{8,5}Ge_{3,5}$   
 1-Cristallisation aciculaire secondaire  
 2-Phase minoritaire

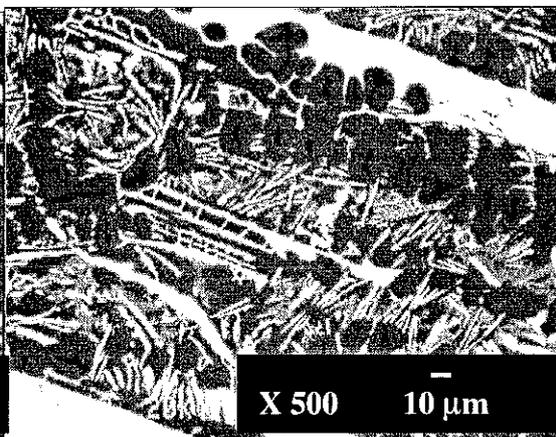


Figure 7: Photos MEB en électrons rétro diffusés de  $ErFe_{8,5}Ge_{3,5}$

### II.a.2. Structure cristalline des alliages $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$

A partir des résultats de la microanalyse X, l'identification des différentes phases cristallisées contenues dans les alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  peut s'effectuer plus rigoureusement grâce à l'étude des pics de diffraction mesurés sur les diffractogrammes de rayons X. Les diagrammes de diffraction relatifs aux germaniures, ont été enregistrés à l'Université de Nancy grâce à un diffractomètre  $\theta$ -2 $\theta$  en transmission, muni d'une anticathode au cobalt (1,79 Å). Afin de mieux suivre l'évolution des phases cristallisées, tous les diagrammes de diffraction X relatifs aux alliages sont reportés sur la Figure 17.

### II.a.2.1. Phase riche en éléments de terres rares (phase blanche)

Les diagrammes de diffraction X de tous les alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  ( $R = Y, La \leq R \leq Er$ ) permettent de relier la phase riche en éléments de terres rares à la structure de type  $ThCr_2Si_2$ . Cette structure, quadratique corps centré a fait l'objet de nombreuses études, [2], [3], [4], [5], [6]. Elle constitue l'une des structures les plus fréquemment observées dans les composés ternaires R-M-X ( $R =$  métal de terre rare,  $M =$  métal de transition,  $X = Si, Ge, Sn...$ ). Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la structure  $RFe_2Ge_2$  ont été systématiquement affinés ; leurs valeurs sont reportées en fonction de l'élément de terre rare sur la Figure 8.

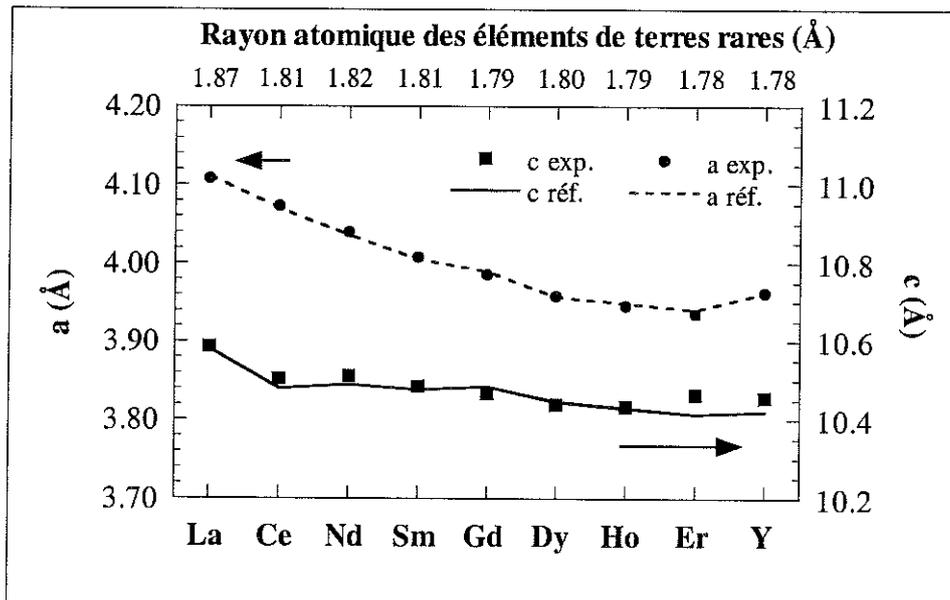


Figure 8 : Evolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$ , de la phase  $RFe_2Ge_2$  en fonction de la nature de l'élément de terre rare et comparaison avec la littérature [2], [3], [4], [5], [6].

La valeur des paramètres décroît avec le rayon atomique de l'élément de terre rare : ceci est dû à la contraction du rayon atomique des lanthanides avec le numéro atomique croissant.

La comparaison des présents résultats avec ceux de la littérature ne révèle que de très faibles écarts sur les paramètres  $a$  et  $c$ . En ce qui concerne le cérium, élément dit "anormal" [7], l'accord entre les valeurs expérimentales et celles tirées de la littérature tend à montrer que cet élément de terre rare reste trivalent dans la phase ainsi préparée.

#### Comportement magnétique de la phase $RFe_2Ge_2$

Concernant le comportement magnétique de ces phases, on relève que  $NdFe_2Ge_2$  et  $GdFe_2Ge_2$  s'ordonnent antiferromagnétiquement (température de Néel de 13 et 11 K respectivement) alors que d'autres composés  $RFe_2Ge_2$  ( $R = La, Ce, Sm, Dy$ ) ne s'ordonnent pas au moins jusqu'à 4,2 K [8]. Par conséquent, à température ambiante, les phases  $RFe_2Ge_2$  ne jouent aucun rôle dans le processus d'aimantation des alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ .

## II.a.2.2. Phase riche en fer (phase noire)

Les diagrammes X révèlent la présence d'une solution solide Fe(Ge). Tout comme le silicium en solution solide dans le fer, le paramètre de maille de la phase Fe(Ge) dépend du taux de germanium dissout. On mesure une augmentation du paramètre de maille avec la teneur en germanium, devenant plus marquée pour des taux de substitutions élevés [9]. Lorsque le taux de germanium augmente dans la solution solide Fe(Ge), les propriétés ferromagnétiques subissent alors des effets de dilution par rapport aux propriétés du fer métal. A titre d'exemple, le point de Curie décroît de 765 °C ( $T_c$  du fer) à 630 °C et le moment magnétique diminue de 2,20 à 1,60  $\mu_B$ /par atome de fer, pour une teneur de 19 % at. en germanium [10].

La Figure 9 montre l'évolution du paramètre de maille de la structure cubique de la solution solide Fe(Ge) et le taux de germanium associé en fonction de la nature des éléments de terres rares dans les alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ . On constate que le taux de germanium dissout dans la phase Fe(Ge) varie avec l'élément de terre rare allié. Le paramètre de maille et le taux de germanium associés à la solution solide diminuent avec le rayon atomique de l'élément de terre rare. Ainsi, les alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  formés avec les éléments de terres rares lourds présentent une phase ferromagnétique à plus faible teneur en germanium. Par conséquent, à homogénéité et morphologie comparables ( $HoFe_{8,5}Ge_{3,5}$  et  $ErFe_{8,5}Ge_{3,5}$  exclus), on s'attend à ce que les germaniures élaborés à partir d'éléments de terres rares lourds présentent des propriétés magnétiques (aimantation à saturation et température de Curie) supérieures à celles des germaniures à base d'éléments de terres rares plus légers.

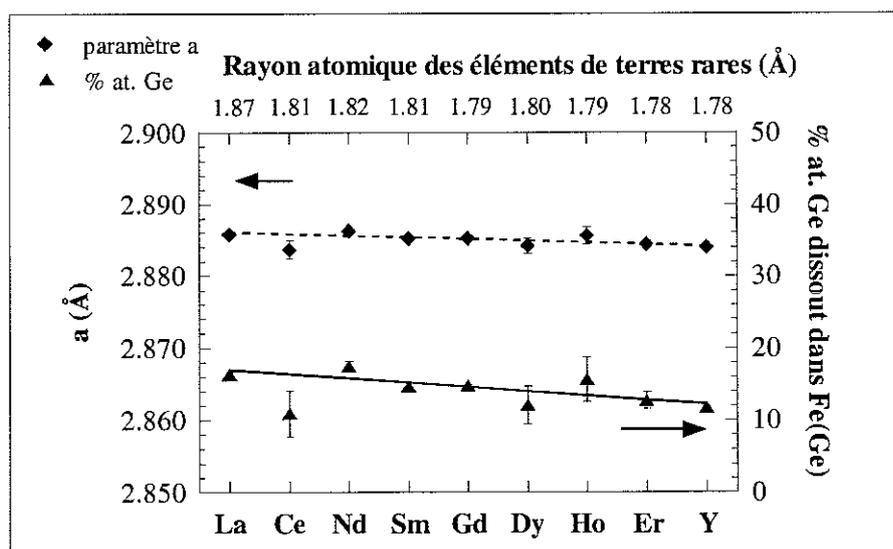


Figure 9: Evolution du paramètre de maille  $a$  et du taux de germanium associé de la solution solide Fe(Ge) des alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  en fonction de la nature de l'élément de terre rare. L'ajustement linéaire de chaque courbe ne prend pas en compte les valeurs "anormales" du cérium

La structure cristallographique de la solution solide Fe(Ge) ne peut être déterminée de façon univoque par les diagrammes de diffraction X. En effet, le fer métallique, cubique centré, voit sa structure cristallographique évoluer vers un arrangement cubique face centrée ( avec  $a_{cfc} = 2 \cdot a_{cc}$ ) lorsqu'il est substitué par un certain taux de germanium.

La microscopie électronique en transmission (en mode diffraction) ou la spectrométrie Mössbauer constituent des outils de caractérisation adaptés afin de déterminer précisément la structure cristallographique de la solution solide Fe(Ge). L'étude par microscopie en transmission n'a pu être effectuée en raison du caractère magnétique des échantillons et de la nécessité de travailler sur des épaisseurs très minces (0,05  $\mu\text{m}$ ). En revanche, les germaniures ont été analysés par spectrométrie Mössbauer, précisant ainsi la structure locale de la solution solide et par suite la structure à grande distance. Les résultats et la discussion des spectres obtenus sont présentés dans le paragraphe II.e.

### II.a.2.3. Phase ferromagnétique $\text{Fe}_3\text{Ge}$ dans $\text{RFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$ avec $\text{R} = \text{Y}$ et $\text{La} \leq \text{R} \leq \text{Dy}$

En supposant que la précipitation de la phase  $\text{RFe}_2\text{Ge}_2$  implique toute la quantité disponible d'élément de terre rare dans les alliages  $\text{RFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$ , on peut rendre compte de la concentration de germanium dans la solution solide Fe(Ge) par la présence de la phase grise constituée de 75 % at. de fer et 25 % at. de germanium environ. Malgré le fait que cette phase ait été détectée au MEB, sur tous les alliages  $\text{RFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$ , sa présence, détectée par diffraction X, diffère selon le matériau considéré.

Les diffractogrammes des alliages  $\text{NdFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$ ,  $\text{SmFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$  et  $\text{LaFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$  révèlent deux phases binaires de formule  $\text{Fe}_3\text{Ge}$  (Figure 19 et 20):

- l'une à structure hexagonale de type  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  (groupe d'espace  $P_6_3/mmc$ )
- l'autre à structure cubique simple de type  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ ).

L'examen des autres diagrammes de diffraction X concernant les alliages  $\text{RFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$  avec  $\text{R} = \text{Y}$ , Ce, Gd, Dy, révèle également quelques traces de  $\text{Fe}_3\text{Ge}$  à structure hexagonale et/ou cubique. La comparaison des intensités diffractées relatives à ces phases avec celles attribuées à la solution solide Fe(Ge) et  $\text{RFe}_2\text{Ge}_2$ , montre que leurs proportions restent minoritaires devant Fe(Ge) et  $\text{RFe}_2\text{Ge}_2$ . Il apparaît que la proportion de ces phases minoritaires varie selon le matériau  $\text{RFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$  considéré, sans que l'on puisse déterminer si elle est liée à formulation du germaniure via l'élément de terre rare, ou au mode opératoire lors du processus d'élaboration par fusion H.F. De manière manifeste, la présence de ces phases minoritaires est reliée au taux de substitution en germanium trop élevé dans les germaniures de composition générale  $\text{RFe}_{12-x}\text{Ge}_x$ .

Il apparaît nécessaire de s'affranchir de la phase minoritaire  $\text{Fe}_3\text{Ge}$  :

- d'une part en raison des propriétés ferromagnétiques inférieures à celle de la solution solide Fe(Ge) ( $\mu = 1,87 \mu_B$  [11])
- d'autre part parce qu'elle tend à se développer au détriment de la solution solide lorsque les matériaux subissent un recuit. En effet, les mesures thermomagnétiques montrent une contribution magnétique croissante de la phase  $\text{Fe}_3\text{Ge}$  (à structure hexagonale) [12] lorsque les matériaux  $\text{RFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$  subissent un léger recuit.

En diminuant l'apport de germanium dans la composition  $\text{RFe}_{12-x}\text{Ge}_x$ , on espère ainsi limiter la cristallisation des phases  $\text{Fe}_3\text{Ge}$  à structure cubique et (ou) hexagonale.

### II.a.2.4. Phases cristallines des germaniures HoFe<sub>8,5</sub>Ge<sub>3,5</sub> et ErFe<sub>8,5</sub>Ge<sub>3,5</sub>

Les images MEB et la microanalyse montrent que la microstructure est plus complexe pour les germaniures RFe<sub>8,5</sub>Ge<sub>3,5</sub> à base d'holmium et d'erbium que pour les alliages étudiés précédemment. En effet, pour ces alliages, on distingue un système à quatre phases constitué de deux phases à base de terres rares et deux phases riches en fer. L'identification de ces phases par diffraction X, n'a pu être menée à bien que pour l'alliage à l'erbium. En effet, l'alliage à l'holmium semble présenter une structure "transitoire" entre la nature polyphasée des alliages de type RFe<sub>8,5</sub>Ge<sub>3,5</sub> avec R = Y et La ≤ R ≤ Dy et celle de ErFe<sub>8,5</sub>Ge<sub>3,5</sub>. Cependant la composition moyenne propre à chaque phase de ce matériau (obtenus par microanalyse) est voisine de celles de l'alliage à l'erbium. On supposera donc que les structures cristallographiques des différentes phases constituant HoFe<sub>8,5</sub>Ge<sub>3,5</sub> sont très voisines de celles de l'alliage à l'erbium.

Les deux alliages présentent les mêmes phases que les autres germaniures, la phase supplémentaire se révèle être le composé ternaire RFe<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> de structure quadratique (type ZrFe<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>). L'affinement de ses paramètres de maille pour l'alliage ErFe<sub>8,5</sub>Ge<sub>3,5</sub> donne a=7,400(1)Å et c=3,944(1)Å, valeurs qui sont supérieures de 2 % à celles reportées dans la littérature [13]. On peut noter qu'aucune étude menée sur les composés ternaires R-Fe-Ge [6], ne signale la phase RFe<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> avec des éléments de terres rares plus légers que le dysprosium d'où son absence dans les germaniures où R = Y et La ≤ R ≤ Dy. Contrairement aux résultats obtenus par Oleksyn et al. [14], les mesures thermomagnétiques ne révèlent aucune transition d'ordre ferromagnétique pouvant être attribuée à la phase RFe<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>. Ceci suggère donc qu'à température ambiante, la phase quadratique RFe<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> ne joue aucun rôle magnétique dans les alliages ErFe<sub>8,5</sub>Ge<sub>3,5</sub> et HoFe<sub>8,5</sub>Ge<sub>3,5</sub>.

Les paramètres de maille associés aux phases RFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> et la solution solide Fe(Ge) ont été reportés et discutés dans les paragraphes précédents. Contrairement aux autres alliages, on remarque que la phase à structure hexagonale Fe<sub>3</sub>Ge apparaît très nettement sur ces échantillons. L'intensité diffractée relative à Fe<sub>3</sub>Ge est du même ordre de grandeur que celle de Fe(Ge), RFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> et RFe<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>. Grâce aux mesures thermomagnétiques, on estime la proportion de Fe<sub>3</sub>Ge à 26 % par rapport à la solution solide Fe(Ge). Par conséquent, on s'attend à ce que le comportement ferromagnétique de ErFe<sub>8,5</sub>Ge<sub>3,5</sub> et HoFe<sub>8,5</sub>Ge<sub>3,5</sub> soit sensiblement modifié par rapport à celui des germaniures de composition RFe<sub>8,5</sub>Ge<sub>3,5</sub> avec R = Y et La ≤ R ≤ Dy.

### II.a.3. Conclusion

L'analyse microstructurale et cristallographique des matériaux de composition RFe<sub>8,5</sub>Ge<sub>3,5</sub> a permis de dégager quelques tendances caractéristiques de ce type de matériaux en fonction de la nature de l'élément de terre rare (Figure 10).

- Quelque soit la nature de l'élément de terre rare allié, les germaniures sont constitués d'une phase paramagnétique RFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> et de deux phases ferromagnétiques : Fe(Ge) et Fe<sub>3</sub>Ge. Pour les alliages à l'holmium et à

l'erbium caractérisés par une microstructure plus complexe, on note la présence de la phase supplémentaire,  $RFe_4Ge_2$ , au comportement paramagnétique à température ambiante.

- Les nodules biphasés caractéristiques des alliages de composition  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  avec  $R = Y$  et  $La \leq R \leq Dy$ , sont constitués de la solution solide ferromagnétique,  $Fe(Ge)$  précipitée dans la matrice paramagnétique  $RFe_2Ge_2$ .
- Le taux de germanium contenu dans la solution solide  $Fe(Ge)$  varie avec l'élément de terre rare et tend à diminuer avec les éléments de terre rare lourds.
- La proportion de la phase  $Fe_3Ge$  (à structure hexagonale et/ou cubique) est plus ou moins importante selon la composition nominale  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  considérée. Cette phase apparaît minoritaire pour les alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  avec  $R = Y$  et  $La \leq R \leq Dy$  alors qu'elle ne l'est plus pour les germaniures à l'holmium et à l'erbium.

Lorsque la composition nominale  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  comporte un élément de terre rare allant de lanthane au dysprosium (y compris l'yttrium), la microstructure des alliages bruts de fusion montrent une précipitation homogène fine en solution solide  $Fe(Ge)$  dans une matrice paramagnétique  $RFe_2Ge_2$ . Il apparaît que la taille et la composition des précipités de  $Fe(Ge)$  sont variables avec la nature de l'élément de terre rare. Afin de minimiser la taille et les performances ferromagnétiques de la phase  $Fe(Ge)$  dans les alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ , on oriente le choix de l'élément de terre rare vers le cérium, le gadolinium, et le dysprosium.

La présence de la phase ferromagnétique  $Fe_3Ge$  (à structure cubique et/ou hexagonale) résulte de l'excès initial en germanium dans les alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ . Bien qu'en proportion minoritaire devant la solution solide, le composé  $Fe_3Ge$  risque d'altérer les performances magnétiques des matériaux. Afin d'éliminer ces phases « parasites » et de favoriser la formation des précipités ferromagnétiques, nous avons étudié la microstructure des germaniures en fonction du taux de substitution en germanium.

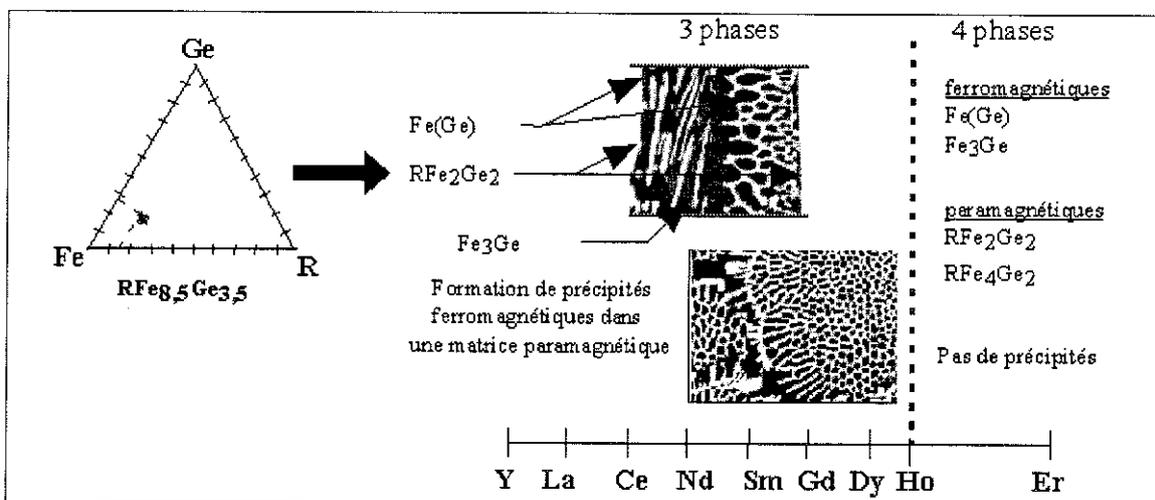


Figure 10 : Schéma de la microstructure observée dans des germaniures  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  bruts de fusion

## ***II.b. Structure des germaniures $RFe_{12-x}Ge_x$ en fonction du taux de substitution en germanium***

### ***II.b.1. Morphologie des alliages $RFe_{12-x}Ge_x$ en fonction de $x$***

#### **II.b.1.1. Composition avec $x = 3,0$**

La formation des alliages  $RFe_9Ge_3$ , tout comme pour  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ , donne lieu à un système polyphasé (photos a et c, b et d de la Figure 11) constitué de:

- la phase  $RFe_2Ge_2$  cristallisant de manière aciculaire (identifiée par microanalyse X et par diffraction des rayons X).
- la matière résiduelle cristallisée sous forme de nodules constitués de précipités riches en fer dans la phase paramagnétique  $RFe_2Ge_2$  (voir photo c de la Figure 11)

Si le mode de cristallisation semble commun aux alliages plus riches en germanium, les images en électrons rétrodiffusés montrent des différences notables. La cristallisation aciculaire de la phase  $RFe_2Ge_2$  se stabilise sur une plus petite distance et apparaît plus finement divisée (photos b et c de la Figure 11). Cette limitation de cristallisation aciculaire entraîne la dispersion plus étendue des nodules biphasés, leur taille étant typiquement de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$ .

Avec les alliages  $RFe_9Ge_3$ , on n'observe ni cristallisation aciculaire secondaire ni trace de la phase parasite  $Fe_3Ge$ . Ceci est corroboré par les diagrammes de diffraction X et par les mesures thermomagnétiques où aucune transition magnétique attribuable au composé  $Fe_3Ge$  n'est mise en évidence. Les images en électrons rétrodiffusés révèlent que la morphologie des précipités qui forment les nodules est de type tubulaire comme dans  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  mais leur diamètre de l'ordre de 500 nm est plus petit et moins disperse par rapport aux alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  quelle que soit la nature de l'élément de terre rare (photos a et c Figure 11). La microanalyse et les diffractogrammes X permettent d'identifier ces entités riches en fer comme étant une solution solide  $Fe(Ge)$ . Sa composition est appauvrie en germanium à 15,2 % at. et à 17,2 % at. pour  $CeFe_9Ge_3$  et pour  $GdFe_9Ge_3$  respectivement au lieu de 19 % at. (environ) pour les alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ . Ce résultat même s'il ne représente qu'une analyse ponctuelle des échantillons, est corroboré par l'analyse par diffraction X (paragraphe II.b.2).

En résumé, les germaniures de composition  $RFe_9Ge_3$  présente une microstructure identique à celles des alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  : on retrouve la configuration intéressante d'entités ferromagnétiques de petite taille, précipitées dans une matrice paramagnétique. La diminution du germanium dans la composition nominale entraîne plusieurs effets sur la microstructure :

- la diminution de la taille des précipités ferromagnétiques  $Fe(Ge)$
- la réduction du taux de germanium dans la solution solide
- la disparition de la phase minoritaire  $Fe_3Ge$ .

On espère obtenir une augmentation de l'aimantation à saturation des alliages RFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> tout en privilégiant la formation la microstructure souhaitée.

### II.b.1.2. Composition avec $x = 2,5$

La microanalyse X couplée à diffraction des rayons X ne révèlent aucun changement d'identité des phases cristallines dans les alliages RFe<sub>9,5</sub>Ge<sub>2,5</sub> par rapport aux autres alliages : ils sont constitués de la phase Fe(Ge) et de RFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. Toutefois, d'après les images prises en électrons rétrodiffusés (photos e et f de la Figure 11), on note que ces matériaux présentent une microstructure nouvelle. L'appauvrissement en germanium limite la formation de la phase RFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, de sorte que la cristallisation aciculaire étendue a totalement disparu au profit de formations dendritiques riches en fer, noyées dans une matrice résiduelle à base d'éléments de terres rares (photo f Figure 11). La cristallisation aléatoire et expansive des dendrites résulte de la quantité initiale de fer plus importante dans les alliages RFe<sub>9,5</sub>Ge<sub>2,5</sub>. Les formes des dendrites sont irrégulières et les tailles disperses et importantes (typiquement de l'ordre de 6  $\mu\text{m}$  de diamètre pour 20  $\mu\text{m}$  de longueur), sans comparaison avec les petits précipités étudiés jusqu'à présent. Cependant, la matrice non dendritique examinée à plus fort grossissement, révèle une microstructure hétérogène (photo e Figure 11), constituée d'entités finement divisées de forme tubulaire, similaires à celles qui composent les nodules des germaniures RFe<sub>12-x</sub>Ge<sub>x>3</sub>. La détermination de leur composition par microanalyse X, est rendue difficile à cause de leur petite taille de (500 à 50 nm). Cependant, grâce au contraste chimique obtenu avec les électrons rétrodiffusés et la diffraction X, il semble bien que ces précipités soient formés de solution solide Fe(Ge) comme les dendrites. Le taux en germanium contenu dans les dendrites tombe à ( $10 \pm 1$ ) % at. pour CeFe<sub>9,5</sub>Ge<sub>2,5</sub> et GdFe<sub>9,5</sub>Ge<sub>2,5</sub>. L'appauvrissement en germanium dans la solution solide est confirmé par l'analyse moyenne en diffraction X (paragraphe II.2.2). En revanche, la composition des précipités ferromagnétiques dans la matrice RFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> reste difficile à déterminer par microanalyse X.

Indépendamment de la nature de l'élément de terre rare, les germaniures de composition RFe<sub>9,5</sub>Ge<sub>2,5</sub> présentent les mêmes phases cristallisées que les matériaux plus riches en germanium. Dans ces alliages, nous retrouvons encore une morphologie constituée d'entités Fe(Ge) à moindre teneur en germanium, isolées magnétiquement dans une matrice RFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. Cependant, ces précipités ferromagnétiques adoptent des formes différentes (dendrites + fins précipités) et des tailles disperses. La proportion plus importante en fer dans la composition nominale RFe<sub>9,5</sub>Ge<sub>2,5</sub>, fait que la teneur en germanium dissout dans la solution solide est moindre. On s'attend donc à une modification des caractéristiques magnétiques liée, d'une part à la composition de la solution solide et d'autre part à la présence d'une microstructure sensiblement différente de celle étudiée jusqu'à présent.

### II.b.1.3. Composition avec $x = 2,0$

Comme précédemment, la diffraction X réalisée sur les germaniures de composition RFe<sub>10</sub>Ge<sub>2</sub>, révèle la présence de la solution solide Fe(Ge) et de la phase

paramagnétique  $RFe_2Ge_2$ . En revanche, le diagramme X de  $GdFe_{10}Ge_2$  révèle également la présence de pics supplémentaires, non identifiés, qui ne semble pas cependant intervenir dans le magnétisme du matériau (i.e. spectrométrie Mössbauer, mesures thermomagnétiques, cycle d'aimantation etc..).

La morphologie de ces matériaux est similaire aux alliages où  $x = 2,5$  : la solution solide  $Fe(Ge)$  se stabilise aléatoirement en dendrites (photo g Figure 11) de tailles plus importantes que pour  $RFe_{9,5}Ge_{2,5}$  ( $\approx 20 \mu m$  de diamètre,  $\approx 150 \mu m$  de longueur). Comme pour  $RFe_{9,5}Ge_{2,5}$ , la microstructure de la phase résiduelle est trop fine pour la microanalyse X (photo h Figure 11). En procédant comme précédemment, par contraste chimique des électrons rétrodiffusés et par diffraction X, on identifie les deux phases résiduelles comme étant  $RFe_2Ge_2$  (la structure aciculaire) et  $Fe(Ge)$  (amorce de croissance dendritique). La réduction supplémentaire du taux de germanium entraîne une diminution parallèle du taux de germanium dans la solution solide : sa proportion (microanalyse X) est réduite à 5,7 % at. pour  $CeFe_{10}Ge_2$  et 7,5 % at. pour  $GdFe_{10}Ge_2$ . On s'attend à ce que l'aimantation à saturation et la température de Curie pour cette composition soient plus élevées que pour les autres matériaux. Cependant, la microstructure de ces matériaux s'éloigne de la configuration finement divisée de petites entités ferromagnétiques.

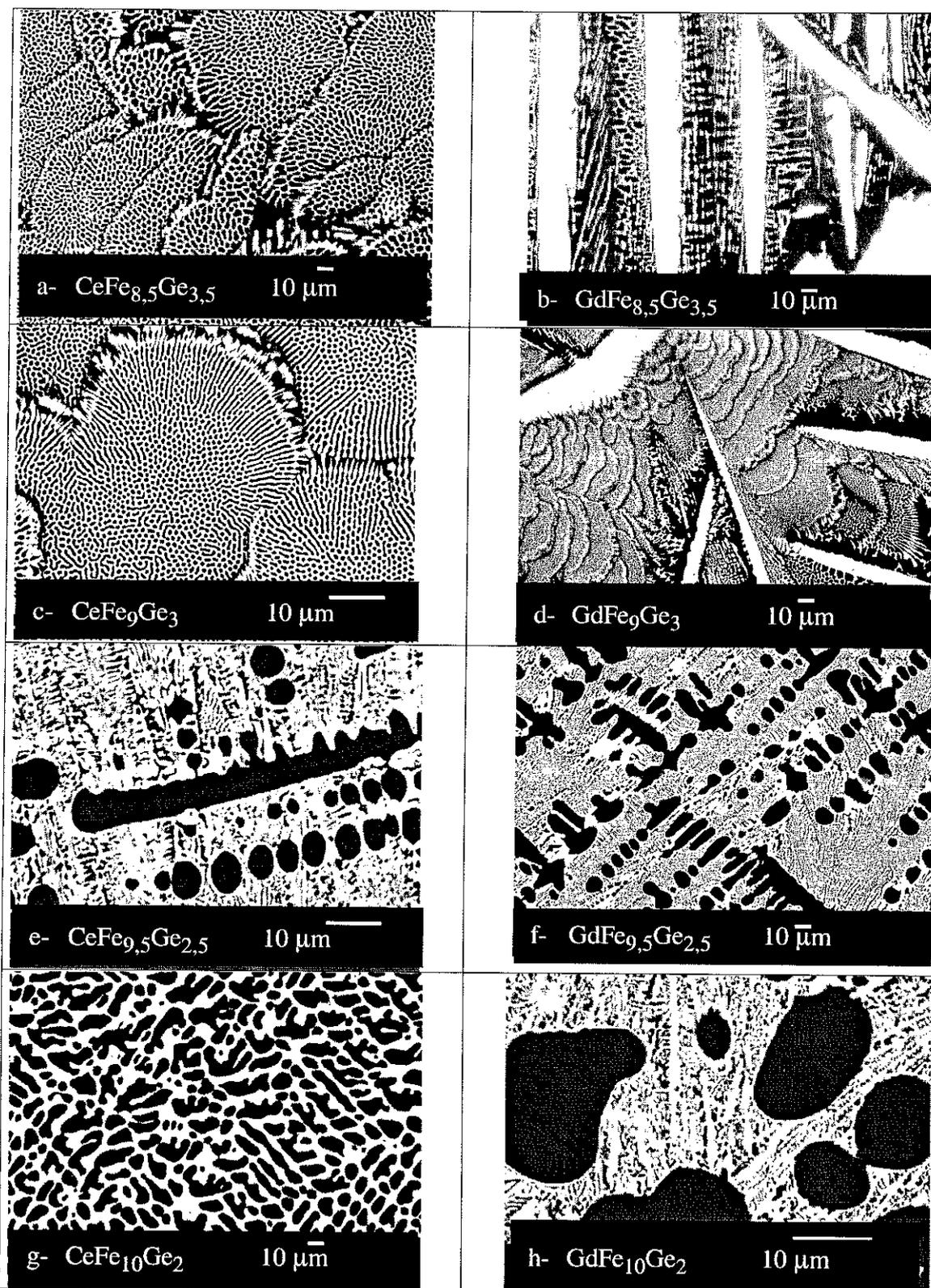


Figure 11: Photos en électrons rétrodiffusés des alliages  $R\text{Fe}_{12-x}\text{Ge}_x$ ,  $R = \text{Ce}$  et  $\text{Gd}$

## II.b.2. Structure cristalline des alliages $RFe_{12-x}Ge_x$ en fonction du taux $x$ de germanium

### II.b.2.1. La phase paramagnétique $RFe_2Ge_2$

Les graphes a et b de la Figure 12, représentent l'évolution des paramètres de maille de la phase quadratique  $RFe_2Ge_2$  dans  $CeFe_{12-x}Ge_x$  et  $GdFe_{12-x}Ge_x$ , en fonction du taux de germanium. Les paramètres de maille de la phase paramagnétique demeurent constants quelque soit le taux de germanium et ceci indépendamment de la nature de l'élément de terre rare allié. Les différences entre les valeurs expérimentales et celles tirées de la littérature restent faibles.

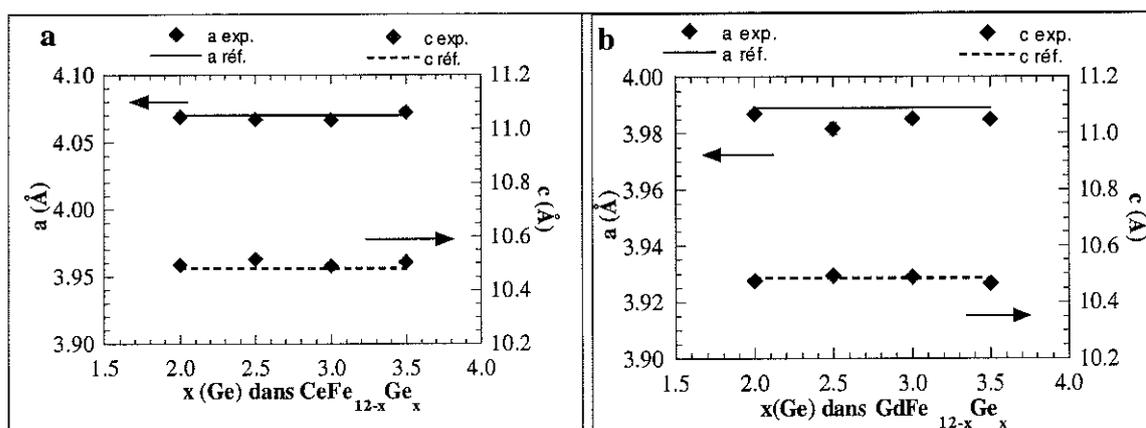


Figure 12 : Paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la phase quadratique  $CeFe_2Ge_2$  (graphe a) et  $GdFe_2Ge_2$  (graphe b) en fonction de  $x$  dans l'alliage  $RFe_{12-x}Ge_x$ . Les valeurs de la littérature sont représentées en traits pleins pour le paramètre  $a$  et en pointillés pour  $c$

### II.b.2.2. La solution solide Fe(Ge)

Les graphes a et b de la Figure 13 montrent une augmentation linéaire du paramètre de maille de la solution solide en fonction du taux de germanium dans les alliages  $RFe_{12-x}Ge_x$  et ceci quel que soit l'élément de terre rare

La teneur en germanium déduite de la diffractométrie X est une valeur moyenne statistique intégrée sur l'ensemble de l'alliage, alors que les mesures par microanalyse X, conduisent à une composition locale de la solution solide. Pour les germaniures  $RFe_{12-x}Ge_x$  ( $x > 3$ ), les écarts de valeurs relatives aux deux techniques de mesure dénotent une probable distribution en composition dans la solution solide selon que l'on considère les dendrites ou les précipités de petite taille (non quantifiés par microanalyse X).

Dans le paragraphe II.a.2.2, on a attribué les différences de composition de la solution solide en fonction des éléments de terres rares par la présence plus ou moins importante de la phase minoritaire  $Fe_3Ge$ . Or, pour les germaniures à plus faible taux de substitution, où cette phase minoritaire a disparu, il demeure toujours une variation de

la composition de Fe(Ge) en fonction de la nature de l'élément de terre rare. Ainsi, dans les alliages au gadolinium, la solution solide est plus chargée en germanium que dans les matériaux au cérium et ceci indépendamment du taux de substitution. L'évolution de l'ordre cristallin adopté par la solution solide Fe(Ge) (cubique centrée et/ou cubique face centré), est suivie par spectrométrie Mössbauer, en fonction du taux de substitution en germanium. Les résultats expérimentaux sont présentés et discutés dans le paragraphe II.e.

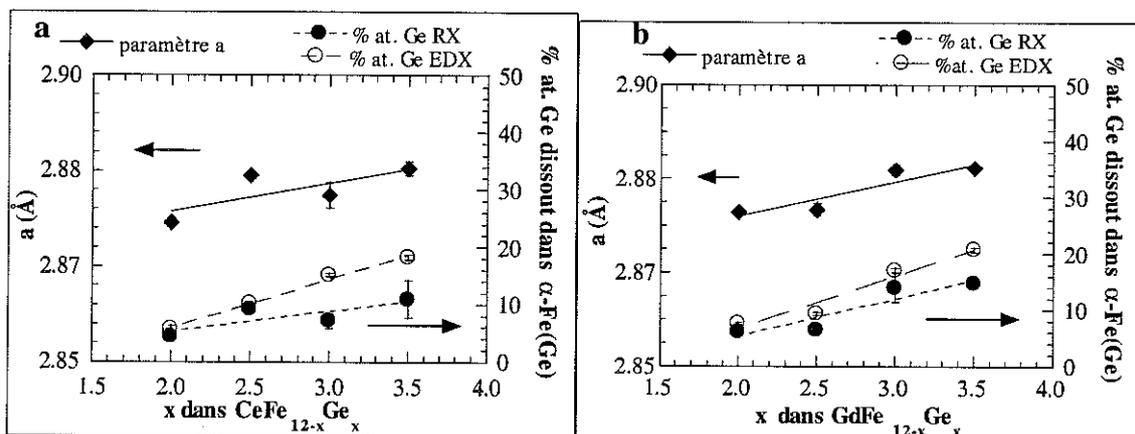


Figure 13 a et b : Evolution du paramètre de maille  $a$  de la solution solide Fe(Ge) et du taux de germanium associé, en fonction de  $x$  dans les alliages  $\text{CeFe}_{12-x}\text{Ge}_x$  (graphe a) et  $\text{GdFe}_{12-x}\text{Ge}_x$  (graphe b)

- Remarque supplémentaire

En analysant l'intensité des pics diffractés, on note que la précipitation de la solution solide Fe(Ge) augmente au détriment de la phase  $\text{RFe}_2\text{Ge}_2$  lorsqu'on diminue l'apport en germanium dans les alliages  $\text{RFe}_{12-x}\text{Ge}_x$ . Cette remarque va dans le sens des observations émises en microscopie électronique à balayage où la cristallisation dendritique de la solution solide apparaît plus marquée avec la réduction de  $x$ . Cette tendance indique que le taux de substitution en germanium contrôle la proportion de la matière ferromagnétique.

### **II.c. Structure des germaniures en fonction du rapport de substitution Ge/Si**

Il apparaît que le taux de substitution en germanium contrôle non seulement la morphologie mais aussi la composition de la solution solide responsable des propriétés ferromagnétiques des germaniures  $\text{RFe}_{12-x}\text{Ge}_x$ . Dans le cadre de cette étude, la structure adoptée par  $\text{RFe}_9\text{Ge}_3$  apparaît particulièrement attractive : elle présente une dispersion d'entités ferromagnétiques de petite taille dans une matrice paramagnétique, sans trace de la phase minoritaire  $\text{Fe}_3\text{Ge}$ . Afin de pouvoir modifier plus finement encore les caractéristiques magnétiques de l'alliage tout en conservant sa morphologie originale, une alternative a été testée en modulant la nature et de taux de substitution sur les germaniures de composition nominale  $\text{GdFe}_9\text{Ge}_{3-y}\text{X}_y$ . Afin de conserver la structure cristallographique et la morphologie des phases contenues dans les

germaniures, on a choisi le silicium de comportement chimique proche du germanium, et qui est également capable de stabiliser à la fois la phase  $GdFe_2X_2$  et la solution solide ferromagnétique  $Fe(X)$  [15], [16].

### *II.c.1. Morphologie des alliages $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$ en fonction du taux $y$ de silicium*

Les photos en électrons rétrodiffusés de la Figure 14 montrent que les alliages  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$  adoptent une morphologie similaire à celle du germaniure  $RFe_9Ge_3$ , et ceci indépendamment du taux de silicium substitué (i.e.  $0 \leq y(Si) \leq 3$ ). Les matériaux montrent des cristallisations aciculaires étendues (phase riche en éléments de terres rares) et des nodules biphasés finement divisés.

Quel que soit  $y(Si)$ , les résultats par microanalyse et par diffraction X révèlent que la phase à base de gadolinium forme une seule phase  $GdFe_2(Ge_{1-y}Si_y)_2$  et non pas deux phases disjointes  $GdFe_2Ge_2$  et  $GdFe_2Si_2$ . La quantité de germanium (silicium), détectée par microanalyse, décroît (croît) dans  $GdFe_2(GeSi)_2$ , lorsque  $y(Si)$  augmente (Figure 16). Notons que la phase  $GdFe_2(GeSi)_2$  a un comportement paramagnétique à température ambiante.

Pour un taux de substitution modéré (soit,  $y(Si) < 2$ ), on distingue clairement la présence de nodules biphasés avec la configuration en précipités riches en fer dans la matrice paramagnétique  $GdFe_2(Ge_{1-y}Si_y)_2$  (photo c, Figure 14). Toutefois, les photos e et f, relatives aux alliages à plus forts taux de silicium font apparaître une cristallisation aciculaire réduite au bénéfice de la matrice caractérisée par une structure plus dense et beaucoup plus désordonnée. Les agrandissements de certaines zones de la matrice (e' et f') révèlent une densité importante de nodules biphasés formées de précipités riches en fer. Ces entités riches en fer formant une solution solide  $Fe(Ge-Si)$  (Figure 18) montrent une forme tubulaire et une taille réduite (comprise entre 0,5 et 1  $\mu m$ ) relativement indépendante de la valeur de  $y$  choisie.

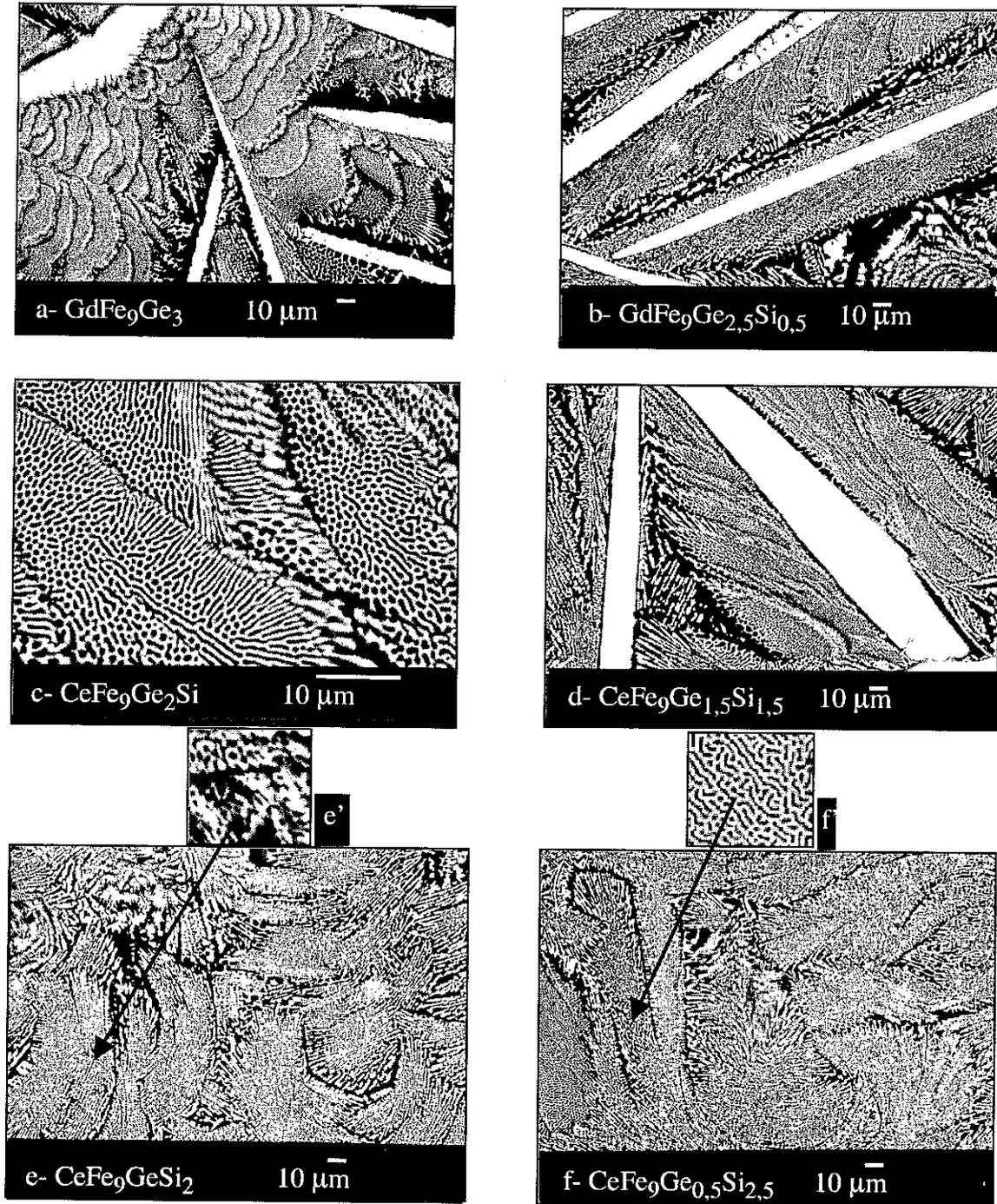


Figure 14 : Photos en électrons rétrodiffusés des alliages  $\text{GdFe}_9\text{Ge}_{3-y}\text{Si}_y$

## II.c.2. Structure cristalline des alliages $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$ en fonction de $y$ (Si)

### II.c.2.1. La solution solide Fe(Ge, Si)

Le paramètre de maille caractérisant la solution solide (Figure 15) diminue d'abord rapidement lorsque le taux de substitution en silicium dans les alliages  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$  augmente jusqu'à environ  $y(Si) = 2$ . Pour des taux plus élevés, il se stabilise autour de 2,855 Å. Ces variations traduisent une modification de composition de la solution solide Fe(Ge, Si) avec  $y$ . Tant que le paramètre de maille reste supérieur à celui du fer pur, la quantité de germanium de la solution solide est supérieure à celle du silicium. Vers  $y = 0,8$ , on constate que le silicium constitue l'élément de substitution majoritaire puisque le paramètre de maille devient inférieur à celui du fer métal. L'évolution structurale de la solution solide s'explique par microanalyse X (Figure 16). On observe une diminution (croissance) progressive de la quantité de germanium (silicium) lorsque  $y$  croît dans les alliages  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$ . Une proportion équilibrée de silicium et de germanium dans la solution solide est obtenue pour  $y \approx 1$ , corroborant ainsi les résultats obtenus par diffraction X.

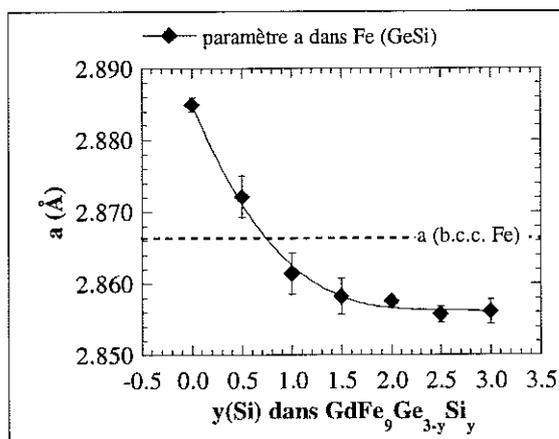


Figure 15 : Evolution du paramètre  $a$  de maille de la solution solide en fonction de  $y$  dans les alliages  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$

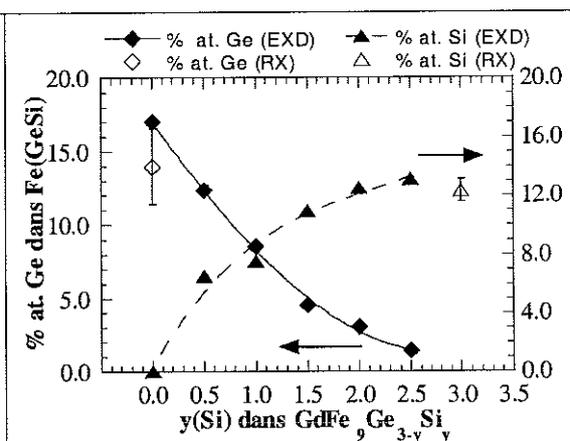


Figure 16 : Evolution du taux de germanium et silicium dans la solution solide Fe(GeSi) en fonction de  $y$  dans  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$ . Les valeurs sont déterminées par microanalyse (EXD) et par diffraction X

**II.d. Diagrammes de diffraction des germaniures**

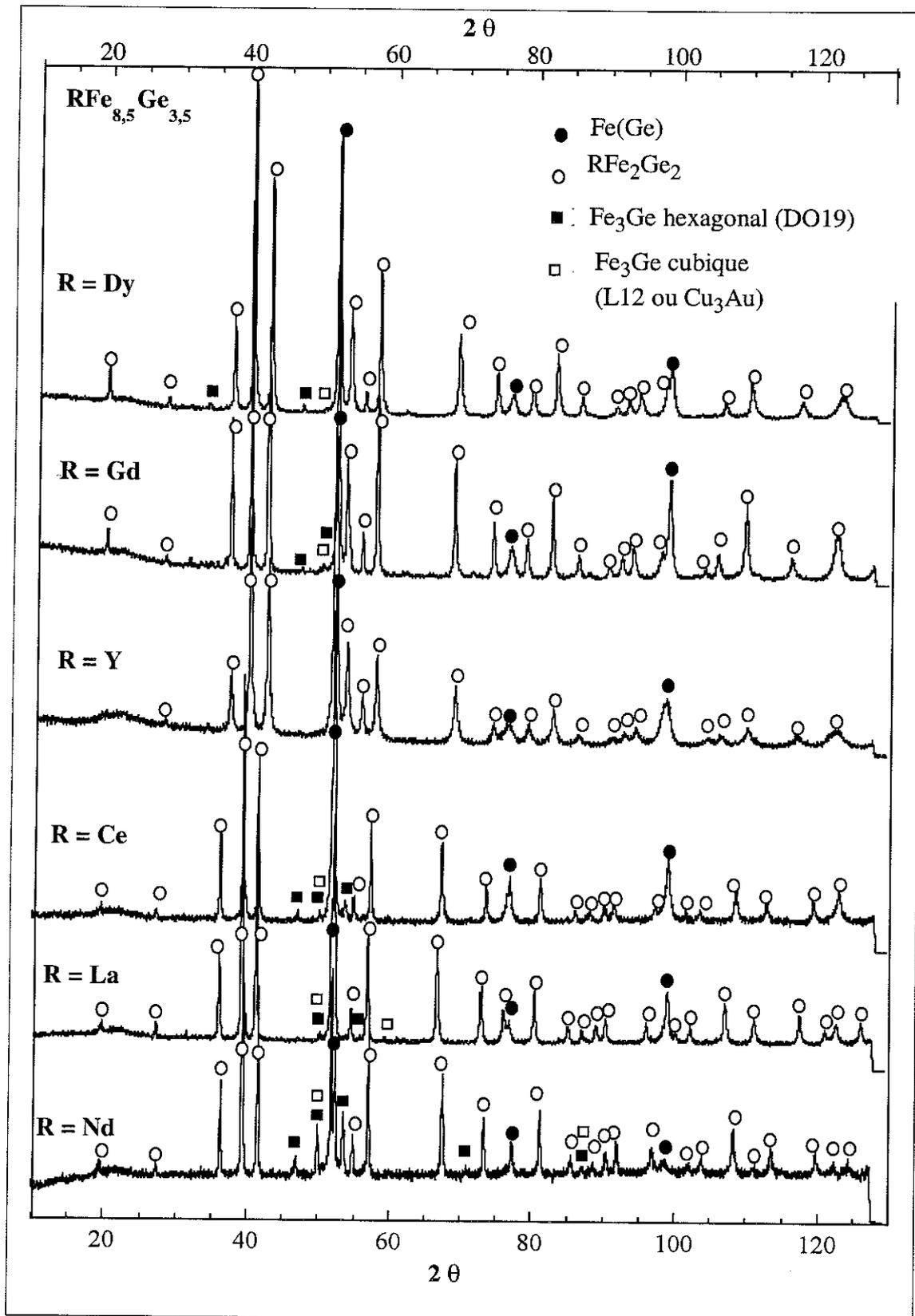


Figure 17 : Diagrammes de diffraction X ( $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$ ) des germaniures  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$

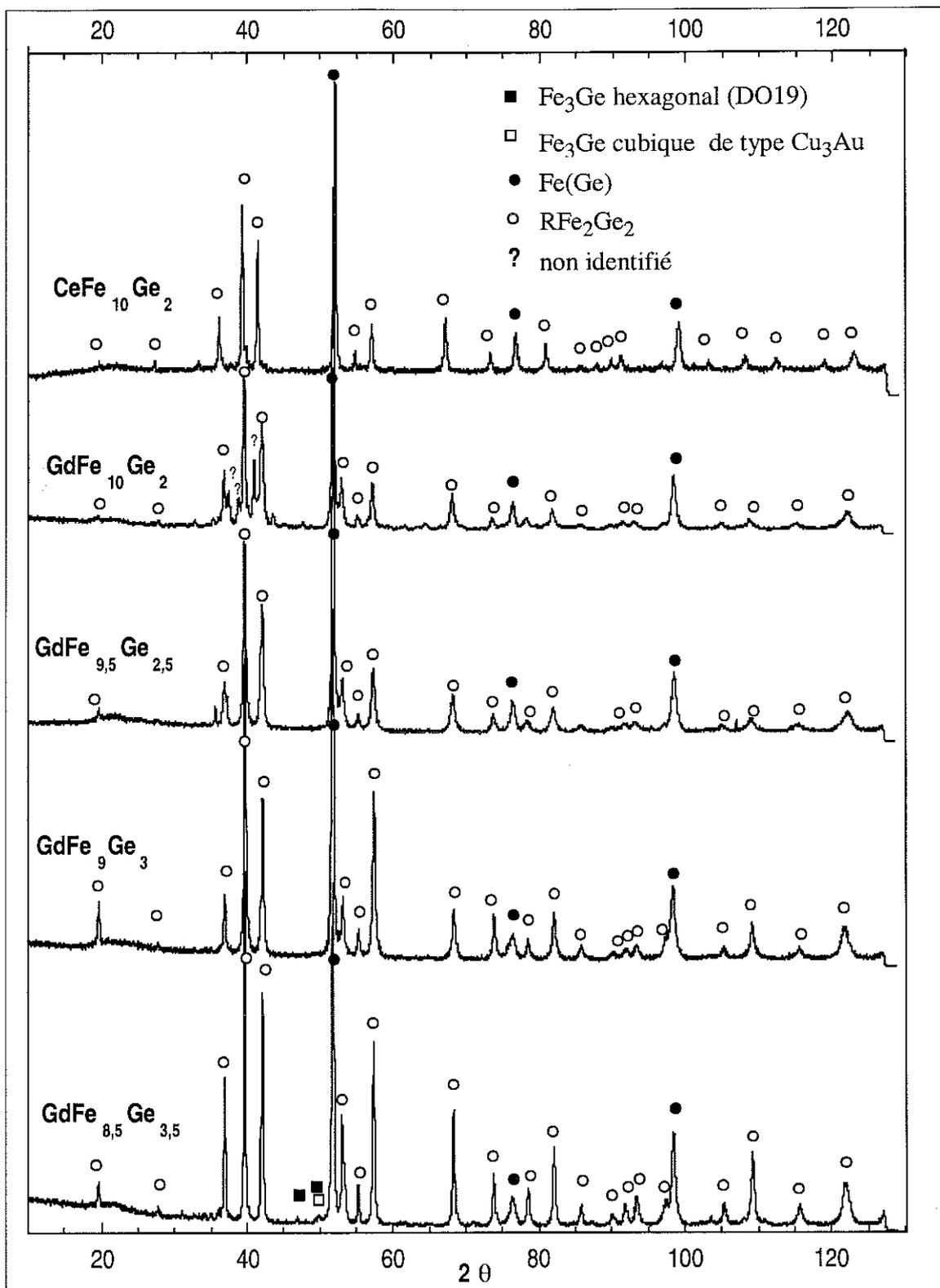


Figure 18 : Evolution des diagrammes de diffraction X ( $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$ ) des germaniures  $\text{RFe}_{12-x}\text{Ge}_x$  en fonction de  $x$

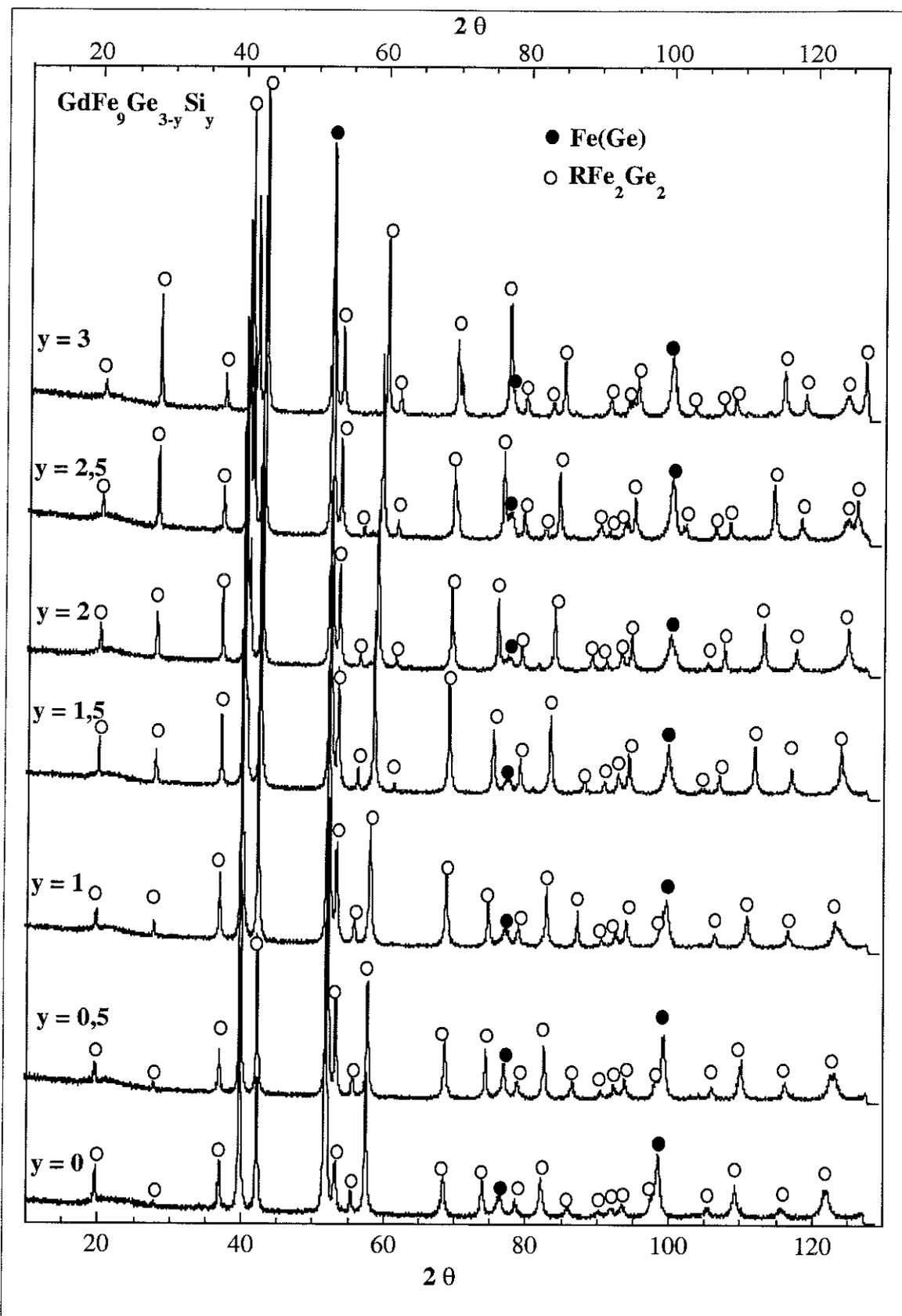


Figure 19 : Evolution des diagrammes de diffraction X ( $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$ ) des germaniures  $\text{GdFe}_9\text{Ge}_{3-y}\text{Si}_y$  en fonction de  $y$

### ***II.e. Conclusion***

Lorsqu'ils sont élaborés par fusion H. F., les germaniures de composition nominale  $RFe_{12-x}Ge_x$ , ont une morphologie spécifique où démixtent des phases riches en éléments de terres rares et des phases riches en fer. Cette configuration s'avère particulièrement intéressante avec une dispersion de la solution solide  $Fe(Ge)$  en fins précipités isolés magnétiquement dans la matrice  $RFe_2Ge_2$ . Un balayage en composition des germaniures a été réalisé afin de déterminer les conditions favorables à la formation de cette structure finement divisée.

- Dans  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ , la configuration démixée se retrouve pour tous les éléments de terres rares alliés hormis les terres rares lourdes de numéro atomique supérieur à celui de l'holmium.
- En diminuant la substitution en germanium dans les matériaux  $RFe_{12-x}Ge_x$ , la morphologie est de plus en plus finement divisée jusqu'à  $x=3$ . Puis au delà de cette valeur, la taille et la forme des précipités de la solution solide  $Fe(Ge)$  tendent vers une configuration grossière et disparate.
- En variant le rapport de substitution silicium/germanium dans les alliages  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$ , on retrouve la morphologie finement divisée en précipités  $Fe(Ge, Si)$ . La morphologie divisée devient plus fine et plus dense lorsque  $y$  augmente.

La variation de la formule nominale  $RFe_{12-x}Ge_x$ , entraîne également une modification de la composition de la solution solide. Dans le cadre de cette étude, cette variation est essentielle puisqu'elle induit la variation des caractéristiques magnétiques des alliages.

- L'augmentation de  $y$  dans  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$ , entraîne une croissance (décroissance) monotone du taux de silicium (germanium) dissout dans la solution solide  $Fe(Ge, Si)$ .
- La diminution du taux de germanium dans  $RFe_{12-x}Ge_x$ , conduit à une décroissance progressive du taux de germanium dans  $Fe(Ge)$ .
- En variant l'élément de terre rare dans  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ , on observe une variation de la composition  $Fe(Ge)$ , attribuée dans un premier temps à la présence de phases minoritaires  $Fe_3Ge$ . Cependant malgré l'élimination de ces phases par la réduction de  $x$  dans les alliages  $RFe_{12-x}Ge_x$ , on observe toujours des variations de la composition de  $Fe(Ge)$ .

Deux hypothèses peuvent être proposées:

- 1 La phase paramagnétique  $RFe_2Ge_2$  allie toute la quantité d'élément de terre rare disponible dans les alliages  $RFe_{12-x}Ge_x$  et dans ce cas, la proportion de la phase  $RFe_2Ge_2$  observée, conditionne la quantité de germanium résiduelle à dissoudre dans la solution solide  $Fe(Ge)$ . Alors ce phénomène résulte d'autant du mode opératoire lors de l'élaboration, que des aptitudes chimiques ou physico-chimiques que possèdent certains éléments de terres rares, à former plus facilement la phase  $RFe_2Ge_2$

- 2 La phase paramagnétique ne consomme pas toute la quantité d'élément de terre rare disponible dans les alliages  $RFe_{12-x}Ge_x$ , et dans ce cas, la solution solide  $Fe(Ge)$  contient une quantité minimale d'élément de terre rare indétectable par microanalyse X ou par diffraction des rayons X. Toutefois, si l'élément de terre rare est magnétique, une très faible dilution dans la phase ferromagnétique suffit pour faire varier sensiblement l'aimantation à saturation et l'anisotropie magnétocristalline des alliages  $RFe_{12-x}Ge_x$ .

Le paragraphe suivant a pour objectif de déterminer s'il existe une éventuelle contribution magnétique ordonnée de l'élément de terre rare dans la solution solide, en utilisant une technique de spectroscopie des rayons X à sélection chimique et orbitale : le dichroïsme circulaire magnétique des rayons X (XMCD).

La composition de la solution variant en fonction de la formule  $RFe_{12-x}Ge_x$  choisie, on peut également s'interroger sur l'ordre cristallographique adopté par la solution solide et s'il se modifie via la composition des germaniures. En donnant accès à l'environnement local des atomes de fer, la spectroscopie Mössbauer peut apporter certaines informations structurales de la solution solide. Dans le paragraphe IV, nous déterminerons quelle structure cristallographique adopte la solution solide (cubique centrée ou cubique face centrée) et si elle subit des modifications lorsque la composition varie.

### **III. Contribution magnétique ordonnée de l'élément de terre rare dans la solution solide : Etude par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X**

La quantité de métal de terre rare introduit dans les alliages, de composition nominale  $RFe_{12-x}Ge_x$  étant constante, on s'interroge sur les différences de la composition de la solution solide  $Fe(Ge)$  selon la nature de l'élément de terre rare. La présence des phases minoritaires  $Fe_3Ge$  à structure hexagonale (DO19) ou à structure cubique de type  $Cu_3Au$ , plus ou moins importante dans les alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ , pourrait expliquer les différences de composition de la solution solide  $Fe(Ge)$ . Malgré l'élimination de ces phases minoritaires par la diminution du taux de germanium dans  $RFe_{12-x}Ge_x$ , la composition de la solution solide demeure variable selon la nature de l'élément de terre rare. De ce fait, on peut raisonnablement émettre l'hypothèse que toute la quantité d'élément de terre rare n'est pas totalement consommée par la phase paramagnétique  $RFe_2Ge_2$ . On peut alors se demander ce qu'il advient de la quantité de métal de terre rare résiduelle. Nos germaniures étant en général biphasés et ne présentant pas de précipitation isolée d'élément de terre rare, l'unique possibilité reste à considérer qu'une très faible quantité de terre rare est dissoute dans la solution solide  $Fe(Ge)$ . Si une telle hypothèse était confirmée, les conséquences sur les performances magnétiques des alliages seraient non négligeables, compte tenu du caractère anisotrope de l'élément de terre rare. C'est la raison pour laquelle il est apparu fondamental d'affirmer la présence éventuelle de l'élément de terre rare dans la phase

ferromagnétique des germaniures. Les mesures de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X constituent un outil de caractérisation magnétique séduisant pour vérifier la validité de cette hypothèse. En effet, cette technique apporte l'originalité de sonder la contribution magnétique ordonnée, d'un élément particulier (ici l'élément de terre rare) dans un état orbitalaire spécifique (au seuil  $L_{2,3}$  qui conduit à une lecture aisée de la contribution magnétique du métal de terre rare).

### **III.a. Sélection du matériau étudié**

Les mesures de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X (XMCD) ont été réalisées sur la ligne D11 alimentée par la source DCI au LURE, sur un des alliages  $RFe_{12-x}Ge_x$  :  $GdFe_9Ge_3$ . Le taux de substitution en germanium a été fixé à 3, d'une part parce qu'il n'y a pas de phases minoritaires  $Fe_3Ge$  (hexagonale ou cubique), facilitant ainsi l'interprétation des mesures, et d'autre part parce que l'échantillon présente une morphologie constituée d'entités ferromagnétiques plus finement divisées que pour les alliages à  $x = 2,5$  ou  $2,0$ . La morphologie finement divisée du germaniure «interfaçant» plus fréquemment la phase ferromagnétique avec  $RFe_2Ge_2$ , on a supposé que ce type de configuration métallurgique pourrait favoriser la dissolution de l'élément de terre rare dans la solution solide  $Fe(Ge)$ .

Le choix du gadolinium se justifie car ce métal de terre rare présente certaines caractéristiques particulières intéressantes pour les mesures XMCD :

- Le gadolinium étant un métal de terre rare magnétique, il remplit les conditions nécessaires pour la réalisation de mesures dichroïques.
- Le gadolinium ayant un moment orbital ( $L$ ) nul, les signaux dichroïques mesurés aux seuils  $L_2$  ou  $L_3$  du gadolinium mesurent une contribution magnétique ordonnée de spin uniquement de la bande sondée. Ainsi, ce choix permet de s'affranchir de la première règle de somme [17], [18] (**Annexe III**). Le choix de suivre le seuil  $L_3$  pour l'étude des spectres dichroïques du gadolinium s'impose puisque l'énergie d'absorption à ce seuil (7,243 keV) se trouve être proche du seuil K du fer (7,112 keV). Par conséquent, il nous est facile d'enregistrer simultanément les signaux XMCD à la fois au seuil K du fer et au seuil  $L_3$  du gadolinium.

Parallèlement, le signal dichroïque au seuil  $L_3$  de l'élément de terre rare sera comparé à celui mesuré dans un échantillon témoin formé de la phase  $GdFe_2Ge_2$  pure.

### **III.b. Conditions expérimentales**

Le principe de mesure est expliqué dans l'Annexe 3, il convient cependant de préciser les précautions de préparation de l'échantillon et les conditions expérimentales utilisées.

#### **• Préparation de l'échantillon**

L'échantillon se présente sous forme d'une fine pastille, constituée du mélange intime de la poudre métallique à analyser broyée très finement ( $5 \mu m$ ) avec 2% de cellulose (d'absorption négligeable).

- Conditions de mesures

La courbure d'un large monocristal de silicium nous permet de sélectionner la bande passante en énergie de manière à enregistrer simultanément la section efficace d'absorption au seuil K du fer à 7,112 keV et celle au seuil L<sub>3</sub> du gadolinium à 7,243 keV. Les spectres de dichroïsme circulaire magnétique des rayons X ont été enregistrés sous un champ de 2 Tesla dont l'intensité apparaît suffisante pour saturer l'échantillon. De plus, nous avons travaillé à température ambiante, afin de minimiser une contribution paramagnétique polarisée par le champ résultant d'une éventuelle contribution de la phase RFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> contenue dans l'alliage GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub>. L'enregistrement des spectres dichroïques a été effectué durant une longue période d'acquisition (≈ 20h), afin d'améliorer le rapport signal/bruit et de détecter plus finement l'éventuelle contribution magnétique ordonnée de chaque élément de l'alliage.

### **III.c. Résultats expérimentaux et discussion**

Les spectres XMCD concernant l'alliage GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> sont d'abord présentés dans leur ensemble. Puis, dans le but d'apprécier la contribution magnétique détectée au seuil K du fer- $\alpha$  et L<sub>3</sub> du gadolinium, nous comparons le spectre dichroïque de l'alliage avec celui du fer métal et du composé GdFe<sub>2</sub>, respectivement aux seuils K du fer et L<sub>3</sub> du gadolinium. Enfin, la comparaison des spectres XMCD de l'alliage GdFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> avec ceux de GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub>, nous permettra de déterminer s'il existe une faible quantité de gadolinium alliée dans la solution solide Fe(Ge).

#### *III.c.1. Spectre d'absorption et spectre XMCD de GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub>*

Sur la Figure 20, sont reportés à la fois le spectre d'absorption et les signaux dichroïques de l'alliage GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub>. A titre d'indication, notons que l'origine des énergies est choisie au seuil K du fer et que le spectre XMCD est normalisé par rapport au saut énergétique du seuil K du fer. En comparant les spectres d'absorption et XMCD de l'alliage étudié, il nous est plus facile de localiser la contribution magnétique des éléments chimiques, fer et gadolinium, par la position en énergie de leur seuil d'absorption. Sur le spectre d'absorption de la Figure 20, le seuil K du fer se repère par un saut énergétique important de 0,91 u.a. (unité arbitraire) positionné à l'origine. A 131 eV, correspondant à la différence d'énergie  $E_{L_3}^{Gd} - E_K^{Fe}$ , on enregistre un deuxième saut en énergie plus modéré de 0,18 u.a., associé au seuil d'absorption L<sub>3</sub> du gadolinium.

En se plaçant au seuil d'absorption K du fer, on note une structure à deux lobes du signal dichroïque, caractéristiques du fer- $\alpha$ . Ce résultat confirme la contribution magnétique ordonnée du fer dans la solution solide Fe(Ge) contenue dans le germaniure GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> polyphasé.

La série d'oscillations du signal dichroïque, observée au delà du seuil d'absorption du fer correspond à la contribution EXAFS du fer sondé. En d'autres termes, ce phénomène traduit non seulement la contribution magnétique de l'environnement du site absorbeur sondé mais également le magnétisme du site absorbeur lui-même. Au seuil  $L_3$  du gadolinium, le spectre XMCD révèle une structure de faible intensité ( $\approx 8.10^{-4}$  u.a.) non attribuée aux oscillations EXAFS du fer mais à une contribution magnétique ordonnée du gadolinium.

### *III.c.2. Analyse XMCD de $GdFe_9Ge_3$ au seuil K du fer*

Afin de vérifier que la contribution magnétique du fer dans l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  au seuil K du fer résulte uniquement de la solution solide  $Fe(Ge)$ , nous avons comparé, les spectres XMCD du fer- $\alpha$  avec le germaniure  $GdFe_9Ge_3$ , normalisés par rapport au saut d'absorption du fer. La Figure 21 montre une structure similaire des spectres dichroïques des deux matériaux avec toutefois une amplitude du signal plus faible pour  $GdFe_9Ge_3$  et ceci malgré un temps d'acquisition plus long (20h pour le germaniure au lieu de 1h pour le fer- $\alpha$ ). A partir de ces résultats expérimentaux, on peut conclure que la contribution magnétique ordonnée du fer provient exclusivement de la phase  $Fe(Ge)$ . De plus, l'amplitude moindres des signaux dichroïques est attribuée aux effets de dilution de l'espèce magnétique renforcée par la présence de 15% at. environ en germanium dans la solution solide  $Fe(Ge)$ .

### *III.c.3. Analyse XMCD de $GdFe_9Ge_3$ au seuil $L_3$ du gadolinium*

Afin de mieux évaluer la contribution magnétique du gadolinium enregistrée au seuil  $L_3$ , il apparaît judicieux de comparer le spectre XMCD de l'alliage avec un composé présentant une contribution magnétique ordonnée importante du métal de terre rare. Pour ce faire,  $GdFe_2$  (phase de Laves) constitue une bonne référence. Pour ce composé ferrimagnétique, il a été montré [19] que le gadolinium portant un moment magnétique supérieur à celui porté par les deux atomes de fer, l'aimantation résultante est parallèle à celle de l'élément de terre rare. La Figure 22 reporte les résultats expérimentaux mesurés sur les deux matériaux, normalisés par rapport au seuil  $L_3$  du gadolinium métal. Les spectres dichroïques montrent que la contribution magnétique ordonnée du gadolinium dans l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  est particulièrement faible (environ  $10^{-3}$ ) par rapport à celle du composé  $GdFe_2$ .

### *III.c.4. Comparaison XMCD de $GdFe_9Ge_3$ avec $GdFe_2Ge_2$ paramagnétique*

Malgré les faibles signaux dichroïques au seuil  $L_3$  de l'élément de terre rare, il convient de déterminer univoquement si possible, la phase responsable de la contribution magnétique ordonnée du gadolinium, l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  étant polyphasé.

La contribution magnétique ordonnée du gadolinium détectée sur les spectres XMCD peut provenir, soit de la phase paramagnétique  $GdFe_2Ge_2$  faiblement polarisée à 2T (malgré un enregistrement à température ambiante), soit de la solution solide  $Fe(Ge)$  dans laquelle une très faible quantité de gadolinium serait alliée. Afin de vérifier l'une ou l'autre de ces hypothèses, nous avons étudié le dichroïsme magnétique circulaire de l'alliage  $GdFe_2Ge_2$  monophasé, dans les mêmes conditions expérimentales que pour  $GdFe_9Ge_3$ . Le spectre dichroïque de  $GdFe_2Ge_2$  normalisé au saut énergétique du seuil K du fer est représenté par la Figure 23 avec le spectre d'absorption correspondant. On constate d'une part une infime contribution magnétique au seuil K du fer quasiment confondue avec le bruit de fond et d'autre part une contribution magnétique plus notable mais toujours faible (environ  $7.10^{-4}$ ) au seuil  $L_3$  du gadolinium. Les spectres dichroïques normalisés par rapport au seuil K du fer, entre le germaniure  $GdFe_9Ge_3$  et l'alliage paramagnétique  $GdFe_2Ge_2$  sont présentés sur la Figure 24. On constate, au seuil K du métal de transition, que la contribution magnétique du fer reste négligeable pour l'alliage  $GdFe_2Ge_2$  par rapport celle mesurée pour le germaniure polyphasé. Par conséquent, ces résultats indiquent que la participation ferromagnétique du fer dans le germaniure résulte essentiellement de la solution solide. La Figure 25 montre les résultats expérimentaux obtenus sur les deux alliages normalisés, par rapport au seuil d'énergie du gadolinium. Il apparaît que les signaux dichroïques détectés pour  $GdFe_2Ge_2$  et  $GdFe_9Ge_3$  sont quasi-identiques.

Dans les limites de résolution de la technique utilisée ici, ce résultat montre qu'une éventuelle contribution magnétique ordonnée du gadolinium provenant de la solution solide  $Fe(Ge)$  reste improbable. Par conséquent, il semble bien que l'élément de terre rare ne s'allie pas dans la solution solide  $Fe(Ge)$ .

### **III.d. Conclusion**

La sélectivité chimique et orbitale de la technique XMCD appliquée au germaniure  $GdFe_9Ge_3$ , a permis de mettre en évidence la contribution magnétique ordonnée du fer au seuil K et une plus faible contribution magnétique ordonnée du gadolinium au seuil  $L_3$ . A partir des résultats expérimentaux, il apparaît que la contribution magnétique ordonnée du fer provient uniquement de la solution solide et que les faibles signaux dichroïques observés au seuil  $L_3$  du gadolinium proviennent de la phase paramagnétique  $GdFe_2Ge_2$  contenue dans l'alliage et faiblement polarisée par le champ magnétique appliqué. Les résultats du dichroïsme magnétique circulaire des rayons X montre qu'une éventuelle contribution magnétique ordonnée provenant du gadolinium en solution dans  $Fe(Ge)$  ne peut être que très faible et inférieure aux limites de résolution de la technique. Par conséquent, les variations de la composition de la phase ferromagnétique selon la nature de l'élément de terre rare ne proviennent pas de la dissolution en quantité significative de métal de terre rare dans la solution solide  $Fe(Ge)$ . L'évolution de la composition de la solution solide induisant une variation des propriétés magnétiques, prouve l'existence d'un autre mécanisme probablement d'origine physico-chimique ou métallurgique.

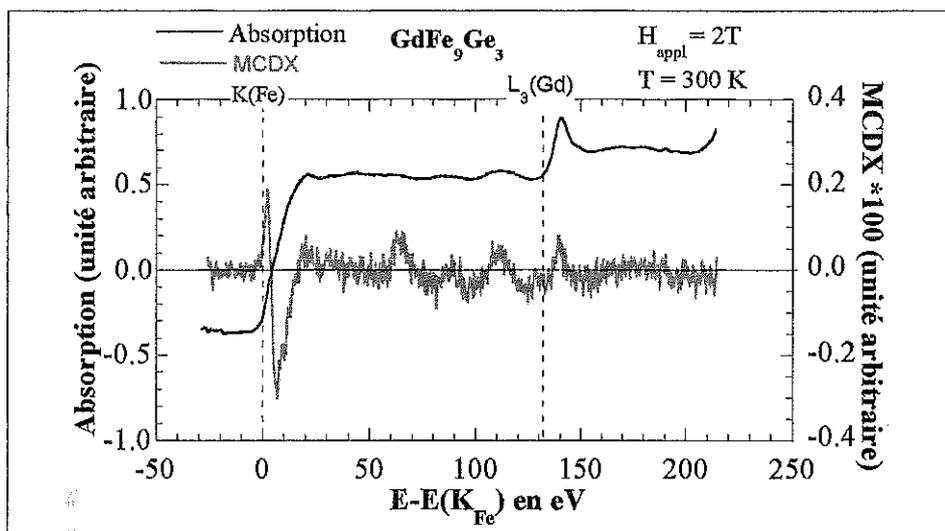


Figure 20 : Spectres d'absorption X et XMCD du germanure  $GdFe_9Ge_3$  au seuil K du fer et au seuil  $L_3$  du gadolinium pour un temps d'acquisition de 20h. Le spectre XMCD est normalisé par rapport au seuil K du fer

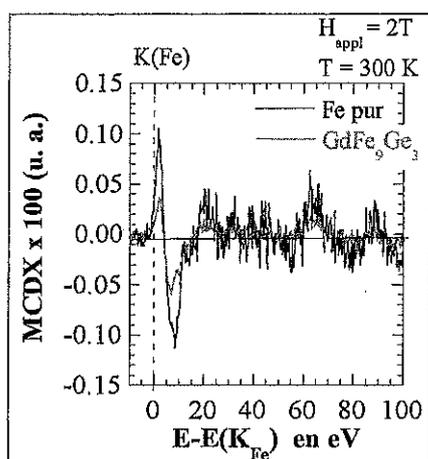


Figure 21 : Comparaison des signaux MXCD normalisés par rapport au seuil K du fer, de l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  avec le fer métal seul à température ambiante sous un champ de 2T. Le temps d'acquisition XMCD est de 20h pour  $GdFe_9Ge_3$  et de 1h pour le fer métallique

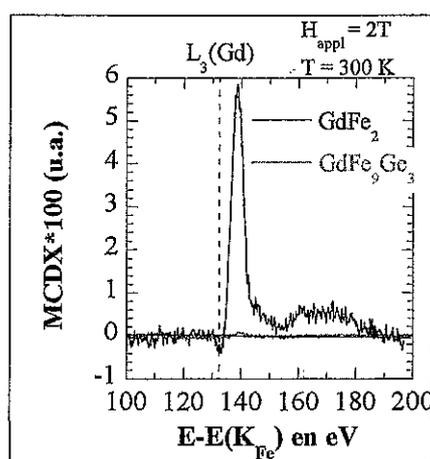


Figure 22 : Comparaison des signaux MXCD normalisés par rapport au seuil  $L_3$  du gadolinium, entre l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  et la phase de Laves  $GdFe_2$  à température ambiante sous un champ de 2. Le temps d'acquisition XMCD est de 20h pour  $GdFe_9Ge_3$  et de 2h pour  $GdFe_2$

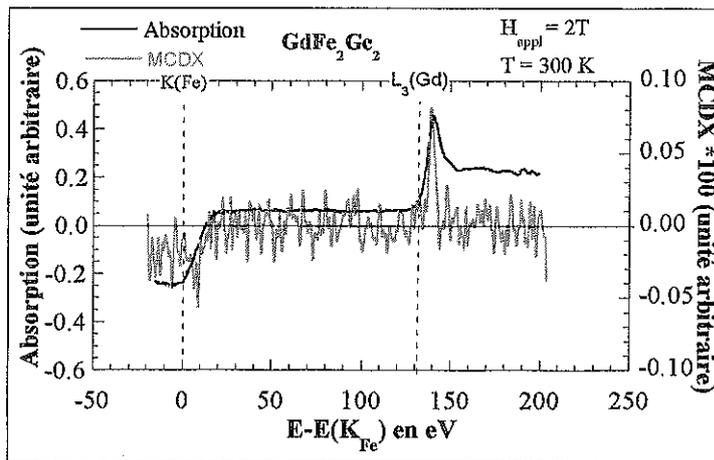


Figure 23: Spectres d'absorption X et XMCD du germaniure  $GdFe_2Ge_2$  au seuil K du fer et au seuil  $L_3$  du gadolinium pour un temps d'acquisition de 20h. Le spectre XMCD est normalisé par rapport au seuil K du fer

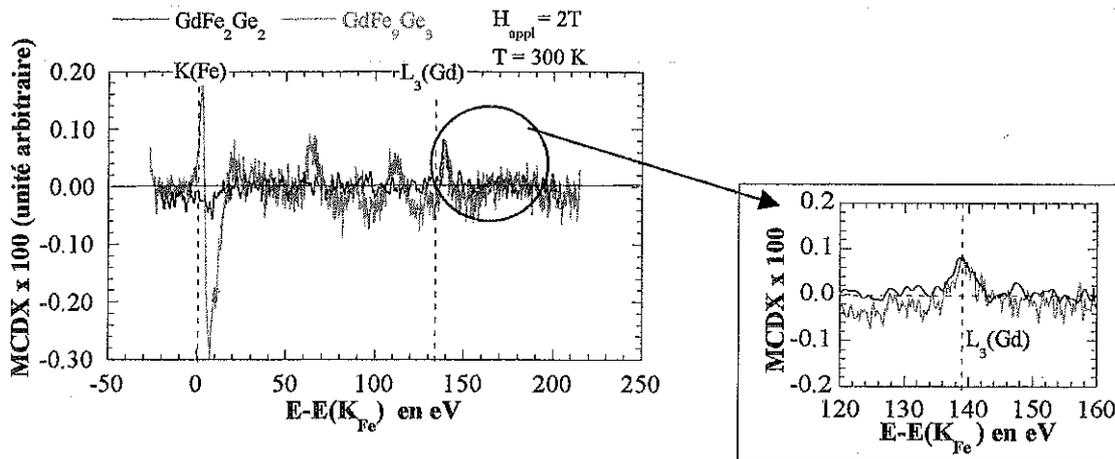


Figure 24: Comparaison des signaux MXCD normalisés par rapport au seuil K du fer, de l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  avec celui de la phase paramagnétique  $GdFe_2Ge_2$  à température ambiante sous un champ de 2T

Figure 25: Agrandissement de la contribution magnétique du gadolinium pour  $GdFe_9Ge_3$  et  $GdFe_2Ge_2$ , les spectres dichroïques étant normalisés au seuil  $L_3$  du gadolinium

## IV. Caractérisation structurale de la solution solide des germaniures par spectrométrie Mössbauer

### IV.a. Rappels sur la structure des germaniures

Compte tenu de la diffraction X, tous les germaniures étudiés apparaissent constitués d'une phase  $RFe_2X_2$  et d'une phase  $Fe_xX_y$  de composition définie par diffraction X et par microsonde/MEB. La décomposition idéale des alliages  $RFe_{12-x}X_x$  étudiés se résume à :



soit :

- une phase  $RFe_2X_2$  de type  $ThCr_2Si_2$
- un alliage  $Fe_{10-x}X_{x-2} = Fe_{(10-x)/8}X_{(x-2)/8}$  de type structural à définir
- pour  $x = 2 \rightarrow RFe_2X_2 + Fe$
- pour  $x = 2,5 \rightarrow RFe_2X_2 + Fe_{9,75}X_{6,25}$
- pour  $x = 3 \rightarrow RFe_2X_2 + Fe_{8,5}X_{12,5}$
- pour  $x = 3,5 \rightarrow RFe_2X_2 + Fe_{8,25}X_{18,75}$

Rappelons, dans un premier temps, les données bibliographiques concernant les alliages  $Fe_{(10-x)/8}X_{(x-2)/8}$  c'est à dire  $Fe_{1-x}Ge_x$  pour  $x \leq 0,25$ .

#### • Fe-Si

Dans la région riche en fer, pour des températures de l'ordre de 850-1000 °C, on distingue trois modifications structurales, une forme désordonnée et deux structures ordonnées :

- pour  $x \leq 15 \%$ , apparaît la forme  $\alpha$ , structure cubique centrée désordonnée, appelée A2, par les métallurgistes
- $\sim 15\% < x \leq 18\%$ , la forme ordonnée  $\alpha_2$ , cristallise en une structure du type CsCl, (B2)
- $\sim 18\% < x = 25\%$  la forme  $\alpha_1$ , structure cubique face centrée ordonnée de type  $Fe_3Si$  appelée DO3 par les métallurgistes.

#### • Fe-Ge

Ce système est plus complexe. A la composition  $Fe_3Ge$ , deux formes allotropiques stœchiométriques ont été caractérisées :

- la forme DO19 ( $\epsilon$ , type  $Ni_3Sn$ ), hexagonale  $P_6_3/mmc$  dite de haute température ( $>700^\circ C$ )
- la forme L12 ( $\epsilon'$ , type  $AuCu_3$ ), cubique dite de basse température

Dans la région plus riche en fer, pour des températures de l'ordre de 850-1000 °C, deux modifications structurales ont été caractérisées :

- $x \leq 10-12 \%$  : la forme  $\alpha$ , cubique centrée désordonnée (A2)
- $\sim 12\% < x < 23\%$  : la forme  $\alpha_1$ , DO3 du type  $Fe_3Si$  cubique face centrée

## **IV.b. Spectrométrie Mössbauer : étude bibliographique**

Trois types d'alliages  $Fe_{1-x}X_x$  ( $x < 25$  %) ont fait l'objet de nombreuses études par spectrométrie Mössbauer [20] (Annexe IV) :

- les alliages désordonnés  $\alpha$  Fe(Ge) à structure cubique centrée (de type A2). Dans ce type d'étude les alliages sont constitués d'une solution solide entre 0 et 10 % de germanium [21]
- l'alliage ordonné  $Fe_3Ge$   $\alpha_1$  (type DO3) sous stœchiométrie à 21% de germanium [22] et 18% de germanium [23].
- l'alliage ordonné  $\alpha_1$   $Fe_3Si$  (type DO3) sous stœchiométrie à 13 % de silicium [24]

### *IV.b.1. Alliages désordonnés $\alpha$ Fe(Ge) à structure cubique centrée (A2)*

La Figure 26 montre les spectres Mössbauer et les distributions de champs hyperfins des alliages Fe-Ge pour concentration en germanium variant de 0,9 à 8,7 %. La caractéristique essentielle des courbes de distribution de champ hyperfins  $P(H)$ , est l'existence de 1, 2, 3 ou 4 pics à  $\sim 340$ ,  $\sim 310$ ,  $\sim 275$  et  $\sim 250$  kG, lorsque  $x$  croissant, respectivement.

### *IV.b.2. Alliages ordonnés $\alpha_1$ $Fe_3X$ (type DO3) sous-stœchiométriques*

La maille élémentaire est constituée de 16 atomes répartis sur quatre sous-réseaux : A, B, C et D, chacun contenant quatre atomes.

Dans les composés stœchiométriques  $Fe_3X$  (25% at. X) les sites A, B et C sont occupés par le fer et le sous réseau D est occupé par l'atome X.

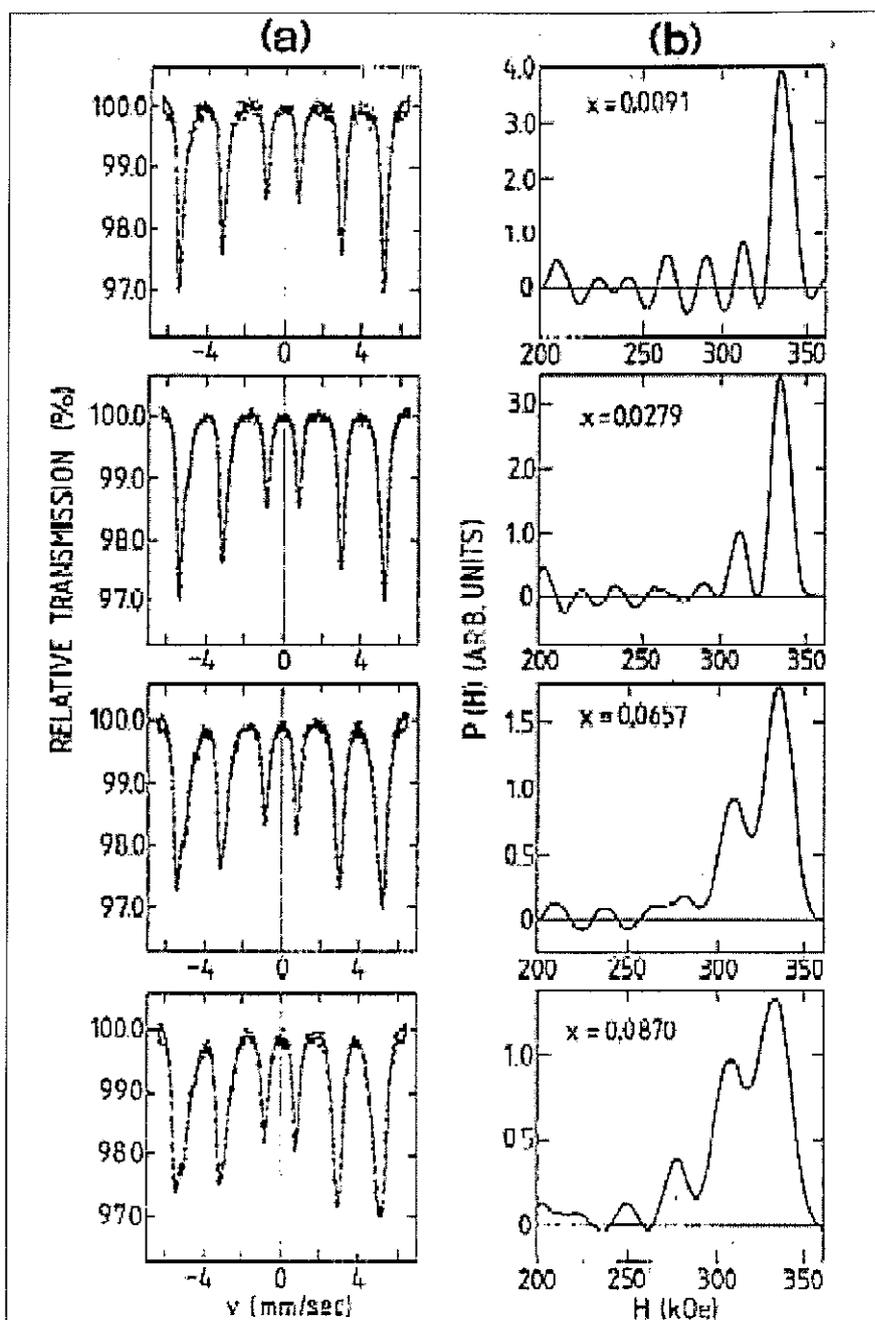


Figure 26 : Alliages désordonnés  $Fe_{1-x}Ge_x$  cubique centré :  
 (a) Spectres Mössbauer des échantillons à température ambiante  
 (b) Distributions de champs hyperfins obtenues à partir des spectres (a)  
 [21]

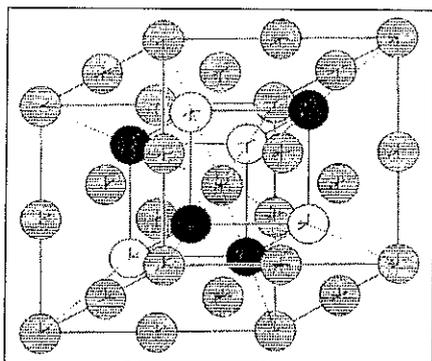


Figure 27 : Description cristallographique de la structure cubique face centrée DO3. Les cercles hachurés représentent les atomes de fer sur les sites A, les cercles noirs, les atomes de fer sur les sites B et les cercles blancs, les atomes X sur les sites C.

Dans ces conditions, le spectre Mössbauer de l'alliage Fe<sub>3</sub>Si (Figure 28) se décrit avec deux sextuplets avec des populations dans un rapport 1:2.

- sextuplet 1 : site C, un atome de fer est entouré de huit voisins fer (cube) avec  $H_1 = \sim 330$  kG
- sextuplet 2 : sites A et B, un atome de fer est entouré de quatre atomes de fer et quatre atomes X avec  $H_2 = \sim 200$  kG

Il est important de remarquer que le champ hyperfin du fer décroît avec un environnement en germanium croissant ( $X = \text{Ge}$ ).

Si la concentration en X ( $c$ ) diminue, les atomes de fer vont occuper une partie des sites D (ordre étant DO3 maintenu) créant ainsi des sites de fer supplémentaires. La population des différents sites de fer peut être calculée avec les distributions binomiales suivantes :

$$A_n = (B_n = C_n) = A(n,0) = \frac{0,5}{1-c} \binom{4}{n} (4c)^n (1-4c)^{4-n} \quad n = 0 \dots 4$$

$$D_n = D(n,0) = \frac{0,5 - 0,25c}{(1-c)(0,5-c)} \binom{6}{n} (4c)^n (1-4c)^{6-n} \quad n = 1 \dots 6$$

$$D_0 = D(0,0) = \frac{0,5 - 0,25c - c}{(1-c)(0,5-c)} + \frac{0,5 - 0,25c}{(1-c)(0,5-c)} (1-4c)^6$$

où  $A(n,0)$ ,  $B(n,0)$  ou  $C(n,0)$  représentent un atome de fer du sous-réseau A, B ou C ayant  $n$  premiers voisins X et  $D(n,0)$  un atome de fer du sous-réseau D ayant  $n$  premiers voisins X. Dans ces conditions, il existe onze différentes configurations dans le type DO3.

- Alliages Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> [23]

Le spectre Mössbauer d'un alliage contenant 13 at. % de silicium est présenté sur la Figure 29 et les champs hyperfins correspondants sont reportés dans le Tableau 1. Les proportions relatives des différents sextuplets, en accord avec les distributions binomiales précédentes, conduisent à un degré d'ordre maximum (type DO3) pour cet alliage.

- Alliage Fe<sub>0,79</sub>Ge<sub>0,21</sub> [22]

Les auteurs de la référence [22] ont étudié par diffraction X et spectrométrie Mössbauer l'alliage de composition de Fe<sub>0,79</sub>Ge<sub>0,21</sub>. Préparé par sputtering, cet alliage brut de préparation est de structure cubique centrée désordonnée. Puis par recuits successifs jusqu'à 450°C un ordre à courte évoluant vers un ordre à longue distance (de

type DO3), est mis en évidence par diffraction X. En fonction du traitement thermique, les spectres Mössbauer de cet alliage sont présentés sur la Figure 30, conjointement avec les courbes de distributions de champs hyperfins correspondantes. Le degré d'ordre d'une structure cubique face centrée prononcée (de type DO3), observé pour des températures de recuit supérieures à 400°C, est clairement identifié par les deux pics (0) et (4), c'est à dire les sites de fer ayant respectivement zéro (site minoritaire de population 1/3) et quatre (site majoritaire de population 2/3) premiers voisins germanium. Les alliages "moins ordonnés" se caractérisent par la présence des pics (1), (2) et (3) supplémentaires.

- Les phases stœchiométriques Fe<sub>3</sub>Ge cubique (L1<sub>2</sub>) et hexagonale (DO19)

Ces deux composés ont été étudiés par spectrométrie Mössbauer. Il a ainsi été observé :

- Fe<sub>3</sub>Ge cubique possède deux sites de fer dans le rapport 1:2 avec des champs hyperfins de 215 et 245 kG, respectivement.
- Fe<sub>3</sub>Ge hexagonal montre un seul site de fer avec un champ hyperfin de 230 kG.

### IV.b.3. Conclusions

La diffraction des rayons X d'une part, l'allure des spectres Mössbauer (les spectres des alliages précédents servant de référence) et les valeurs des champs hyperfins déduits des courbes P(H), d'autre part, vont permettre une analyse qualitative des alliages RFe<sub>12-x</sub>Ge<sub>x</sub>.

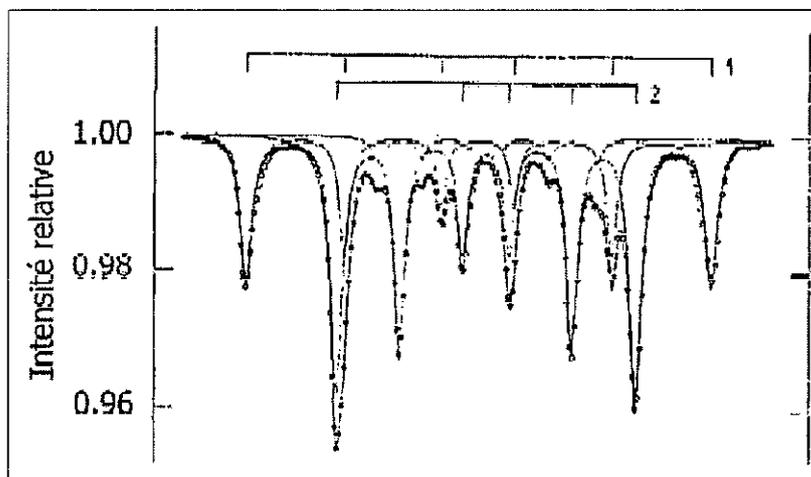


Figure 28 : Spectre Mössbauer de l'alliage ordonné stœchiométrique Fe<sub>3</sub>Si [23]

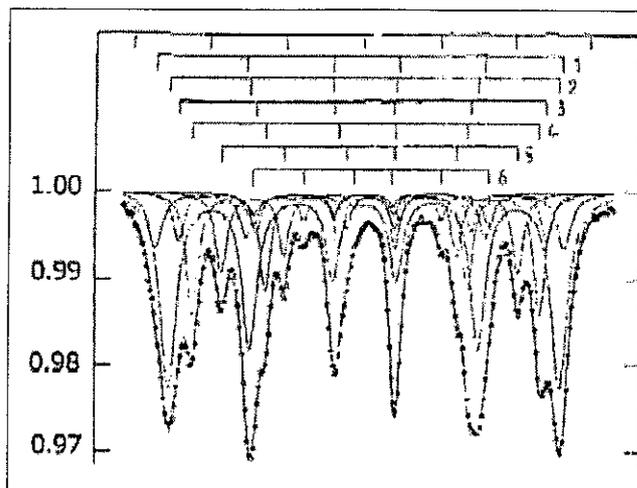


Figure 29 : Spectre Mössbauer de l'alliage Fe(Si) contenant 13 % at. silicium [24]

	$\delta$ (mm/s)	QS (mm/s)	H (T)	$\Gamma$ (mm/s)	RA (%)
1	0,01	-0,07	33,3	0,45	11,1
2	0,05	0,01	31,8	0,52	44,2
3	0,02	0,00	29,9	0,36	7,6
4	0,10	0,00	28,2	0,36	19,4
5	0,19	0,00	24,0	0,36	12,6
6	0,22	-0,02	19,0	0,36	5,1

Tableau 1 : Paramètres hyperfins de l'alliage Fe(Si) à 13 % at. de silicium

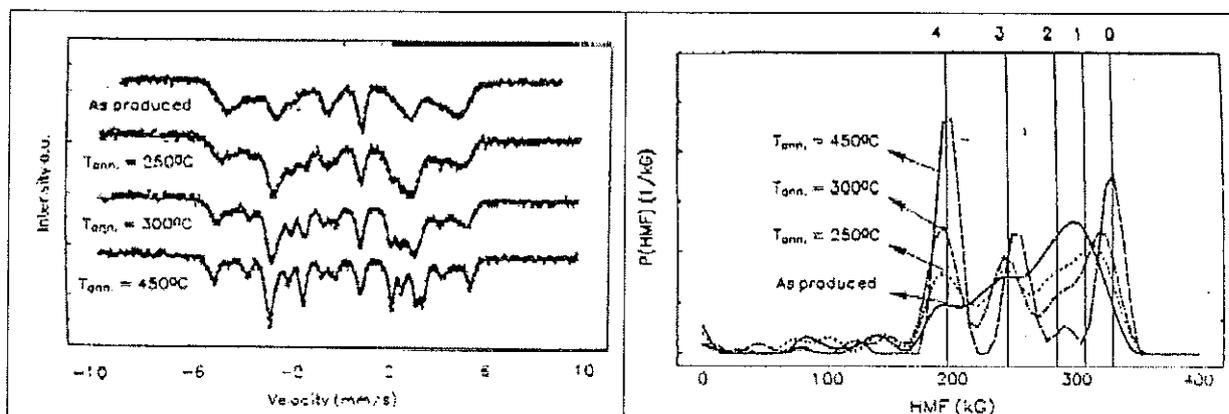


Figure 30 : Spectres Mössbauer et répartition des champs hyperfins pour les couches minces Fe<sub>0,79</sub>Ge<sub>0,21</sub> avant et après recuit [22].

### IV.c. Résultats

#### IV.c.1. Affinement des spectres Mössbauer

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés avec un spectromètre classique Wissel (Annexe IV) avec une source de <sup>57</sup>Co dans une matrice de rhodium. Ils ont été analysés par une méthode de Hesse-Rübastch sous contrainte [25] qui fournit une distribution de champ hyperfin P(H) sous la forme d'un histogramme dont la largeur du pas est Δ(H). Le produit P(H)Δ(H) est la fraction des atomes de fer qui ont un champ hyperfin compris entre H et H+ΔH (ici ΔH a été choisi = 1 kG). Les calculs sont effectués en fixant l'effet quadripolaire ξ = 0 (c'est à dire celui du fer α).

Les déplacements isomériques (IS) sont liés aux champs hyperfins par une relation du type :

$$IS = a + bH + cH^2$$

où a, b et c dépendent des éléments d'alliages (R, Fe, X). Les valeurs a, b et c ont été déduites à partir des différents couples de paramètres (IS, H) pour les alliages binaires Fe-X.

Trois relations ont été utilisées en fonction de la nature X et/ou de sa concentration :

i)  $X = Si$

$$a = 0,286 \text{ mm.s}^{-1}, b = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mms}^{-1}.\text{kG}^{-1}, c = -5 \cdot 10^{-6} \text{ mms}^{-1}.\text{kG}^{-2}$$

ii)  $X = Ge$

- *alliages peu concentrés désordonnés*

$$a = -3.28 \text{ mms}^{-1}, b = 2.3 \cdot 10^{-2} \text{ mms}^{-1}.\text{kG}^{-1}, c = -4 \cdot 10^{-5} \text{ mms}^{-1}.\text{kG}^{-2}$$

- *alliages concentrés ordonnés (type DO3)*

$$a = 0,68 \text{ mms}^{-1}, b = -1,810^{-3}, c = 0$$

Les déplacements isomériques sont donnés par rapport au fer- $\alpha$  à la température ambiante.

	IS	EQ	W		IS	EQ	W
$RFe_{12-x}Ge_x$	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	$GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)
$LaFe_{8,5}Ge_{3,5}$	0,32	0,15	0,22	$GdFe_9Ge_3$	0,32	0,13	0,24
$CeFe_{8,5}Ge_{3,5}$	0,32	0,16	0,27	$GdFe_9Si_{0,5}Ge_{2,5}$	0,31	0,16	0,24
$CeFe_{10}Ge_2$	0,32	0,15	0,28	$GdFe_9Si_1Ge_2$	0,31	0,18	0,24
$NdFe_{8,5}Ge_{3,5}$	0,32	0,17	0,21	$GdFe_9Si_{1,5}Ge_{1,5}$	0,27	0,20	0,25
$GdFe_{8,5}Ge_{3,5}$	0,32	0,13	0,22	$GdFe_9Si_{2,5}Ge_{0,5}$	0,21	0,15	0,25
$GdFe_9Ge_3$	0,32	0,13	0,23	$GdFe_9Si_3$	0,18	0,07	0,21
$GdFe_{9,5}Ge_{2,5}$	0,33	0,13	0,23				
$GdFe_{10}Ge_2$	0,32	0,13	0,25				
$DyFe_{8,5}Ge_{3,5}$	0,33	0,10	0,28				
$YFe_{8,5}Ge_{3,5}$	0,33	0,13	0,22				

Tableau 2 : Caractéristiques des spectres Mössbauer pour tous les germaniures analysés avec :

IS : déplacement isomérique ; EQ : éclatements quadripolaire ; W : largeur de raie à mi-hauteur

Remarque :

Pour chaque échantillon  $RFe_{12-x}X_x$  étudié, la partie centrale du spectre est caractérisée la contribution de la phase  $RFe_2X_2$  présente dans l'alliage analysé, et ceci quelque soit la valeur de x. Cette observation est en accord avec les diagrammes de diffraction X.

Cette contribution a été analysé par la méthode des moindres carrés en affinant un doublet quadripolaire. Les valeurs des déplacements isomériques et des éclatements quadripolaires sont rassemblées dans le Tableau 2. Elles sont en parfait accord avec les valeurs de la littérature.

## IV.c.2. Analyse des spectres expérimentaux

### IV.c.2.1. La série $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$

D'après l'analyse par diffraction X des composés  $GdFe_9Si_3$  et  $GdFe_9Ge_3$  (Figure 19), il apparaît que ces deux échantillons sont essentiellement constitués d'un mélange  $GdFe_2X_2$  et d'une solution solide à structure cubique centrée ou cubique face centrée. La décomposition pour  $x = 3$  ----->  $RFe_2X_2 + Fe_{87,5}X_{12,5}$  semble donc correcte.

Les spectres Mössbauer de ces deux échantillons ainsi que les courbes P(H) correspondantes sont présentés sur la Figure 31. Hormis le doublet central attribué à la phase paramagnétique  $GdFe_2Si_2$ , l'échantillon  $GdFe_9Si_3$  présente un spectre similaire à celui de l'alliage Fe-Si à 13 % (Figure 29). Les champs hyperfins déduits de l'analyse de la courbe P(H) sont proches de ceux observés pour l'alliage "FeSi" (Tableau 1). Il est donc raisonnable de conclure que la phase Fe(Si) caractérisée par diffraction X est de structure cubique face centrée (de type DO3) avec un degré d'ordre maximum.

L'analyse du spectre de l'échantillon  $GdFe_9Ge_3$  conduit à des conclusions analogues. Cependant, les pics des sextuplets sont légèrement élargis ("moins structurés") par rapport à ceux observés pour  $GdFe_9Si_3$  traduisant un degré d'ordre plus faible dans l'alliage Fe(Ge) type DO3. Nous reviendrons en détail sur ce point dans le paragraphe suivant.

Les spectres de la série  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$  ( $0 < y < 3$ ) sont présentés sur la Figure 32. On observe toujours le même comportement avec un élargissement croissant des pics des sextuplets au fur et à mesure que le taux en germanium augmente.

### IV.c.2.2. La série $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$

Les diagrammes de diffraction X des composés avec  $R = La, Ce, Nd, Y, Gd, Dy$ , montrent qu'ils sont essentiellement constitués d'un mélange  $RFe_2X_2$  et d'une solution solide cubique centrée (A2) ou cubique face centrée (DO3). On observe également les phases  $Fe_3Ge$  à structure hexagonale (DO19) et cubique (L1<sub>2</sub>) en impuretés plus ou moins importantes (Figure 17). La décomposition pour  $x = 3$  ----->  $RFe_2Ge_2 + Fe_{81,25}Ge_{18,75}$  semble donc correcte.

Les spectres Mössbauer de la série d'échantillons  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  avec  $R = La, Ce, Nd, Y, Gd, Dy$  ainsi que les courbes P(H) correspondantes sont présentés sur la Figure 33. La comparaison de ces données avec les résultats de Hamdeh et al. (Figure 30) conduit aux conclusions suivantes :

- la phase Fe(Ge) présente dans tous nos échantillons est à structure cubique face centrée de type DO3.
- l'élargissement des pics des sextuplets est croissant de La à Dy. Ceci nous permet de conclure que le degré d'ordre quasi maximum dans l'échantillon au lanthane, décroît légèrement avec les terres rares plus lourdes.
- les phases  $Fe_3Ge$  hexagonale et cubique (DO19 et L1<sub>2</sub>) sont parfaitement identifiées par les pics observés à 210 et 230 kG dans les courbes P(H).

- le composé au néodyme, caractérisé par une proportion de phases  $\text{Fe}_3\text{Ge}$  (hexagonale et cubique) beaucoup plus marquée que les autres germaniures, permet de confirmer ces résultats. La distribution de champ hyperfin correspondant à cet échantillon dissocie clairement la contribution de chaque phase au spectre Mössbauer (Figure 33).

#### IV.c.2.3. Les composés $\text{GdFe}_{10}\text{Ge}_2$ et $\text{CeFe}_{10}\text{Ge}_2$

Les diffractogrammes X des deux échantillons mettent en évidence la phase  $\text{RFe}_2\text{X}_2$  et le fer faiblement dopé en germanium. Dans le cas de l'échantillon au gadolinium, des raies d'impuretés que nous n'avons pas pu identifier sont également observées (Figure 18).

Les spectres Mössbauer de ces deux échantillons ainsi que les courbes  $P(H)$  correspondantes sont présentés sur la Figure 34. Hormis, le doublet central attribué à la phase paramagnétique  $\text{GdFe}_2\text{Ge}_2$ , ces échantillons présentent des spectres similaires à ceux des alliages Fe-Ge de concentration inférieure à 10 % (Figure 26). Les champs hyperfins déduits de l'analyse de la courbe  $P(H)$  sont proches de ceux observés pour l'alliage  $\text{Fe}_{96}\text{Ge}_4$ .

Il est donc raisonnable de conclure que la phase "fer" caractérisée par diffraction X est de structure cubique centrée, de type A2 désordonnée dopée à moins de 5% en germanium. Ce résultat est corrélé aux mesures de la microanalyse X et par diffraction. Toutefois, il s'agit d'un résultat remarquable car pour ces échantillons, on pouvait s'attendre à une décomposition de type  $\text{RFe}_2\text{X}_2 + \text{Fe}_8$ .

#### IV.c.2.4. La série $\text{GdFe}_{12-x}\text{Ge}_x$

Sur la Figure 36 sont comparés les spectres Mössbauer observés tout au long de la série  $\text{GdFe}_{12-x}\text{Ge}_x$  pour  $x = 2, 2,5, 3$  et  $3,5$ . Sur la Figure 35, on compare les spectres Mössbauer des échantillons  $\text{CeFe}_{10}\text{Ge}_2$  et  $\text{CeFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$ . Ces figures montrent clairement l'évolution structurale de ces échantillons lorsque la concentration en germanium augmente.

Pour  $x = 2,5$ , le spectre et la distribution de champs hyperfins sont caractéristiques d'une phase cubique centrée désordonnée à environ 8% de germanium. Pour des valeurs de  $x$  supérieures, le type structural cubique face centré est stabilisé avec (compte tenu de la faible résolution des pics des sextuplets), un degré d'ordre inférieur à l'ordre maximum en accord avec la stoechiométrie de l'échantillon analysé.

### IV.d. Conclusions

La spectrométrie Mössbauer a permis de suivre l'évolution structurale de la solution solide  $\text{Fe}(X)$  présente dans les échantillons de composition nominale  $\text{RFe}_{12-x}\text{X}_x$ , en fonction de R et/ou de  $x$ .

La présence d'impuretés identifiées ou non implique des mélanges complexes de sextuplets et on ne peut interpréter que les grandes tendances.

Cependant, il est clair que pour des teneurs faibles en métalloïde (<10%), une solution solide désordonnée de type cubique centrée prédomine. Pour des teneurs en métalloïde plus élevées, une solution solide ordonnée cubique face centrée sous stœchiométrique est stabilisée. Le degré d'ordre semble corrélé à la nature de l'élément de terre rare impliqué, un lanthanoïde léger favorisant le degré d'ordre le plus élevé. Une influence du mode de préparation sur ce degré d'ordre (non étudié au cours de cette étude) n'est bien entendu pas exclue.

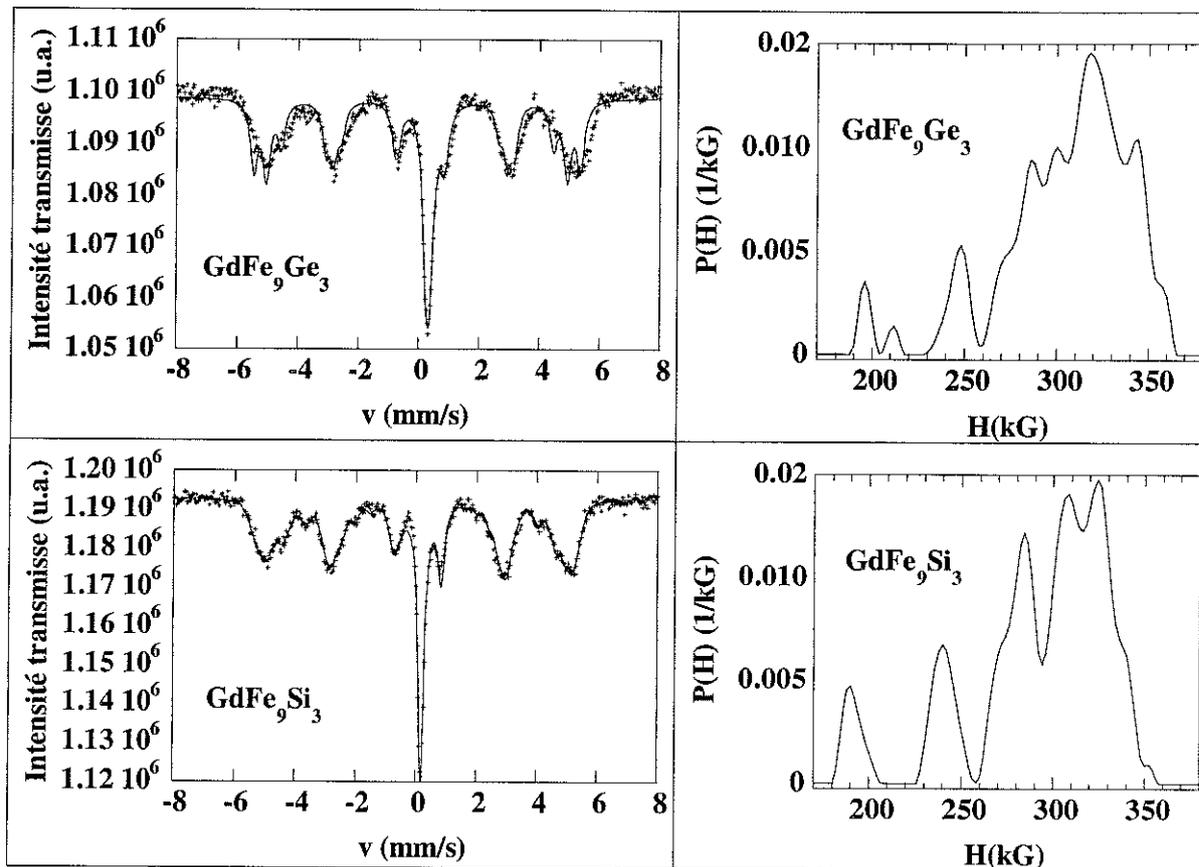


Figure 31 : Spectres Mössbauer et répartitions des champs hyperfins pour les composés  $GdFe_9Ge_3$  et  $GdFe_9Si_3$ .

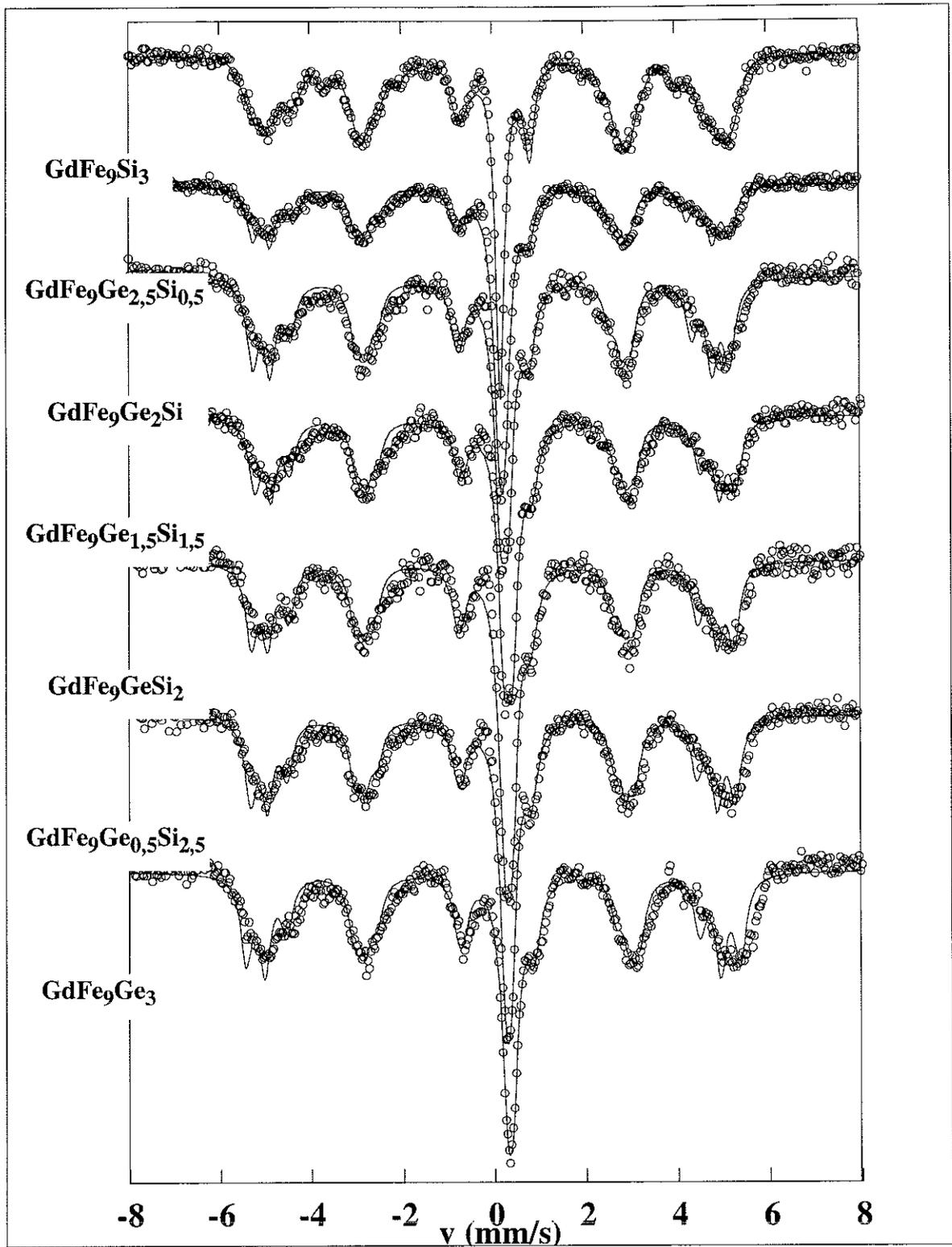


Figure 32: Evolution des spectres Mössbauer des composés  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$  en fonction de  $y$

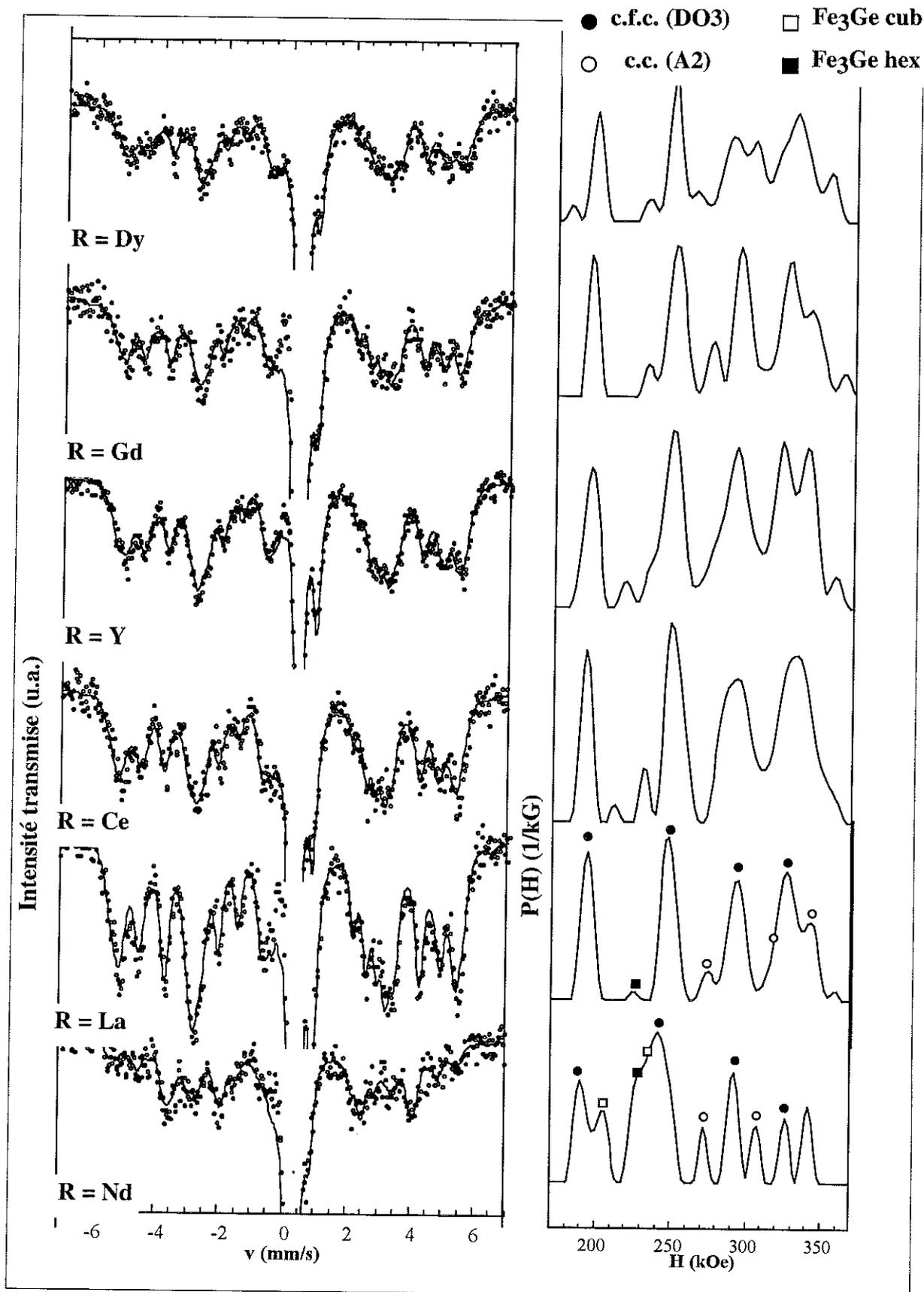


Figure 33 : Spectres Mössbauer et distributions des champs hyperfins relatifs aux alliages  $RFe_{8.5}Ge_{3.5}$

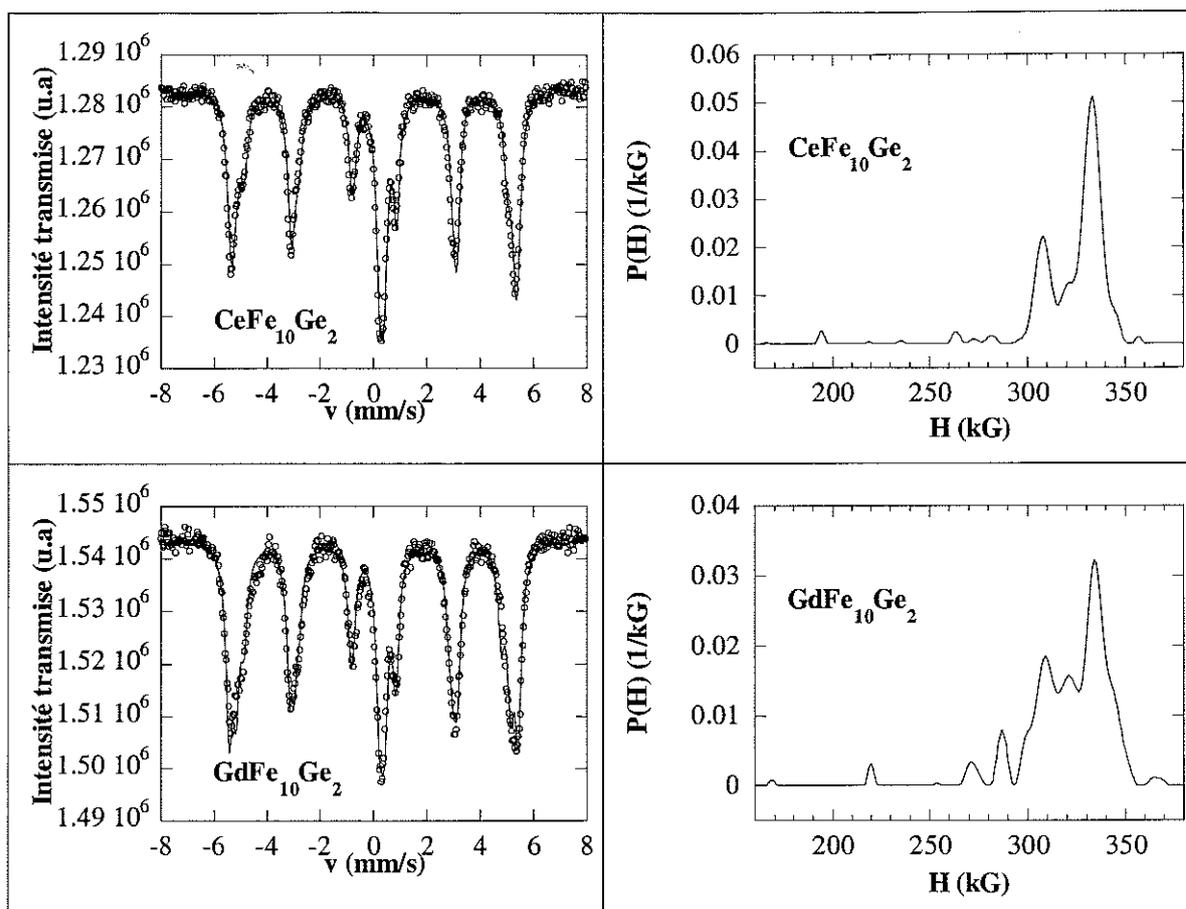


Figure 34 : Spectres Mössbauer et distributions de champs hyperfins des alliages  $\text{CeFe}_{10}\text{Ge}_2$  et  $\text{GdFe}_{10}\text{Ge}_2$ .

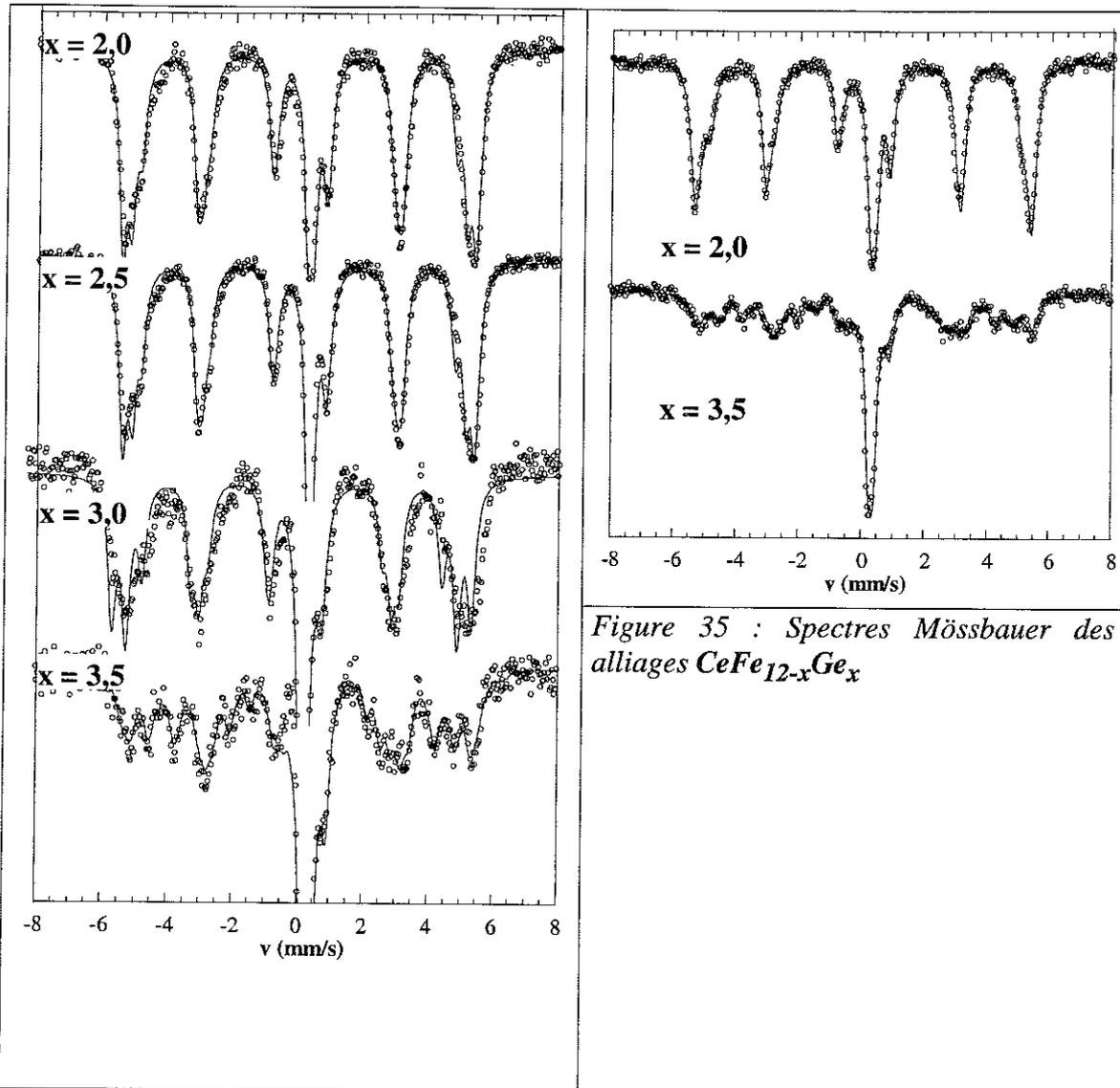


Figure 35 : Spectres Mössbauer des alliages  $CeFe_{12-x}Ge_x$

Figure 36 : Spectres Mössbauer des alliages  $GdFe_{12-x}Ge_x$

## Bibliographie du Chapitre III

- 1 Y. P. Yelsukov, V. A. Barinov, G. N. Konygin, *Phys. Met. Metall*, **62**, 4 (1986) p. 85.
- 2 D. Rossi, R. Marazza et R. Ferro, *J. Less-Common Met.*, **58** (1978) p. 79.
- 3 Mruz, O. Ya, V. K. Belsky, O. I. Bodak, B. Ya et V. E. Zavodnik, *Dopov Akad. Nauk. Ukr. RSR, Ser. B*, **6** (1987) p. 84
- 4 G. Venturini, B. Malaman, *J. Alloys Comp.*, **235** (1996) p. 201.
- 5 S. K. Malik, S. G. Saukar, V. U. S. Rao et R. Obermayer, *Magnetism and Magnet Mater.*, (1976) p. 585.
- 6 P. Salamakha, M. Konyk, O. Sologub, O. Bodak, *J. Alloys Comp.*, **234** (1996) p. 151.

- 7 F. Trombe, J. Loriers, F. Gaume-Mahn et C. Henry la Blanchetais, *Nouveau Traité de la Chimie Minérale*, ed Massons, **XVII** (1960) p.1.
- 8 A. Szytula and J. Leciejewicz, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, ed K. A. Gschneidner, **12** (1990) p. 93
- 9 Chessin, *J. Phys. Chem. Solids*, **24** (1963) p. 261.
- 10 O. Kubaschewski, *Iron-Binary Phase Diagrams*, ed. Springer-Verlag, (1982) p. 43
- 11 P. Pascal, *Nouveau traité de la Chimie Minérale*, ed Masson, **XVII** (19) p. 872.
- 12 J. W. Drijver, S. G. Sinnema et F. van der Woude, *J. Phys. F*, **6** (1976) p. 2165.
- 13 M. F. Fedyna, *Phase equilibria crystal structures and physical properties of compounds in the systems, Pr, Tm-Fe, Co, Ni-Ge*, Ph D., Chemistry thesis, Lvov State University (1988) p. 1.
- 14 O. Ya Oleksyn, Yu. K. Gorelenko, O. I. Bodak, *Conference on Solide Compounds of Transition Elements*, Münster, **P-254-FR, SA** (1991)
- 15 W. Rieger et E. Parthé, *Monatsh. Chem.*, **100** (1969) p. 444.
- 16 O. Kubaschewski, *Iron-binary phase diagrams*, ed Springer-Verlag, (1982) p. 136
- 17 B. T. Thole, P. Carra, F. Sette et G. van der Laan, *Phys Rev. Lett.*, **68**, (12) (1992) p. 1943.
- 18 P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli et X. Wang, *Phys Rev. Lett.*, **70** (1993) p.694.
- 19 C. Giorgetti, Université Paris-Sud Orsay, *Thèse*, (1994).
- 20 C. Janot, *L'effet Mössbauer et ses application à la physique du solide et à la métallurgie physique.*, Masson & Cie, (1972).
- 21 S. M. Dubiel et W. Zinn, *Phys. Rev. B*, **28**, (1) (1983) p. 67.
- 22 H. H. Hamdeh, S. A. Olivier, B. Fultz et Z. Q. Gao, *J. Appl. Phys.* **74**, (8) (1998) p. 5117
- 23 L. Rimlinger et C. Lecorre, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **t. 276**, série C (1973) p. 735.
- 24 G. Rixecker, P. Schaff et U. Gonser, *Phys. Stat. Sol. A* **139** (1993) p. 309.
- 25 G. Le Caer and J. M. Dubois, *J. Phys. E : Instrum.*, **12** (1979) p. 1083



## CHAPITRE IV

# CARACTERISATION STRUCTURALE DES MATERIAUX HYPERTREMPES

<b>I. LES «FINEMETS» HYPERTREMPÉS .....</b>	<b>101</b>
I.a. Morphologie des «Finemets» hypertremvés .....	101
I.a.1. <i>Formes et reliefs</i> .....	101
I.a.2. <i>Homogénéité des «Finemets» hypertremvés</i> .....	101
I.b. Analyse moyenne de la structure.....	103
I.b.1. <i>Etude de l'élargissement des raies de diffraction</i> .....	104
I.b.2. <i>Composition moyenne des cristallites</i> .....	107
I.b.3. <i>Conclusion</i> .....	108
I.c. Analyse locale de la structure par diffraction électronique TEM.....	108
I.c.1. <i>Analyse par diffraction en aire sélectionnée</i> .....	109
I.c.2. <i>Analyse en mode image</i> .....	110
I.c.3. <i>Conclusions</i> .....	111
I.d. Fractions volumiques des phases amorphe et nanocristallisée.....	111
I.d.1. <i>Fraction volumique de la phase amorphe</i> .....	111
I.d.2. <i>Fraction volumique des nanocristallites</i> .....	112
I.e. Influence du recuit sur la structure .....	113
I.e.1. <i>Cinétique de cristallisation</i> .....	113
I.e.2. <i>Influence de la température de recuit sur la structure</i> .....	116
I.f. Conclusion.....	121
<b>II. LES GERMANIURES HYPERTREMPÉS.....</b>	<b>122</b>
II.a. Morphologie des germaniures hypertremvés .....	122
II.b. Analyse moyenne de la structure.....	123
II.b.1. <i>Etude de l'élargissement des raies de diffraction</i> .....	124
II.b.2. <i>Composition des cristallites</i> .....	125
II.b.3. <i>Conclusions</i> .....	125
II.c. Analyse locale de la structure par diffraction électronique TEM.....	126
II.d. Conclusion.....	126
II.e. Influence du recuit .....	127
<b>III. CONCLUSION .....</b>	<b>130</b>



Après avoir caractérisé la structure des «précurseurs Finemets» et des germaniures, dans leur état brut de fusion, on souhaite modifier la taille des cristallites et le champ d'anisotropie des deux familles de matériaux afin de modifier la réponse en fréquence du spectre de perméabilité. Durant le procédé d'hypertrempe sur roue, l'alliage en fusion est refroidi brutalement par la roue en cuivre tournant à grande vitesse. Cette technique amène l'alliage dans une structure dite «gelée» où l'ordre cristallin à grande échelle est sensiblement réduit. Dans ce chapitre, les modifications structurales des alliages «Finemets» et des germaniures hypertrempés sont analysées. A partir de l'état hypertrempé, un recuit est appliqué aux alliages hypertrempés pour chacune des familles de matériaux dans l'objectif de transformer la taille des nanocristallites. On suit alors l'évolution structurale au cours du traitement thermique et ses conséquences éventuelles sur le comportement magnétique.

## I. Les «Finemets» hypertrempés

### I.a. Morphologie des «Finemets» hypertrempés

#### I.a.1. Formes et reliefs

Après hypertrempe, les «Finemets» se présentent de manière générale sous forme de ruban dont l'aspect dépend de la vitesse tangentielle appliquée à la roue durant l'élaboration. En effet, pour les faibles vitesses ( $\approx 15$  m/s), les rubans obtenus pour AgMgSn1 sont de forme grossière, larges ( $\approx 4$  mm) et épais ( $\approx 100$   $\mu$ m) et présentent une surface rugueuse. Les autres rubans, élaborés à des vitesses plus importantes (entre 25 et 31 m/s), révèlent une surface beaucoup plus lisse, sans rugosité marquée. De plus, ils sont plus minces, entre 60 et 90  $\mu$ m, pour une largeur variant entre 1 et 3 mm.

Loin de montrer la flexibilité des Finemets classiques de composition Fe-Cu-Nb-Si-B, les rubans ainsi hypertrempés se révèlent au contraire extrêmement cassants et ceci, quelle que soit la vitesse tangentielle de la roue. La fragilisation de ces rubans laisse présager une cristallisation partielle des alliages hypertrempés.

L'alliage AgMgSn1, hypertrempé à  $v = 50$  m/s, se distingue des autres alliages «Finemets» en formant de fines billes sphériques (Figure 1) de taille inférieure à 200  $\mu$ m. Dans ce cas particulier, la vitesse tangentielle importante de la roue amène un contact trop bref entre l'alliage en fusion et la roue en cuivre : l'hypertrempe n'est pas totale. L'alliage, encore en fusion, rebondit sur la roue et se solidifie sous l'effet du jet d'argon situé en aval de la roue, lui conférant sa forme sphérique régulière.

#### I.a.2. Homogénéité des «Finemets» hypertrempés

Le polissage de l'échantillon hypertrempé, nécessaire à la caractérisation MEB, est particulièrement délicat compte tenu de la fragilité des rubans. Malgré ces difficultés de préparation, des images en électrons rétrodiffusés ont été obtenues pour les alliages AgMgSn1 et Ag2Y hypertrempés respectivement à 30 et 31 m/s.

Les photos des Figures 2, 3 et 4, révèlent clairement la disparition de la morphologie dendritique biphasée caractéristique de l'état brut de fusion, au profit d'une dispersion homogène de fins corpuscules (blanc) dans une matrice (contraste noir). La taille des précipités blancs étant typiquement inférieure à 500 nm, la détermination de leur composition par analyse X est impossible compte tenu du diamètre du faisceau électronique incident.

- Précipités

Comme dans son état brut de fusion, le matériau AgMgSn1 hypertrempé à 30 m/s, possède une répartition homogène de précipités d'argent de 1 à 3  $\mu\text{m}$  de diamètre. En revanche, en ce qui concerne l'alliage AgMgSn2, le procédé d'hypertrempe, a permis l'incorporation des précipités d'étain dans la matrice Fe-Si-B. L'alliage Ag2Y ne comporte aucun précipité dans son état brut de fusion ; il en est de même dans son état hypertrempé. La technique de fusion utilisée, précédant le procédé d'hypertrempe, constitue l'un des facteurs qui influence l'incorporation des éléments substitutifs des matériaux Finemet. En procédant à l'élaboration par la technique de fusion n°2 suivie de l'hypertrempe, on réussit à allier tous les éléments substitutifs (notamment l'argent) dans la matrice Fe-Si-B.

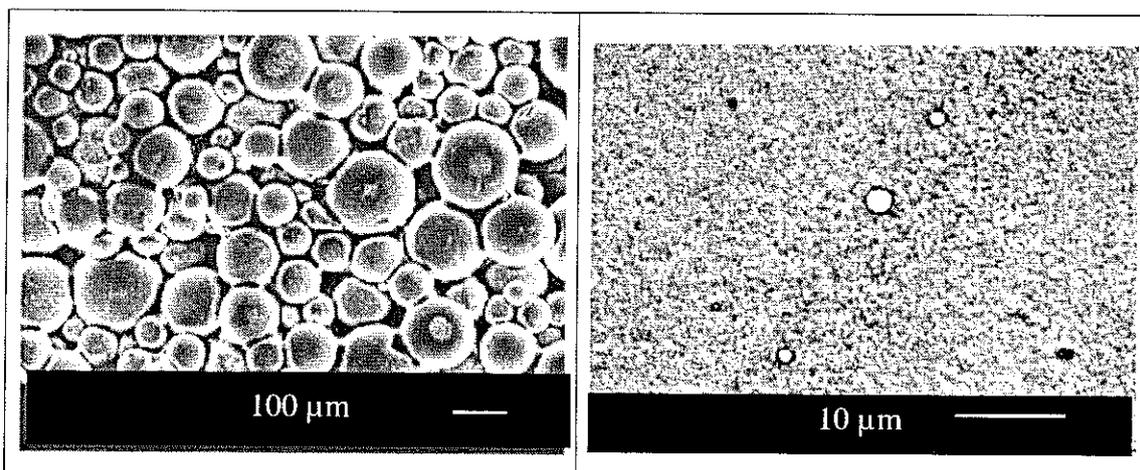


Figure 1 : Photo en électrons rétrodiffusés de AgMgSn<sub>1</sub> hypertrempé à  $v = 50 \text{ m/s}$

Figure 2: Photo MEB en électrons rétrodiffusés du Finemet AgMgSn<sub>1</sub> hypertrempé à 30 m/s

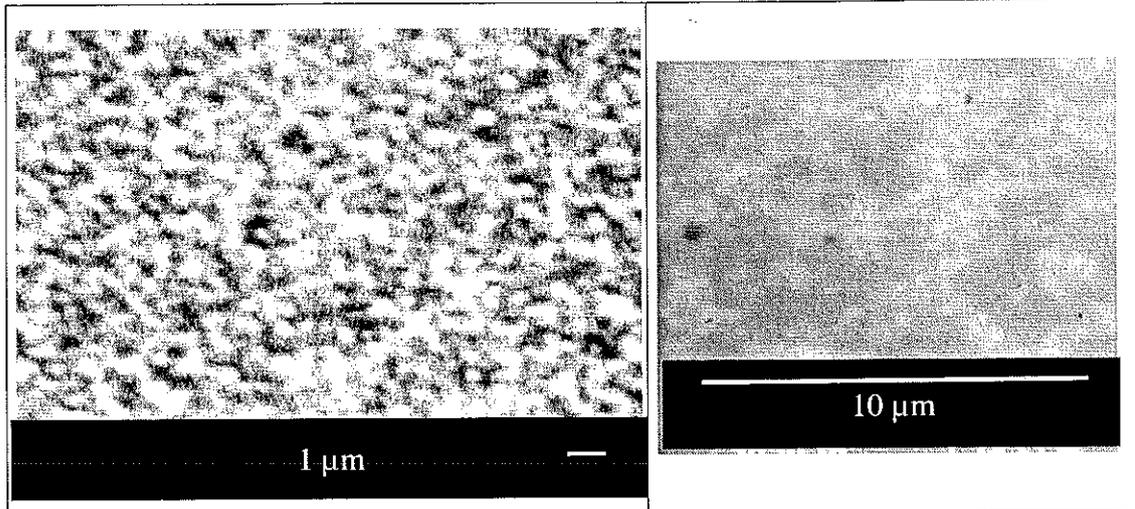


Figure 3: Photo MEB en électrons rétrodiffusés du Finemet AgMgSn<sub>1</sub> hypertrempé à 30 m/s

Figure 4: Photo MEB en électrons rétrodiffusés du Finemet Ag<sub>2</sub>Y hypertrempé à 31 m/s

### ***1.b. Analyse moyenne de la structure***

Les diagrammes de diffraction X des «Finemets» hypertrempés révèlent la présence de pics de diffraction plus ou moins intenses, caractéristiques de la solution solide Fe(Si). Ces pics montrent clairement qu'un ordre cristallin s'est formé et ceci quelle que soit la vitesse de la roue lors du processus d'hypertrempe. Ainsi, les rubans ne sont pas totalement amorphes, caractéristique typique des rubans Finemets classiques FeCuNbSiB. Le profil des raies de diffraction des rubans hypertrempés est comparable à celui des Finemets classiques lorsqu'ils ont subi un recuit au-delà de leur température de cristallisation. Les «Finemets» hypertrempés sont partiellement cristallisés avec une microstructure qu'il convient de caractériser.

Les «Finemets» hypertrempés, conservent les phases cristallisées par rapport à leur état brut de fusion. Toutefois, on note une diminution importante de l'intensité des pics de diffraction et ceci quelle que soit la vitesse de la roue d'hypertrempe (Figure 5). Ce comportement traduit la réduction du nombre de «domaines cohérents» dans l'alliage. Les «domaines cohérents» représentent le nombre de cristallites ayant la même orientation cristallographique, (souvent extrapolé au nombre total de cristallites). On note également un élargissement des pics de diffraction pouvant résulter de deux contributions essentielles :

- la diminution de la taille des cristallites,
- les microdéfauts résultants des fluctuations locales de distances interatomiques liées à diverses causes (présences d'interstitiels, de lacunes, de dislocations, de joints de grains,...).

Comme l'élargissement des pics de diffraction varie avec la vitesse de la roue, il apparaît essentiel de dissocier les différentes contributions à l'augmentation de la largeur intégrale des raies (Figure 6).

Quelle que soit la vitesse appliquée à la roue, aucun pic de diffraction relatif à une précipitation isolée d'argent n'apparaît sur les diagrammes de diffraction (Figure 6). Par

conséquent, les fins précipités d'argent, détectés par imagerie MEB sur les rubans AgMgSn1, sont sans doute non représentatifs de l'ensemble du matériau.

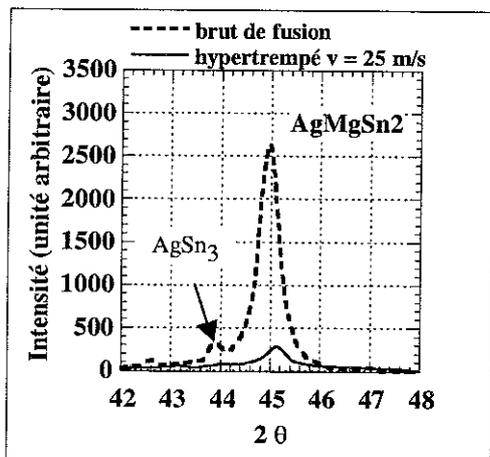


Figure 5 : Comparaison de l'intensité diffractée du pic (110) entre le "précurseur Finemet" et le "Finemet" AgMgSn2 hypertrempé à 25 m/s

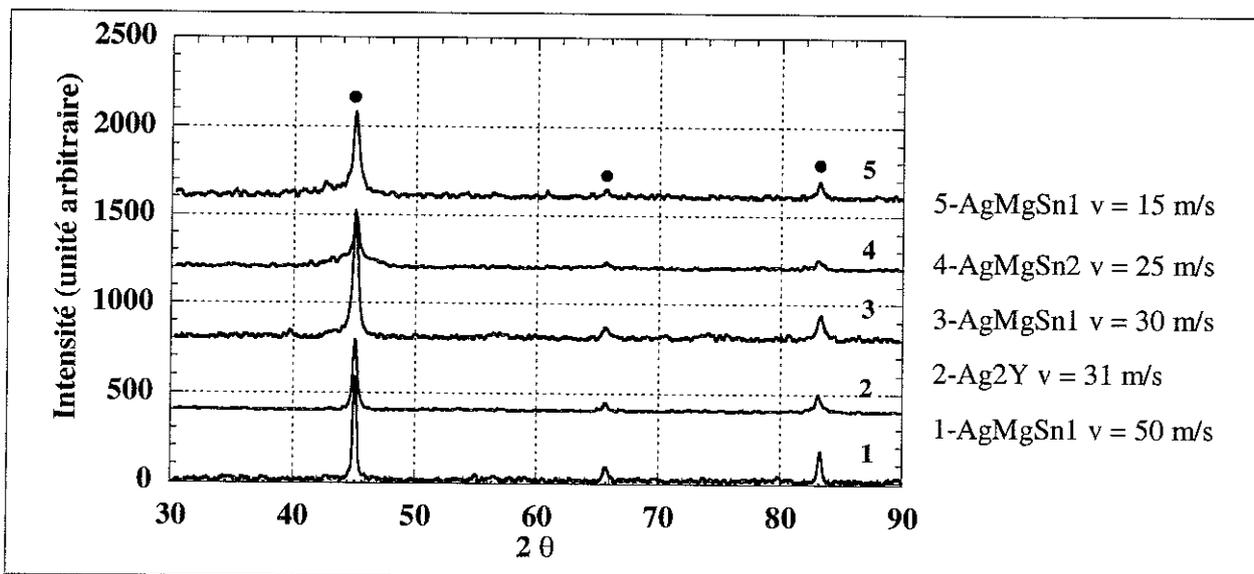


Figure 6 : Evolution des diagrammes de diffraction ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) des "Finemets" en fonction de la vitesse tangentielle de la roue

### 1.b.1. Etude de l'élargissement des raies de diffraction

Afin de séparer les contributions de la taille des cristallites et des microdéfauts sur la largeur intégrale des raies, il est judicieux d'employer la méthode de Williamson et Hall [1]. Une correction de la largeur intégrale est introduite afin de tenir compte de l'élargissement instrumental évalué avec un étalon de silicium bien cristallisé. Cette méthode repose sur des hypothèses simplificatrices qui supposent que les différentes causes d'élargissement s'additionnent.

La contribution des microdéfauts à l'élargissement est donnée par :

$$\beta = \eta \tan(\theta) \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} - \text{ où } \eta : \text{ le coefficient de microdéfauts.} \\ - \beta : \text{ la largeur intégrale angulaire d'une raie de} \\ \text{diffraction exprimée en radian} \end{array}$$

D'après la formule de Scherrer, la contribution de la taille est donnée par :

$$\beta = \frac{K\lambda}{L_m \cos \theta} \quad \text{où} \quad \begin{array}{l} K : \text{ constante de Scherrer } \approx 1 \\ \lambda : \text{ longueur d'onde du rayonnement (1,5406 \text{ \AA})} \\ L_m : \text{ taille moyenne des cristallites} \end{array}$$

En sommant les deux contributions, on arrive à la formule suivante :

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{L_m} + \eta \sin \theta$$

En traçant la courbe  $\beta \cos \theta = f(\sin \theta)$ , on peut déterminer la part des deux contributions : la pente de la droite est un paramètre sans dimension correspondant à la contribution des microdéfauts, et l'ordonnée à l'origine donne la taille des cristallites grâce à la formule de Scherrer. La droite est tracée sur des raies de même famille de plans réticulaires afin de s'affranchir de la présence éventuelle d'effet de forme des cristallites. Si la droite passe par 0, les microdéfauts sont la seule cause de l'élargissement des pics. Au contraire, si la droite est horizontale, la largeur à mi-hauteur  $\beta$  est directement proportionnelle à la taille des cristallites  $L_m$ .

Ici, les «Finemets» bruts de fusion et hypertrempés se caractérisent par uniquement trois pics de diffraction relatifs aux plans réticulaires (110), (200) et (211) de la solution solide Fe(Si). Ces trois pics appartenant à différentes familles de plans réticulaires, en première approximation, on suppose que les contributions à l'élargissement des raies sont isotropes dans toutes les directions cristallographiques. Comme il n'est pas exclu que le procédé d'hypertrempe induise une orientation préférentielle de cristallisation ou *texture*, cette hypothèse s'avère critique. Par conséquent, les résultats obtenus seront considérés comme des tendances plutôt que la description d'un comportement exact.

## I.b.1.1. Evolution de la taille des cristallites

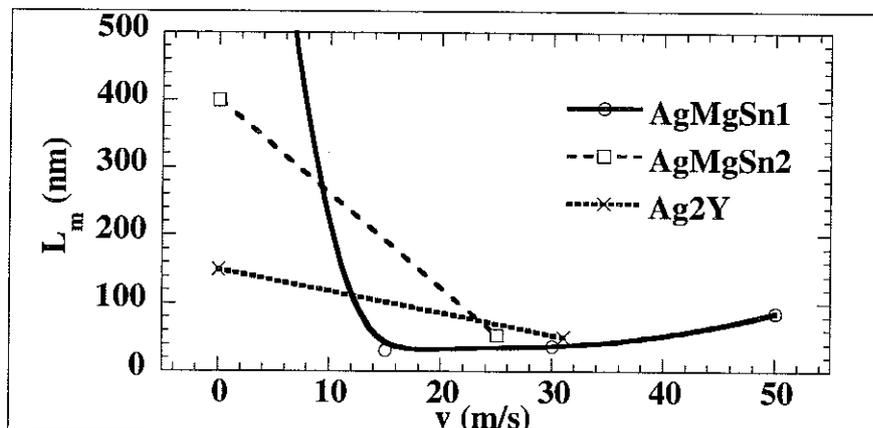


Figure 7 : Evolution de la taille des cristallites  $L_m$ , en fonction de la vitesse de la roue  $v$ , pour les différentes compositions de «Finemets» hypertrempés

On peut s'étonner de la grande différence de taille des cristallites des «Finemets» bruts de fusion lorsqu'ils sont élaborés par la technique de fusion n°1 ou n°2 (Figure 7). En effet, AgMgSn1 montre des cristallites de taille micrométrique, alors que pour AgMgSn2, la taille moyenne des cristallites n'est que de 150 nm. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les «précurseurs Finemets» cristallisent en un système biphasé constitué de deux solutions solides  $Fe(Si)_1$  et  $Fe(Si)_2$  de compositions différentes,  $Fe(Si)_1$  étant la phase majoritaire. Lorsqu'ils sont élaborés par la technique de fusion n°2, les «précurseurs Finemets» montrent une proportion plus importante de phase  $Fe(Si)_2$ . Cette proportion plus importante conduit à un élargissement des pics diffractés se décomposant en deux pics élémentaires relatifs aux deux compositions différentes.

Lorsque la vitesse de la roue augmente, la taille des cristallites  $Fe(Si)$  tend à diminuer, atteignant une valeur minimale d'environ 40 nm pour  $v \approx 25-31$  m/s. Au-delà de cet intervalle de vitesse, la taille moyenne des cristallites augmente rapidement (90 nm à  $v = 50$  m/s). La vitesse de la roue d'hypertrempe est l'un des paramètres du procédé qui influence fortement la nanostructure résultante des «Finemets». Pour une vitesse de roue optimisée, la taille des nanocristallites des rubans (30 à 50 nm) reste cependant supérieure à celle des Finemets classiques  $FeCuNbSiB$  nanocristallisés, ( $\approx 20$  nm)[2], [3]. De ce fait, on émet plusieurs hypothèses :

- hormis la vitesse tangentielle de la roue, les paramètres de l'hypertrempe ne sont pas suffisamment optimisés pour obtenir une nanostructure aussi finement divisée que dans le cas des Finemets classiques. Il faudrait, à ce titre, étudier systématiquement tous les paramètres pouvant intervenir dans le procédé d'hypertrempe (pression d'éjection, température de fusion, inclinaison de la buse ..),

- la quantité d'argent dans nos rubans hypertrempés pourrait être trop faible pour jouer pleinement son rôle ségrégateur. Cette hypothèse apparaît peu probable car s'il est vrai que les précipités d'argent apparaissent dans les «Finemets» AgMgSn1, les autres alliages ne montrent pas de tels précipités. De plus, l'analyse en diffraction électronique TEM, de Ag2Y hypertrempé (paragraphe I.c), met en évidence la présence de cet élément très finement divisé dans les rubans.

- l'argent en tant qu'élément ségrégateur pourrait s'avérer moins efficace que le cuivre utilisé dans les Finemets classiques.

Selon les travaux de Herzer [4], les Finemets classiques sans cuivre donnent lieu, après recuit, à des cristallites de taille avoisinant 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ . Cette tendance permet d'affirmer que l'adjonction de l'argent dans les «Finemets» remplit efficacement son rôle d'agent ségréateur.

### I.b.1.2. Evolution des microdéfauts

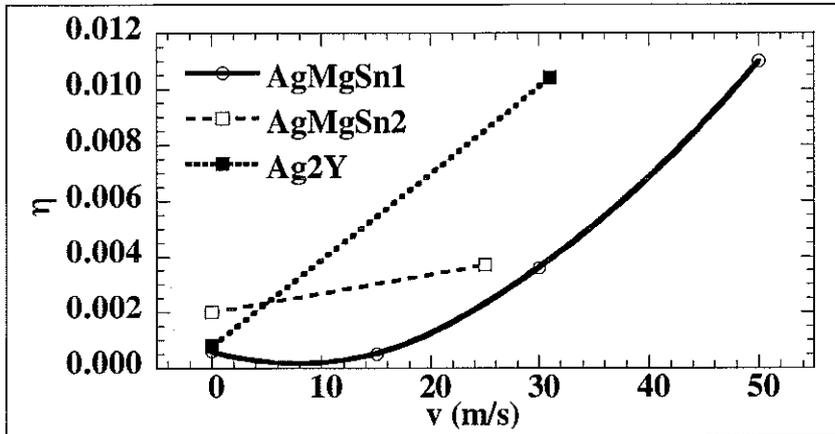


Figure 8 : Evolution de l'importance des microdéfauts des cristallites  $\eta$ , en fonction de la vitesse de la roue  $v$ , pour différentes compositions de «Finemets» hypertrempés

D'après la Figure 8, l'importance des microdéfauts augmente progressivement avec la vitesse de la roue d'hypertrempe. On note toutefois une contribution plus importante pour les «Finemets» élaborés à partir de la technique de fusion n°2. La présence croissante de microdéfauts cristallins avec la vitesse de la roue résulte de fluctuations locales de paramètres liés à :

- l'existence d'un gradient de concentration dans la solution solide Fe(Si),
- l'existence de faute d'empilement de la phase Fe(Si),
- la multiplication de défauts inter ou intra cristallites engendrés par l'hypertrempe.

A partir des diagrammes de diffraction X, il ne nous est pas possible de résoudre de façon univoque les différentes classes et caractéristiques des microdéfauts.

### I.b.2. Composition moyenne des cristallites

Suite à l'affinement du paramètre de maille de la solution solide cubique centrée ou cubique face centrée, la composition «moyenne» des nanocristallites peut être estimée pour chaque alliage hypertrempé à différentes vitesses (Tableau 1). Ne pouvant définir si l'augmentation des microdéfauts résulte de gradients de concentration ou d'accroissement de défauts cristallins, la composition des nanocristallites doit être considérée comme une valeur moyenne représentative du ruban. D'après la Figure 9, la teneur en silicium dans la solution solide Fe(Si) relatives aux alliages AgMgSn1 et AgMgSn2, s'appauvrit lorsqu'on optimise la formation d'une nanostructure finement divisée pour une vitesse de roue avoisinant 30 m/s. En ce qui concerne l'alliage Ag2Y, la composition de la solution solide Fe(Si) n'apparaît pas affectée par le procédé d'hypertrempe sur roue.

D'après la littérature, sous l'action du recuit, les Finemets classiques montrent une concentration moyenne en silicium légèrement croissante (de 16 % at. à 20 % at.) avec la taille des nanocristallites [5], [6]. Pour les rubans «Finemets», on observe les mêmes

tendances avec un appauvrissement sensible en silicium de la solution solide Fe(Si) lorsque la taille des cristallites est minimale.

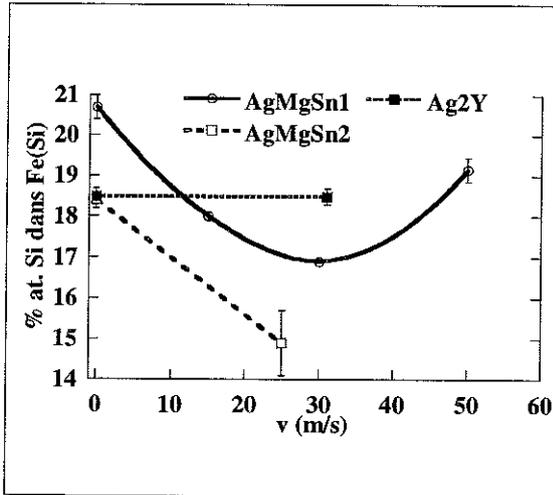


Figure 9 : Evolution de la composition des cristallites en fonction de la vitesse d'hypertrempe (v)

AgMgSn1	a (Å)	% at. Si dans Fe(Si)
v = 0	2,837 ± 0,001	20,7 ± 0,3
v = 15m/s	2,843 ± 0,002	18,0 ± 0,1
v = 30m/s	2,846 ± 0,001	16,9 ± 0,1
v = 50m/s	2,840 ± 0,006	19,2 ± 0,3
AgMgSn2		
v = 0	2,842 ± 0,005	18,4 ± 0,2
v = 25m/s	2,850 ± 0,002	14,9 ± 0,8
Ag2Y		
v = 0	2,842 ± 0,001	18,5 ± 0,2
v = 31 m/s	2,842 ± 0,001	18,5 ± 0,2

Tableau 1 : Influence de la vitesse de la roue sur le paramètre de maille a, et sur la composition de la solution solide Fe(Si) des «Finemets».

### I.b.3. Conclusion

L'élargissement des raies de diffraction des «Finemets» est dépendante de la vitesse de la roue d'hypertrempe. Elle résulte d'une part de la contribution des microdéfauts augmentant continûment avec la vitesse de la roue et d'autre part de la diminution de la taille des cristallites (valeur minimale ≈ 40 nm pour une vitesse de la roue ≈ 30 m/s). La vitesse de la roue constitue donc un facteur important du procédé qui influence la nanostructure des rubans. La taille des cristallites demeure sensiblement plus importante que celle des Finemets nanocristallisés substitués au cuivre. Ceci peut provenir d'une activité moins efficace de l'argent par rapport au cuivre en tant qu'agent ségrégateur ou de l'optimisation insuffisante du procédé d'hypertrempe.

La diminution du nombre des cristallites et l'élargissement des pics de diffraction et la présence d'un fond continu élevé, laissent présager l'existence d'une phase amorphe qu'il n'est pas possible de détecter par diffraction X. Il convient de caractériser la matière environnant les nanocristallites. Pour ce faire, une analyse à sonde localisée de faible taille est souhaitable. A ce titre, le paragraphe I.c développe l'étude de la nanostructure des «Finemets» par diffraction électronique au microscope à transmission.

### I.c. Analyse locale de la structure par diffraction électronique TEM

La caractérisation moyenne des «Finemets» hypertrempés, par diffraction X et par MEB, ne nous permettant pas de détecter la formation possible d'une phase amorphe, la technique d'analyse appropriée relève de la diffraction électronique en aire sélectionnée (Annexe II).

Ainsi la nanostructure des «Finemets» a pu être caractérisée grâce au microscope électronique en transmission en mode diffraction et en mode image (Annexe II).

### *I.c.1. Analyse par diffraction en aire sélectionnée*

En mode diffraction, les clichés observés révèlent quasiment les mêmes tendances pour tous les «Finemets» hypertrempés quelle que soit leur composition et quelle que soit la vitesse de la roue. Nous présentons, à titre d'exemple, l'analyse par diffraction électronique de l'alliage Ag<sub>2</sub>Y hypertrempé à 31 m/s.

- Zones amorphes

Parmi tous les clichés obtenus sur le ruban représentatif par diffraction en sélection d'aire, les plus fréquemment rencontrés sont illustrés par la Figure 10-a. Cette figure montre un halo diffus, traduisant l'état amorphe de la zone analysée et identique à ceux des clichés obtenus pour les Finemets classiques FeCuNbSiB hypertrempés. Le diamètre de cet halo est compatible avec les distances les plus probables entre les premiers voisins Fe-Fe dans la structure cubique centrée désordonnée. Ce résultat met donc en évidence l'existence d'une phase amorphe à base de fer dans les «Finemets» hypertrempés.

- Zones nanocristallisées

On trouve, par ailleurs, un autre type de diagramme représenté sur la Figure 10-b. Ce cliché présente une répartition d'anneaux concentriques, appelés anneaux de Debye et Scherrer, d'intensité modulée selon la taille et l'orientation des cristallites. Compte tenu du diamètre du diaphragme en sélection d'aire, des différents agrandissements utilisés (x 200000 à 450000) et des aberrations sphériques de l'objectif, on estime la zone analysée à environ 200 nm. Par conséquent, la structure résultant du cliché de diffraction, traduit la répartition aléatoire de cristallites à l'échelle nanométrique. La modulation de l'intensité sur les anneaux indique une nucléation de cristallites arrangées aléatoirement avec toutefois des orientations préférentielles de cristallisation.

La sonde nanométrique de la microanalyse X en dispersion d'énergie permet de déterminer la composition des nanocristallites. Il en ressort que la teneur en silicium dans la solution solide (7% at. environ) est plus faible que la valeur déduite par diffraction X (18 % at.). Ces valeurs différentes sous-entendent l'existence d'un gradient de composition des nanocristallites dans le ruban hypertrempé.

L'indexation des différents anneaux de diffraction (2,3,4 sur la Figure 10-b) permet de relier la structure des nanocristallites à la solution solide Fe(Si). Toutefois, le premier anneau autour du faisceau central, ne correspondant pas à une famille de plans réticulaire Fe(Si), nous l'avons relié à la structure cubique face centrée de l'argent métallique (également détecté par microanalyse X). La présence cet élément est ainsi confirmée sous la forme de nanocristaux métalliques fortement divisés dans la matrice, inhibant sans doute la croissance extensive des nanocristallites Fe(Si).

### I.c.2. Analyse en mode image

Les images en champ clair des rubans sont très proches de celles obtenues pour les Finemets classiques FeCuNbSiB nanocristallisés [7]. Indépendamment de la vitesse de la roue ou de la composition considérée, la Figure 11-a montre une distribution homogène de nanocristallites Fe(Si) (zones qui diffractent, en noir) dans la phase amorphe (zones qui ne diffractent pas, en blanc).

Pour l'alliage Ag2Y, l'estimation de la taille des nanocristallites, conduit à la valeur moyenne de 20 nm, notablement inférieure à la taille moyenne déterminée par diffraction X ( $\approx 50$  nm). Il est possible que la zone analysée ne soit pas représentative de l'ensemble du ruban, toutefois, l'image b de la Figure 11, montre une hétérogénéité de taille des nanocristallites, et peut expliquer les différences mesurées.

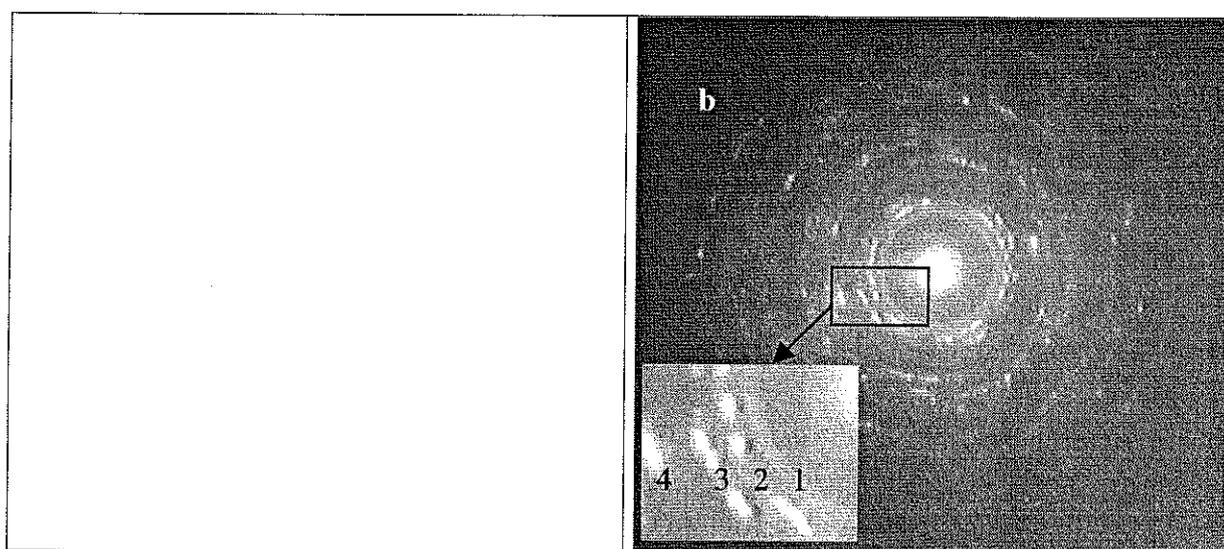
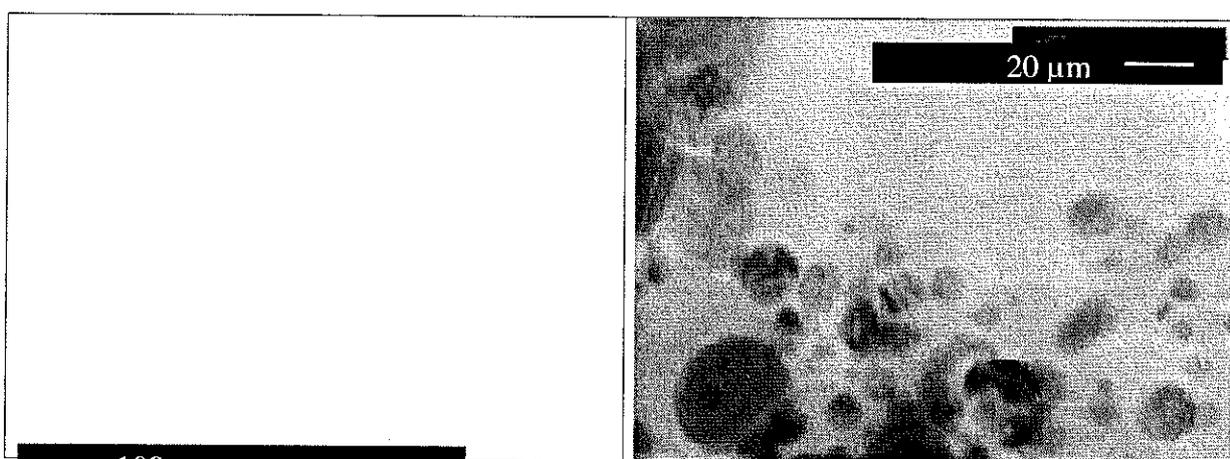


Figure 10 : Clichés de diffraction en sélection d'aire de Ag2Y hypertrempé à 31 m/s  
 a- zone amorphe b- zone nanocristallisée



100 nm en champ clair d'une zone nanocristallisée

a- AgMgSn hypertrempé à 15 m/s, b- Ag2Y hypertrempé à 31 m/s

### *I.c.3. Conclusions*

Comme les Finemets FeCuNbSiB nanocristallisés, ici, les rubans hypereffortés sont constitués d'une phase amorphe à base de fer à l'intérieur de laquelle précipitent de façon homogène des nanocristallites Fe(Si) cubiques centrées, de forme relativement sphérique. De ce fait, on estime donc que l'argent joue son rôle ségréateur de nanocristallites, étant lui-même très finement dispersé dans le ruban. Les écarts de valeurs entre l'estimation TEM et diffraction X, montrent que les nanocristaux sont hétérogènes en taille et en composition.

### ***I.d. Fractions volumiques des phases amorphe et nanocristallisée***

Si l'analyse par diffraction au TEM, permet de détecter la phase amorphe dans les rubans hypereffortés, en revanche cette technique ne donne pas accès à la proportion d'amorphe et de nanocristallites Fe(Si). Afin d'estimer cette proportion, les mesures thermomagnétiques s'avèrent particulièrement utiles. En effet, pour la plupart des rubans élaborés, la phase amorphe montre un comportement ferromagnétique avec une température de Curie d'environ 445 °C. Au delà de ce point d'ordre, l'aimantation croît à nouveau, du fait de la cristallisation progressive de l'amorphe. Au point de Curie de la phase amorphe, l'aimantation de l'échantillon ne devient pas nulle : le signal résiduel résulte de la contribution des nanocristallites Fe(Si) (température de Curie  $\approx$  600°C). La stabilité de la phase amorphe étant atteinte par chauffage, le signal thermomagnétique détecté dépend fortement de la cinétique d'enregistrement des mesures. Pour une vitesse lente (typiquement  $< 5^\circ\text{C}/\text{mn}$ ), la phase amorphe recristallise au cours de l'enregistrement ce qui entraîne une transition magnétique peu marquée. Pour une vitesse rapide ( $> 15^\circ\text{C}/\text{mn}$ ), le nombre de points de mesure devient insuffisant pour effectuer une localisation précise du point de Curie de la phase amorphe. Ainsi, la vitesse d'enregistrement a été fixée à  $15^\circ\text{C}/\text{mn}$  offrant suffisamment de point de mesures sans modifier brutalement l'état cristallin de la phase amorphe.

#### *I.d.1. Fraction volumique de la phase amorphe*

Les résultats présentés sur la Figure 12 montrent que l'amplitude décroissante de l'aimantation dépend à la fois de la composition et de la vitesse de la roue. A partir de la décroissance de l'aimantation, il est possible d'estimer la fraction volumique de la phase amorphe dans les rubans hypereffortés (Tableau 2). D'après les valeurs obtenues pour les «Finemets» AgMgSn (1 et 2), il apparaît que la vitesse de la roue, favorisant le développement de la phase amorphe atteint sa valeur optimale autour de 30m/s. Cette valeur coïncide avec la formation des nanocristallites de plus petites tailles. En ce qui concerne Ag<sub>2</sub>Y hyperefforté à 31 m/s, aucune transition d'ordre magnétique notable n'est enregistrée à la thermobalance. On ne peut cependant en déduire que ce ruban ne contient pas de phase amorphe puisque sa présence a été révélée par diffraction/TEM. Pour expliquer le comportement atypique de cet alliage, on émet plusieurs hypothèses :

- la phase amorphe est paramagnétique ce qui explique qu'aucune température de Curie n'est observée. Comme la matrice amorphe caractérisée par TEM s'avère de structure

et de composition similaire à celles des «Finemets» AgMgSn hypertrempés, il est probable que le comportement magnétique de la phase amorphe soit effectivement ferromagnétique.

- la phase amorphe est ferromagnétique mais son point d'ordre peut être confondu avec celui des nanocristallites (à 600 °C), ou encore être proche de l'ambiante.

- la phase amorphe est ferromagnétique mais sa proportion faible la rend quasiment indécélable. Le taux relatif de nanocristallites est très important

Pour les Finemets classiques FeCuNbSiB, l'allure de la courbe thermomagnétique est comparable à celle mesurée ici. Toutefois, la température de Curie relative à la phase amorphe est notablement plus faible ( $\approx 320$  °C [8]) pour les Finemets classiques que pour les alliages substitués à l'argent. Pour ces matériaux, la cristallisation de la phase amorphe se trouve retardée grâce au rôle inhibiteur du nobium [9]. Il serait par conséquent judicieux dans les futures investigations, d'introduire cet élément dans notre composition afin de bénéficier également d'un tel effet retardateur de croissance.

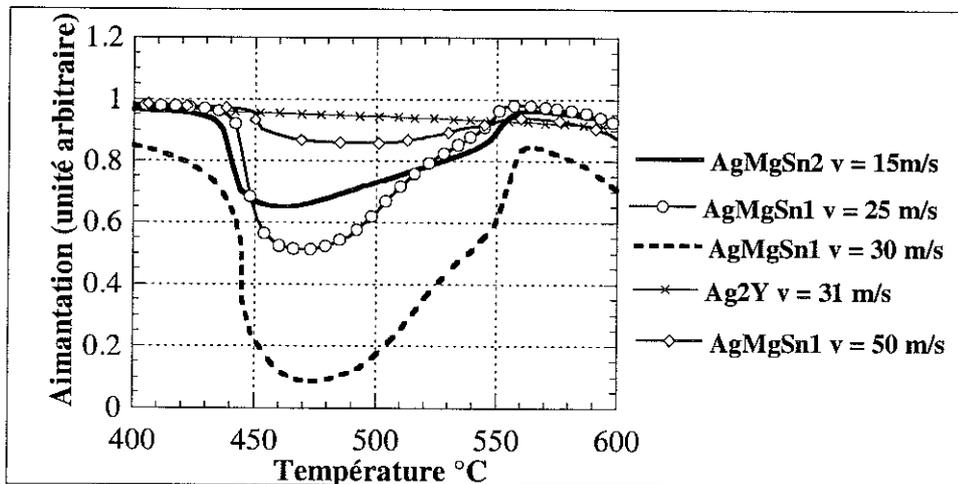


Figure 12 : Evolution du comportement magnétique de la phase amorphe des «Finemets » selon les conditions d'élaboration et de la composition

	v (m/s) vitesse de la roue	v <sub>1</sub> (%)
AgMgSn1	15	30
AgMgSn2	25	35
AgMgSn1	30	59
AgMgSn1	50	8

Tableau 2 : Fraction volumique de phase amorphe, v<sub>1</sub> contenue dans les «Finemets» en fonction de la composition et des conditions d'élaboration

Ag2Y	31	-
------	----	---

### I.d.2. Fraction volumique des nanocristallites

En estimant la proportion d'amorphe dans les «Finemets» hypertrempés, on accède à la fraction volumique de nanocristallites. La forme des nanocristallites étant relativement sphérique (caractérisation TEM), il est possible d'estimer la distance inter cristallites grâce à la formule approximative [8] :

$$v_1 = 3 \frac{\epsilon}{L_m}$$

où

$v_1$  = fraction volumique de phase amorphe  
 $\epsilon$  = distance inter-cristallites  
 $L_m$  = diamètre moyen des nanocristallites (diffraction X)

En soumettant les Finemets classiques à un recuit adéquat, la partie amorphe évolue vers une nanostructure bien caractérisée [7]. Le Tableau 3 compare les caractéristiques relatives à la nanostructure (la taille, la fraction volumique, la composition et la distance inter cristallites) des matériaux élaborés dans cette étude avec celles des Finemets classiques. Lorsque la taille des nanocristallites est minimale, la concentration en nanocristallites dans les rubans de l'étude, est notablement inférieure à celle des Finemets classiques nanocristallisés ( $\approx 75\%$  [8]).

Par un recuit adapté et donc en augmentant le taux de nanocristallites, on induit un accroissement de l'aimantation à saturation et en définitive de l'amplitude de la perméabilité complexe.

	v (m/s)	$L_m$ (nm)	% at. Si dans Fe(Si)	1- $v_1$ (%)	$\epsilon$ (nm)
AgMgSn	15	31	18,0 ± 0.1	70	≈ 3,1
	25	53	14,9 ± 0,8	65	≈ 6,2
	30	37	16,9 ± 0.1	41	≈ 7,3
	50	86	19,2 ± 0.3	92	≈ 2,3
Ag2Y	31	50	18,5 ± 0,2	-	-
FeCuNdSiB [8] nanocristallisé par recuit	-	20	≈ 20	75	≈ 1,2

Tableau 3 : Récapitulatif des caractéristiques structurales de la nanostructure : taille moyenne, composition, fraction volumique des nanocristallites et distance intercristallites pour les rubans "Finemets" et pour les Finemets classiques

## I.e. Influence du recuit sur la structure

### I.e.1. Cinétique de cristallisation

Avant d'appliquer un recuit aux «Finemets» hypertrempés, il convient d'en caractériser la cinétique de cristallisation et donc la température à partir de laquelle la phase amorphe amorce sa cristallisation. Ainsi, nous avons étudié cette cinétique de cristallisation par Analyse Thermique Différentielle (ATD) muni d'un appareil de type Netzch STA n°409.

### I.e.1.1. Conditions expérimentales

L'échantillon constitué de poudre d'alliage hypertrempé est introduit dans un container en alumine. Ce dernier est placé sur un porte échantillon juxtaposant un container également en alumine mais vide, servant de référence. L'ensemble est soumis à un cycle thermique sous atmosphère neutre (argon) et toute différence de température entre l'échantillon et le container référence est enregistrée par un ensemble de thermocouples. Afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux tirés de la littérature (Finemets classiques et les Nanoperms FeZrAgB substitués à l'argent), une variation de température de 10 °C/mn a été appliquée.

### I.e.1.2. Résultats

Les courbes d'ATD pour les différents «Finemets» hypertrempés sont représentées sur la Figure 13. Manifestement, les profils thermiques enregistrés dépendent de la vitesse de la roue d'hypertrempe. Il apparaît donc que les transformations observées sont étroitement reliées à l'état de cristallisation initial des «Finemets» hypertrempés.

Pour les alliages plus riches en phase amorphe, comme AgMgSn1 et 2 hypertrempés respectivement à 30 et 25 m/s, les courbes ATD montrent distinctement deux pics exothermiques dont l'un vers 550 °C, est particulièrement fin et étroit. Dans le cas des Finemets classiques, on retrouve ce type de pic; il est attribué à la nucléation de cristallites Fe(Si) dans la phase amorphe [10] [11]. Ici, le même type de comportement confirme l'effet de ségrégation et de nucléation de cristallites du à l'argent (le cuivre dans les Finemets classiques). Un premier pic exothermique de faible amplitude, vers de 480 °C, correspond aussi à une nucléation de cristallites Fe(Si) mais probablement de composition différente que celles précipitant autour de 550 °C. Ceci est corroboré par les mesures thermomagnétiques réalisées sur les «Finemets» hypertrempés recuits (à 600 °C pendant 1 h) qui révèlent deux transitions magnétiques ( $\approx 600$  °C) correspondant à deux solutions solides Fe(Si) de compositions différentes.

Pour les alliages ayant une proportion importante de nanocristallites (AgMgSn1 hypertrempé à 15 et 50 m/s), les courbes ATD montrent les mêmes tendances. Toutefois la plage de cristallisation s'avère beaucoup plus étendue en températures (400°C à 750° C). Cette cristallisation «diffuse» de la structure, traduit une croissance progressive de la taille des cristallites ordonnées.

En ce qui concerne l'alliage Ag2Y hypertrempé à 31 m/s, son comportement atypique révélé par les mesures thermomagnétiques se manifeste aussi sur la courbe ATD avec une forme transitoire entre transformation diffuse et nucléation de nanocristallites.

La transformation par nucléation de nanocristallites nécessite donc une proportion suffisante de matière amorphe ( $\approx 35$  % en volume). En raison du comportement transitoire de Ag2Y, on suppose que la proportion en phase amorphe se situe entre 30 et 35 % bien qu'elle ne présente pas de point de Curie détecté à la balance thermomagnétique.

Les températures maximales révélant une cristallisation par nucléation sont comparées aux valeurs de la littérature dans le Tableau 4. Les valeurs expérimentales se situant dans la même gamme de température, les conditions de recuit appliquées aux Finemets classiques ou aux Nanoperms apparaissent ainsi applicables aux «Finemets» hypertrempés.

On note également que les températures de cristallisation relatives aux deux pics exothermiques apparaissent sensibles à la vitesse de la roue d'hypertrempe. Avec la vitesse, les températures augmentent progressivement de 470 à 505 °C pour le premier pic et de 539 à 595 °C pour le second. Cependant, les études de Gómez-Polo et al [12], sur Finemets classiques, ne font pas état de variation de température de cristallisation avec la vitesse de la roue d'hypertrempe. Il semble donc que ce comportement soit propre à la famille de matériaux substituée à l'argent.

### I.e.1.3. Conclusion

Pour des vitesses de roue d'hypertrempe autour de 25-30 m/s, les analyses thermo-différentielles réalisées sur les «Finemets», montrent une cinétique de cristallisation similaire à celle des Finemets classiques FeCuNbSiB. Aussi, lorsqu'elle est initialement en proportion suffisante (i.e. > 30 % en volume), la partie amorphe des «Finemets» cristallise vers 550 °C, par nucléation de cristallites. Ainsi, pour augmenter la proportion de nanocristallites, il semble judicieux de choisir les mêmes conditions de recuit que celles utilisées pour les Finemets classiques. Une température de recuit supérieure à 600 °C est excessive puisqu'elle conduit au développement d'une nouvelle phase, Fe<sub>2</sub>B, aussi bien dans les Finemets classiques [11] que dans les rubans hypertrempés ici (détectée par diffraction X). En fait l'apparition de cette phase magnétiquement anisotrope [13] risque, dans notre cas, de déplacer la fenêtre fréquentielle de la perméabilité dynamique vers les hautes fréquences.

	vitesse de la roue (m/s)	T <sub>x1</sub> (°C)	T <sub>x2</sub> (°C)
AgMnSn <sub>2</sub>	25	470	539
AgMgSn1	30	495	545
Ag2Y	31	505	595
Fe <sub>73,5</sub> CuNb <sub>3</sub> Si <sub>13,5</sub> B <sub>9</sub> [11]	≈ 30	-	540
Fe <sub>87,3</sub> Zr <sub>5,9</sub> B <sub>6,5</sub> Ag <sub>0,3</sub> [14]	45	-	584

Tableau 4 :  
Température maximale de cristallisation des «Finemets» et comparaison avec la littérature.

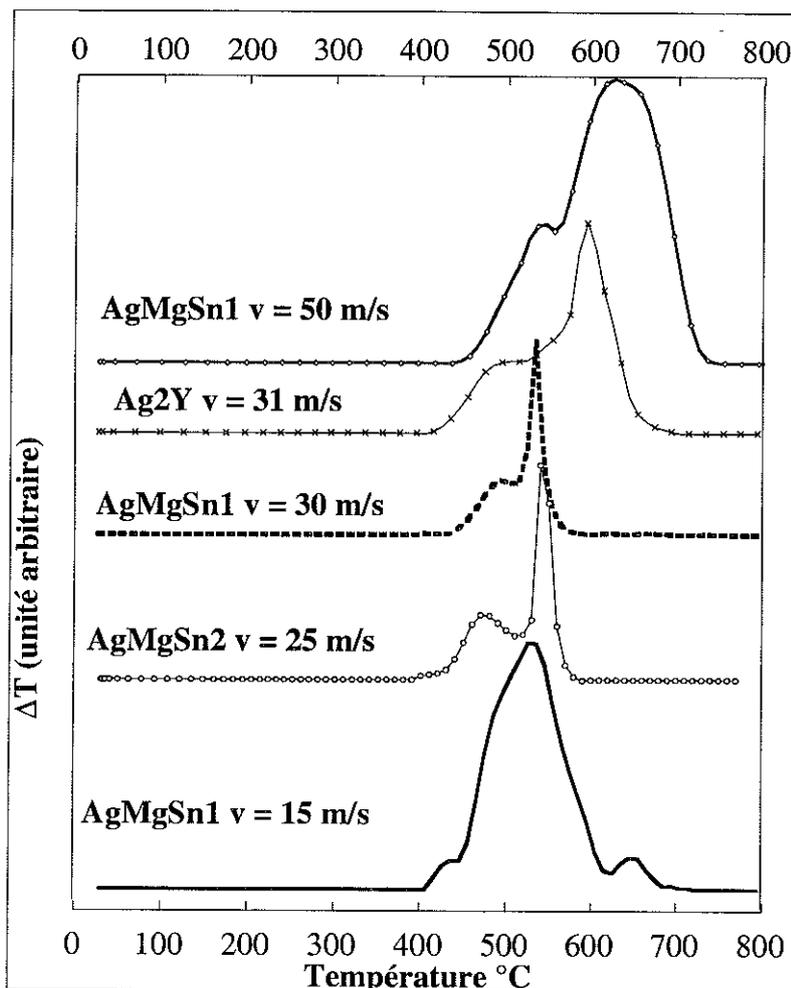


Figure 13 : Mesures par ATD des «Finemets» hypertrempés en fonction de la composition et des conditions d'élaboration  
Vitesse de mesure 10 °C/mn

### I.e.2. Influence de la température de recuit sur la structure

Comme on a démontré au paragraphe précédent, un traitement thermique approprié induit la nucléation de nanocristallites dans la phase amorphe. Ainsi la fraction volumique de nanocristallites augmente et par suite, l'aimantation à saturation résultante s'accroît.

De plus, la présence des microdéfauts induits lors de l'hypertrempe, risque de conduire à une altération des propriétés magnétiques douces en augmentant le champ coercitif (blocage de parois, difficile retournement de spins) et la magnétostriction. Un traitement thermique devrait induire une relaxation des microdéfauts.

- Après recuit, le reste de phase amorphe contenu dans les «Finemets» adopte alors un comportement paramagnétique ( $T_a > T_{Curie}(\text{amorphe})$ ) isolant ainsi les cristallites ferromagnétiques.

#### I.e.2.1. Analyse moyenne de la structure

Les diagrammes de diffraction des «Finemets» AgMgSn2 et Ag2Y hypertrempés ne révèlent pas de nouvelles phases après recuit. Toutefois, on note l'augmentation progressive

de l'intensité diffractée avec la température de recuit ( $T_a$ ). Ceci traduit une augmentation du nombre de cristallites. On remarque parallèlement un rétrécissement de la largeur des pics de diffraction attribués à la solution solide Fe(Si). Afin de séparer les différentes causes à l'origine de ce rétrécissement, la méthode de Williamson et Hall (notée par la suite W.-H.) a été utilisée. Comme dans le paragraphe I.b.1, la cristallisation des nanocristallites est supposée s'effectuer de manière isotrope.

- Etude de l'élargissement des raies de diffraction

D'après la Figure 14, la taille moyenne des nanocristallites augmente rapidement avec la température de recuit ( $T_a$ ). Alors que les deux «Finemets» étudiés possèdent une nanostructure différente, la croissance des nanocristaux en fonction de  $T_a$  évolue de manière similaire. Ceci corrobore les résultats de la littérature concernant les Finemets classiques. En élaborant des Finemets classiques à partir de différentes vitesses de roue, Gómez-Polo et al. montrent que ces alliages varient d'un état amorphe vers un état partiellement cristallisé. L'évolution de ces alliages au cours du recuit, est quasiment indépendante de l'état de cristallisation initial (amorphe et partiellement nanocristallisé) [12].

Pour une température de recuit comprise entre 500 et 600 °C, la taille moyenne des nanocristallites des «Finemets» augmente rapidement de 50 à 200 nm. D'après la Figure 15, l'alliage Ag2Y hypertrempé montre une réduction brutale des microdéfauts lorsqu'on applique un recuit à 600 °C. Ceci se traduit par la nucléation de nanocristallites lorsque la température de recuit est supérieure à la température de cristallisation. Il en est de même pour le «Finemet» AgMgSn2 qui montre un paramètre  $\eta$  (méthode de W.-H.) décroissant rapidement quand  $T_a$  atteint 550 °C.

En conclusion, la réduction de la largeur intégrale des pics de diffraction induit par augmentation de la température de recuit résulte à la fois d'une augmentation de la taille des nanocristallites et de la diminution des microdéfauts. En minimisant ces dernières par un recuit à une température supérieure à la température de cristallisation, on attend une amélioration des performances magnétiques des rubans «Finemets». Cependant, cette relaxation s'accompagne d'une croissance très rapide de la taille des nanocristallites risquant de détruire la structure nanocristallisée.

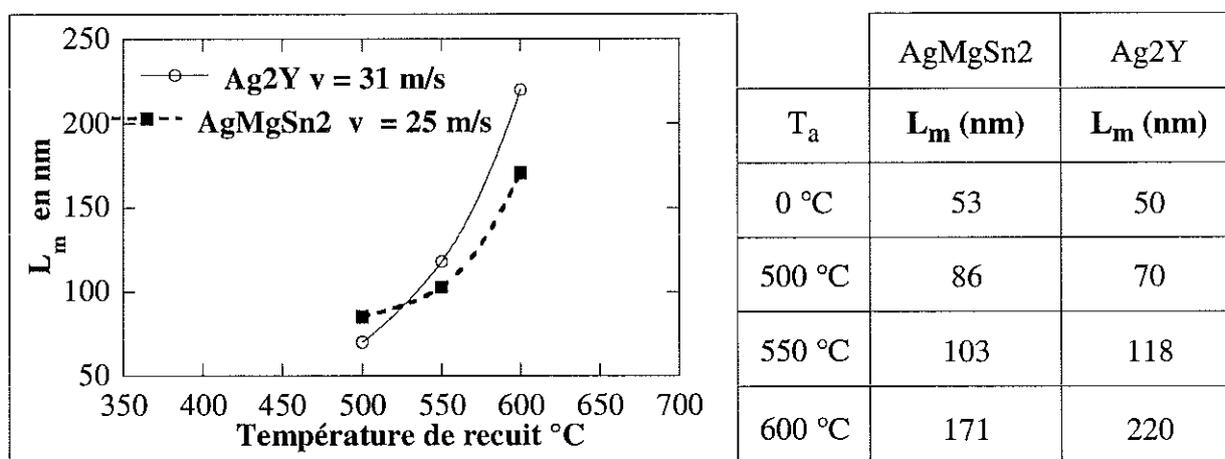


Figure 14 : Evolution de la taille moyenne des nanocristallites des «Finemets» en fonction de la température de recuit.

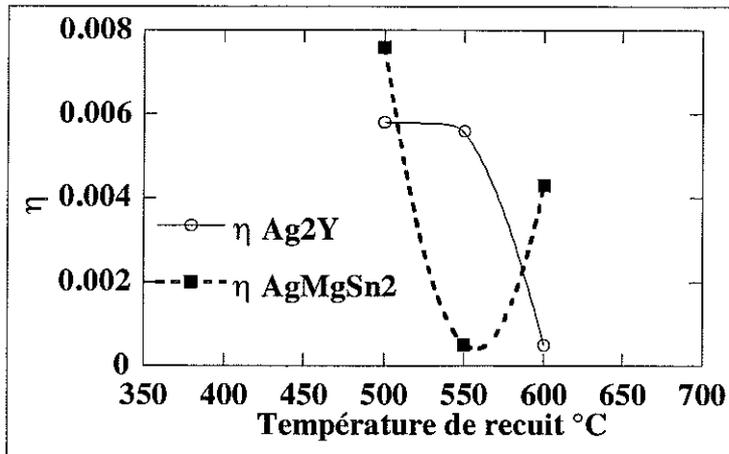
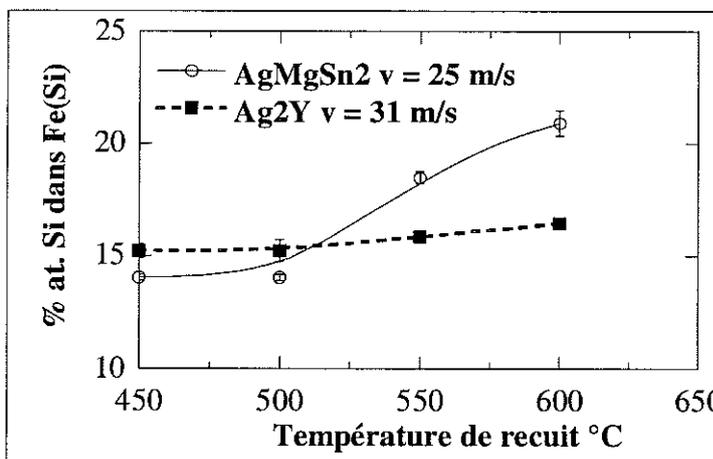


Figure 15 : Evolution des microdéfauts des «Finemets» en fonction de la température de recuit

• Composition «moyenne» des cristallites

L'affinement du paramètre de maille de la solution solide Fe(Si) donne accès à la composition moyenne des nanocristallites. Les résultats de la Figure 16 montrent une évolution différente de la composition des deux «Finemets» en fonction de la température de recuit. Dans un premier temps, la solution solide de l'alliage Ag2Y, sous l'action du recuit, s'appauvrit en silicium. Puis la concentration en silicium se stabilise autour de 16 % at. indépendamment de la température de recuit appliquée.

En ce qui concerne l'alliage AgMgSn2, l'évolution de la composition avec la température de recuit montre les mêmes tendances que pour les Finemets classiques [5], [6] avec une croissance monotone du taux de silicium dans Fe(Si) de 15 à 21 % at. lorsque Ta augmente.



	AgMgSn2	Ag2Y
T <sub>a</sub> (°C)	% at. Si	% at. Si
0	14,8 ± 0,8	18,5 ± 0,1
500	14,0 ± 0,1	15,2 ± 0,3
550	18,5 ± 0,2	15,8 ± 0,4
600	20,9 ± 0,5	16,4 ± 0,1

Figure 16 : Evolution de la composition des «Finemets» en fonction de la température de recuit

I.e.2.2. Analyse locale de la structure par diffraction TEM

L'évolution par diffraction X de la nanostructure des «Finemets» recuits, implique un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. Il paraît nécessaire d'en suivre les caractéristiques par diffraction/TEM. La transformation de la nanostructure au cours du recuit

Ag<sub>2</sub>Y hypertrempé à 31 m/s est discutée ici, à partir d'un nombre statistiquement suffisant de caractérisations.

- Recuit à  $T_a = 500$  °C

Lorsque la température de recuit est de 500 °C, les figures de diffraction en aire sélectionnée de l'échantillon montrent peu de différences par rapport à l'état non recuit. Les clichés de diffraction présentent :

- un halo diffus (80% d'entre eux), caractéristique de la phase amorphe à base de fer.
- des anneaux de Debye et Scherrer (20 % d'entre eux) d'intensité uniforme (Figure 17-a). Ces anneaux reflètent la répartition aléatoire des cristallites Fe(Si) de petites tailles nanométriques.

La microanalyse X réalisée sur les nanocristallites relève une faible teneur en silicium (environ 7 % at.), dans la solution solide Fe(Si). Ainsi les nanocristallites adoptent très probablement la structure fer- $\alpha$  cubique centré. Mais un écart de composition, détecté localement, traduit l'hétérogénéité de chimie des nanocristallites dans le ruban recuit à 500 °C. L'anneau central de la Figure 17-a, relatif à la (famille de plans réticulaire (110) de Fe(Si)) présente une intensité plus diffuse et plus marquée que les autres anneaux. Ceci traduit une cristallisation sélective des nanocristallites dans un environnement de fer amorphe. Comme la zone analysée en sélection d'aire est de 200 nm environ, le cliché de diffraction en sélection d'aire intègre à la fois la présence de nanocristallites désorientées et de phase amorphe.

L'analyse locale par diffraction/TEM de Ag<sub>2</sub>Y après recuit à 500 °C ne révèle donc aucune évolution notable de la structure. L'échantillon se caractérise par une matrice amorphe à base de fer dans laquelle cristallise aléatoirement des nanocristallites Fe(Si)-cubique centré.

- Recuit à  $T_a = 550$  °C

Comme précédemment, la structure se caractérise par la présence de nanocristallites noyées dans la phase amorphe. Cependant, les diagrammes de diffraction montrent une évolution de la taille des cristallites et du degré d'ordre de la solution solide Fe(Si), illustrés par la Figure 17-b. On note toujours la présence d'anneaux de Debye et Scherrer caractéristique de la répartition aléatoire de nanocristaux mais leur intensité et leur nombre sont différents de ceux du cliché a (Figure 17). Les modulations d'intensité des anneaux font apparaître des taches diffuses, reflétant les prémisses d'un ordre cristallin à plus grande distance avec une orientation préférentielle. L'apparition (faible) de l'anneau correspondant à la famille de plans réticulaires (311) révèle la surstructure cubique face centrée de la solution solide.

Ainsi, la nanostructure relative à l'alliage Ag<sub>2</sub>Y hypertrempé recuit à 550 °C, se caractérise essentiellement par la croissance progressive des nanocristallites et par l'évolution de leur structure vers un arrangement cubique face centrée.

- Recuit à  $T_a = 600$  °C

Après un recuit à 600 °C, il reste encore quelques traces de phase amorphe et de nanocristallites (dispersées aléatoirement) mais les clichés de diffraction les plus

fréquemment enregistrés montrent un fort grossissement des cristallites. Sous l'action du recuit, il y a transformation progressive des anneaux de Debye et Scherrer en taches de Bragg. La taille des cristallites atteint les dimensions de la zone analysée ( $\approx 200$  nm) (Figure 17-c et d). Cette évolution est parfaitement corroborée par les résultats de diffraction X (à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$   $L_m = 220$  nm).

Sur la Figure 17-c, l'indexation des taches de Bragg montre à la fois des contributions élémentaire cubique centrée du fer- $\alpha$  et la surstructure cubique face centrée. Par conséquent, la teneur en silicium dans les nanocristallites Fe(Si) augmente sous l'action du recuit..

Ainsi, la taille des cristallites croît rapidement au delà de 200 nm, lorsque l'échantillon Ag<sub>2</sub>Y hypertrempé est recuit à une température de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . L'ordre cristallographique évolue vers une surstructure cubique face centrée impliquant parallèlement une homogénéisation de la composition des cristallites.

En diffraction par sélection d'aire, nous avons également étudié l'évolution structurale du «Finemet» AgMgSn<sub>2</sub> hypertrempé à 25m/s en fonction du recuit. Les résultats obtenus indiquent les mêmes tendances que celles dégagées ci-dessus.

### I.e.2.3. Conclusion

L'évolution de la nanostructure des «Finemets» recuits, analysée par diffraction électronique TEM, a permis de corroborer et de compléter les caractérisations moyennes réalisées par diffraction X et au MEB.

Pour une température inférieure à la température de cristallisation, on ne remarque aucune modification notable de la nanostructure, par rapport à l'état non recuit de l'alliage. Le ruban partiellement cristallisé comporte de fines nanocristallites dispersées aléatoirement dans la matrice amorphe.

Pour une température de recuit proche de la température de cristallisation, on note une augmentation sensible de l'ordre cristallographique et de la taille des nanocristallites Fe(Si) dans la phase amorphe. L'intensité des anneaux de Debye et Scherrer se répartit en taches de Bragg, traduisant la formation progressive de larges cristallites.

Un recuit à une température supérieure à celle de la cristallisation, conduit à une croissance expansive des nanocristallites dont la taille atteint environ 200 nm. Parallèlement, l'ordre cristallin de la solution solide Fe(Si) évolue vers une structure cubique face centrée, laissant présager l'homogénéisation de la composition.

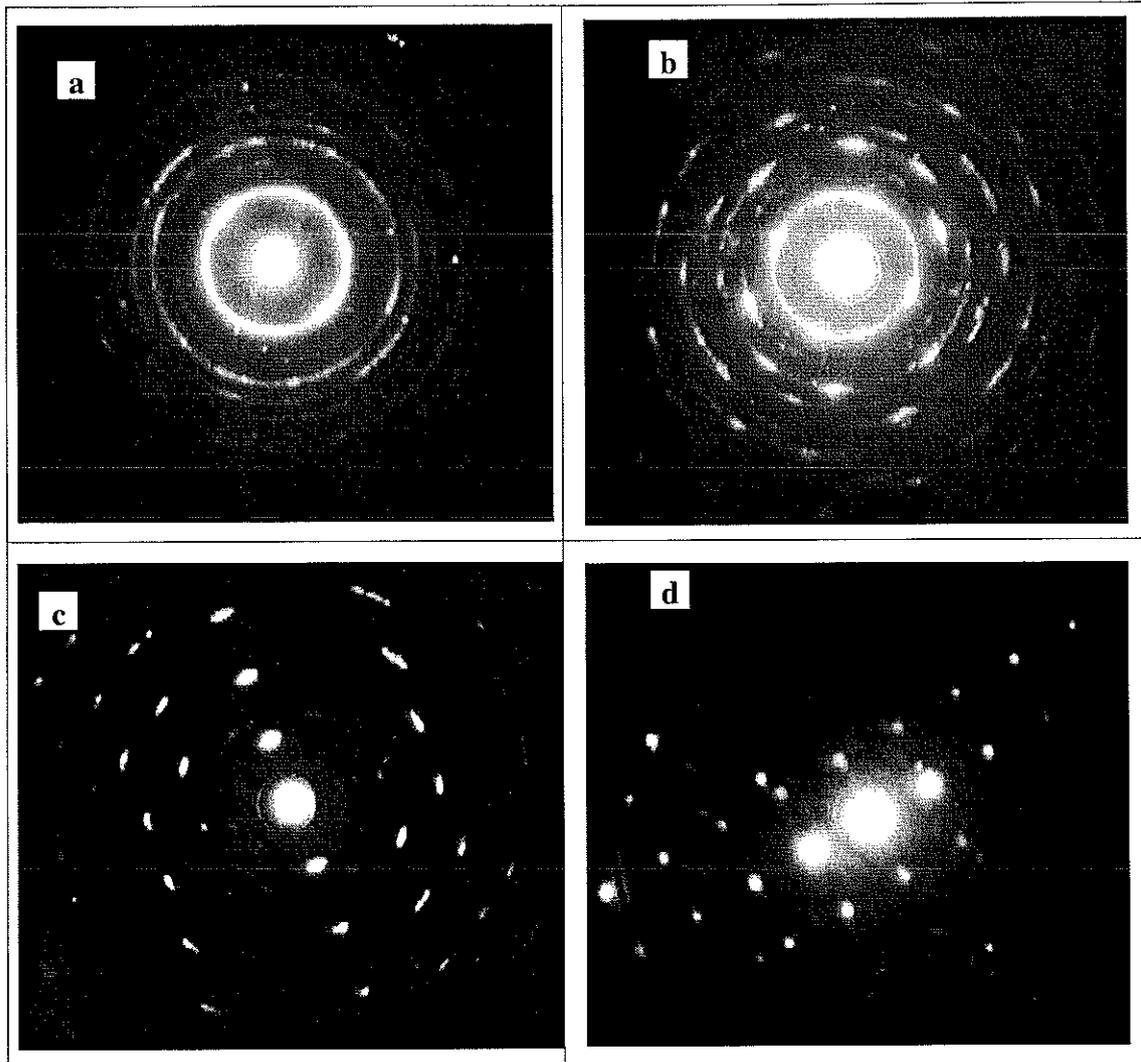


Figure 17: Evolution de la nanostructure par microdiffraction/TEM du «Finemet»  $Ag_2Y$  hypertrempé en fonction du recuit  
 a-  $T_a = 500\text{ }^\circ\text{C}$ , b-  $T_a = 550\text{ }^\circ\text{C}$ , c et d-  $T_a = 600\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1h

### **1.f. Conclusion**

L'élaboration des rubans Finemets substitués à l'argent par hypertrempe sur roue induit une réduction de la structure à l'échelle nanométrique par rapport à son état brut de fusion. Au lieu d'être totalement amorphe comme les Finemets substitués au cuivre, les rubans hypertrempés sont constitués d'une précipitation de nanocristallites Fe(Si) dans une matrice amorphe à base de fer. La vitesse de la roue d'hypertrempe est un paramètre déterminant qui modifie la taille, le nombre et la fraction volumique des nanocristallites. L'optimisation de cette vitesse autour de 30 m/s permet d'obtenir des alliages ayant une répartition homogène de nanocristallites Fe(Si) de taille minimale (30 à 50 nm). Dans ces conditions d'élaboration, la composition de ces nanocristaux contient alors entre 15 et 18% at. de silicium. Si la structure est moins finement divisée qu'avec les Finemets classiques nanocristallisés, le rôle ségréateur de l'argent apparaît indubitable.

Afin d'augmenter le nombre de nanocristallites et ainsi accroître l'aimantation à saturation, les «Finemets» hypertrempés ont été recuits. On observe alors une croissance rapide des nanocristallites au détriment de la phase amorphe, et l'évolution de l'ordre cristallographique vers la structure cubique face centrée avec homogénéisation de la composition.

## II. Les germaniures hypertrempés

Dans certaines conditions d'hypertrempe, les germaniures de composition nominales  $RFe_{12-x}X_x$  forment des rubans relativement fins. La caractérisation structurale locale et globale de ces alliages hypertrempés, montre des tendances similaires entre eux quelle que soit la composition chimique ou les conditions d'hypertrempe. Par conséquent, la caractérisation structurale des germaniures hypertrempés ne sera pas menée systématiquement, comme dans le chapitre 3, mais décrite de manière synthétique à partir d'un choix représentatif de alliages.

### II.a. Morphologie des germaniures hypertrempés

Les alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  montrent dans leur état brut de fusion la formation plus ou moins importante de la phase minoritaire  $Fe_3Ge$  (hexagonale et/ou cubique). Après hypertrempe, on obtient des matériaux hétérogènes constitués d'éclats de rubans et de fines aiguilles. Seuls les alliages au gadolinium et au dysprosium forment des rubans homogènes.

En diminuant l'apport en métalloïde ( $X = Ge$  ou  $Si$ ), la phase minoritaire disparaît dans les alliages  $RFe_{12-x}X_x$  bruts de fusion. L'hypertrempe de ces matériaux conduit à des rubans homogènes d'épaisseur variant de 30 à 70  $\mu m$ , donc sensiblement plus minces que les rubans «Finemets». Quelle que soit la composition ou la vitesse de la roue d'hypertrempe, les rubans obtenus s'avèrent particulièrement mécaniquement fragiles laissant présager une cristallisation partielle. La fragilité des rubans rendant difficile le polissage, seules quelques photos en électrons rétrodiffusés de rubans sont présentées ici (Figure 18-a, -b, -c). Après hypertrempe, la configuration d'entités ferromagnétiques, noyées dans la phase paramagnétique  $RFe_2Ge_2$  caractéristique de l'état brut de fusion, disparaît au profit d'une structure plus finement divisée. A fort grossissement, on distingue un contraste chimique reflétant une nanostructure (taille  $< 500$  nm) que la sonde microanalyse X ne permet pas d'identifier compte tenu du diamètre du faisceau électronique incident ( $\approx 500$  nm).

- Cas particulier de  $NdFe_{8,5}Ge_{3,5}$

Dans son état brut de fusion, ce germaniure à base de néodyme montre une aptitude particulière à former les phases  $Fe(Ge)$  cubique face centrée ou cubique centré,  $Fe_3Ge$  (hexagonale et cubique), et bien entendu  $NdFe_2Ge_2$ . Après hypertrempe, cet alliage ne présente pas de structure finement divisée mais cristallise de façon aciculaire à l'échelle micrométrique.

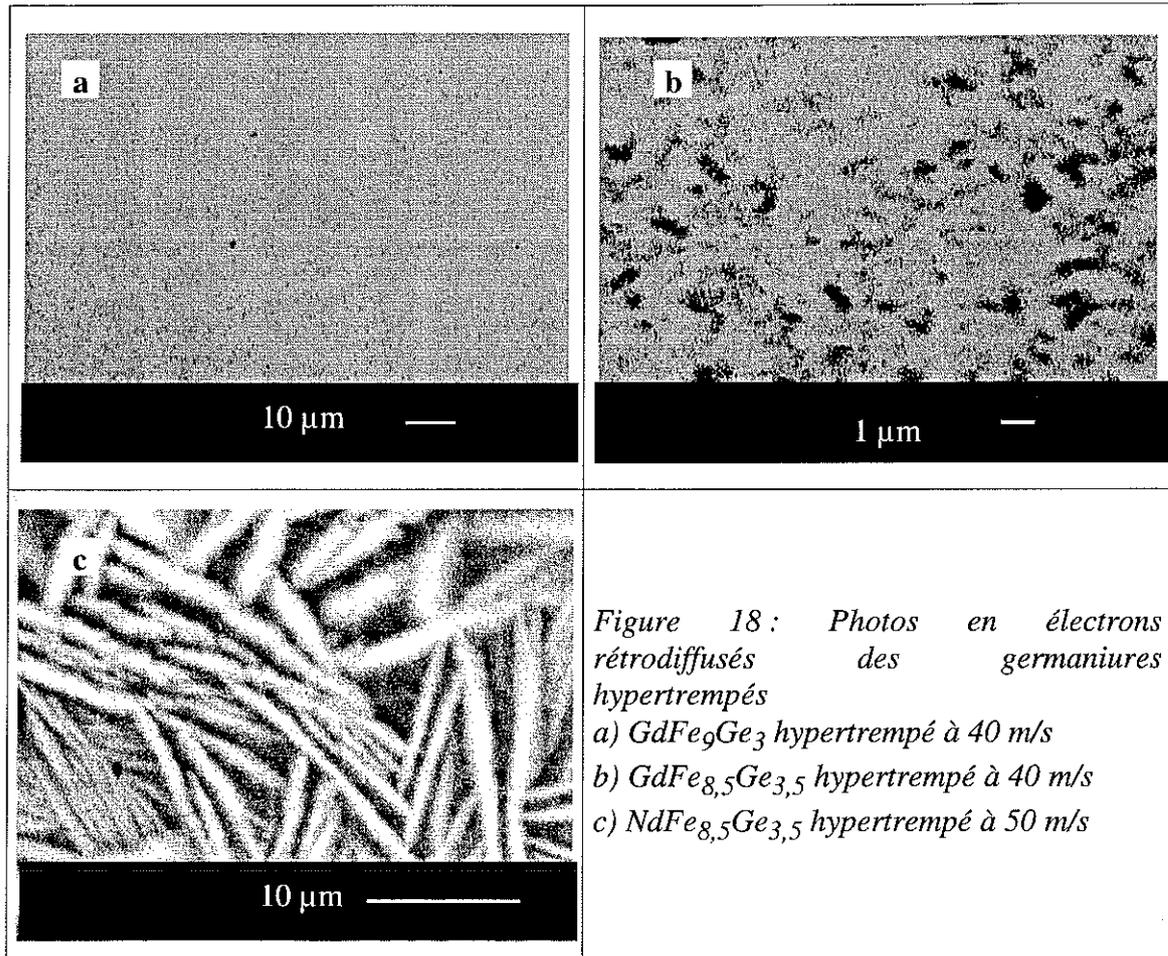


Figure 18 : Photos en électrons rétrodiffusés des germaniures hypertrempés  
 a)  $GdFe_9Ge_3$  hypertrempé à 40 m/s  
 b)  $GdFe_{8,5}Ge_{3,5}$  hypertrempé à 40 m/s  
 c)  $NdFe_{8,5}Ge_{3,5}$  hypertrempé à 50 m/s

### **II.b. Analyse moyenne de la structure**

Les alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  contiennent dans leur état brut de fusion, les phases minoritaires  $Fe_3Ge$ , que l'on retrouve après hypertrempe quelle que soit la vitesse de la roue. La présence de celles-ci s'avérant délicate pour l'optimisation de l'aimantation à saturation des alliages, leur microstructure n'a pas été analysée plus en avant.

Quelle que soit la vitesse de la roue d'hypertrempe (40 et 50 m/s) et quelle que soit la composition des matériaux  $RFe_{12-x}X_x$  (avec  $x < 3,5$ ), les diagrammes de diffraction X font apparaître les pics de diffraction de la phase  $RFe_2X_2$  et de la solution solide  $Fe(X)$  (cubique centré ou cubique face centrée). Comme le laisse prévoir la fragilité des rubans, l'hypertrempe sur roue ne conduit pas à une structure totalement amorphe. Toutefois, la présence des phases  $RFe_2X_2$  et de  $Fe(Ge)$  prouve que le processus ne modifie pas la nature des phases par rapport à leur état brut de fusion.

#### *II.b.1. Etude de l'élargissement des raies de diffraction*

Les raies de diffraction des alliages hypertrempés montrent des différences par rapport à l'état brut de fusion. On note une diminution de l'intensité diffractée, traduisant une réduction

### II.b.1. Etude de l'élargissement des raies de diffraction

Les raies de diffraction des alliages hypertrempés montrent des différences par rapport à l'état brut de fusion. On note une diminution de l'intensité diffractée, traduisant une réduction du nombre de cristallites certes moins prononcée que dans le cas des «Finemets» hypertrempés. Indépendant de la composition nominale  $RFe_{12-x}X_x$  ( $X = Ge$  et  $Si$ ) et de la vitesse de la roue, on remarque également un léger élargissement des pics de diffraction. Pour dissocier les différentes causes de cet effet, La méthode W.-H. est utilisée avec l'hypothèse d'un élargissement isotrope des raies de diffraction. Les résultats obtenus indiquent les mêmes tendances quelle que soit la composition  $RFe_{12-x}X_x$  et la vitesse de la roue. A titre représentatif, le Tableau 5 compare la taille et l'indice  $\eta$  des microdéfauts des cristallites entre l'état brut de fusion et l'état hypertrempé de la famille  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$ .

alliages	Cristallites $GdFe_2(Ge, Si)_2$				cristallites $Fe(Ge, Si)$			
	$L_m$ (nm)		$\eta$		$L_m$ (nm)		$\eta$	
	B. F.	H.	B. F.	H.	B. F.	H.	B. F.	H.
$GdFe_9Ge_3$	1550	83	$10^{-4}$	0,0400	770	62	0,0006	0,019
$GdFe_9Ge_{2,5}Si_{0,5}$	800	91	$3 \times 10^{-3}$	0,030	400	38	0,0018	0,0084
$GdFe_9Ge_2Si$	5100	81	$3 \times 10^{-4}$	0,007	1500	64	0,0075	0,0100
$GdFe_9Ge_{1,5}Si_{1,5}$	1500	140	$7 \times 10^{-4}$	0,006	400	43	0,0046	0,0067
$GdFe_9GeSi_2$	3800	118	$7 \times 10^{-6}$	0,010	300	53	0,0050	0,0071
$GdFe_9Ge_{0,5}Si_{2,5}$	15500	140	$6 \times 10^{-6}$	0,010	1500	38	0,0038	0,0067
$GdFe_9Si_3$	5100	27	$9 \times 10^{-5}$	0,020	220	50	0,0055	0,0097

Tableau 5 : Evolution de l'indice  $\eta$  des microdéfauts et de la taille des cristallites  $GdFe_2(GeSi)_2$  et  $Fe(GeSi)$ , sous l'action de l'hypertrempe pour les alliages  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$  avec B.F. = brut de fusion et H. = hypertrempé

Les résultats indiquent que l'élargissement des raies de diffraction résulte à la fois de l'augmentation des microdéfauts et de la diminution de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique. On remarque toutefois que l'hypertrempe a un effet réducteur de taille moins marqué pour les cristallites  $Fe(X)$  ( $\approx 20\%$ ) que pour celles de  $GdFe_2X_2$  ( $\approx 50\%$ ). Ce comportement résulte très probablement de la taille initiale des cristallites de chacune des phases dans leur état brut de fusion, les valeurs reportées dans le Tableau 5, révèle la tendance de la phase  $GdFe_2X_2$  à cristalliser à plus grande échelle alors que les entités de solution solide sont déjà de taille voisine du micromètre

De par la réduction du nombre et de la taille des cristallites, il découle qu'une partie de l'alliage devient amorphe sous l'action de l'hypertrempe.

### II.b.2. Composition des cristallites

L'affinement des paramètres de maille de la phase quadratique  $RFe_2X_2$  et de la solution solide à partir des diagrammes de diffraction X ne montrent aucune modification notable par rapport aux valeurs obtenues dans l'état brut de fusion. A titre d'exemple, la Figure 19 compare les paramètres de maille des différentes phases dans les alliages  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$  avant et après hypertrempe. Il est donc raisonnable de supposer que la composition moyenne de chaque phase demeure également inchangée.

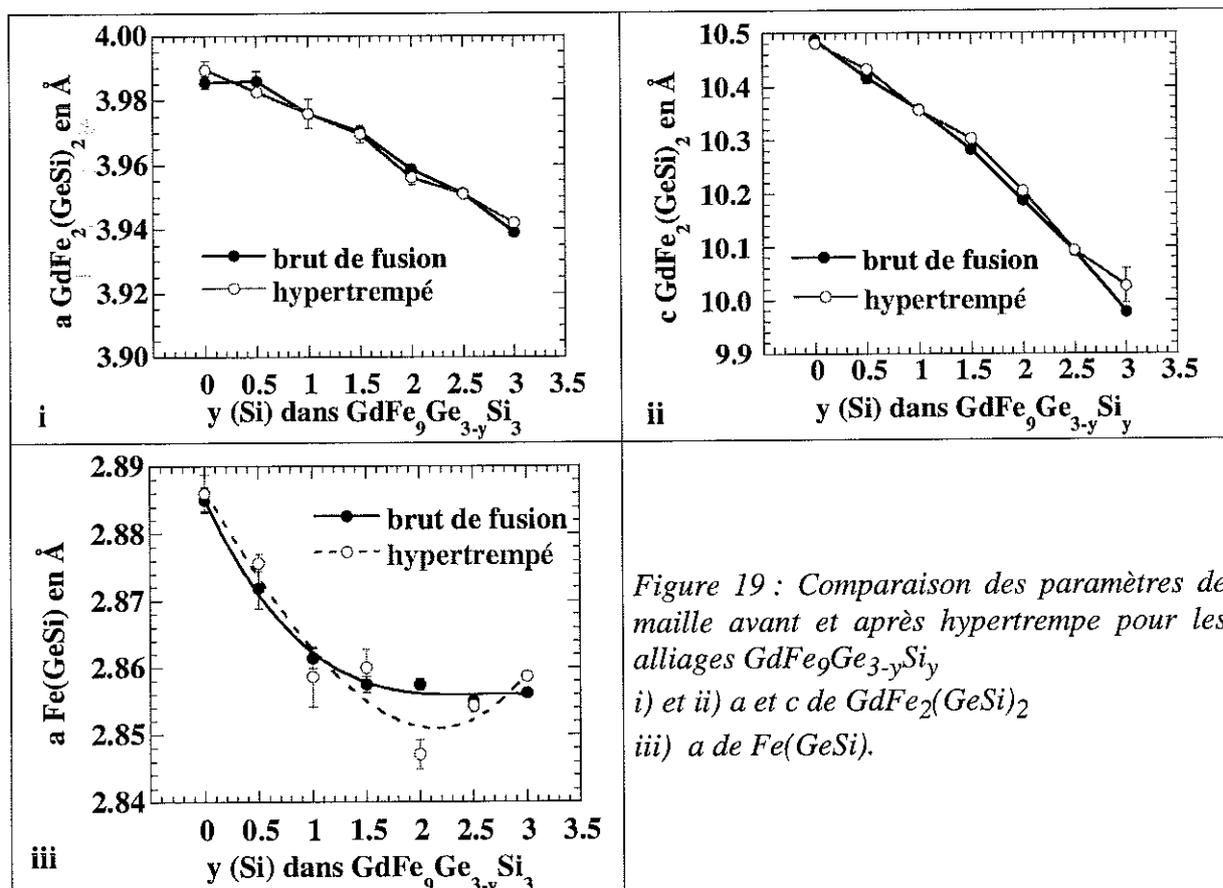


Figure 19 : Comparaison des paramètres de maille avant et après hypertrempe pour les alliages  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$   
 i) et ii)  $a$  et  $c$  de  $GdFe_2(GeSi)_2$   
 iii)  $a$  de  $Fe(GeSi)$ .

### II.b.3. Conclusions

La composition nominale et la vitesse de la roue d'hypertrempe ne constituent pas des paramètres qui modifient la structure résultante des rubans hypertrempés. L'état partiellement cristallisé des rubans correspond à une solution solide  $Fe(X)$  et à la phase  $RFe_2X_2$ . Le procédé d'hypertrempe induit une augmentation des microfautes ainsi que la diminution du nombre et de la taille des cristallites, toutefois moins marquée que dans le cas des «Finemets» hypertrempés.

### **II.c. Analyse locale de la structure par diffraction électronique TEM**

Les matériaux  $RFe_9X_3$  hypertextempés se caractérisent en moyenne par une microstructure similaire à celle étudiée ci-dessus. Ainsi, l'analyse par diffraction électronique TEM de  $GdFe_9Ge_3$  hypertextempé apporte une description de la nanostructure locale représentative de l'ensemble des alliages.

Selon tous les clichés de diffraction en aire sélectionnée réalisés, la structure locale de  $GdFe_9Ge_3$  se décrit par les principales caractéristiques reportées dans le Tableau 6.

Clichés de diffraction en sélection d'aire	Descriptions	Interprétations
Figure 20-a	Halo diffus	Zone amorphe riche en fer
Figure 20-b	Anneaux de Debye et Scherrer	Répartition aléatoire de nanocristallites $GdFe_2Ge_2$ quadratique centré (anneau 2) et $Fe(Ge)$ cubique centré, à 9 % at. de germanium
Figure 20-d	Taches de Bragg sur anneaux	Ordre cubique face centrée de cristallites $Fe(Ge)$ de 200 nm environ

Tableau 6 : Caractéristiques de la structure locale de  $GdFe_9Ge_3$  hypertextempé

L'analyse locale de l'alliage  $GdFe_9Ge_3$ , montre une coexistence de phases amorphes à base de fer (Figure 20-a) et de zones nanocristallisées. En ce qui concerne ces dernières, la dispersion des résultats traduisent une hétérogénéité de taille, de composition et de l'ordre cristallin de la solution solide  $Fe(Ge)$  :

- Les plus petites cristallites ayant quelques nanomètres, adoptent la structure fer- $\alpha$  cubique centré, faiblement substituée en germanium (9% at.), résultat différant notablement de la composition estimée par diffraction X ( $\approx 15$  % at.).
- Les cristallites  $Fe(Ge)$  de taille plus importante ( $\approx 200$  nm) montrent une composition plus riche en germanium (18 % at.) et un arrangement atomique évoluant vers une structure cubique face centrée.

La phase  $GdFe_2Ge_2$  est également observée (Figure 20-b) sous forme de nanocristallites finement dispersées dans la matrice riche en fer.

### **II.d. Conclusion**

En mode diffraction et image au TEM, l'analyse de l'alliage hypertextempé  $GdFe_9Ge_3$ , a mis en évidence une phase amorphe à base de fer dans le germaniure et des zones cristallisées. La présence d'une phase amorphe à base d'élément de terre rare n'a pu être certifiée. Pourtant, on ne peut en conclure qu'une telle phase n'existe pas. La microstructure des rubans se caractérise par un mélange de :

- phase amorphe riche en fer
- nanocristallites de solution solide  $Fe(X)$  et  $RFe_2X_2$  (de taille variant de quelques nanomètres à 200 nm)

La taille, la forme, la répartition et l'ordre cristallin des zones cristallisées apparaissent hétérogènes dans l'ensemble du ruban. Un recuit réalisé à température modérée peut être le moyen de mieux homogénéiser la microstructure des rubans.

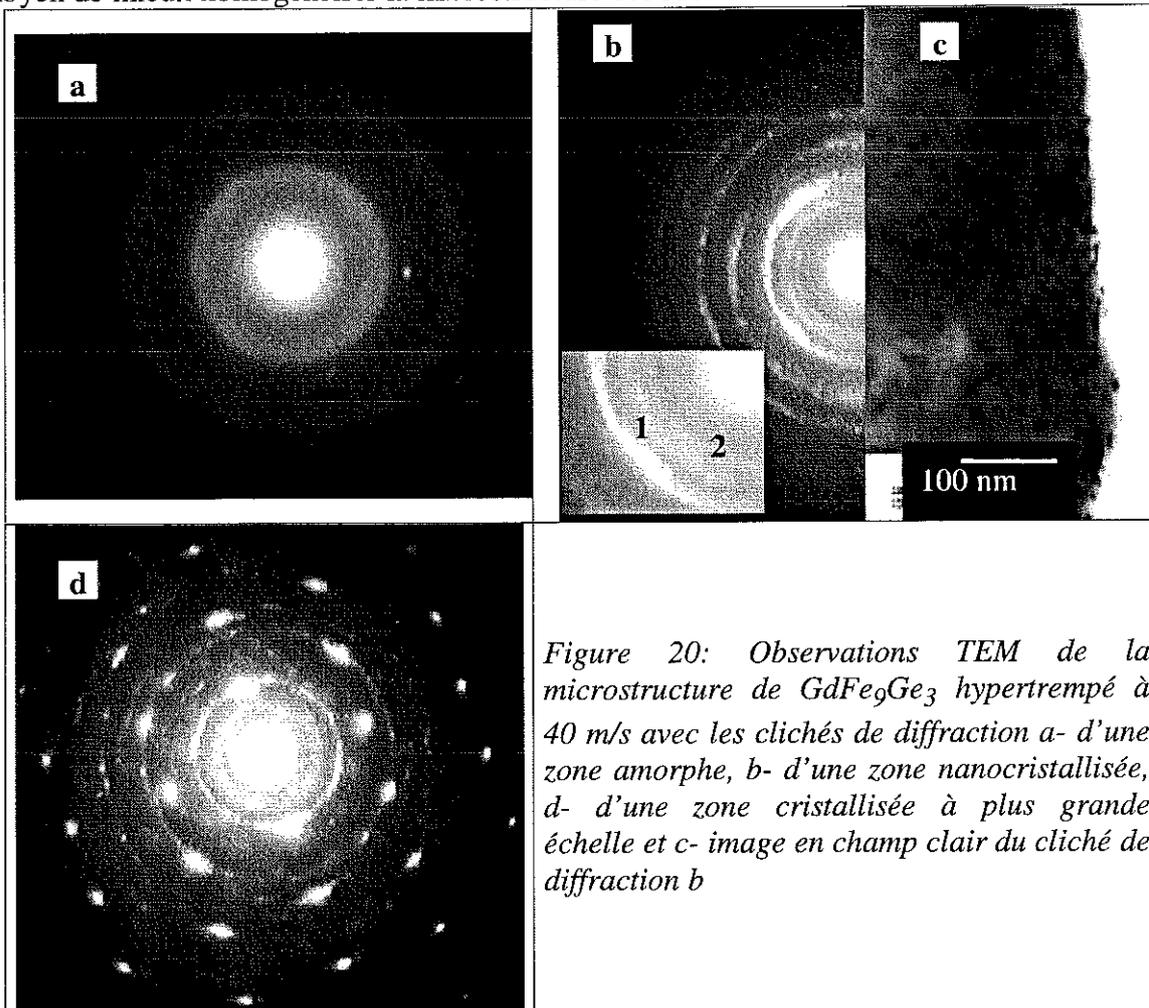


Figure 20: Observations TEM de la microstructure de  $GdFe_9Ge_3$  hypertrempé à 40 m/s avec les clichés de diffraction a- d'une zone amorphe, b- d'une zone nanocristallisée, d- d'une zone cristallisée à plus grande échelle et c- image en champ clair du cliché de diffraction b

### II.e. Influence du recuit

En ce qui concerne les alliages  $RFe_{12-x}Ge_x$ , aucune transition d'ordre magnétique relative à une phase amorphe, n'est observée par mesures thermomagnétiques : cette phase amorphe riche en fer détectée par diffraction/TEM serait donc en proportion faible.

La cinétique de cristallisation des phases contenues dans les germaniures hypertrempés à été suivie par DTA. Quelle que soit la composition des alliages, les résultats montrent toujours les mêmes caractéristiques avec une large transformation exothermique entre 350 et 650°C, la température de cristallisation maximale étant à 450 °C environ. Par un recuit à température modérée, on espère homogénéiser la microstructure des rubans hypertrempés. Les conditions expérimentales de recuit appliquées à l'alliage hypertrempé  $GdFe_9Ge_3$ , choisi comme échantillon représentatif, sont résumées dans le Chapitre II §I.f. L'évolution structurale de ce germaniure au cours du recuit, est présentée ci-dessous.

### II.e.1.1. Analyse moyenne de la structure

Aucune modification notable des paramètres de maille de la solution solide et de  $GdFe_2Ge_2$  n'est relevée. La composition moyenne de chacune des phases, en particulier la solution solide  $Fe(Ge)$  ( $\approx 15\%$  at Ge), demeure donc insensible aux conditions thermiques de recuit.

Comme attendu, l'augmentation de la température de recuit se traduit par une diminution de la largeur des pics de diffraction et une augmentation de leur intensité.

- Le premier paramètre est contrôlé à la fois par la réduction des microdéfauts et par l'augmentation de taille des nanocristallites.

- La seconde variation implique un accroissement du nombre de nanocristallites.

En utilisant la méthode de Williamson et Hall (avec les hypothèses du paragraphe I.b.1), les différentes contributions à l'élargissement de pics de diffraction ont été estimées (Tableau 7).

$T_a(^{\circ}C)$	Fe(Ge)		GdFe <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	
	$L_m(nm)$	$\eta$	$L_m(nm)$	$\eta$
0	62	0,019	83	0,408
400	171	0,018	105	0,300
500	770	0,015	193	0,008

Tableau 7: Evolution de la taille moyenne des cristallites et de l'indice  $\eta$  des microdéfauts en fonction de la température de recuit pour chacune des phases,  $Fe(Ge)$  et  $GdFe_2Ge_2$  dans  $GdFe_9Ge_3$  hypertrempé

La diminution de la largeur des pics de diffraction résulte à la fois de l'augmentation de taille des cristallites  $Fe(Ge)$  et  $GdFe_2Ge_2$  et de la diminution des microdéfauts. La cinétique de croissance des cristallites  $Fe(Ge)$  s'avère plus rapide que celle de  $GdFe_2Ge_2$ . Contrairement à l'état brut de fusion, la cristallisation de la phase paramagnétique apparaît inhibée au profit de la phase ferromagnétique. Au cours du recuit, la diminution progressive des microdéfauts passe par l'homogénéisation de la composition et une augmentation du degré d'ordre cristallographique des cristallites. La vérification de ces hypothèses nécessite l'analyse locale, de l'échantillon recuit, au microscope électronique à transmission.

### II.e.1.2. Analyse locale de la structure par diffraction électronique TEM

En fonction de la température de recuit appliquée, la structure locale par diffraction en aire sélectionnée de  $GdFe_9Ge_3$  a été analysée (Tableau 8).

A  $400^{\circ}C$ , la taille des cristallites (quelques nanomètres à 200 nm), demeure toujours hétérogène par rapport à l'état non recuit. Toutefois, la composition des cristallites  $Fe(Ge)$  s'homogénéise (20 % at.) et l'arrangement atomique évolue vers une structure cubique face centrée.

A  $500^{\circ}C$ , les zones nanocristallisées ont quasiment disparues. La Figure 21-c montre un cliché des plus représentatif de l'évolution de l'ordre cristallin et de la taille des cristallites de  $Fe(Ge)$ . Les taches de Bragg diffuses encore réparties sur les anneaux de Debye et Scherrer (Figure 21-b) évoluent en taches de Bragg représentatives d'une seule cristallite (Figure 21-

c). : les cristallites Fe(Ge) sont donc de taille égale ou supérieure à 200 nm. L'ordre cristallin augmente puisque le plan de Bragg de la Figure 21-c s'indexe parfaitement selon la surstructure ordonnée cubique face centrée.

Remarque

Aucune tache de Bragg relative à la phase  $GdFe_2Ge_2$  n'a pu être observée par diffraction électronique TEM. Toutefois, l'analyse «moyenne» par diffraction X montre l'augmentation de la taille des cristallites de cette phase.

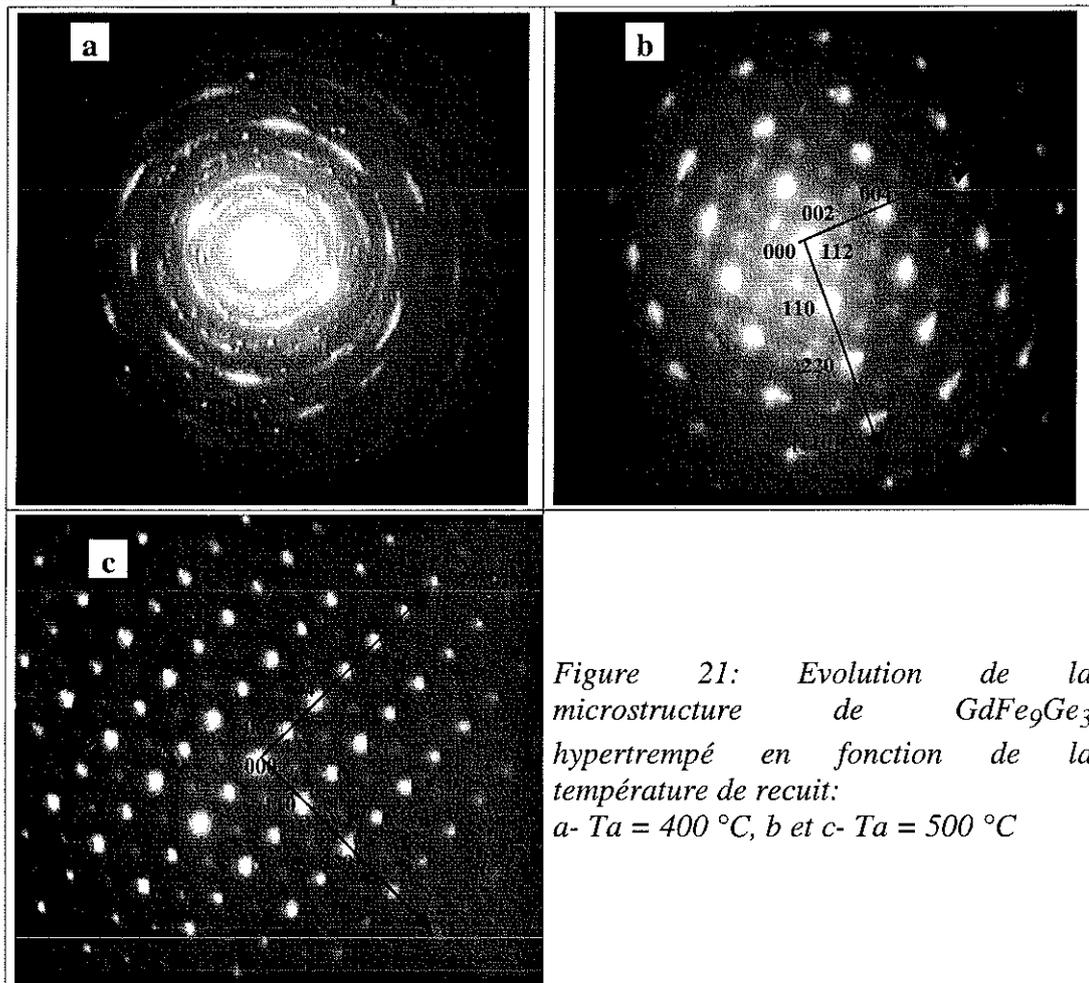


Figure 21: Evolution de la microstructure de  $GdFe_9Ge_3$  hypertrempé en fonction de la température de recuit:  
a-  $T_a = 400\text{ °C}$ , b et c-  $T_a = 500\text{ °C}$

Ta (°C)	Clichés de diffraction en aire sélectionnée	Description	Interprétation
400	Figure 21-a	Anneaux de Debye et Scherrer	Cristallites Fe(Ge) et $GdFe_2Ge_2$
	Figure 21-b	Taches de Bragg sur anneaux	Augmentation de la taille des cristallites Fe(Ge) et évolution vers une structure cubique face centrée
500	Figure 21- c	Plan de Bragg	Cristallites Fe(Ge) à 20 % at. Ge cubique face centrée (200 nm)

Tableau 8 : Evolution de la structure locale de  $GdFe_9Ge_3$  en fonction de la température de recuit

### II.e.1.3. Conclusion

L'application d'un recuit sur le germaniure  $GdFe_9Ge_3$  hypertrempé, conduit à une diminution des microdéfauts, avec une homogénéisation de l'ordre cristallin et de la composition de la solution solide  $Fe(Ge)$ . Le recuit entraîne une importante augmentation de la taille des cristallites  $Fe(Ge)$  et  $GdFe_2Ge_2$  ( $\geq 200$  nm).

## III. Conclusion

En utilisant l'hypertrempe sur roue, on a transformé à l'échelle nanométrique la structure des alliages «Finemets» et germaniures :

- Les rubans «Finemets» révèlent la nucléation de cristallites  $Fe(Si)$  aléatoirement réparties dans une phase amorphe riche en fer. Cette configuration structurale résulte du rôle ségréateur de l'argent au même titre que le cuivre dans le cas des Finemets de composition classique  $FeCuNbSiB$ . La vitesse de la roue d'hypertrempe constitue un paramètre fondamental qui conditionne la nanostructure finale. L'optimisation de ce paramètre permet la diminution de la taille des nanocristallites ( $\leq 50$  nm) en faveur d'une augmentation de la fraction volumique amorphe.
- Les rubans germaniures  $RFe_{12-x}X_x$  montrent une nanostructure hétérogène constituée d'un mélange de phase amorphe riche en fer, de cristallites  $Fe(X)$  et  $RFe_2X_2$  de taille hétérogène (50 à 200 nm). Pour ces matériaux, la formule chimique et la vitesse d'hypertrempe adoptées ne modifient pas la microstructure des rubans. L'hétérogénéité de ces alliages peuvent conduire à l'altération notable des propriétés magnétiques.

On a souhaité analyser l'évolution structurale des rubans hypertrempés (taille des nanocristallites et microdéfauts) après application d'un recuit. En variant la température de recuit, il apparaît difficile de procéder à la diminution des microdéfauts tout en conservant la configuration nanostructurée. En outre, un recuit à une température supérieure à celle de la cristallisation, conduit à une augmentation brutale de la taille des cristallites, en particulier pour les germaniures.

Les caractérisations structurales réalisées sur les deux familles de alliages, faciliteront les caractérisations magnétiques statiques et dynamiques avec des propriétés probablement très différentes selon que le matériau (d'une même composition) est brut de fusion, hypertrempé, ou recuit.

---

## Bibliographie du Chapitre IV

---

- 1 G. K. Williamson et W. H. Hall, *Acta Metal*, 1 (1953) p. 22.

- 2 B. Hofmann, T. Reininger and H. Kronmüller, *Phys. Stat. Solidi (a)*, **134** (1992) p. 247.
- 3 X. Y. Xiong, K. Y. Ho, Z. Ji, *IEEE Trans on Mag.*, **32** (1996) p. 1967
- 4 G. Herzer, *Mat. Sc. Eng.*, **A133** (1991), p. 1
- 5 K. Y. He, M. L. Sui, Y. Liu et B. F. Zhao, *J. Appl. Phys.*, **75**, (7) (1994) p. 3684.
- 6 X-Y. Xiong, K-Y. Ho, *J. Appl. Phys.*, **77**, (5) (1995) p. 2094.
- 7 B. Hofmann, T. Reininger and H. Kronmüller, *Phys. Stat. Solidi (a)*, **134** (1992) p.247.
- 8 G. Herzer, *IEEE Trans on Mag.*, **25** (1989) p.,3327.
- 9 B. Varga, A. Lovas, F. Zhou, P. Kamasa, J. Takács et J. Vandlik, *J. Phys. VI*, (1998) p. 21.
- 10 Y.Yoshisawa, *J. Appl.Phys.*, **64** (1988) p. 6044.
- 11 T. Liu, N. Chen, Z. X. Xu, R. Z. Ma, *J. Mag. Mag. Mat.* **152** (1996) p. 359
- 12 C. Gómez-Polo, L. Pascual, M. El Ghannami, P. Marìn, *Sensors and Actuators A*, **59** (1997) p. 261.
- 13 N. Wang, F. Zhu et P. Haansen, *Phil. Mag. Lett.*, **64** (1991) p. 157.
- 14 B. G. Kim, *IEEE Trans on Mag.*, **32** (1996) p. 3253.



# CHAPITRE V

## CARACTERISATION STRUCTURALE DES POUDRES

---

<b>I. GRANULOMÉTRIE DES POUDRES OBTENUES PAR BROYAGE ÉLÉMENTAIRE .....</b>	<b>135</b>
I.a. Poudres d'alliages bruts de fusion.....	135
I.b. Poudres d'alliages hypereffortées .....	136
I.c. Conclusion .....	136
I.d. Fissuration des germaniures bruts de fusion.....	136
<b>II. GRANULOMÉTRIE ET MICROSTRUCTURE DES POUDRES OBTENUES PAR BROYAGE ÉNERGIQUE.....</b>	<b>137</b>
II.a. Choix du matériau .....	137
II.b. Evolution de la taille des particules en fonction du temps de broyage .....	138
II.b.1. Poudre de germaniure brut de fusion .....	138
II.b.2. Poudre de germaniure hyperefforté .....	139
II.b.3. Conclusion.....	140
II.c. Evolution des cristallites en fonction du temps de broyage.....	141
II.c.1. Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage .....	141
II.c.2. Evolution des microdéfauts en fonction du temps de broyage.....	142
II.c.3. Conclusion.....	143
II.d. Evolution de la composition de Fe(Ge) en fonction du temps de broyage...	143
<b>III. CONCLUSION .....</b>	<b>144</b>



Dans le cadre d'utilisation comme matériaux à pertes, les «Finemets» et les germaniures bruts de fusion ou hypertrempés, constituent des milieux électriquement conducteurs et ne peuvent être utilisés qu'à l'état dilué. Afin de fabriquer un composite agrégataire (i.e. poudre métallique + polymère), les alliages sont réduits à l'état de poudre. On rappelle que les paramètres de la granulométrie d'une poudre magnétique induisent des modifications sur la réponse de la perméabilité en fréquence (Chapitre I). A ce titre, il convient de caractériser la taille, la forme et la dispersion des particules métalliques. Or, comme énoncé dans le chapitre II, le mode de broyage employé peut engendrer une réduction de la taille des particules (broyage élémentaire) ou s'accompagner d'une diminution de la taille des cristallites (broyage énergétique). En partant d'un matériau de composition choisie, on s'attend à une réponse de la perméabilité en fréquence différente selon le mode de broyage utilisé.

Ce chapitre est d'abord consacré à la caractérisation de la taille, la forme et la dispersion des particules des alliages ayant subi un broyage élémentaire dans des conditions expérimentales identiques. Puis, l'évolution de la granulométrie et de la microstructure est analysée en fonction du temps de broyage énergétique.

## **I. Granulométrie des poudres obtenues par broyage élémentaire**

L'intérêt de l'analyse vise à effectuer d'éventuelles corrélations entre les paramètres de la granulométrie et les caractéristiques du spectre de perméabilité en fréquence. Pour cette raison, la taille et la dispersion des poudres n'ont pas été systématiquement caractérisées pour toutes les compositions. Aussi, seuls les paramètres de la granulométrie, concernant les alliages caractérisés en dynamique par le spectre de perméabilité en fréquence, sont présentés ici. L'écart type  $\sigma$ , et le diamètre moyen  $D_m$ , des particules ont été déterminés statistiquement à partir des images obtenues en électrons secondaires au microscope électronique à balayage.

### ***I.a. Poudres d'alliages bruts de fusion***

D'après les résultats reportés dans le Tableau 1, il apparaît que la taille moyenne  $D_m$  et la dispersion  $\sigma$ , des particules  $RFe_{12-x}X_x$  varient notablement d'une composition à l'autre. Les conditions de broyage (temps de broyage, rapport poids de la bille / poids de la poudre, pulsation de la bille ..) étant identiques pour tous les alliages, les différences observées résultent d'autres paramètres du broyage qu'il n'a pas été possible de contrôler. Les images en électrons secondaires du MEB, montre des particules de forme quelconque et de taille hétérogène pour toutes les poudres d'alliages bruts de fusion, analysées.

	$D_m$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )
$\text{YFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$	115	63
$\text{CeFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$	34	18
$\text{GdFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$	68	38
$\text{DyFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$	91	84
$\text{GdFe}_9\text{Ge}_3$	104	39

Tableau 1 : Taille et dispersion des poudres de germaniures bruts de fusion

### ***1.b. Poudres d'alliages hypertrempés***

La diamètre  $D_m$  et l'écart type relatif à la dispersion des particules d'alliages hypertrempés, reportées dans le Tableau 2, sont relatifs aux «Finemets». Comme les poudres d'alliages bruts de fusion, les poudres de rubans hypertrempés se caractérisent par une dispersion  $\sigma$  en taille importante ( $\approx 50\%$  de  $D_m$ ). Toutefois, les particules obtenues ont en général un diamètre inférieur à ceux des particules d'alliages bruts de fusion. Cette tendance résulte de la fragilité plus importante des rubans hypertrempés par rapport aux alliages bruts de fusion. La forme plane adoptée par les rubans est conservée lors du broyage élémentaire comme le montre l'image 1 en électrons secondaires (Figure 5).

	$v$ (m/s)	$D_m$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )
AgMgSn1	15	54	18
AgMgSn2	25	97	48
AgMgSn1	30	49	18
Ag2Y	31	93	60
AgMgSn1	50	70	22

Tableau 2 : Taille et écart type de dispersion des poudres de «Finemets» hypertrempés

### ***1.c. Conclusion***

En fait, le diamètre des particules étant important, la configuration originale des germaniures bruts de fusion déjà caractérisés dans leur état massif (Chapitre III §II) se retrouve dans chaque particule de la poudre. Chacune est constituée d'entités ferromagnétiques  $\text{Fe}(X)$ , de taille micrométrique, noyées dans une phase paramagnétique  $\text{RFe}_2\text{X}_2$ . De manière générale, la forme des particules obtenues après broyage est quelconque et hétérogène même pour les alliages «Finemets» hypertrempés. Toutefois, les particules d'alliages hypertrempés conservent la forme plane des rubans.

### ***1.d. Fissuration des germaniures bruts de fusion***

On rappelle que la structure à l'échelle micrométrique des germaniures se caractérise par la précipitation homogène d'entités ferromagnétiques noyées dans la matrice paramagnétique  $\text{RFe}_2\text{X}_2$ . Les images en électrons secondaires de ces alliages,

réduits à l'état de poudre, montrent un mode de fissuration original induit par le broyage élémentaire (Figure 1). En effet, les fissures induites lors du broyage (en contraste noir) se localisent principalement au niveau de la phase  $RFe_2X_2$  (en contraste blanc), et se propagent selon les directions de cristallisation de celle-ci. Ce processus résulte de la fragilité mécanique plus importante pour cette phase par rapport au caractère ductile de la solution solide  $Fe(X)$ . En appliquant un broyage énergétique à ce type d'alliage, on souhaite exploiter cette tendance particulière de fissuration en favorisant la formation de particules ferromagnétiques isolées (Figure 2).

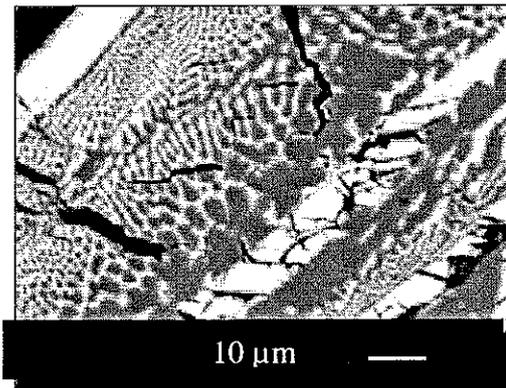


Figure 1 : Observation de la propagation des fissures dans une particule de germaniure  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion broyé

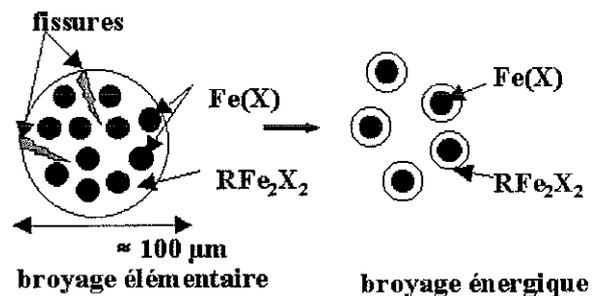


Figure 2 : Représentation schématique de la structure des particules après différents stades de broyage.

## II. Granulométrie et microstructure des poudres obtenues par broyage énergétique

L'évolution structurale des poudres au cours du broyage énergétique est analysée en fonction de l'état initial brut de fusion ou hypertrempé des alliages par l'estimation :

- de la taille, de la forme et la dispersion des particules d'une part,
- de la taille et de la composition des cristallites contenues dans les particules d'autres part ainsi que de l'éventuelle présence de microdéfauts.

Les phénomènes physiques ou physico-chimiques mis en jeu lors du processus de broyage ne sont pas analysés ici, l'objectif visant principalement à réduire la taille à la fois des particules et des cristallites des poudres.

### II.a. Choix du matériau

Pour les Finemets  $FeCuNbSiB$  nanocristallisés, les résultats issus de la littérature reportent que le broyage énergétique ne conduit pas à une réduction de la taille des cristallites [1]. Par conséquent, l'étude a été orientée vers les germaniures. Le choix de  $GdFe_9Ge_3$  est guidé par rapport aux précédents chapitres où cet alliage a été choisi comme référence pour l'étude structurale de l'état massif, brut de fusion ou hypertrempé.

## ***II.b. Evolution de la taille des particules en fonction du temps de broyage***

### *II.b.1. Poudre de germaniure brut de fusion*

Les images en électrons secondaires de la Figure 3, montrent que le broyage énergétique entraîne une réduction générale de la taille des particules d'alliage  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion. Toutefois, la forme et la répartition de taille demeurent disperses quel que soit le temps de broyage ( $\sigma \approx 50\%$  de  $D_m$ )

Durant les vingt premières heures, le broyage énergétique s'avère particulièrement efficace, conduisant à une réduction de 80 % de la taille par rapport à l'état initial, soit : 21  $\mu m$  après 15 h de broyage. Au delà de 20 h, la réduction de la taille des particules est plus modérée et nécessite un temps de plus en plus long de broyage : le diamètre moyen des particules atteint 7  $\mu m$  après 78 h de broyage. Alors, les particules tendent à s'agglomérer entre elles par «effet d'alliage», rendant ainsi difficile l'estimation de leur taille et conduisant à une dispersion de taille  $\sigma$ , toujours plus importante. A la fin du broyage, la taille des particules est de l'ordre de grandeur du diamètre des entités ferromagnétiques  $Fe(Ge)$  caractéristiques de l'état brut de fusion ( $< 5 \mu m$ ).

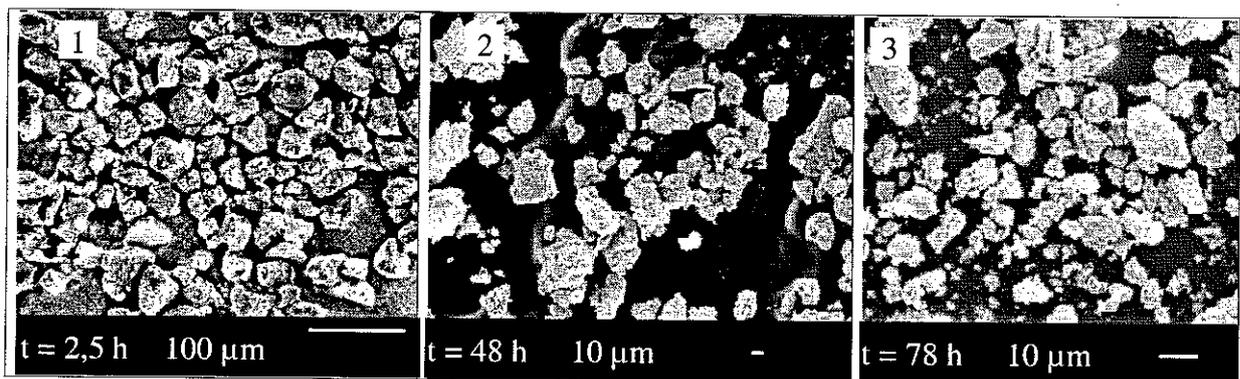


Figure 3 : Evolution de la morphologie des particules d'alliage  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion en fonction du temps de broyage énergétique

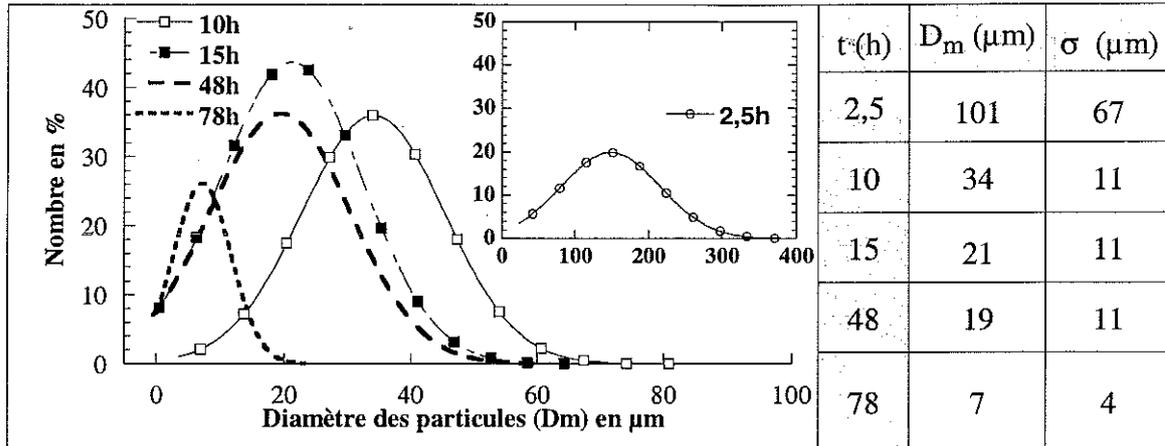


Figure 4 : Evolution de la distribution de la taille des particules d'alliage  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion en fonction du temps de broyage énergétique. Le tableau reporte la taille moyenne ( $D_m$ ) et l'écart type de dispersion des particules ( $\sigma$ )

### II.b.2. Poudre de germaniure hypertrempé

Après broyage élémentaire, les particules d'alliage  $GdFe_9Ge_3$  hypertrempé ont une taille moyenne notablement inférieure à celle de la poudre issue de l'alliage brut de fusion (70 pour contre 105 µm). Cet écart résulte de la plus grande fragilité mécanique des rubans hypertrempés par rapport aux alliages brut de fusion (§I.b).

Durant les vingt premières heures, le broyage énergétique induit une forte diminution de la taille moyenne des particules hypertrempées, avec une réduction de 60 % environ du diamètre initial. On note également que la forme plane des particules hypertrempées disparaît durant ce temps de broyage. Pour une plus longue période de broyage, la réduction de la taille devient plus modeste : elle atteint environ 2 µm au bout de 177 h de broyage. Au cours du broyage, l'évolution  $\sigma$ , l'écart type, s'avère différent lorsque l'état initial de la poudre est brut de fusion ou hypertrempé. Pour la poudre d'alliage hypertrempé,  $\sigma$  montre des oscillations au cours du broyage alors que pour l'alliage brut de fusion, ce paramètre diminue continûment.

On propose un schéma de broyage selon les différents stades suivants :

- dans un premier temps, l'action du broyage tend à homogénéiser la taille des particules (photo1).
- dans un second temps, la disparité de taille, illustrée par la photo 2 de la Figure 5, montre qu'à l'échelle de 10 µm, la propagation de fissures dans les grains révèle des hétérogénéités mécaniques à cette échelle.

Lorsque les poudres sont dans un état initial hypertrempé, l'action du broyage entraîne une alternance d'homogénéisation de taille et de concassage mécanique hétérogène en particules plus fines. Toutefois, cette disparité s'atténue lorsque le temps de broyage devient supérieur à 50 h environ.

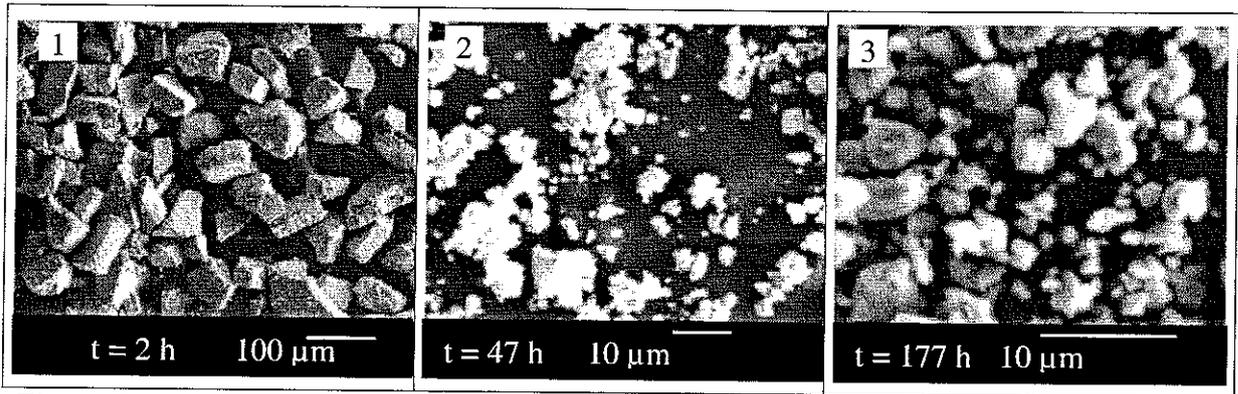


Figure 5 : Evolution de la morphologie des particules d'alliage  $GdFe_9Ge_3$  hypertrempé en fonction du temps de broyage énergétique.

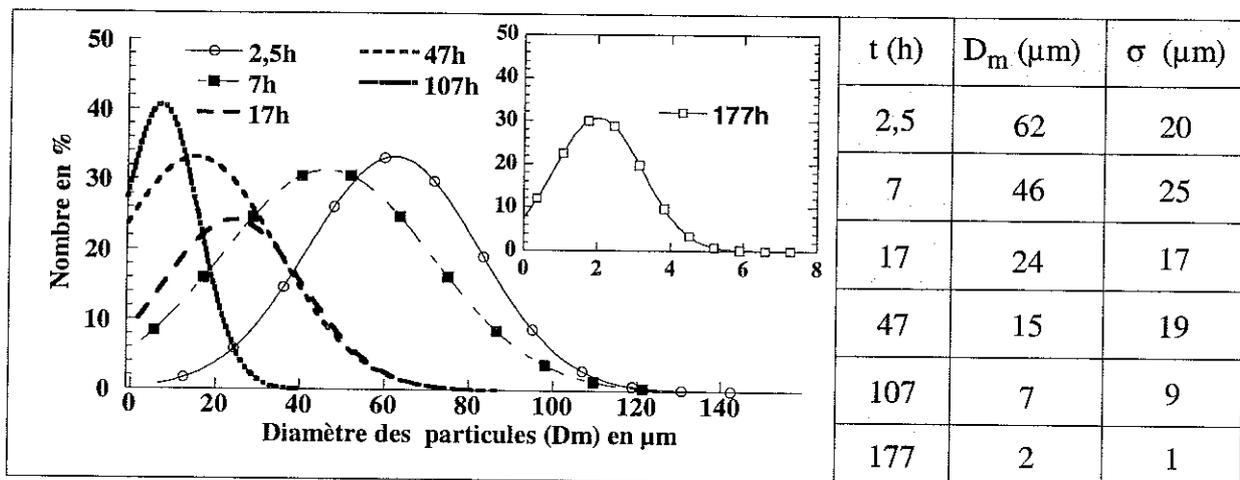


Figure 6 : Evolution de la distribution de taille des particules d'alliage  $GdFe_9Ge_3$  hypertrempé en fonction du temps de broyage énergétique. Le tableau reporte la taille moyenne et l'écart type de dispersion des particules

### II.b.3. Conclusion

Le mode de broyage énergétique appliqué aux poudres d'alliage  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion et hypertrempé entraîne une réduction notable du diamètre des particules. Indépendamment de l'état métallurgique initial des poudres, l'écart type sur la taille des particules demeure important autour d'une taille moyenne stabilisée à :

- 7  $\mu m$  pour la poudre d'alliage  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion, au bout de 125 h de broyage,
- 2  $\mu m$  pour la poudre d'alliage  $GdFe_9Ge_3$  hypertrempé, au bout de 177 h de broyage.

La taille moyenne des particules après broyage énergétique, s'avérant particulièrement différente de celle caractérisant le broyage élémentaire, on espère une réponse en fréquence de la perméabilité notablement différente.

### ***II.c. Evolution des cristallites en fonction du temps de broyage***

A partir des diagrammes de diffraction de poudres acquis après différents temps de broyage, on a suivi l'évolution structurale des cristallites. Il apparaît que le broyage énergétique ne modifie pas la nature des phases présentes dans les alliages  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion et hypertrempé puisqu'on identifie les pics de diffraction relatifs à la phase  $GdFe_2Ge_2$  et à la solution solide  $Fe(Ge)$ . Toutefois, lorsque le temps de broyage augmente, les pics diffraction apparaissent légèrement moins intenses et notablement plus larges.

La diminution modérée de l'intensité diffractée traduit une réduction faible du nombre de cristallites contenues dans une particule laissant présager la présence d'une phase amorphe. Or, de nombreux travaux relatifs au broyage énergétique sur divers matériaux (par broyeur planétaire multibilles) rapportent la formation d'une ou plusieurs phases amorphes (après environ 50 h pour un broyage multibilles) [2], [3], [4]. Toutefois, cette remarque n'a pu être validée ici, par une analyse en microdiffraction TEM en raison des difficultés de mise en forme de l'échantillon.

L'augmentation de la largeur des pics diffractés peut résulter d'une diminution de la taille des cristallites (contenues dans une particule) et/ou augmentation des microdéfauts induits par le broyage énergétique. Afin de dissocier la contribution des deux phénomènes, on a supposé que leurs effets étaient isotropes et on a utilisé la méthode de Williamson et Hall. L'étude portant sur les modifications de la composante ferromagnétique, seuls les résultats relatifs à la solution solide  $Fe(Ge)$  sont présentés ici.

#### ***II.c.1. Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage***

D'après la Figure 7, il apparaît que l'évolution de la taille des cristallites au cours du temps de broyage, diffère selon que la poudre provienne d'un alliage brut de fusion ou hypertrempé.

- **Poudre d'alliage brut de fusion**

A partir de l'état brut de fusion, on observe une forte décroissance de la taille ( $L_m$  réduite à 80 %) des cristallites durant les 50 premières heures du broyage. Au delà de cette période, la taille devient relativement constante autour de 65 nm au bout de 125 h.

- **Poudre d'alliage hypertrempé**

Avant broyage, les cristallites de  $Fe(Ge)$  dans l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  hypertrempé se distinguent déjà fortement de l'état brut de fusion avec une taille moyenne de 65 nm pour le premier contre 770 nm pour le second. La réduction de taille durant les 50 premières heures est relativement plus modérée que celle observée pour la poudre brute

de fusion. La diminution de la taille des cristallites Fe(Ge) est progressive au cours du broyage, et atteint une valeur moyenne de 20 nm, après 177 h.

### II.c.2. Evolution des microdéfauts en fonction du temps de broyage

D'après les résultats reportés sur la Figure 8-a, l'élargissement des pics de diffraction résulte également d'une contribution des microdéfauts induits lors du broyage énergétique.

- Poudre d'alliage brut de fusion

En partant de poudre de  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion, l'augmentation des microdéfauts tout comme celle de la taille des cristallites est particulièrement marquée durant les 50 premières heures du broyage. Pour un temps de broyage plus long,  $\eta$  traduisant l'importance des microdéfauts, se stabilise autour de 0,01.

- Poudre d'alliage hypertrempé

En partant de poudre d'alliage hypertrempé, le broyage énergétique induit également une augmentation des microdéfauts. Loin de se stabiliser comme pour les poudres «brutes de fusion»,  $\eta$  croît continûment avec le temps de broyage.

Comme mentionnée dans le Chapitre IV, l'augmentation croissante des microdéfauts peut résulter d'une hétérogénéité en composition des cristallites, et/ou d'une augmentation des défauts cristallins intra ou inter cristallites.

L'analyse par microdiffraction/TEM n'a pu être réalisée sur les poudres et on ne peut vérifier si l'augmentation du nombre de microdéfauts implique une hétérogénéité de composition. Si on ne considère que le développement des défauts cristallins induits par le broyage énergétique, on peut s'attendre à une augmentation marquée du champ coercitif.

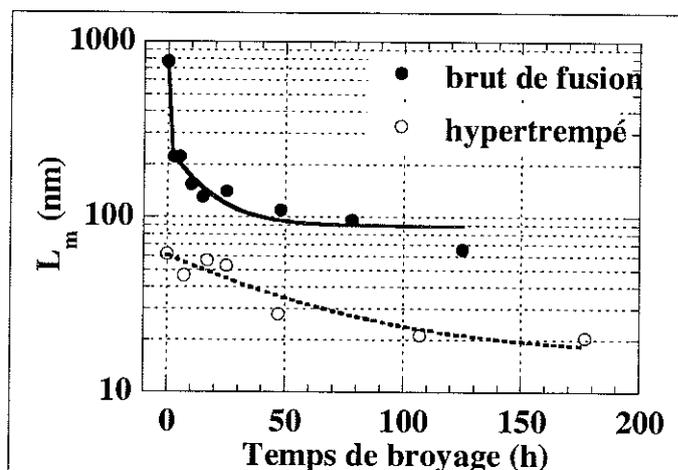


Figure 7 : Evolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage énergétique pour  $GdFe_9Ge_3$

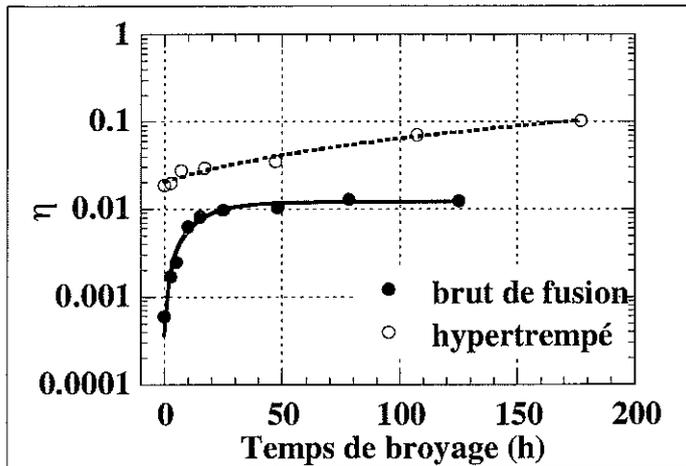


Figure 8 : Evolution de l'importance des microdéfauts en fonction du temps de broyage énergétique pour  $GdFe_9Ge_3$

### II.c.3. Conclusion

Le broyage énergétique conduit à une réduction de la taille des cristallites (de 90 et 70 % respectivement pour la poudre d'alliage brut de fusion et hypertrempé) et à une augmentation des microdéfauts (95 et 80 % respectivement).

A partir de poudre d'alliage brut de fusion, la réduction de taille et l'augmentation en microdéfauts des cristallites, deviennent très modérées après un temps de broyage supérieur à 20 h. Le broyage n'est pas suffisamment énergétique pour diminuer plus encore la taille des cristallites.

Pour les poudres d'alliage hypertrempé, le broyage montre une évolution continue avec le temps, de la réduction de taille et de l'augmentation des microdéfauts des cristallites.

Indépendamment de l'état métallurgique initial, on ne parvient pas à réduire la taille des cristallites en dessous de 20 nm, même pour un temps de broyage particulièrement long (supérieur à 177h). Le mode de broyage choisi n'est pas suffisamment intense pour atteindre les valeurs de 5 à 10 nm indiquées dans la littérature pour des poudres Fe(Si) mais avec utilisation d'un broyeur plus énergétique (planétaire ou vibrant à multibilles) [5], [6]. Cependant on ne peut pas augmenter l'énergie du broyage sans risquer de modifier la nature des phases  $GdFe_2Ge_2$  et Fe(Ge) contenues dans les alliages. Une alternative serait d'ajouter au cours du broyage une solution tensioactive [7] pour faciliter le phénomène de fissuration des particules sans pour autant créer de trop nombreux défauts. Mais, l'utilisation d'une telle solution exige quelques précautions afin de s'affranchir d'une éventuelle réaction chimique avec les particules.

### II.d. Evolution de la composition de Fe(Ge) en fonction du temps de broyage

L'évolution de la composition moyenne des cristallites ferromagnétiques au cours du broyage énergétique a été déterminée par le suivi du paramètre de maille de la solution solide Fe(Ge).

Que la poudre initiale soit composée d'alliage brut de fusion ou hypertrempé, il s'avère que la concentration moyenne en germanium dans Fe(Ge) augmente avec le temps de broyage énergétique. En fin de broyage (125 et 177 h respectivement pour  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion et hypertrempé), la teneur moyenne en germanium de la solution solide est supérieure à 25 % at. Or, à cette concentration, le diagramme de phase à l'équilibre du système binaire Fe-Ge, montre la formation de l'alliage  $Fe_3Ge$  à structure hexagonale (DO19) et/ou cubique ( $L1_2$ ). Ce type de composé n'ayant pas été décelé par diffraction X, il apparaît que la solution solide Fe(Ge) se concentre en germanium. Par conséquent, le broyage énergétique élargit le domaine de solubilité du germanium dans Fe(Ge) au delà de 25 % at par rapport au diagramme de phase à l'équilibre. Ce comportement se retrouve dans la littérature même si les procédures et les techniques de broyage diffèrent [8], [9].

D'un point de vue magnétique, la phase ferromagnétique sursaturée en germanium peut s'avérer intéressante pour diminuer l'anisotropie magnétocristalline (qui diminue avec la teneur en métalloïde [10]). En contre partie, il convient de considérer également l'importance des microdéfauts induits par le broyage pouvant contribuer à augmenter l'anisotropie magnétique.

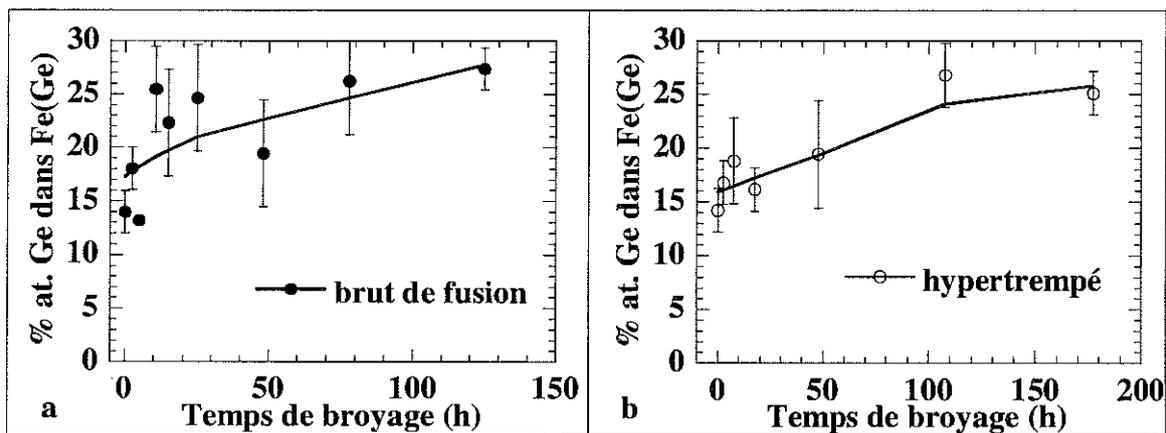


Figure 9 : Evolution de la composition moyenne de la solution solide Fe(Ge) en fonction du temps de broyage énergétique pour la poudre d'alliage  $GdFe_9Ge_3$  (a) brut de fusion, (b) hypertrempé.

### III. Conclusion

La forme, la taille et la dispersion des particules ferromagnétiques constituent des paramètres susceptibles de modifier la réponse de la perméabilité en fréquence. A ce titre, la granulométrie des alliages bruts de fusion et hypertrempés broyés de manière élémentaire ou énergétique, a été caractérisée.

Les particules obtenues par broyage élémentaire se caractérisent par de larges distributions de tailles. Toutefois, les particules d'alliages hypertrempés prennent une forme plane et une taille moyenne inférieure à celle des poudres «bruts de fusion».

En utilisant le broyage énergétique sur  $GdFe_9Ge_3$ , la granulométrie des poudres de l'alliage brut de fusion ou hypertrempé, se caractérise par une large dispersion de taille avec une valeur moyenne notablement inférieure à celle obtenue par broyage

élémentaire. En plus de la diminution de la taille des particules, le broyage énergétique induit une réduction de la taille des cristallites de 80 % environ, une densification des microdéfauts et une évolution de la composition des cristallites Fe(Ge) vers une solution solide sursaturée en germanium.

---

## Bibliographies du Chapitre V

---

- 1 A. K. Giri, P. García Tello, J. González et J. M. González, *J. Appl. Phys.*, **79**, (8) (1996) p. 5479.
- 2 E. Gaffet, N. Mahouroux et M. Abdellaoui, *J. Alloys Comp.*, **194** (1993) p. 339
- 3 M. Abdellaoui, E. Gaffet, *J. Phys. IV*, **C3** (1994) p. 291.
- 4 R. B. Schwarz et C. C. Koch, *Appl. Phys Lett.*, **49**, (3), (1986) p. 146.
- 5 T. Zhou, J. Zhang, J. Xu, Z. Yu, G. Gu, D. Wang, H. Huang, Y. Du, J. Wang et Y. Yiang, *J. Mag. Mag. Mat.*, **164** (1996) p. 219.
- 6 G. Ennas, M. Magini, G. Boffito et G. Licheri, *J. Mater. Scien.*, **24** (1989) p. 3053.
- 7 ASTM Standard, *Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking*, **D 1693-70** (1988).
- 8 M. Abdellaoui, C. Djega-Mariadassou, E. Gaffet, *J. Alloys Comp.*, **259** (1997) p. 241.
- 9 Y. P. Yelsukov, V. A. Barinov, G. N. Konygin, *Phys. Met. Metall.*, **62** 4 (1986) p. 85.
- 10 R. C. Hall, *J. Appl. Phys.* **29** (1958) p. 368.



## CHAPITRE VI

# PROPRIETES MAGNETIQUES STATIQUES DES MATERIAUX

---

<b>I. L'AIMANTATION À SATURATION.....</b>	<b>149</b>
I.a. Principe de mesure .....	149
I.b. Influence de la composition : étude des matériaux bruts de fusion .....	150
<i>I.b.1. «Finemets» .....</i>	<i>150</i>
<i>I.b.2. Germaniures.....</i>	<i>151</i>
I.c. Influence du mode d'élaboration ou du traitement appliqué .....	154
<i>I.c.1. Matériaux hypertrempés .....</i>	<i>154</i>
<i>I.c.2. Matériaux hypertrempés et recuits .....</i>	<i>157</i>
<i>I.c.3. Broyage énergétique.....</i>	<i>157</i>
I.d. Conclusion .....	157
<b>II. TEMPÉRATURE DE CURIE.....</b>	<b>158</b>
<b>III. ANISOTROPIE.....</b>	<b>160</b>
III.a. Mise en évidence expérimentale .....	160
III.b. Origine de l'anisotropie magnétique .....	161
<i>III.b.1. L'anisotropie magnétocristalline .....</i>	<i>161</i>
<i>III.b.2. L'anisotropie de forme .....</i>	<i>162</i>
<i>III.b.3. L'anisotropie induite .....</i>	<i>164</i>
III.c. Détermination de l'anisotropie effective .....	164
III.d. Conclusion .....	170
<b>IV. CHAMP COERCITIF .....</b>	<b>171</b>
IV.a. Technique de mesure.....	171
IV.b. Les alliages bruts de fusion.....	172
IV.c. Les alliages hypertrempés.....	172
IV.d. Alliages hypertrempés et recuits .....	174
IV.e. Poudres obtenues par broyage énergétique .....	175

IV.f. Conclusion .....	175
<b>V. DOMAINES MAGNÉTIQUES .....</b>	<b>176</b>
V.a. Observation des domaines magnétiques .....	176
V.b. Conditions expérimentales .....	177
V.c. Résultats .....	177
V.d. Conclusion .....	177
<b>VI. CONCLUSION.....</b>	<b>178</b>

## I. L'aimantation à saturation

Lorsqu'un matériau ferromagnétique est soumis à un champ magnétique suffisamment intense, la valeur de l'aimantation pour laquelle elle devient indépendante de l'intensité du champ appliqué, détermine l'**aimantation à saturation**. Cette grandeur magnétique, propre à la matière ferromagnétique, dépend uniquement de la nature et de la quantité des constituants chimiques composant le matériau. Afin d'évaluer l'influence de la composition chimique de différents matériaux, on présente les valeurs de l'aimantation à saturation obtenues pour les «Finemets» et les germaniures bruts de fusion. On suit également les éventuelles modifications de l'aimantation à saturation lorsque ces alliages sont soumis à l'hypertrempe et/ou à divers traitements comme le recuit et le broyage énergétique.

### I.a. Principe de mesure

L'aimantation à saturation est mesurée à la température ambiante à l'aide d'un magnétomètre à extraction et/ou par la méthode de l'échantillon vibrant désignée par **VSM** (Vibrating Sample Magnetometer). Le magnétomètre à extraction a été la technique expérimentale la plus fréquemment employée pour des mesures de l'aimantation à saturation. Toutefois, les mesures VSM réalisées au Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de Versailles (LMOV) ont été réalisées en complément de celles obtenues avec le magnétomètre à extraction. L'échantillon de poudre est légèrement compacté dans un cylindre en Plexiglas de 6,6 mm de longueur pour 1mm de diamètre environ. Le champ magnétique appliqué doit être suffisamment important afin de saturer l'échantillon et sa valeur maximale est fixée à 50 000 Oe pour les mesures au magnétomètre à extraction et 16 000 Oe au VSM. A l'approche de la saturation (environ 15 000 Oe), l'aimantation de nos échantillons, en particulier des germaniures, révèlent une dépendance avec le champ appliqué (Figure 1 et 2). Ainsi, à l'approche de la saturation, l'aimantation à saturation est extraite selon la formule suivante [1] :

$$M = M_s - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \quad (1)$$

où  $a$  et  $b$  étant constantes déterminées par la méthode des moindres carrés

La comparaison des mesures sur un même porte-échantillon au VSM et au magnétomètre à extraction a montré une bonne concordance entre les résultats (typiquement 6 % d'écart). Dans ce paragraphe, le symbole  $\sigma_s$  représente l'aimantation à saturation spécifique de masse (uem/g) et  $4\pi M_s$  (Gauss) pour l'aimantation à saturation par unité de masse dans le système CGS

## I.b. Influence de la composition : étude des matériaux bruts de fusion

### I.b.1. «Finemets»

La Figure 1 montre les courbes d'aimantation mesurées pour les «Finemets» bruts de fusion (également appelés les «précurseurs Finemets») selon leur composition et leur mode d'élaboration (fusion n°1 ou 2). A l'approche de la saturation, l'aimantation à saturation est déduite par l'affinement aux moindres carrés de l'expression (1).

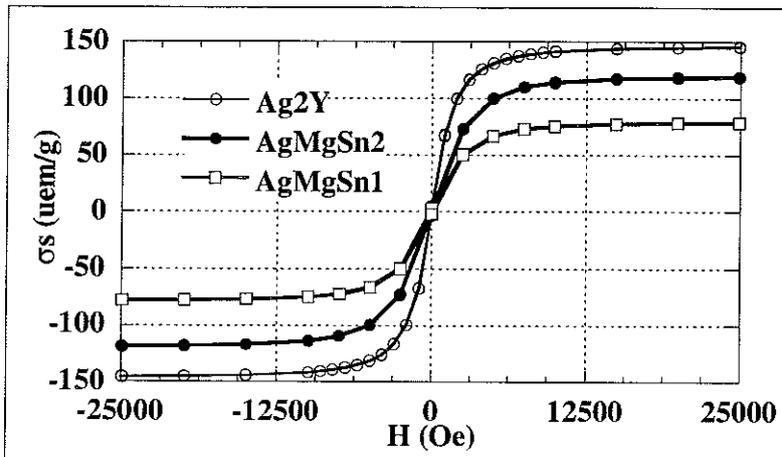


Figure 1 : Courbes d'aimantation des Finemets bruts de fusion

Caractérisée dans le Chapitre III, la structure des «Finemets» bruts de fusion, est constituée de deux solutions solides dont l'une est riche en silicium  $Fe(Si)_1$  (% at. Si > 10 %), et ceci indépendamment de la composition initiale. Le taux de silicium global dissout dans  $Fe(Si)$  est obtenu à partir des diagrammes de diffraction X. D'après les résultats du Tableau 1, il s'avère que les valeurs de l'aimantation à saturation se corrélient parfaitement à la composition moyenne de la solution solide (déterminée par diffraction X) avec une diminution lorsque le taux de silicium augmente dans  $Fe(Si)$ . Par ailleurs, on observe une différence significative de l'aimantation à saturation selon que les «précurseur Finemets» sont élaborés soit par la technique de fusion n°1, soit par la n°2. On explique ce comportement par la structure biphasée de ces composés. En effet, l'aimantation à saturation résultante d'un matériau polyphasé intègre toutes les contributions ferromagnétiques des phases qu'il contient. Ainsi :

$$\sigma_s = \sum_i^n \sigma_{s_i}$$

$n$  représentant le nombre de phases ferromagnétiques contenues dans le matériau

Elaboré par la technique de fusion 1, le matériau AgMgSn comporte une proportion  $Fe(Si)_1$  plus importante (86 %) que lorsqu'il est élaboré par la technique de fusion 2 (74 %). Ainsi pour AgMgSn1, il en résulte une composition globale de  $Fe(Si)$  plus riche en silicium, impliquant ainsi une aimantation à saturation plus faible.

	d (g/cm <sup>3</sup> )	% vol de Fe(Si)1	% at. Si dans Fe(Si)	$\sigma_s$ (uem/g)	$4\pi.M_s$ (G)
AgMgSn1	6,65	86	20,73 ± 0,34	79,64	6655
AgMgSn2	6,65	74	18,45 ± 0,12	120,86	10100
Ag2Y	6,71	74	18,49 ± 0,18	144,66	12198

Tableau 1 : Comparaison de la fraction volumique et de la composition de la solution solide majoritaire Fe(Si)1 des «Finemets» bruts de fusion avec l'aimantation à saturation

### I.b.2. Germaniures

De manière générale, l'allure des cycles d'hystérésis mesurés est relativement similaire pour tous les germaniures bruts de fusion. A titre d'exemple la Figure 2 montre les différentes courbes d'aimantation obtenues pour la série d'alliages bruts de fusion  $GdFe_{12-x}Ge_x$ . Les cycles mesurés sont étroits et se distinguent les uns des autres à l'approche de la saturation.

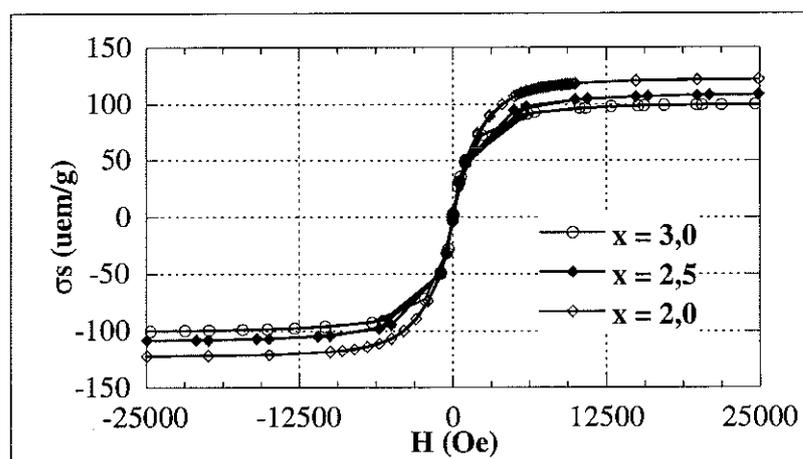


Figure 2 Courbes d'aimantation de la série d'alliage brut de fusion  $GdFe_{12-x}Ge_x$

L'analyse structurale réalisée dans le Chapitre III montre que ces alliages contiennent une à deux phases ferromagnétiques : la solution solide Fe(Ge) et la phase minoritaire  $Fe_3Ge$  (pour la composition  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ ). Par ailleurs, l'analyse par XMCD prouve qu'aucune trace significative d'élément de terre rare n'est dissout dans la solution solide, et la composition de cette phase est donc uniquement modulée par la concentration en germanium.

L'aimantation à saturation déduites des courbes d'aimantation montrent une relation plus ou moins étroite avec le taux de germanium dissout dans la solution solide Fe(Ge)..

- Composés  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$

Pour une composition de solution solide comprise entre 10 et 15 % at de germanium, l'aimantation à saturation des matériaux  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  varie faiblement. Une composition de solution solide plus riche en germanium ( $LaFe_{8,5}Ge_{3,5}$  et  $NdFe_{8,5}Ge_{3,5}$ ) implique une réduction importante de l'aimantation résultante (Figure

3). Les valeurs de l'aimantation à saturation des matériaux  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  sont sensiblement inférieures à celles obtenues pour les «précurseurs Finemets» et celles reportées dans la littérature concernant les alliages binaires  $Fe(Ge)$  avec environ 130 uem/g pour 19 % at. de germanium [2]. Cette tendance peut s'expliquer par la présence plus ou moins importante de phases minoritaires  $Fe_3Ge$  hexagonale et/ou cubique. En effet  $Fe_3Ge$  se caractérise par une aimantation à saturation plus faible que celle de la solution solide  $Fe(Ge)$  de sorte que l'aimantation résultante des composés  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ , s'en trouve diminuée.

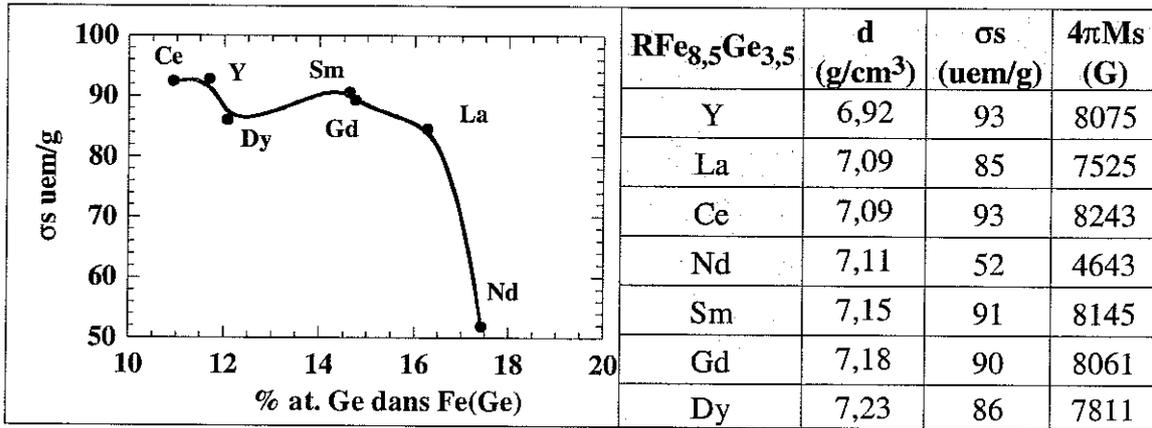


Figure 3 : Aimantation à saturation des germaniures  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  en fonction du taux de germanium contenu dans la solution solide  $Fe(Ge)$ . La densité des alliages est également reportée afin de faciliter la conversion en unité CGS

- Composés  $CeFe_{12-x}Ge_x$  et  $GdFe_{12-x}Ge_x$

La diminution de l'apport initial en germanium dans les alliages  $RFe_{12-x}Ge_x$  conduit à la disparition des phases minoritaires  $Fe_3Ge$ . Puisque la solution solide constitue l'unique phase ferromagnétique des matériaux  $RFe_{12-x}Ge_x$ , l'aimantation à saturation résultante augmente linéairement (Figure 4-a) lorsque la solution solide s'appauvrit en germanium (Figure 4-b). Toutefois, les valeurs obtenues demeurent plus faibles que l'aimantation à saturation des composés binaires  $Fe(Ge)$  qui augmente de 184 à 130 uem/g pour une concentration de 10 à 19 % at. de germanium [2]. Cette différence provient du caractère biphasés des alliages. La présence de la phase paramagnétique  $RFe_2Ge_2$  implique une proportion volumique de  $Fe(Ge)$  inférieure à 100 % contrairement aux alliages binaires de la littérature.

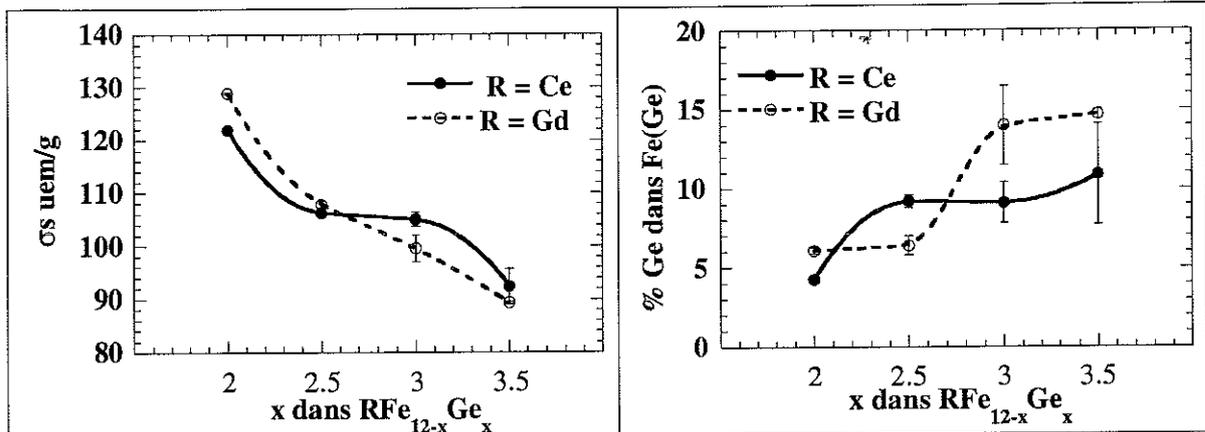


Figure 4: (a) Aimantation à saturation en fonction de  $x$  dans  $RFe_{12-x}Ge_x$   
 (b) Evolution du taux de germanium contenu dans la solution solide  $Fe(Ge)$  en fonction de  $x$  dans  $RFe_{12-x}Ge_x$

$RFe_{12-x}Ge_x$	R = Ce			R = Gd		
	d (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma_s$ (uem/g)	$4\pi M_s$ (G)	d (g/cm <sup>3</sup> )	$\sigma_s$ (uem/g)	$4\pi M_s$ (G)
2,0	7,39	122	11319	7,47	129	12100
2,5	7,29	106	9727	7,37	108	9992
3,0	7,19	105	9493	7,28	100	9106
3,5	7,09	93	8243	7,18	89	8061

Tableau 2: Valeurs de l'aimantation à saturation en fonction de  $x$  dans  $RFe_{12-x}Ge_x$ . La densité des alliages est également reportée afin de faciliter la conversion en unité CGS

• Composés  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$

Les résultats reportés sur la Figure 5, montrent une légère augmentation (100 à 111 uem/g) de l'aimantation à saturation lorsque  $y$  augmente. En d'autres termes, l'aimantation à saturation tend à augmenter avec la teneur en silicium dans la solution solide  $Fe(Ge, Si)$ .

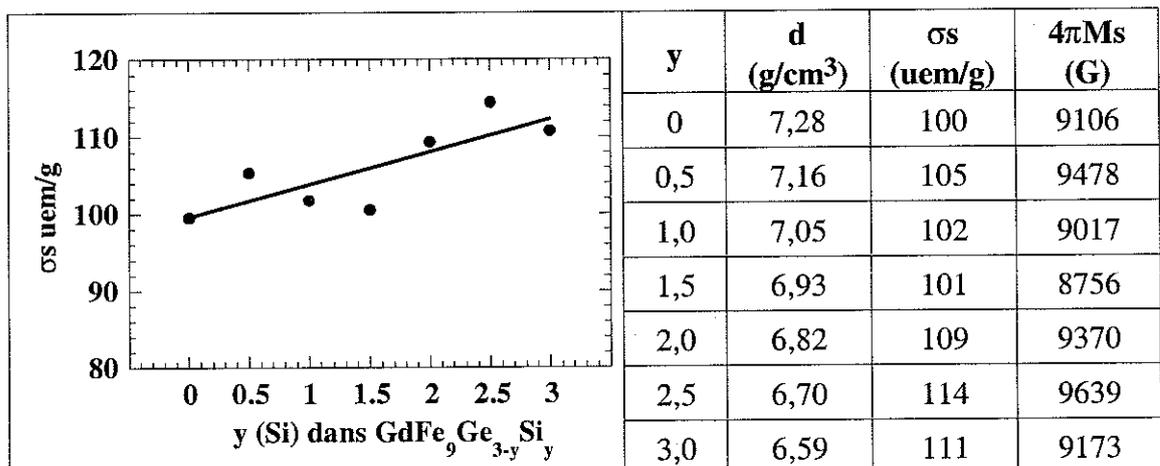


Figure 5 : Aimantation à saturation en fonction de  $y$  dans les composés  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$

## ***I.c. Influence du mode d'élaboration ou du traitement appliqué***

### ***I.c.1. Matériaux hypertrempés***

Lorsque les alliages et germaniures sont hypertrempés, on s'intéresse de savoir si la modification de l'état métallurgique de ces matériaux conduit à une modification de l'aimantation à saturation.

- **Matériaux «Finemets»**

Malgré une composition nominale différente, l'analyse structurale du Chapitre III montre que les alliages hypertrempés se caractérisent tous par une précipitation de nanocristallites Fe(Si). Cette tendance particulière permet la comparaison des propriétés magnétiques statiques pour toutes les compositions étudiées.

Les «Finemets» hypertrempés montrent une augmentation de leur aimantation à saturation d'environ 30 % par rapport à leur état brut de fusion. Les résultats de la Figure 6 révèle que l'aimantation à saturation varie selon la vitesse de la roue d'hypertrempe, atteignant une valeur maximale autour de 30 m/s. Comme il est précisé dans le Chapitre III, c'est en fait la vitesse de la roue qui module la composition de la solution solide Fe(Si) et ceci quelle que soit la composition initiale des «Finemets». Par conséquent, l'aimantation à saturation est directement corrélée à la concentration de silicium de Fe(Si) (Figure 7). Pour une vitesse autour de 30 m/s, les rubans «Finemets» se caractérisent par la précipitation de nanocristallites plus faiblement enrichies en silicium (entre 15 et 17 % at.) par rapport aux matériaux bruts de fusion (entre 18 et 21 % at.). L'alliage AgMgSn2 hypertrempé à 25 m/s contenant la solution solide la plus faiblement dopée en silicium est caractérisé par l'aimantation à saturation résultante la plus élevée, 172 uem/g.

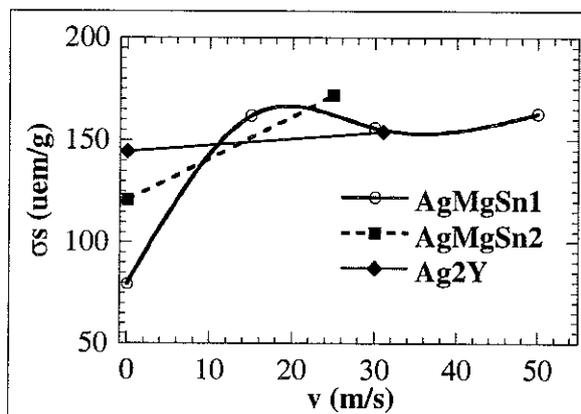


Figure 6 : Evolution de l'aimantation à saturation des « Finemets » hypertrempés en fonction de la vitesse de la roue

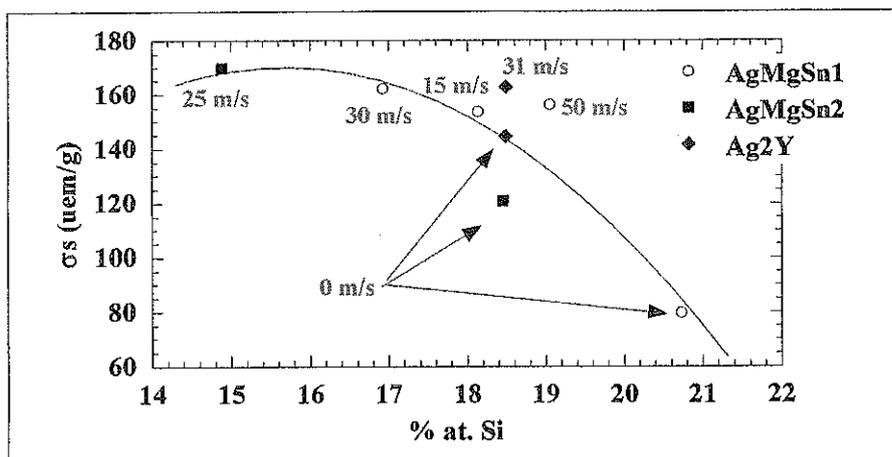


Figure 7: Evolution de l'aimantation à saturation en fonction du taux de silicium dans Fe(Si) des "Finemets" bruts de fusion (0 m/s) et hypertrempés

La dépendance entre la composition des nanocristallites Fe(Si) et l'aimantation à saturation, s'accorde parfaitement aux mesures reportées dans la littérature concernant les composés binaires Fe(Si) nanocristallisés. En effet, les travaux de Zhou et al. révèlent une décroissance linéaire de l'aimantation à saturation (195 à 145 uem/g) lorsque dans la solution solide Fe(Si), la concentration en silicium croît (6,5 à 25 % at.). Pour ces matériaux nanocristallisés (taille des nanocristallites entre 15 et 20 nm), une aimantation à saturation plus faible est reportée par rapport aux composés Fe(Si) monocristallin [3] et polycristallin [4] avec respectivement 178 et 181 uem/g pour 14 % at. Si.

L'aimantation à saturation des «Finemets» hypertrempés substitués à l'argent est donc supérieure à celle mesurée sur les Finemets classiques substitués au cuivre, avec 135 uem/g [5], s'expliquant par le taux de silicium (20 %at) dans leur nanocristallites Fe(Si) plus élevé [6].

- Germaniures

Indépendamment de la formulation  $RFe_{12-x}X_x$ , on note une diminution globale de l'aimantation à saturation des germaniures hypertrempés par rapport à leur état brut de fusion (Figure 8 et Figure 9). Toutefois, les valeurs obtenues conservent une étroite relation avec la composition chimique de la solution solide Fe(X). Pour les alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ , l'aimantation croît lorsque la solution solide Fe(Ge) s'appauvrit en germanium (Figure 8) et tend à augmenter avec le taux de silicium de Fe(Ge, Si) pour  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$  (Figure 9).

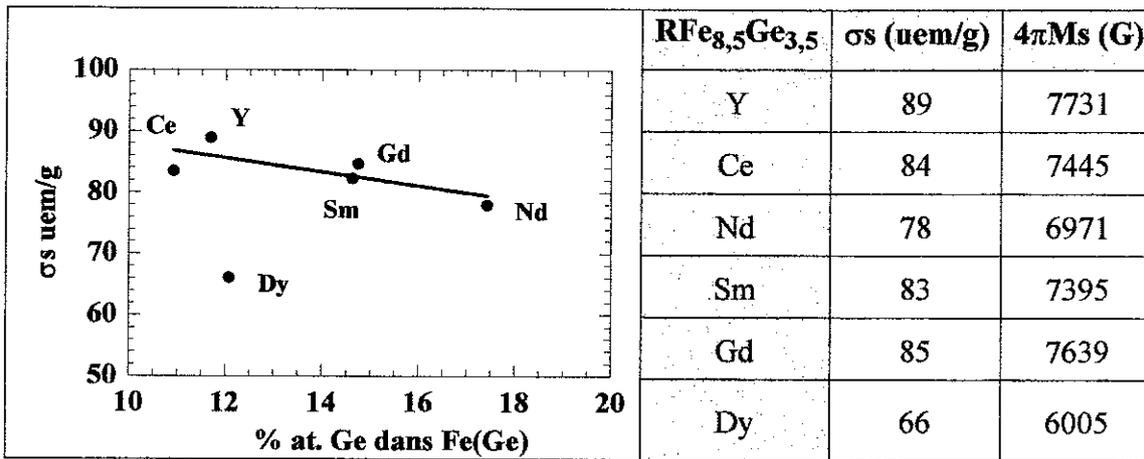


Figure 8 : Aimantation à saturation des matériaux RFe<sub>8,5</sub>Ge<sub>3,5</sub> hypertremés en fonction du taux de germanium contenu dans la solution solide Fe(Ge)

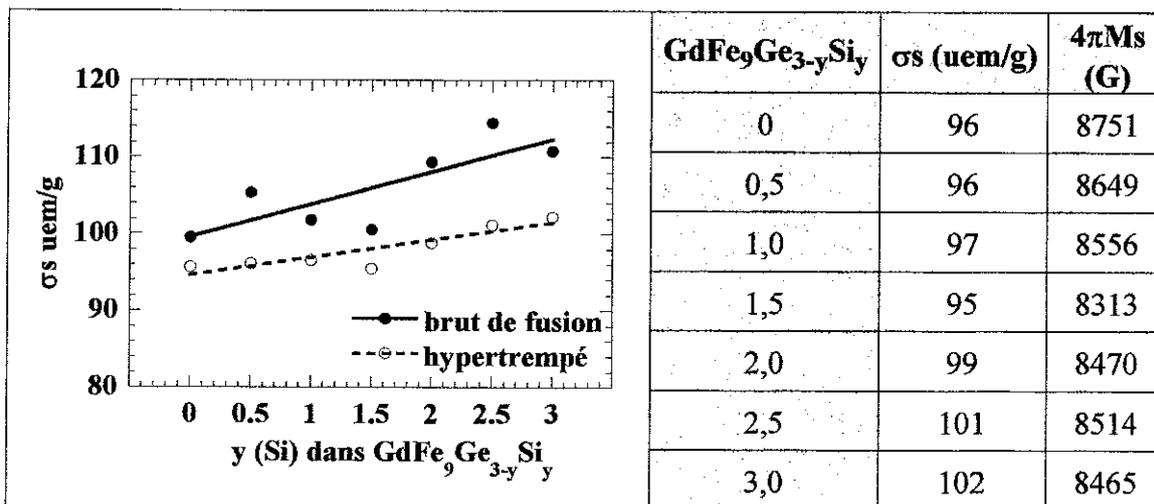


Figure 9 : Evolution de l'aimantation à saturation en fonction de y des alliages GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3-y</sub>Si<sub>y</sub> bruts de fusion et hypertremés

L'élaboration des matériaux «Finemets» et germaniures par hypertrempe sur roue conduit à une modification de l'aimantation à saturation par rapport à leur état brut de fusion. Toutefois, la variation de l'aimantation à saturation entre les alliages bruts de fusion et hypertremés diffère selon que l'on a affaire aux «Finemets» ou aux germaniures. Ces divergences peuvent s'expliquer par les différences de nanostructure dans les deux familles de matériaux hypertremés. L'analyse structurale moyenne et locale du (Chapitre IV) des alliages hypertremés «Finemets» et germaniures a mis en évidence l'hétérogénéité de composition de leur solution solide Fe(Si) et Fe(Ge) respectivement. Ainsi, on peut supposer que cette hétérogénéité favorise l'aimantation à saturation résultant des nanocristallites :

- Fe(Si) à plus faibles teneur en silicium dans le cas des «Finemets»
  - Fe(Ge) à plus forte teneur en germanium dans le cas des germaniures,
- conduisant ainsi à augmenter (diminuer) l'aimantation à saturation résultante des «Finemets» (des germaniures).

### *I.c.2. Matériaux hypertrempés et recuits*

En ce qui concernent les alliages hypertrempés soumis à un recuit (Chapitre IV § I.e. et § II.e.),  $\text{Ag}_2\text{Y}$  et  $\text{GdFe}_9\text{Ge}_3$ , on ne note aucune différence de l'aimantation à saturation par rapport à l'état non recuit. Malgré une diminution des microdéfauts et une homogénéisation en composition de la solution solide, il apparaît que le traitement thermique ne modifie pas l'aimantation à saturation des «Finemets» et germaniures hypertrempés.

### *I.c.3. Broyage énergétique*

Les poudres  $\text{GdFe}_9\text{Ge}_3$  d'alliage brut de fusion et hypertrempé, obtenues par broyage énergétique, ne révèlent pas de variation particulière de l'aimantation à saturation par rapport à leur état massif. Ainsi pour la poudre  $\text{GdFe}_9\text{Ge}_3$  «brute de fusion», on obtient une valeur de 105 uem/g au lieu de 100 uem/g par rapport à l'état massif de l'alliage (incertitude du magnétomètre à extraction). Pour la poudre hypertrempée, après 177 h de broyage énergétique, l'aimantation à saturation reste inchangée (96 uem/g).

En fonction du temps de broyage énergétique, la solution solide  $\text{Fe}(\text{Ge})$  montre un développement de microdéfauts et une sursaturation en germanium (Chapitre V § II.c.2 et II.d.). Contrairement à nos attentes, le changement de composition de la solution solide n'induit aucune modification notable de l'aimantation à saturation.

### **I.d. Conclusion**

Indépendamment de l'état brut de fusion ou hypertrempé, l'aimantation à saturation des matériaux dépend étroitement de la composition de la solution solide,  $\text{Fe}(\text{X})$  pour les germaniures, et  $\text{Fe}(\text{Si})$  pour les «Finemets».

Lorsque les matériaux sont hypertrempés, on note :

- une augmentation de l'aimantation à saturation dans le cas des «Finemets»
- une diminution de l'aimantation à saturation dans le cas des germaniures.

Ces deux tendances différentes s'expliquent par l'hétérogénéité de composition de la solution solide  $\text{Fe}(\text{X})$  induite par l'hypertrempe. Celle-ci entraînent :

- l'accroissement de l'aimantation à saturation en favorisant la contribution magnétique des cristallites à faible teneur en silicium, dans le cas des «Finemets»,
- la diminution de l'aimantation à saturation en favorisant la contribution magnétique des cristallites  $\text{Fe}(\text{X})$  plus fortement substituées en germanium ou en silicium, dans le cas des germaniures.

En ce qui concerne les autres traitements appliqués (recuit ou broyage énergétique), aucune modification des valeurs de l'aimantation à saturation n'est observée.

## II. Température de Curie

La mesure de la température de Curie est effectuée à l'aide d'une balance de type Faraday. L'échantillon en poudre, mis dans une ampoule en silice celée sous vide, est placé sur un balancier dans l'entrefer d'un aimant. Soumis à un cycle thermique, l'échantillon, subit des variations de l'aimantation induisant le déplacement du balancier. L'enregistrement de ce déplacement permet de suivre l'évolution de l'aimantation en fonction de la température. Le passage de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique de l'échantillon se manifeste par une chute brutale de l'aimantation : le point d'inflexion correspondant à la valeur de la température de Curie ( $T_c$  déterminée à 5°C près),.

Dans le cas des matériaux polyphasés, chaque phase ferromagnétique se caractérise par une température de Curie qui lui est propre. Les phases ferromagnétiques majoritaires contenues dans les alliages, sont :

- $Fe(Si)_1$  pour les «Finemets»
- $Fe(X)$  pour les germaniures  $RFe_{12-x}X_x$ .

### • Matériaux Finemets

Selon la composition de la solution solide  $Fe(Si)_1$  contenue dans les «Finemets» bruts de fusion, la température de Curie se situe entre 600 et 670 °C (Tableau 3). Après hypertrempe, AgMgSn1 montre une légère augmentation de la température de Curie de  $20 \pm 5$  °C environ, alors que les composés élaborés par la technique de fusion n°2 ne montrent aucune modification.

brut de fusion	AgMgSn1			AgMgSn2	Ag2Y
$T_c Fe(Si)_1$ (°C)	605			645	665
hypertrempe	15 m/s	30 m/s	50 m/s	25 m/s	31 m/s
$T_c Fe(Si)_1$ (°C)	629	624	615	646	658

Tableau 3 : Température de Curie de la solution solide  $Fe(Si)_1$  dans les «Finemets» bruts de fusion et hypertrempe

### • Matériaux germaniures

Les germaniures bruts de fusion montrent une transition d'ordre magnétique liée à la composition de la solution solide  $Fe(X)$ . Les caractérisation par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X n'ont pas révélé la présence de quantités significatives d'élément de terre rare dans la solution solide  $Fe(X)$  (Chapitre III §III) : sa composition est uniquement modulée par la concentration en métalloïde (Figure 10 et Figure 11). Pour les alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ , la transition d'ordre magnétique de la solution solide apparaît sensible à son degré d'ordre cristallin. Comme montré par spectroscopie Mössbauer (Chapitre III §IV), la solution solide des alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  aux éléments de terres rares lourds montre un degré d'ordre moins marqué que pour des éléments plus légers (y compris l'yttrium). Ceci se traduit par une augmentation du

point d'ordre magnétique de la solution solide Fe(Ge) contenue dans les matériaux  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  contenant des éléments de terres rares lourds (Figure 10).

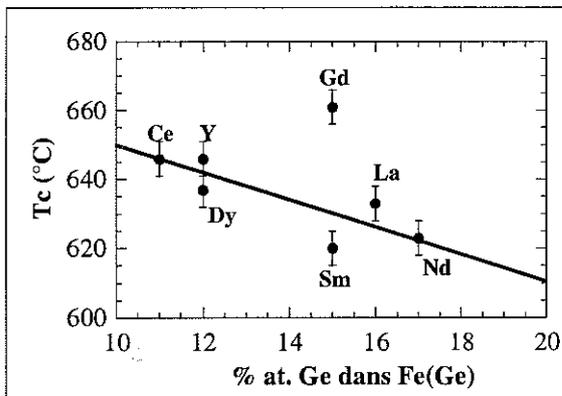


Figure 10 : Evolution de la température de Curie avec la composition de Fe(Ge) dans les alliages bruts de fusion  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$

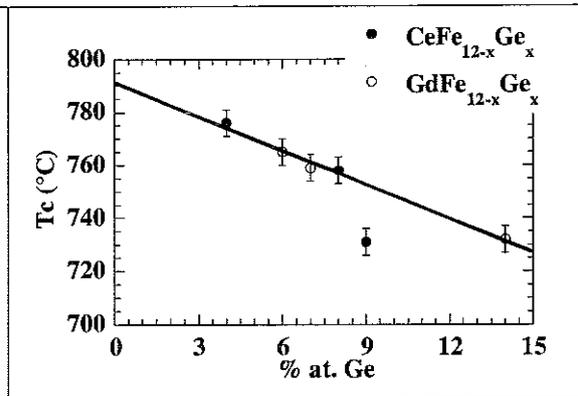


Figure 11 : Evolution de la température de Curie avec la composition de Fe(Ge) dans les alliages bruts de fusion  $CeFe_{12-x}Ge_x$  et  $GdFe_{12-x}Ge_x$

Contrairement à l'aimantation à saturation, la température de Curie, décroît progressivement lorsque la teneur en silicium augmente dans la solution solide Fe(Ge, Si) des alliages  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$  (Figure 12).

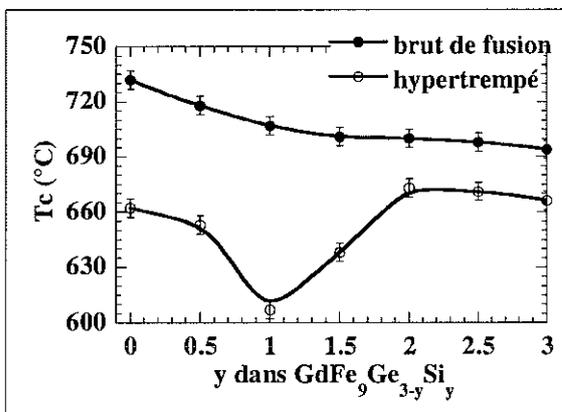


Figure 12 Evolution de la température de Curie entre l'état brut de fusion et hypertrempe des alliages  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$

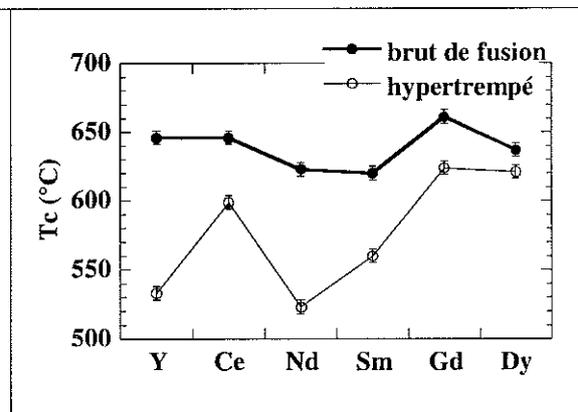


Figure 13 : Evolution de la température de Curie entre l'état brut de fusion et hypertrempe des alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$

Indépendamment de la composition, la température de Curie relative à la solution solide Fe(X) des germaniures hypertrempés, est inférieure (de 30 à 5 %) à celle de l'état brut de fusion (Figure 12 et Figure 13).

• Conclusion

De manière générale, les résultats obtenus révèlent une relation étroite entre la température de Curie et la composition de Fe(Si)1 et Fe(X) relatifs aux «Finemets» et aux germaniures. Après hypertrempe, les «Finemets» montrent une hausse de leur

température de Curie alors que les germaniures révèlent quant à eux une diminution par rapport à l'état brut de fusion.

### III. Anisotropie

L'anisotropie magnétique détermine l'aptitude d'un matériau magnétique à orienter plus ou moins facilement son aimantation par rapport à la direction donnée par le champ magnétique appliqué. Cette propriété magnétique telle qu'elle est introduite dans le Chapitre 1, modifie la réponse de la perméabilité en fréquence des matériaux, en particulier en conditionnant la fenêtre fréquentielle où les pertes magnétiques sont maximales. En déterminant l'énergie d'anisotropie pour différentes compositions des «Finemets» et des germaniures, on cherche à corrélérer les différentes caractéristiques des spectres de perméabilité en fréquence mesurés sur ces alliages.

#### III.a. Mise en évidence expérimentale

Si on considère à une température donnée, la courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué, on observe que la courbe représentative  $M(H)$  dépend de la direction relative du champ appliqué par rapport aux axes de symétrie de l'échantillon. On introduit ainsi la notion de direction d'aimantation «facile» ou «difficile». L'énergie nécessaire pour aimanter l'échantillon à saturation est proportionnelle à  $\int_0^{M_s} \vec{H} \cdot d\vec{M}$ , correspondant à l'aire hachurée sur la Figure 14. Cette aire est minimale lorsque le champ est appliqué parallèlement à la direction de facile aimantation et maximale lorsque ce champ est parallèle à la direction de difficile aimantation.

L'énergie d'anisotropie peut être estimée comme la différence d'énergie d'aimantation entre une direction de difficile et de facile aimantation et correspond à l'aire comprise entre les deux courbes.

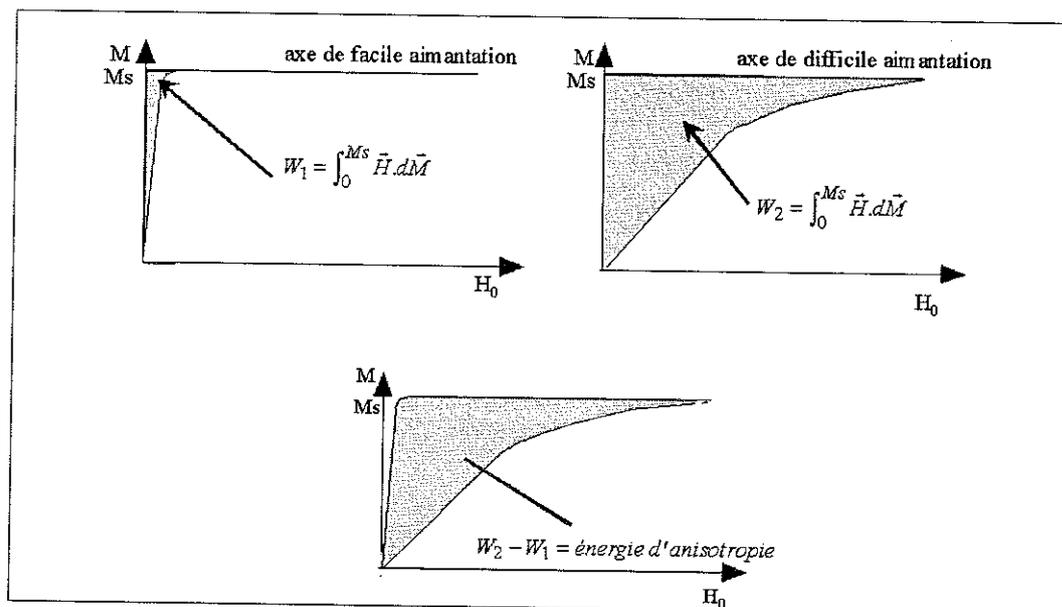


Figure 14 : Estimation de l'énergie d'anisotropie

### III.b. Origine de l'anisotropie magnétique

L'énergie d'anisotropie peut avoir plusieurs origines:

- l'anisotropie magnétocristalline
- l'anisotropie induite
- l'anisotropie de forme

#### III.b.1. L'anisotropie magnétocristalline

Elle résulte de l'anisotropie du champ électrique cristallin produit par la distribution des ions autour d'un ion magnétique donné ainsi que du couplage spin-orbite. L'énergie d'anisotropie magnétocristalline d'un matériau monocristallin dépend de la symétrie locale des ions magnétique et s'exprime de manière phénoménologique par un développement en série des fonctions trigonométriques des angles que fait le vecteur d'aimantation avec les axes principaux du cristal.

- L'anisotropie uniaxiale dans une structure cristalline hexagonale : exemple du cobalt

A température ambiante, un cristal de structure hexagonale, ne possède qu'un seul axe de facile aimantation qui correspond à son axe sénaire  $\vec{c}$ . Lorsque l'aimantation  $\vec{M}$  s'écarte de l'axe  $\vec{c}$ , l'énergie magnétocristalline augmente en fonction de  $\theta$ , angle entre  $\vec{M}$  et  $\vec{c}$  (Figure 15). Au premier ordre, l'énergie d'anisotropie  $W_a$  ne dépend que de  $\theta$  et s'exprime, en général, de la façon suivante :

$$W_a = K_1 \cdot \sin^2 \theta + K_2 \cdot \sin^4 \theta \quad (2)$$

Le terme  $K_2$  étant généralement très petit, seul le premier terme de l'expression (2) est conservé. Cette énergie tend à aligner l'aimantation selon l'axe  $\vec{c}$  : cette action est équivalente à celle d'un champ fictif  $H_a$  parallèle à  $\vec{c}$  produisant un couple dont l'énergie s'exprime comme [7]:

$$W_{couple} = -M \cdot H_a \cdot \sin \theta = -2 \cdot K_1 \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta$$

$$\text{soit} \quad \forall K_1, H_a = \frac{2 \cdot |K_1|}{M_s} \quad (\theta \approx 0) \quad (3)$$

- L'anisotropie cubique (structure cristalline cubique)

La direction de  $\vec{M}$  est déterminée par ses cosinus directeurs  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  (Figure 16). L'énergie d'anisotropie  $W_a$  peut s'exprimer à l'aide d'une fonction de  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  qui respecte la symétrie cubique:  $W_a$  reste inchangée quand on passe d'une direction  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  à une autre équivalente :

$$W_a = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (4)$$

Comme  $K_2$  est en général très faible, seul de premier terme de l'expression (4) est considéré.

$$\text{si } K_1 > 0 ; \quad H_a = \frac{2K_1}{M_s} \quad (5)$$

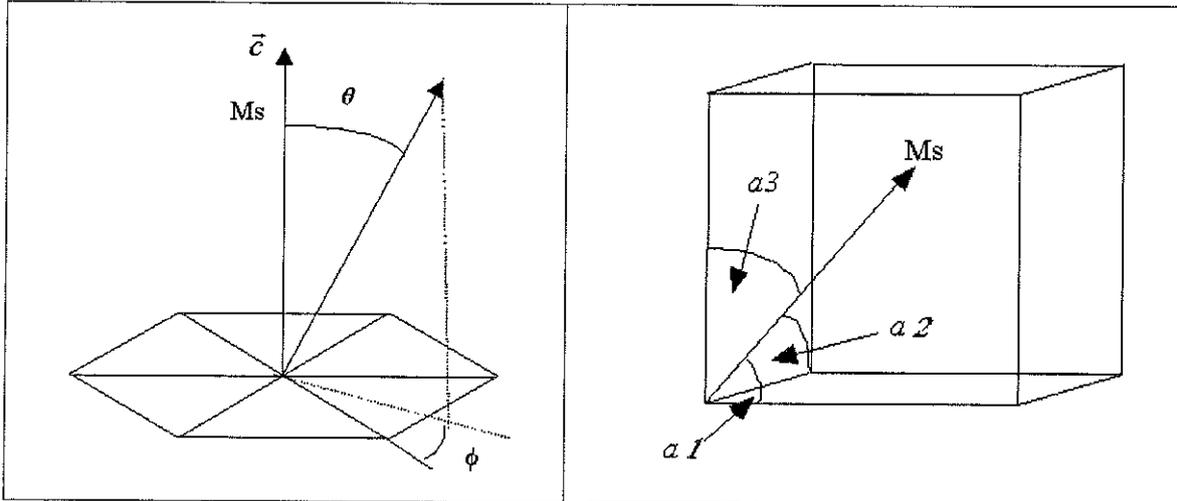


Figure 15 : Energie d'anisotropie uniaxe dans le cas d'une structure hexagonale

$$W_a = K_1 \cdot \sin^2 \theta \quad (\phi = 0)$$

Figure 16 : Energie d'anisotropie dans le cas d'une structure cubique :

$$\cos a_i = \alpha_i, \quad i = 1, 2, 3$$

$$W_a = K_1 \cdot (\alpha_1^2 \cdot \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \cdot \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \cdot \alpha_1^2)$$

Pour fixer les ordres de grandeur, voici deux exemples :

- à température ambiante la constante d'anisotropie magnétocristalline obtenue pour le fer monocristallin est de  $K_1 = 48 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$ , correspondant à un champ magnétocristallin de 538 Oe [8] ( $H_a = 2K_1/M_s$ ).

- l'anisotropie des substances magnétiques uniaxes, est, en général, d'un ordre de grandeur supérieur à celle des matériaux cubiques. La littérature [9] reporte  $K_1 = 450 \times 10^4 \text{ erg/cm}^3$  pour le cobalt monocristallin à température ambiante, soit un champ d'anisotropie de 3060 Oe ( $H_a = 2K_1/M_s$ )

### III.b.2. L'anisotropie de forme

L'anisotropie peut être sensible à la géométrie d'un échantillon via l'action du champ démagnétisant [27].

- Effets démagnétisants

On considère un matériau ferromagnétique, de dimension finie, placé dans un champ magnétique uniforme  $H_0$ , et d'aimantation  $M$ , supposée uniforme. La discontinuité de l'aimantation à la surface de l'échantillon entraîne l'apparition de charges magnétiques fictives, lesquelles créent dans le matériau un **champ**

**démagnétisant  $H_d$** , proportionnel à l'aimantation via un facteur géométrique  $N$  et opposé au champ magnétique appliqué (Figure 17). Le champ démagnétisant ainsi créé dépend de la forme de l'échantillon : si l'échantillon est très long, les "charges" sont très éloignées les unes des autres et l'effet démagnétisant créé reste faible, et inversement.

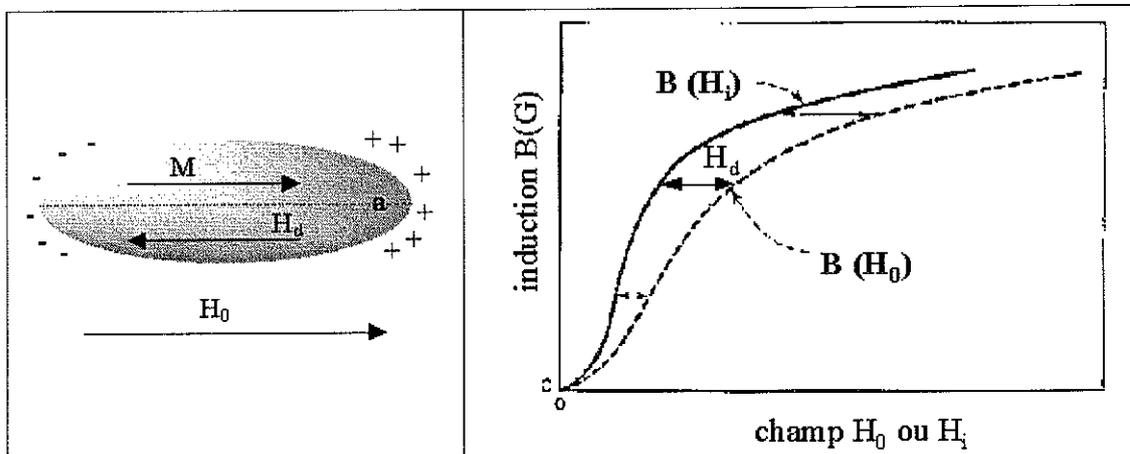


Figure 17 : Effets démagnétisants

Figure 18 : Correction d'un cycle d'hystérésis due aux effets démagnétisants [10]

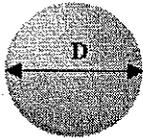
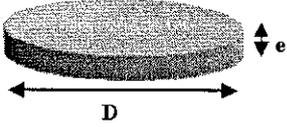
- Facteur démagnétisant

La détermination du facteur démagnétisant nécessite une distribution uniforme de l'aimantation [11] ce qui n'est pas le cas pour un échantillon de forme quelconque. Seul le cas d'un ellipsoïde de révolution donne lieu à une distribution d'aimantation uniforme. Le facteur démagnétisant dépend alors des paramètres ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) caractérisant la géométrie de l'ellipsoïde et de la direction du champ magnétique appliqué. Pour un champ magnétique appliqué selon le grand axe  $a$  de l'ellipsoïde (Figure 17), les facteurs démagnétisants dans la direction et perpendiculairement à l'axe,  $N_a$  et  $N_{b,c}$  sont donnés en fonction du rapport des axes  $m = a/c$  (en supposant  $c = b$ ), par les formules (en unité C.G.S.):

$$N_a = \frac{4\pi}{m^2 - 1} \left( \frac{m}{\sqrt{m^2 - 1}} \log \left( m + \sqrt{m^2 - 1} \right) - 1 \right)$$

$$N_{b,c} = 2\pi \left( \frac{m^2}{(m^2 - 1)^{3/2}} \arcsin \frac{\sqrt{m^2 - 1}}{m} - \frac{1}{m^2 - 1} \right) \text{ avec } N_a + N_b + N_c = 4\pi$$

Ces expressions se simplifient considérablement pour des cas particuliers d'ellipsoïdes :

- une sphère		où $a = b = c = D$ $N_a = N_b = N_c = \frac{4\pi}{3}$
- un disque plat		où $a = b = D$ et $c = e$ $N_a = N_b = 2\pi(e/D)$ et $N_c = 4\pi(1 - e/D)$
- une couche mince		où $a = b = \infty$ et $c = e$ $N_a = N_b = 0$ et $N_c = 4\pi$

- Correction due au champ démagnétisant

L'effet démagnétisant se traduit par une modification du champ interne. En tout point du matériau, le champ interne vaut donc :

$$H_i = H_0 + H_d \quad \text{avec } H_d = -NM$$

avec  $H_i$  : champ interne

$H_0$  : champ magnétique appliqué

$N$  : facteur démagnétisant géométrique

$M$  : aimantation par unité de volume

Lorsque la forme de l'échantillon magnétique permet la détermination du facteur démagnétisant, il est possible de corriger les courbes d'aimantation mesurées des effets démagnétisants (Figure 18).

### III.b.3. L'anisotropie induite

On peut aussi induire une anisotropie magnétique en appliquant une contrainte mécanique au matériau : on l'appelle alors anisotropie magnétoélastique [11]. On peut également contrôler l'anisotropie magnétique par un traitement thermique sous champ magnétique [12], [13].

### III.c. Détermination de l'anisotropie effective

En raison de la microstructure complexe des «Finemets» et germaniures (alliages polycristallins et polyphasés), la mesure de la constante d'anisotropie magnétocristalline ne peut être réalisée pour ces matériaux. Néanmoins, il est possible d'estimer leur anisotropie magnétique à partir de leurs cycles d'hystérésis. Dans de telles conditions, l'anisotropie magnétique de ces alliages peut à la fois résulter de l'anisotropie magnétocristalline, de l'anisotropie de forme ou de l'anisotropie induite. De plus les interactions dipolaires internes à l'échantillon peuvent induire des anisotropies magnétiques supplémentaires. Aussi, les constantes d'anisotropie

magnétiques obtenues devront être considérées comme des valeurs effectives que l'on notera  $K_{\text{eff}}$ .

### III.c.1.1. Conditions expérimentales

L'estimation de l'énergie d'anisotropie est effectuée à l'aide de l'hystérésimètre pulsé à 50 Hz. A cause des effets démagnétisants, les alliages polycristallins requièrent une forme spécifique pour l'estimation de leur anisotropie. De part leur géométrie particulière, les rubans hypertrempés seront assimilés à des couches minces. On assimile le grand axe des rubans comme direction de «facile» aimantation (Figure 19). Par extension, l'axe transverse ( $l$ ) est supposé être la direction de plus «difficile» aimantation dans le plan du ruban. Les courbes d'hystérésis sont mesurées selon ces deux axes et l'énergie d'anisotropie est calculée comme indiqué dans le paragraphe III.a.

Afin de corriger les cycles d'hystérésis du champ démagnétisant, la forme de l'échantillon doit être ramenée à une géométrie ellipsoïdale. Pour les alliages hypertrempés, la forme première pour l'estimation des facteurs démagnétisants correspond au disque. Toutefois, la fragilité mécanique des rubans ne permet pas une réelle mise en forme. Afin d'obtenir des facteurs démagnétisants similaires selon l'axe 0 et 90° de l'échantillon, les rubans hypertrempés sont taillés en carré (Figure 16). Alors que les facteurs démagnétisants sont équivalents dans les deux directions de mesure.

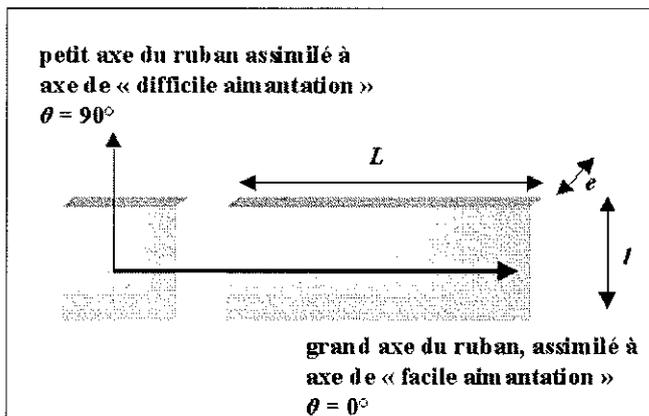


Figure 19 : Positionnement de l'axe de «facile» et de «difficile» aimantation du ruban taillé en carré pour les mesures d'anisotropie

### III.c.1.2. Exploitation des données

Afin de calibrer et déterminer la sensibilité de l'hystérésimètre et les limites de la mesure de l'énergie d'anisotropie, des tests préalables sont réalisés sur un matériau standard industriel  $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  référencé pour sa faible anisotropie. La forme de cet échantillon standard est réalisée de manière à présenter une surface similaire à celle des échantillons «Finemets» et germaniures ( $\approx 2 \text{ mm}^2$ ). Le cycle d'hystérésis étant particulièrement symétrique pour tous les échantillons testés, la courbe de première aimantation est extraite en moyennant tous les quadrants du cycle. Les résultats sur l'alliage standard obtenus avec le champ appliqué parallèle à l'axe de «facile» (0°) et de «difficile» aimantation (90°), sont représentés sur la Figure 20. L'énergie d'anisotropie

déduite des deux courbes, corroborent les valeurs référencées pour cet alliage (tableau de la Figure 20). Les courbes d'aimantation obtenues selon 0 et 90° pour le matériau standard sont quasiment confondues. La constante d'anisotropie déduite de ces mesures détermine donc la limite sur la mesure de l'énergie d'anisotropie, soit environ 20 % d'erreur.

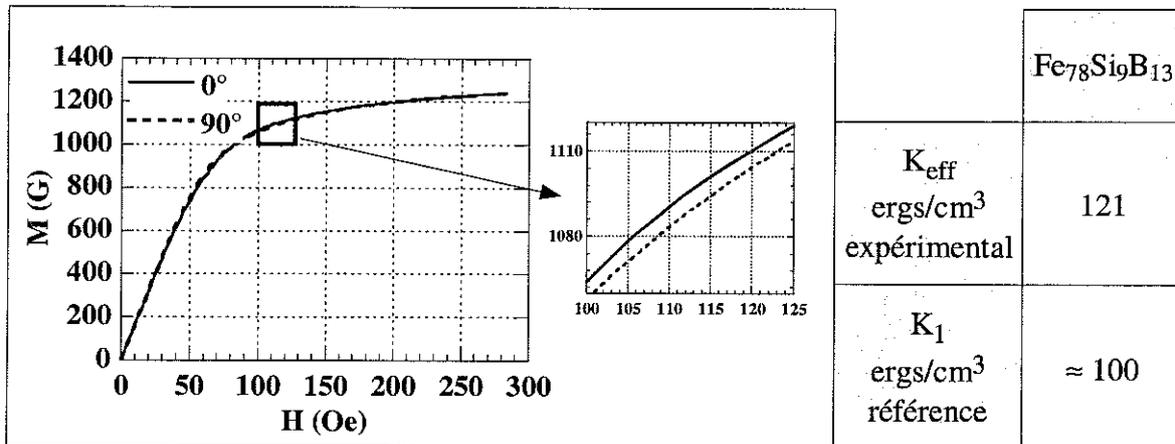


Figure 20 : Courbes d'aimantation de  $Fe_{78}Si_9B_{13}$  pour un champ appliqué à 0 et 90° par rapport à l'axe de «facile» aimantation

### III.c.1.3. Résultats et discussions

- Finemets hypertrempés

D'après le Tableau 4, la constante d'anisotropie des «Finemets» hypertrempés, évolue entre 90 et  $10 \times 10^3$  ergs/cm<sup>3</sup> selon la vitesse de la roue. Les valeurs obtenues sont faibles par rapport aux composés anisotropes ( $K_1(Co) = 4,5 \times 10^6$  ergs/cm<sup>3</sup> [9]) et l'ordre de grandeur correspond à celui reporté dans la littérature pour les Finemets FeCuNbSiB nanocristallisés ( $\approx 10^4$  ergs/cm<sup>3</sup>).

Si les «Finemets» hypertrempés étaient totalement amorphes, la constante d'anisotropie effective devrait être nulle. Or comme le prouve l'analyse structurale (Chapitre IV §I), ces alliages sont constitués de nanocristallites Fe(Si) dispersées dans une phase amorphe induisant l'existence d'une anisotropie magnétique. Cette caractéristique structurale permet de comparer les constantes d'anisotropie des «Finemets» de diverses compositions et élaborés à partir de différentes vitesses de la roue d'hypertrempe.

Les valeurs du champ d'anisotropie magnétique extraites de la formule (3) pour une configuration uniaxe, sont également reportées dans le Tableau 4. Le champ d'anisotropie décroît progressivement lorsque la vitesse de la roue augmente.

On peut expliquer cette tendance par le raisonnement suivant. En première approximation, on suppose que l'anisotropie magnétique  $K_{eff}$  est indépendante de la forme des nanocristallites contenues dans les «Finemets» hypertrempés. Ceci revient à considérer que la forme des nanocristaux demeure indépendante de la vitesse de la roue. Dans un tel cas, on peut corrélérer l'évolution de la constante d'anisotropie effective avec

le taux d'orientation des nanocristallites modulé par la vitesse de la roue. Les faibles vitesses ( $\approx 20$  m/s) favorisent alors l'orientation des nanocristallites Fe(Si) selon la circonférence de la roue, correspondant au grand axe des rubans, alors que les grandes vitesses ( $\approx 30$  m/s) favorisent une orientation plus aléatoire des nanocristallites. Par conséquent, pour les grandes vitesses de la roue, la structure beaucoup plus désorientée des nanocristallites induit une constante d'anisotropie effective plus faible que celle des alliages élaborés à faibles vitesses.

Alliages hypereutectés	Vitesse de la roue (m/s)	$K_{eff}$ (ergs/cm <sup>3</sup> )	Ha (Oe) = $2 K_{eff}/M_s$
AgMgSn1	15	$87,0 \times 10^3$	170
AgMgSn2	25	$64,2 \times 10^3$	114
AgMgSn1	30	$43,0 \times 10^3$	80
Ag2Y	31	$8,7 \pm \times 10^3$	16
Finemet classique Fe <sub>73,5</sub> CuNb <sub>3</sub> Si <sub>13,5</sub> B <sub>9</sub> nanocristallisé [14]		$\approx 8 \text{ à } 10 \times 10^3$	$\approx 11$

Tableau 4 : Constante et champ d'anisotropie des «Finemets» déduits des courbes d'aimantation mesurées à l'hystérésimètre et comparées à un Finemet FeCuNbSiB

Indépendamment de la vitesse de la roue (hormis le cas  $v = 15$  m/s), les constantes d'anisotropie effective s'avèrent inférieures par rapport à celles des composés binaires Fe(Si) monocristallins ( $K_1$  variant de  $410 \times 10^3$  à  $220 \times 10^3$  ergs/cm<sup>3</sup> pour une concentration de silicium allant de 3,5 à 12 % at. dans Fe(Si)) [15]. Afin d'expliquer ce comportement magnétique particulier, on considère le **modèle d'anisotropie aléatoire** proposé par Alben et al. [16] appliqué dans le cas des Finemets classiques nanocristallisés [24]. L'alliage est alors considéré comme un ensemble de nanocristallites, de taille  $L$  et d'anisotropie magnétocristalline  $K_1$ , réparties aléatoirement dans la matrice amorphe ferromagnétique. Ces nanocristallites sont couplées ferromagnétiquement entre elles dans un volume  $V_{ex} = (L_{ex})^3$ , où  $L_{ex}$  représente une grandeur caractéristique, appelée longueur d'échange, déterminée par :

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (6)$$

où  $K_1$  : constante d'anisotropie magnétocristalline de la nanocristallite  
 $A$  : constante d'échange ferromagnétique.

Lorsque les nanocristallites sont de taille inférieure à la longueur d'échange, la constante d'anisotropie de l'alliage devient alors une moyenne effective de l'ensemble des nanocristallites et déterminée par :

$$K_{eff} \approx K_1 \cdot \left( \frac{L}{L_{ex}} \right)^{3/2} \quad (7)$$

où  $L_{ex}$  est alors modulée par  $K_{eff}$  selon l'expression,

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{K_{eff}}} \quad (8)$$

La combinaison de l'équation (7) et (8) conduit à l'expression de la constante d'anisotropie effective suivante :

$$K_{eff} = \frac{K_1^4}{A^3} \cdot L^6 \quad (9)$$

En prenant les valeurs caractéristiques du composé Fe(Si) à 20 % at. Si, avec  $A = 10^{-6}$  ergs/cm [17] et  $K_1 = 80 \times 10^3$  ergs/cm<sup>3</sup> [15], on obtient une longueur d'échange de 35 nm. Or, la taille des nanocristallites Fe(Si) contenues dans les «Finemets» hypertrempés sont du même ordre de grandeur que la longueur d'échange calculée ci-dessus. On se trouve par conséquent dans les limites d'application du modèle d'anisotropie aléatoire. En fixant la taille des nanocristallites Fe(Si) à 30 nm, la constante d'anisotropie magnétocristalline est déduite à partir de  $K_{eff}$  mesurée et en utilisant la relation (9). D'après le Tableau 5, les constantes d'anisotropie magnétocristalline des «Finemets» hypertrempés, déduites par la relation (9) correspondent à l'ordre de grandeur de celle observée dans les composés Fe(Si) à 20 % at. de Si.

En dépit des conditions limites d'application ( $L \approx L_{ex}$ ), le modèle d'anisotropie aléatoire justifie la réduction de la constante d'anisotropie effective des rubans hypertrempés par rapport à celle mesurée sur une nanocristallite Fe(Si) isolée.

	AgMgSn1	AgMgSn2	AgMgSn1	Ag2Y
v (m/s)	15	25	30	31
<b><math>K_{eff}</math> (ergs/cm<sup>3</sup>) mesuré</b>	87,0 x10 <sup>3</sup>	64,2 x10 <sup>3</sup>	43,0 x10 <sup>3</sup>	8,7 x10 <sup>3</sup>
<b><math>K_1</math> (ergs/cm<sup>3</sup>) déduit de (9)</b>	105x10 <sup>3</sup>	97x10 <sup>3</sup>	88x10 <sup>3</sup>	59x10 <sup>3</sup>

Tableau 5 : Estimation de la constante d'anisotropie effective des «Finemets» hypertrempés à partir du modèle d'anisotropie aléatoire.

- Germaniures hypertrempés

La caractérisation structurale du Chapitre IV § II, révèlent que ces alliages indépendamment de leur composition ne sont pas totalement amorphes mais montrent la présence à la fois de nanocristallites ferromagnétiques Fe(X) et paramagnétiques RFe<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X = Ge, Si). Ainsi la constante d'anisotropie magnétique n'est pas nulle et sa valeur dépend de l'orientation des nanocristallites ferromagnétiques Fe(X) dans l'alliage hypertrempé. Cette particularité structurale permet de comparer l'anisotropie magnétique des germaniures pour les diverses compositions étudiées.

Les germaniures hypertrempés n'ont pu être étudiés comparativement pour toutes les compositions en raison de la trop grande fragilité mécanique de certains rubans qui n'ont pu se prêter à une mise en forme carrée.

Les Tableaux 9 et 10 présentent les constantes d'anisotropie et les champs déduits par la formule (3) mesurés à partir des cycles d'hystéresis des rubans hypertrempés  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  et  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$  respectivement

Tout comme les «Finemets» hypertrempés, la constante d'anisotropie des germaniures hypertrempés demeure assez faible avec des valeurs évoluant entre 5 à  $30 \times 10^3$  ergs/cm<sup>3</sup> selon la composition considérée. La constante d'anisotropie varie avec la formulation nominale des germaniures hypertrempés. En ce qui concerne la série  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$ , la constante d'anisotropie  $K_{eff}$  évolue en deux temps :

- en diminuant d'abord fortement lorsque y augmente étant minimale pour  $GdFe_9Ge_2Si$  ( $\approx 2 \times 10^3$  ergs/cm<sup>3</sup>)
- puis au delà de y = 1,  $K_{eff}$  augmente rapidement avec y jusqu'à  $350 \times 10^3$  ergs/cm<sup>3</sup> pour  $GdFe_9Si_3$ .

Pour la série  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ , la constante d'anisotropie apparaît plus faible pour l'alliage au dysprosium que pour l'alliage au gadolinium. Toutefois, le nombre de mesures sur cette série est insuffisant pour pouvoir mettre en évidence une possible influence de l'élément de terre rare sur l'anisotropie magnétique résultante des alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ .

<b>RFe<sub>8,5</sub>Ge<sub>3,5</sub> et RFe<sub>12-x</sub>Ge<sub>x</sub> hypertrempés</b>	<b>K<sub>eff</sub> (ergs/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Ha (Oe) = 2 K<sub>eff</sub>/Ms</b>
GdFe <sub>9</sub> Ge <sub>3</sub>	35,9 x10 <sup>3</sup>	103
GdFe <sub>8,5</sub> Ge <sub>3,5</sub>	54,7 x10 <sup>3</sup>	180
DyFe <sub>8,5</sub> Ge <sub>3,5</sub>	9,0 x10 <sup>3</sup>	38

Tableau 6 : Constante et champ d'anisotropie des alliages hypertrempés  $RFe_{12-x}Ge_x$

<b>GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3-y</sub>Si<sub>y</sub> Hypertrempés</b>		
<b>y</b>	<b>K<sub>eff</sub> (ergs/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Ha (Oe) = 2 K<sub>eff</sub>/Ms</b>
0,0	35,9 x10 <sup>3</sup>	103
1,0	1,8 x10 <sup>3</sup>	5
1,5	3,3 x10 <sup>3</sup>	10
2,0	27,0 x10 <sup>3</sup>	80
2,5	26,4 x10 <sup>3</sup>	78
3,0	349 x10 <sup>3</sup>	1037

Tableau 7 : Constante et champ d'anisotropie des alliages hypertrempés  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$

D'après les diverses valeurs tirées de la littérature [18], [19], [20], la constante d'anisotropie magnétocristalline des composés Fe(Ge) décroît lorsque la concentration en germanium augmente. La solution solide Fe(Ge) étant la phase ferromagnétique majoritaire des alliages hypertrempés  $RFe_{12-x}Ge_x$ , on s'attend à trouver une relation entre la composition de cette solution solide et la constante d'anisotropie magnétocristalline. Les analyses par dichroïsme magnétique circulaire des rayons X n'ayant pas permis de déceler aucune présence d'élément de terre rare dans la phase

ferromagnétique (Chapitre III §III), la composition de Fe(Ge) dépend uniquement de la concentration en germanium.

En fait, les germaniures hypertrempés  $\text{DyFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$  et  $\text{GdFe}_9\text{Ge}_3$ , ayant une solution solide plus faiblement substituée en germanium (12 et 14 % at. respectivement) montrent une constante d'anisotropie plus petite par rapport à  $\text{GdFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$  (Fe(Ge) contenant 15 %at. de germanium). La composition la solution solide Fe(Ge) ne constitue pas un facteur déterminant qui contrôle la constante d'anisotropie des germaniures hypertrempés  $\text{RFe}_{12-x}\text{X}_x$ . Par ailleurs, les constantes d'anisotropie des alliages hypertrempés apparaissent très inférieures aux valeurs tirées de la littérature concernant les alliages Fe(Ge) et Fe(Si) monocristallins. Seul l'alliage  $\text{GdFe}_9\text{Si}_3$  se distingue de cette tendance avec une valeur de  $349 \times 10^3$  ergs/cm<sup>3</sup> contre  $207 \times 10^3$  ergs/cm<sup>3</sup> pour le composé Fe(Si) à 12% at. Si. Cette caractéristique peut s'expliquer par l'orientation aléatoire des cristallites Fe(X) dans une matrice de comportement magnétique relativement complexe constituée d'un mélange de phase ferromagnétique riche en fer et d'une phase paramagnétique désordonnée de type  $\text{RFe}_2\text{Ge}_2$ . En raison de la complexité du milieu amorphe et de la taille des nanocristallites Fe(X) ( $\approx 60$  nm) supérieure à la longueur d'échange  $L_{\text{ex}}$  ( $\approx 35$  nm), il n'est pas possible d'extraire la constante d'anisotropie par le modèle d'anisotropie aléatoire.

$\text{RFe}_{12-x}\text{X}_x$	% at. X (= Ge ou Si) dans Fe(X)	$K_1$ (ergs/cm <sup>3</sup> ) référence Fe(Ge)	$K_1$ (ergs/cm <sup>3</sup> ) référence Fe(Si)	$K_{\text{eff}}$ (ergs/cm <sup>3</sup> )
$\text{GdFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$	$14,7 \pm 0,3$	$312 \times 10^3$		$54,7 \times 10^3$
$\text{DyFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$	$12 \pm 2,7$	$318 \times 10^3$		$9,0 \times 10^3$
$\text{GdFe}_9\text{Ge}_3$	$14,0 \pm 2,5$	$314 \times 10^3$		$35,9 \times 10^3$
$\text{GdFe}_9\text{Si}_3$	$12,4 \pm 0,8$		$207 \times 10^3$	$349 \times 10^3$

Tableau 8 : Comparaison de la constante d'anisotropie tirée de la littérature pour Fe(X) et celle mesurée sur les alliages hypertrempés  $\text{RFe}_{12-x}\text{X}_x$  (X = Ge ou Si)

### III.d. Conclusion

Pour les deux familles d'alliages hypertrempés «Finemets» et germaniures, aucune relation manifeste, entre la constante d'anisotropie et la composition de la phase ferromagnétique Fe(Si) (pour les «Finemets») et Fe(Ge) (pour les germaniures) n'a pu être mise en évidence. D'ailleurs dans le cas des «Finemets» hypertrempés, la vitesse de la roue apparaît comme un des paramètres déterminant sur la valeur de la constante d'anisotropie : cette dernière diminue continûment lorsque la vitesse augmente (modulo la composition).

Les alliages hypertrempés «Finemets» et germaniures montrent des constantes d'anisotropie relativement faibles ( $10$  à  $80 \times 10^3$  ergs/cm<sup>3</sup>), notablement inférieures à celles tirées de la littérature pour les composés Fe(Si) et Fe(Ge).

Dans le cas des «Finemets», on explique cette tendance par le modèle d'anisotropie «aléatoire» où la constante d'anisotropie d'un alliage nanocristallisé est alors moyennée sur un ensemble de nanocristallites couplées ferromagnétiquement entre elles. La nanostructure des rubans hypertrempés conduit donc à une valeur effective de la constante d'anisotropie significativement réduite par rapport à celle d'une nanocristallite isolée.

Dans le cas des germaniures, la structure de ces alliages hypertrempés ne permettent pas d'utilisation du modèle d'anisotropie aléatoire. Toutefois, la réduction de leur constante d'anisotropie par rapport au composé monocristallin Fe(X) s'explique très probablement par une distribution plus aléatoire des nanocristallites Fe(X).

La détermination de la constante d'anisotropie et de l'aimantation à saturation sur les deux familles de matériaux hypertrempés, conduit à des champs d'anisotropie faibles (10 à 180 Oe). On s'attend ainsi à une réponse de la perméabilité en fréquence dans la gamme des MHz au lieu des GHz pour les composés à fortes anisotropie ( $> 10^3$  Oe pour des particules de cobalt [21]).

## IV. Champ coercitif

Comme nous l'avons défini dans le Chapitre I, le **champ coercitif ( $H_c$ )** est le champ nécessaire à appliquer pour annuler l'aimantation d'un matériau par la création et le déplacement de parois de domaines magnétiques d'aimantation inversée. Selon l'intensité du champ coercitif, on caractérise le comportement magnétique des matériaux de «doux» (à faible  $H_c$ ) ou de «durs» (à fort  $H_c$ ).

Contrairement à l'aimantation à saturation ou à l'anisotropie magnétocristalline, le champ coercitif dépend de diverses contributions :

- des anisotropies ( magnétoélastique, de magnétostriction)
- des défauts cristallins (impuretés et joints de grains)
- de la taille des cristallites...

Puisqu'il existe des différences parfois importantes de la microstructure selon le mode d'élaboration des alliages (fusion H. F., hypertrempe sur roue) et les traitements associés (recuit, broyage énergétique), on s'attend à ce que le champ coercitif des «Finemets» et des germaniures subisse des modifications conséquentes. Par conséquent, l'évolution du champ coercitif en fonction de l'hypertrempe et des divers traitements appliqués aux «Finemets» et aux germaniures est analysée en corrélation avec les résultats des caractérisations structurales.

### IV.a. Technique de mesure

Avec le magnétomètre à extraction, l'incertitude relative au champ appliqué est estimée à 40 Oe. Pour cette raison, les cycles obtenus par cette technique de mesure renseignent sur le caractère magnétique doux ou dur de l'échantillon étudié. Pour une détermination plus précise, la valeur du champ coercitif est extrait des cycles d'hystérésis réalisés à l'aide de l'hystérésimètre pulsé à 50 Hz [22] (LMOV). Les échantillons se présentent soit sous forme de rubans (alliages hypertrempés), soit sous forme de poudres (obtenues par broyage élémentaire) confinée dans un cylindre en

Plexiglas. A composition et à traitement identiques, les valeurs du champ coercitif obtenues ne montrent aucune différence entre le massif et la poudre. Dans la suite de ce paragraphe, on ne précisera plus l'état poudre ou massif de l'échantillon (hormis le cas du broyage énergétique)

#### ***IV.b. Les alliages bruts de fusion***

De manière générale, les alliages «Finemets» et germaniures bruts de fusion montrent un comportement magnétique doux, leur champ coercitif variant de 1 à 30 Oe environ, selon la composition considérée. A titre d'exemple, le cycle d'hystérésis de l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  mesuré à l'hystérésimètre pulsé, montre un champ coercitif de 19 Oe. Cette valeur est faible sans toutefois correspondre aux champs coercitifs caractérisant les matériaux très doux comme le Permalloy ( $Ni_{78,5}Fe_{21,5}$ ) avec 50 mOe environ [23].

#### ***IV.c. Les alliages hypereux***

- Les «Finemets»

Indépendamment de la composition, les «Finemets» hypereux montrent un comportement ferromagnétique doux caractérisé par un champ coercitif inférieur ou du même ordre de grandeur ( $\approx 10$  Oe) que celui caractéristique du brut de fusion (Tableau 9). On relie cette caractéristique à la nanostructure des alliages hypereux qui ne montre pas une multiplication de défauts cristallins, cette dernière ayant impliqué un accroissement du champ coercitif.

D'après la Figure 21, le champ coercitif dépend de la vitesse de la roue d'hypereux. Pour une vitesse optimale ( $\approx 30$  m/s) conduisant à une précipitation homogène de nanocristallites (40 nm), le champ coercitif est alors minimum avec 8,1 et 11,4 Oe pour  $Ag_2Y$  et  $AgMgSn_1$  respectivement. Indubitablement, la minimisation du champ coercitif des alliages est étroitement liée à la taille des cristallites. Cette tendance est corroborée par les travaux de Herzer [24] où les Finemets classiques  $FeCuNbSiB$  nanocristallisés, montrent une croissance linéaire du champ coercitif avec la taille des cristallites. Toutefois, les champs coercitifs mesurés sur les «Finemets» hypereux demeurent relativement élevés par rapport à ceux des Finemets classiques  $FeCuNbSiB$  nanocristallisés (de 7 à 13 mOe selon la taille des nanocristallites) [25], [26].

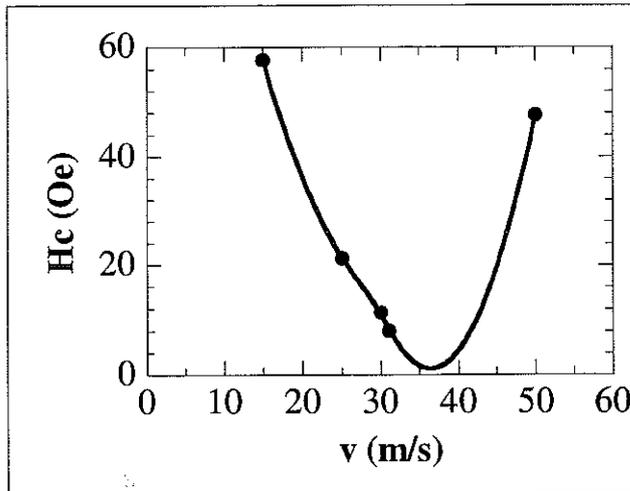


Figure 21 : Champ coercitif des «Finemets» hypertrempés en fonction de la vitesse de la roue

Alliages bruts de fusion		Hc (Oe)
AgMgSn1		≈ 50 (1)
AgMgSn2		≈ 30 (1)
Ag2Y		≈ 10 (1)
Alliages hypertrempés		Hc(Oe)
AgMgSn1	v = 15 m/s	57,7 (2)
AgMgSn2	v = 25 m/s	21,3 (2)
AgMgSn1	v = 30 m/s	11,4 (2)
Ag2Y	v = 31 m/s	8,1 (2)
AgMgSn1	v = 50 m/s	47,7 (2)

Tableau 9 Champ coercitif des «Finemets» entre états brut de fusion et hypertrempé. Les valeurs sont déduites des cycles d'hystérésis mesurés (1) au magnétomètre à extraction, (2) à l'hystérésimètre

• Germaniures

Indépendamment de la composition, les germaniures hypertrempés montrent une nette augmentation du champ coercitif par rapport à l'état brut de fusion (Figure 22 et Tableau 10). Le champ coercitif étant de l'ordre voire supérieur à 100 Oe, ces alliages hypertrempés ne sont plus exactement des matériaux magnétiques doux.

L'augmentation du champ coercitif des alliages hypertrempés provient essentiellement de l'accroissement de défauts cristallins constituant autant de points d'ancrage des parois magnétiques.

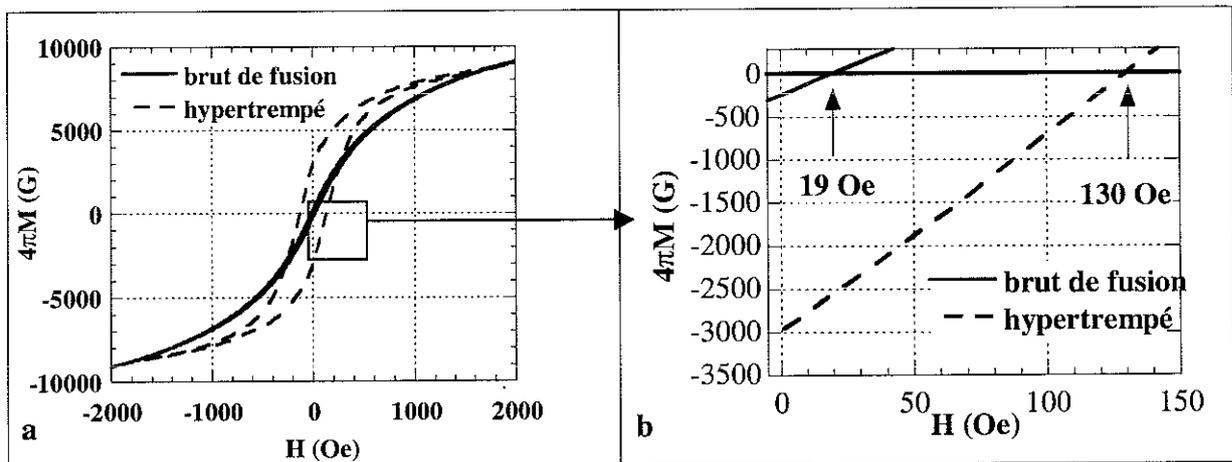


Figure 22 : a) Comparaison des cycles d'hystérésis (a) et des champs coercitifs (b) de l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  entre l'état brut de fusion et hypertrempé (à l'hystérésimètre)

y	GdFe <sub>9</sub> Ge <sub>3-y</sub> Si <sub>y</sub>						
	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
<b>Hc (Oe) brut de fusion</b>	19 (1)	≈ 10 (2)	≈ 10 (2)	≈ 10 (2)	≈ 10 (2)	≈ 10 (2)	≈ 10 (2)
<b>Hc(Oe) hypertrempé</b>	130 (1)		117 (1)	136 (1)	172 (1)	102 (1)	126 (1)

Tableau 10 Champ coercitif des alliages GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3-y</sub>Si<sub>y</sub> entre états brut de fusion et hypertrempé. Le champ coercitif est déterminé à partir des cycles d'hystérésis mesurés (1) à l'hystérésimètre, (2) au magnétomètre à extraction.

#### IV.d. Alliages hypertrempés et recuits

Après recuit, l'évolution du champ coercitif diffère selon que l'on considère les «Finemets» ou les germaniures.

- «Finemet» hypertrempé et recuit

Pour Ag<sub>2</sub>Y hypertrempé, le recuit au delà de la température de cristallisation conduit à une augmentation du champ coercitif de 300 % environ (Tableau 11). Comme l'alliage hypertrempé présentent peu de défauts cristallins, il est peu probable qu'un recuit favorise le développement de ceux-ci (le recuit entraîne en général une relaxation des défauts). Comme le prouve Herzer [24] avec les Finemets classiques, l'augmentation du champ coercitif est essentiellement lié à l'augmentation de la taille des cristallites. On peut ainsi supposer que l'augmentation du champ coercitif est relié l'augmentation de la taille des nanocristallites Fe(Si) lorsque l'alliage Ag<sub>2</sub>Y hypertrempé est recuit.

Ag <sub>2</sub> Y hypertrempé à 31 m/s	avant recuit	après recuit à 600 °C
<b>Hc (Oe)</b>	8,1	32,7

Tableau 11 : Champ coercitif de l'alliage Ag<sub>2</sub>Y hypertrempé avant et après recuit (mesures à l'hystérésimètre)

- Germaniure hypertrempé et recuit

La caractérisation structurale des germaniures hypertrempés montre (Chapitre IV) que l'application d'un recuit à 500° C conduit à :

- l'augmentation de la taille des cristallites
- la réduction des microdéfauts par homogénéisation de la composition et un arrangement cristallin plus ordonné de la solution solide Fe(Ge).

Il apparaît alors que le champ coercitif diminue notablement (30 %) lorsque l'alliage GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> hypertrempé est recuit à 500 °C (Tableau 12).

GdFe <sub>9</sub> Ge <sub>3</sub> hypertrempé à 40m/s	avant recuit	après recuit à 500 °C
<b>Hc (Oe)</b>	130	87

Tableau 12 : Champ coercitif de l'alliage GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> hypertrempé avant et après recuit (mesures à l'hystérésimètre)

### IV.e. Poudres obtenues par broyage énergétique

- Poudre  $GdFe_9Ge_3$  brute de fusion

Comme le montre l'analyse structurale de  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion, le broyage énergétique conduit à l'augmentation des microdéfauts avec le temps (Chapitre V). Ceci entraîne l'augmentation (50 %) du champ coercitif par rapport à la poudre obtenue par broyage élémentaire.

- Poudre  $GdFe_9Ge_3$  hypertrempée

Comme la poudre d'alliage  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion, la poudre hypertrempée obtenue par broyage énergétique révèle l'augmentation des microdéfauts au cours du broyage. Toutefois, loin d'augmenter le champ coercitif, les modifications structurales diminuent ce champ de 30 % environ (Figure 24).

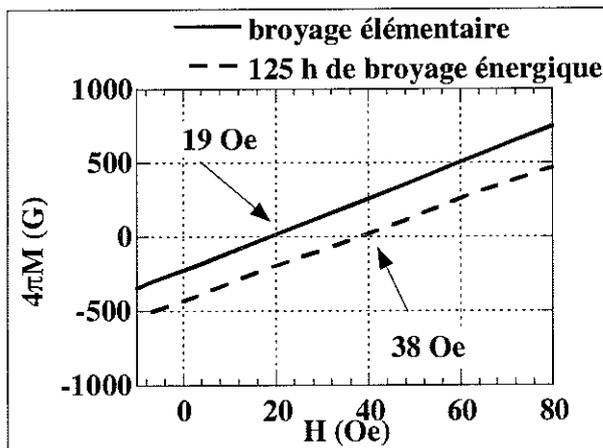


Figure 23: Evolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué. Poudre d'alliage  $GdFe_9Ge_3$  brute de fusion broyée de façon élémentaire et énergiquement

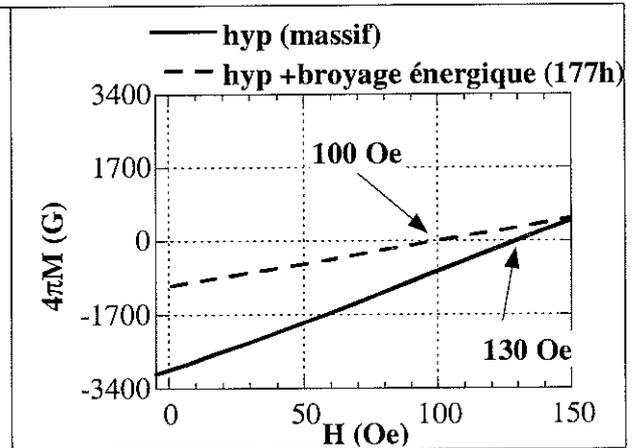


Figure 24 Evolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué. Alliage massif  $GdFe_9Ge_3$  (ruban) et poudre obtenue par broyage énergétique

### IV.f. Conclusion

Dans l'état brut de fusion, les «Finemets» et les germaniures ont un comportement magnétique doux sans toutefois rivaliser avec les alliages optimisés aux très faibles champs coercitifs pour applications à l'électrotechnique (transformateurs, moteurs, inducteurs, générateurs ...[27]). Il apparaît à même de pouvoir absorber efficacement les ondes électromagnétiques.

Dans leur état hypertrempé, le champ coercitif évolue différemment selon la famille considérée :

- les «Finemets» hypertrempés conservent un comportement magnétique doux. Comme les Finemets classiques  $FeCuNbSiB$ , le champ coercitif évolue avec la taille des nanocristallites  $Fe(Si)$

- il est minimum pour des nanocristallites de 40 nm obtenue pour une vitesse  $\approx 30\text{m/s}$
- il augmente progressivement avec la taille des nanocristallites sous l'action du recuit.
- les germaniures hypertrempés adoptent un comportement magnétique plus dur que celui des «Finemets» avec un champ coercitif supérieur ou égal à 100 Oe. Le champ coercitif augmente avec le nombre de défauts cristallins induits par le procédé d'hypertrempe. La relaxation des microdéfauts sous l'action de recuits induit réduction du champ coercitif.

## V. Domaines magnétiques

L'existence de domaines magnétiques dans les matériaux ferromagnétiques résulte de la minimisation de l'énergie dont une partie importante résulte de l'effet démagnétisant. Cet effet est présent pour les corps de dimensions finies et fait que la taille des domaines croît avec les dimensions de l'échantillon. Ce n'est généralement que pour les échantillons très petites tailles que l'on trouve à l'équilibre un état monodomaine.

La réponse de la perméabilité en fréquence pouvant être induite par le mouvement gyromagnétique des moments et/ou le mouvement de parois des domaines magnétiques, il convient de rechercher la présence de domaines magnétiques dans les alliages «Finemets» et germaniures bruts de fusion et hypertrempés.

### V.a. Observation des domaines magnétiques

Dans un matériau ferromagnétique polydomaine, chaque domaine est caractérisé par une distribution d'aimantation  $M(\mathbf{r})$  d'orientation nécessairement différente de celle des domaines voisins. La divergence de l'aimantation crée un champ magnétique décrit par l'équation de Maxwell :  $\mu_0 \mathbf{div} \vec{H} = -\mathbf{div} \vec{M}$ . Certaines méthodes d'observation sont sensibles à ce champ magnétique induit comme par exemple la méthode de Bitter. D'autres techniques sont directement sensibles à la valeur et l'orientation de l'aimantation, comme par exemple les méthodes magnéto-optiques.

L'observation des domaines magnétiques par méthodes magnéto-optiques, dans lesquelles on utilise la lumière polarisée, s'appuie sur la variation des constantes optiques en fonction de l'orientation de l'aimantation. L'aimantation induit une rotation du plan de polarisation de la lumière : c'est l'effet Faraday (transmission) et l'effet Kerr (réflexion). L'effet Kerr est en général plus faible que l'effet Faraday mais ce dernier est limité aux matériaux sous forme de films très mince. L'effet Kerr nécessite un très bon état de surface, c'est à dire un excellent polissage.

### **V.b. Conditions expérimentales**

L'analyse des domaines magnétiques a été réalisée à l'aide d'un microscope optique à effet Kerr au LMOV avec la collaboration de H. Niedoba. Les échantillons sélectionnés pour l'analyse sont les rubans hypertextempés massifs avec Ag<sub>2</sub>Y représentatif des «Finemets» et GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> représentatif des germaniures.

### **V.c. Résultats**

- Ruban hypertextempé «Finemet»

Pour le ruban hypertextempé Ag<sub>2</sub>Y massif, le microscope à effet Kerr détecte la présence de domaines magnétiques (photos de la Figure 25). L'orientation différente de l'aimantation entre deux domaines voisins se caractérise alors par un contraste de lumière (indication). Malgré la faiblesse du contraste, l'analyse des photos permet d'observer l'hétérogénéité d'orientation et de taille des domaines magnétiques dans l'ensemble du ruban hypertextempé. La distribution aléatoire des domaines magnétiques corrobore celle reportée dans la littérature sur les Finemets classiques FeCuNbSiB hypertextempés [28], [29]. La taille des domaines magnétiques de Ag<sub>2</sub>Y hypertextempé est estimée en moyenne à 50 µm environ. Les domaines magnétiques dans les rubans hypertextempés «Finemets» étant par conséquent relativement larges, cette particularité suggère que le nombre de domaines magnétiques dans une particule pourrait être probablement faible lorsque l'alliage est réduit à l'état de poudre.

- Ruban hypertextempé germaniure

Pour le ruban hypertextempé GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub>, l'observation au microscope optique à effet Kerr n'a pas permis de mettre en évidence l'existence de domaines magnétiques et ceci indépendamment de l'intensité du champ magnétique appliqué. Ce résultat n'implique pas pour autant la non existence de domaines magnétiques. En raison des particularités de la nanostructure, on peut imaginer que la répartition des domaines magnétiques est plus complexe que celle des rubans hypertextempés «Finemets». Pour les germaniures hypertextempés, le comportement magnétique de la phase amorphe n'est pas aussi évident à déterminer, l'analyse structurale ayant montré que celle-ci présentait un mélange ferro (Fe(Ge) amorphe) et paramagnétique (RFe<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> amorphe).

### **V.d. Conclusion**

Les observations au microscope optique par effet Kerr ont montré l'existence de domaines magnétiques dans le ruban hypertextempé massif Ag<sub>2</sub>Y. La distribution en taille et en orientation de ces domaines apparaît hétérogène dans l'ensemble du ruban. La taille moyenne de ces domaines (≈ 50 µm) étant particulièrement large dans le ruban massif, on peut supposer que le nombre de parois magnétiques dans une particule d'alliage hypertextempé réduit à l'état de poudre (par broyage élémentaire) pourrait être

faible. Aussi, la contribution du mouvement des parois sur la réponse en fréquence pourrait s'avérer faible dans le cas des poudres d'alliages «Finemets».

Pour le ruban hypertrempé  $GdFe_9Ge_3$ , l'existence de domaines magnétiques dans le ruban massif n'a pu être établi de manière univoque par effet Kerr. Aussi, pour les poudres d'alliages hypertrempés, il faut rester réservé quant à la contribution du mouvement de parois magnétique sur la réponse de la perméabilité en fréquence.

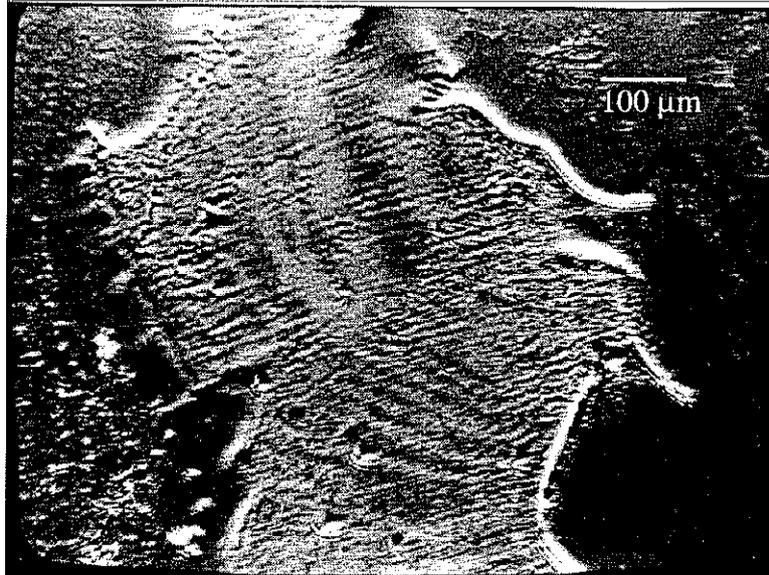


Figure 25 : Visualisation de domaines magnétiques par effet Kerr sur les rubans hypertrempés massifs  $Ag_2Y$

## VI. Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés magnétiques statiques ( $M_s$ ,  $K_{eff}$ ,  $H_c$ ), susceptibles de modifier la réponse de la perméabilité en fréquence, ont été déterminées sur les alliages «Finemets» et germaniures, en fonction de la composition nominale et l'état métallurgique (brut de fusion, hypertrempé, recuit, broyé).

L'aimantation à saturation et la température de Curie pour les «Finemets» et germaniures bruts de fusion sont relativement élevées ( $4\pi M_s$  de 7000 à 14000 G,  $T_c$  de 600 à 750 °C). Après hypertrempe, ces caractéristiques magnétiques décroissent pour les germaniures et augmentent pour les «Finemets». Indépendamment de l'état métallurgique des alliages (brut de fusion, hypertrempé, recuit ou broyé), l'aimantation à saturation et la température de Curie sont fortement corrélées à la concentration de métalloïde dissout dans la solution solide  $Fe(Si)$  pour les «Finemets» et  $Fe(X)$  ( $X = Ge, Si$ ) pour les germaniures.

L'estimation de la constante d'anisotropie est uniquement déterminée pour les alliages hypertrempés. Les valeurs obtenues sont faibles ( $K_{eff} \approx 10^3$  ergs/cm<sup>3</sup>) et ne sont pas directement contrôlées par la composition de la solution solide contenue dans les alliages. Les faibles valeurs des constantes d'anisotropie par rapport à celle des composés binaires  $Fe(X)$  monocristallins, résultent de la dispersion dans la phase amorphe de nanocristallites  $Fe(X)$  dont le taux d'orientation dépend de la vitesse de la

roue d'hypertrempe. Par conséquent, la constante d'anisotropie des alliages hypertrempés correspond à une moyenne effective sur un ensemble de nanocristallites couplées entre elles et est donc significativement plus faible que celle d'une nanocristallite isolée.

Le champ coercitif des alliages bruts de fusion «Finemets» et germaniures est faible ( $\approx 10$  à  $30$  Oe) typique d'un comportement magnétique doux. Toutefois, ce paramètre peut être modifié selon le traitement métallurgique appliqué aux alliages (hypertrempe, recuit, broyage énergétique). En effet, si les «Finemets» hypertrempés conservent un comportement magnétique doux, les germaniures après hypertrempe évoluent vers un comportement plus dur ( $H_c \approx 200$  Oe). Ceci est la conséquence du développement de microdéfauts induit par le procédé d'hypertrempe. Un recuit appliqué à ces alliages conduit à une relaxation de ces défauts et donc, à une diminution du champ coercitif. Le broyage énergétique appliqué au germaniure brut de fusion, induisant également le développement de défauts cristallins, se traduit par une augmentation du champ coercitif (50 % par rapport au broyage élémentaire).

Afin de déterminer l'existence de parois dans les «Finemets» et les germaniures, l'observation des domaines magnétiques a été effectuée. Les rubans hypertrempés «Finemets» présentent une distribution hétérogène de larges domaines magnétiques ( $\approx 50 \mu\text{m}$ ) laissant présager d'un faible nombre de parois par particule ( $D_m \approx 100 \mu\text{m}$ ) lorsque l'alliage est réduit à l'état de poudre (par broyage élémentaire). Aucun domaine magnétique n'a pu être mis en évidence sur les rubans hypertrempés germaniures sans que l'on puisse pour autant en conclure que ce matériau n'en contient pas.

La détermination des propriétés structurales magnétiques statiques des alliages constituent une base de caractérisations solides pour pouvoir interpréter la réponse de la perméabilité en fréquence des alliages «Finemets» et germaniures en fonction de leur composition et leur état métallurgique.

---

## Bibliographie du Chapitre IV

---

- 1 P. Weiss, *J. Phys.*, **9**, (1910), p. 373.
- 2 O. Kubaschewski, *Iron-Binary Phase Diagrams*, ed. Springer-Verlag (1982) p. 43
- 3 K. I. Arai, *J. Appl. Phys.*, **57**, (1985), p. 460.
- 4 R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, ed. D. Van Nostrand Compagny (England), (1951) p.77.
- 5 L. Del Bianco, A. Hernando, E. Navarro, E. Bonetti et L. Pasquini, *J. Phys. IV*, **8**, (1998), p. 107.
- 6 K. Y. He, M. L. Sui, Y. Lui, B. F. Zhao, *J. Appl. Phys.*, **75**, (1994), p.3684.
- 7 A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, ed Institut National des Sciences Nucléaire (Saclay), (1968), p. 335-342.
- 8 E. Czerlinsky, *Ann. Physik* [5], **13**, (1932), p.80
- 9 K. Honda, H. Masamoto, *Sci. Repts. Tôhoku Imp. Univ.*, **20**, (1931), p. 323

- 10 R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, ed. D. Van Nostrand Compagny (England), (1951) p.10.
- 11 S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, ed. Wiley, New York, (1964), p. 21.
- 12 G. A. Kelsall, *Physics*, **5**, (1934), p. 169.
- 13 J. F. Dilliger et R. M. Bozorth, *Physics*, **6**, (1935), p.279.
- 14 Xiang-Yuan Xiong et Kai-Yuan Ho, *J. Appl. Phys.*, **77**, (5), (1995), p.2094.
- 15 R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, ed. D. Van Nostrand Compagny (England), (1951) p.572.
- 16 R. Alben, J. J. Becker et M. C. Chi, *J. Appl. Phys.*, **49**, (1978), p. 1653.
- 17 K. Müller, *J Magn. Magn. Mat.*, **61**, (1986), p.347.
- 18 R. C. Hall, *J. Appl. Phys.* **29**, (1958), p. 368.
- 19 T. Inokuma, *J. of Phys. Soc. of Japan*, **17**, (2), (1962) , p. 289.
- 20 H. H. Hamdeh, S. A. Oliver, B. Fultz, Z. Q. Gao, *J. Appl. Phys.* **74**, (8), ,(1993), p. 5117.
- 21 P. Tonneguzzo, Université Paris 7, Thèse, (1997), p.36.
- 22 Recueil de formation permanent du CNRS, *Mesures des paramètres magnétiques fondamentaux des matériaux ferrimagnétiques ou ferrimagnétiques*, Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de Versailles, (1997)
- 23 R. Pauthelet, *Techniques de l'Ingénieur*, **D175** , (1985), p.9
- 24 G Herzer, *IEEE Trans. Mag.*, **26**, 5, (1990), p. 1397.
- 25 Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.*, **64**, 10, (1988), p. 6044.
- 26 Xiang-Yuan Xiong et Kai-Yuan Ho, *J Appl. Phys.*, **77**, 5, (1995), p.2094.
- 27 S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, ed. Wiley, New York, (1964), p.491.
- 28 R. Schäfer, A. Hubert, G. Herzer, *J. Appl. Phys.*, **69**, (1991), p. 5325.
- 29 R. Schäfer, S. Roth, C. Stiller, J. Eckert, U. Klement et L. Schultz, *IEEE Trans. Mag.*, **32**, (5), (1996), p. 4383

## CHAPITRE VII

# SPECTRES DE PERMEABILITE EN FREQUENCE DES MATERIAUX

---

<b>I. PERMÉABILITÉ INITIALE D'UN MATÉRIAU .....</b>	<b>183</b>
I.a. Perméabilité statique .....	183
I.b. Perméabilité dynamique .....	183
<b>II. MESURE DU SPECTRE DE PERMÉABILITÉ EN FRÉQUENCE .....</b>	<b>184</b>
II.a. Conditions expérimentales et mode opératoire .....	184
II.a.1. Préparation des échantillons.....	184
II.a.2. Description du milieu agrégataire.....	185
II.b. Spectres de perméabilité mesurés en fréquence sur des échantillons de poudres compactées .....	188
II.b.1. Influence de la composition des germaniures bruts de fusion.....	189
II.b.2. Influence de l'hypertrempe.....	192
II.b.3. Influence du mode de broyage.....	195
II.c. Conclusion .....	197
<b>III. MESURE DU SPECTRE DE PERMÉABILITÉ EN FRÉQUENCE SOUS CHAMP MAGNÉTIQUE STATIQUE.....</b>	<b>198</b>
III.a. Technique de mesures .....	198
III.b. Contribution du champ démagnétisant.....	199
III.b.1. Forme de l'échantillon.....	199
III.b.2. Forme des particules.....	201
III.b.3. Conclusion.....	202
III.c. Evolution du spectre de perméabilité en fonction du champ magnétique statique .....	203
III.d. Conclusion .....	206
<b>IV. INTERPRÉTATION .....</b>	<b>206</b>
IV.a. Fréquence de relaxation.....	206

IV.b. Perméabilité initiale.....	208
IV.c. Conclusion .....	209
<b>V. CONCLUSION.....</b>	<b>210</b>
<b>VI. ETUDE DES SPECTRES DE PERMITTIVITÉ ET PERMÉABILITÉ EN FRÉQUENCE DES MATÉRIAUX COMPOSITES .....</b>	<b>211</b>

## I. Perméabilité initiale d'un matériau

### I.a. Perméabilité statique

La susceptibilité et perméabilité d'un matériau sont définies respectivement par :

Unité SI	Unité CGS
$B = \mu_0 H(1 + \chi)$	$B = H(1 + 4\pi\chi)$
$B = \mu_0 \mu_r H$	$B = \mu_r H$
où $B = \mu_0 (H + M)$	où $B = H + 4\pi M$

et où  $\chi$  représente la susceptibilité,  $\mu_r$  la perméabilité relative.

Dans ce chapitre, le système CGS est préféré pour des raisons pratiques mais la table de conversion de l'Annexe VI permet de passer des valeurs obtenues au système d'unités international.

Comme il a été montré dans le Chapitre VI, la contribution du champ démagnétisant implique une correction du champ magnétique interne de la matière via le facteur démagnétisant :

$$H_i = H_0 - N.M$$

En divisant par  $M$  l'expression précédente, la susceptibilité interne (ou intrinsèque)  $\chi_i$ , corrigé du champ démagnétisant, s'obtient à partir de la susceptibilité apparente  $\chi_a$ , selon l'expression :

$$\frac{1}{\chi_i} = \frac{1}{\chi_a} - N \quad (1)$$

d'où une perméabilité intrinsèque  $\mu'_i$  :

$$(\mu_a - 1) = (\mu'_i - 1) \cdot \frac{1}{1 + N \cdot (\mu'_i - 1)} \quad (2)$$

Dans le cas particulier d'un tore soumis à un champ magnétique, le facteur démagnétisant est nul et l'équation (1) se réduit à  $\chi_i = \chi_a$

### I.b. Perméabilité dynamique

Lorsqu'un matériau ferromagnétique est soumis à une onde électromagnétique avec un champ magnétique alternatif  $h(t) = h_0 \cdot e^{j\omega t}$  (d'amplitude maximale  $h_0$ ), l'aimantation du matériau est alors de la forme  $m(t) = m_0 e^{j(\omega t - \delta_\mu)}$  où  $\delta_\mu$  correspond au déphasage entre  $m(t)$  et  $h(t)$  défini dans le Chapitre I comme :

$$\delta_\mu = \arctg(\mu''/\mu')$$

$\mu'$  et  $\mu''$  définissant la perméabilité complexe  $\mu^*$  telle que:

$$\mu^* = \mu' - j.\mu'' \quad (3)$$

La perméabilité complexe étant dépendante de la fréquence de l'excitation, on s'intéresse à mesurer son spectre en fréquence. Comme précisé dans le Chapitre I, cette dépendance avec la fréquence peut résulter d'un ou plusieurs phénomènes physiques comme la relaxation des parois magnétiques, la résonance gyromagnétique de l'aimantation ou les courants induits.

## **II. Mesure du spectre de perméabilité en fréquence**

### ***II.a. Conditions expérimentales et mode opératoire***

Les spectres de perméabilité ont été mesurés au LMOV à l'aide d'une ligne coaxiale court-circuitée, couplée à un analyseur de réseau, sur une gamme de fréquence de 0,3 à 3000 MHz [1], [2]. En raison des perturbations de la cellule de mesure, résonant autour de 2 GHz, les spectres de perméabilité présentés ici s'étendent sur une plage fréquentielle de 0,3 à 1000 MHz. La description détaillée de la technique de mesure employée est reportée dans l'Annexe V.

#### ***II.a.1. Préparation des échantillons***

La poudre d'alliage est placée dans un porte échantillon en Plexiglas de forme torique. L'ensemble ainsi formé est légèrement compacté puis scellé par une capsule en Plexiglas. La forme finale se présente celle d'un tore de rayon interne et externe 7,3 et 13,2 mm respectivement et d'une épaisseur de 1 mm environ selon le volume de poudre disponible (Figure 1).

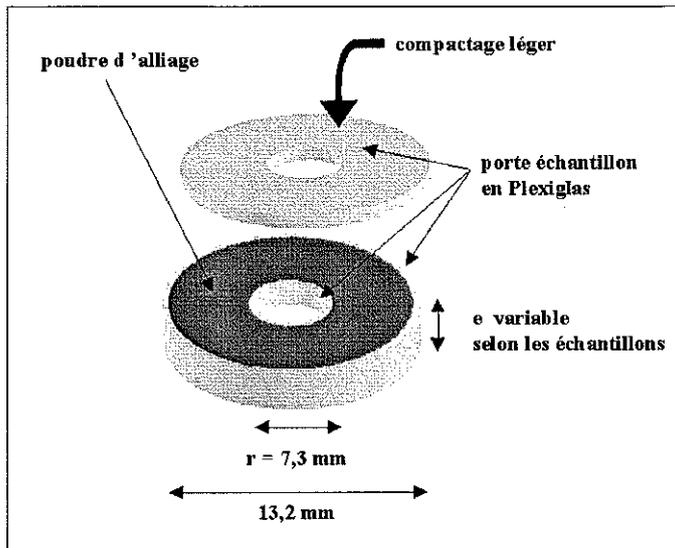


Figure 1 : Mise en forme de l'échantillon pour les mesures du spectre de perméabilité en fréquence

## II.a.2. Description du milieu agrégataire

Les échantillons agrégataires ainsi préparés se distinguent des matériaux composites élaborés par les techniques classiques (Chapitre I § V.b.2) de dispersion de particules dans un élastomère ou une résine époxy. Ici, les échantillons se rapprochent plus d'un matériau ferromagnétique «poreux» que d'un matériau composite constituée de particules indépendantes dispersées et donc moins couplées magnétiquement entre elles.

### II.a.2.1. Approche du matériau composite par la théorie «du milieu effectif»

En s'aidant des théories dites «de milieu effectif», on peut alors ramener le milieu hétérogène du matériau composite à un milieu effectif, homogène. Il existe de nombreux modèles de milieu effectif [3], [4], [5], mais celui de Bruggeman [6], le plus fréquemment appliqué aux matériaux composites, est retenu.

Le modèle de milieu effectif nécessite une approche quasi-statique, par conséquent son application n'est valable que si la condition suivante est vérifiée :

$$D/2 \ll \lambda \quad (4)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du champ électromagnétique incident (supposé homogène sur toute la particule) et  $D$  le diamètre de la particule. Cette condition suppose que chaque particule est soumise à un champ quasiment uniforme.

Dans cette approximation, on peut alors remplacer le milieu hétérogène qu'est le composite par un milieu homogène présentant des propriétés magnétiques macroscopiques similaires, et en particulier la perméabilité.

### II.a.2.2. Loi de mélange de Bruggeman

On considère un matériau composite formé de particules ferromagnétiques sphériques de perméabilité  $\mu_i$  dispersées dans une matrice non magnétique de perméabilité  $\mu_m$  (Figure 2). Le modèle du milieu effectif de Bruggeman [6] exprime la perméabilité effective du composite selon la loi de mélange :

$$q \cdot \frac{\mu_i - \mu_e}{\mu_i + 2\mu_e} + (1 - q) \cdot \frac{\mu_m - \mu_e}{\mu_m + 2\mu_e} = 1 \quad (5)$$

où  $q$  : concentration volumique en particules ferromagnétiques,  
 $\mu_i$  : perméabilité intrinsèque d'une particule  
 $\mu_m$  : perméabilité de la matrice  
 $\mu_e$  : perméabilité effective du composite homogène.

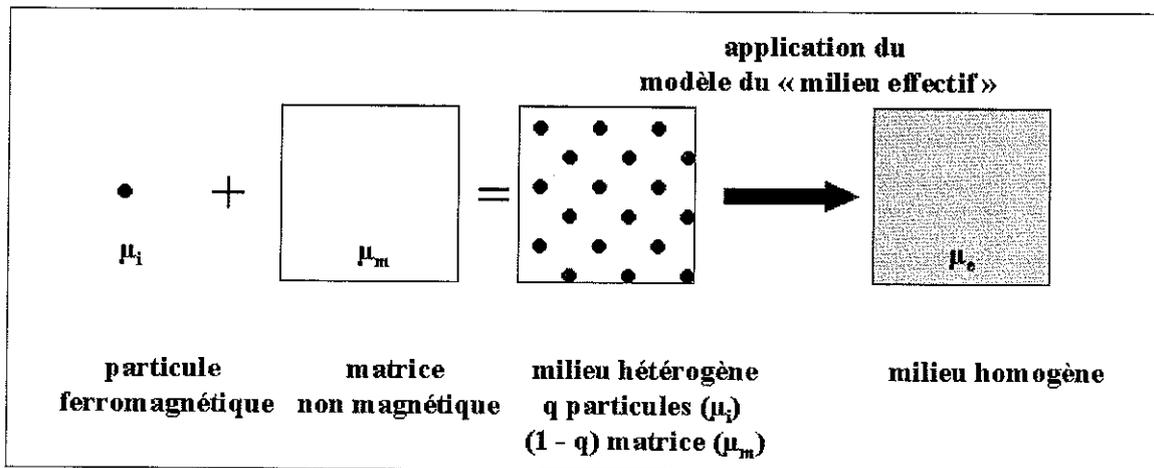


Figure 2 : Représentation schématique du modèle de milieu effectif de Bruggeman appliqué à un matériau composite

Par ailleurs, les particules ferromagnétiques étant électriquement conductrices, elles sont le siège de courants induits lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement électromagnétique. Par conséquent, la perméabilité qui les caractérise est une valeur «apparente» reliée à la perméabilité intrinsèque via la fonction d'atténuation complexe **A** [7] :

$$\mu_a = \mathbf{A} \cdot \mu_i$$

Ici, les échantillons agrégataires tels qu'ils sont préparés, sont composés essentiellement de matière magnétique (60% en volume). Compte tenu de cette configuration, on considère le milieu composite comme étant formé d'une matrice ferromagnétique conductrice à l'intérieur de laquelle sont dispersés aléatoirement des «pores». La loi de mélange de Bruggeman en considérant les particules ferromagnétiques comme la matrice du composite, s'écrit alors :

$$q' \cdot \frac{\mu_m - \mu_e}{\mu_m + 2\mu_e} + (1 - q') \cdot \frac{\mu_a - \mu_e}{\mu_a + 2\mu_e} = 0 \quad (6)$$

où  $q'$  est la concentration de «pores» dans le composite,  $\mu_a$  la perméabilité «apparente» des particules ferromagnétiques et  $\mu_e$ , la perméabilité «effective» du composite. Comme  $q' = 1 - q$ , et  $\mu_m$  la perméabilité du vide étant égale à 1, l'expression (6) devient:

$$(1 - q) \cdot \frac{1 - \mu_e}{1 + 2\mu_e} + q \cdot \frac{\mu_a - \mu_e}{\mu_a + 2\mu_e} = 0 \quad (7)$$

En général, la loi de mélange de Bruggeman est utilisée afin d'accéder au spectre de perméabilité intrinsèque des particules ferromagnétiques à partir du spectre «effectif» mesuré sur le composite [7]. Cependant, une telle inversion n'est réalisable en ce qui concerne les échantillons agrégataires que si la fonction mathématique **A** peut être déterminée. Or, ici l'échantillon est considéré comme un matériau ferromagnétique «poreux» plutôt qu'un matériau composite dilué (où chaque particule est isolée magnétiquement les unes des autres), il n'est pas possible de déterminer la forme mathématique de la fonction complexe **A**.

En considérant une particule conductrice isolée, de 100  $\mu\text{m}$  environ de diamètre, l'épaisseur de peau se calcule selon l'expression  $\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu_0\mu_{i,0}}}$ , où  $\rho$  représente la résistivité du matériau,  $\omega$  la fréquence,  $\mu_{i,0}$  la perméabilité initiale intrinsèque de la particule et  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  la perméabilité du vide en unité SI. En prenant  $\mu_{i,0} \approx 10$ , et  $\rho \approx 300 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  (estimée pour les alliages «Finemets» et germaniures par une mesure quatre pointe), le rapport entre le diamètre de la particule et l'épaisseur de peau vaut :

Fréquence (MHz)	$\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	$D/2\delta$
1 MHz	700	0,07
100 MHz	70	0,7
1000 MHz	21	2,3

Pour les fréquences de l'ordre de 100 MHz, l'épaisseur de peau est de l'ordre de grandeur de la taille des particules. Ainsi pour des fréquences supérieures à 100 MHz, seule une partie de la particule ferromagnétique interagit avec le champ magnétique excitateur et la fonction d'atténuation **A** tend rapidement vers 0.

A fréquence nulle, la perméabilité initiale «effective»  $\mu'_{e,0}$  du composite et la perméabilité initiale «apparente»  $\mu'_{a,0}$  des particules sont des valeurs réelles et l'expression de la loi de mélange de Bruggeman (7) devient également réelle. La perméabilité initiale «apparente» se déduit alors de la perméabilité initiale «effective» du composite par l'expression :

$$\mu'_{a,0} = \frac{[2.\mu_{e,0} + (3.q - 2)]\mu'_{e,0}}{(3.q - 1).\mu'_{e,0} + 1}$$

Par ailleurs, à fréquence nulle, le module de la fonction d'atténuation **A** traduisant les effets du courant induit est égale à l'unité de sorte que la perméabilité initiale apparente  $\mu'_{a,0}$  est égale à la perméabilité initiale intrinsèque  $\mu'_{i,0}$  des particules ferromagnétiques. Ainsi :

$$\mu'_{i,0} = \frac{[2.\mu_{e,0} + (3.q - 2)]\mu'_{e,0}}{(3.q - 1).\mu'_{e,0} + 1} \quad (8)$$

### ***II.b.Spectres de perméabilité mesurés en fréquence sur des échantillons de poudres compactées***

Indépendamment de la composition ou de l'état métallurgique des alliages, tous les spectres de perméabilité mesurés en fréquence montrent un pic unique de relaxation amorti ( $\Delta f > 400$  MHz).

Dans ce paragraphe, on analyse qualitativement les spectres de perméabilité «effective» des échantillons agrégataires en fonction de :

- de la composition des germaniures bruts de fusion,
- de l'état hyperefféché des «Finemets» et des germaniures,
- de l'influence du mode de broyage des germaniures (brut de fusion et hyperefféché).

Chaque figure présentée est accompagnée de deux tableaux. Le premier regroupe les principales caractéristiques de la réponse dynamique selon :

- le taux de charge volumique  $q$  en particules ferromagnétiques dans l'échantillon. Ce paramètre apparaît utile pour le calcul la perméabilité initiale intrinsèque des particules  $\mu'_{i,0}$ , via l'expression (8),
- la perméabilité statique «effective»  $\mu'_{e,0}$ ,
- la perméabilité statique intrinsèque de la matière ferromagnétique,  $\mu'_{i,0}$ , déduite de l'expression (8),
- la perméabilité imaginaire «effective» maximale de l'échantillon,  $\mu''_{e \max}$
- la fréquence du pic de relaxation,  $f_r$
- la largeur à mi-hauteur du pic de relaxation,  $\Delta f$ , quand elle est mesurable

Le second tableau rassemble les propriétés magnétiques statiques et les caractéristiques structurales de l'échantillon avec :

- l'aimantation à saturation  $4\pi M_s$ ,
- le champ d'anisotropie  $H_a$ ,
- le champ coercitif  $H_c$ ,

- le diamètre des particules  $D_m$  et l'écart type de dispersion de taille  $\sigma$ ,
- le diamètre des nanocristallites  $L_m$  et lorsque l'estimation le permet, le taux  $v_2$  de cristallites ferromagnétiques contenues dans l'alliage.

On précise que les indices (a), (b), (c), (d) reportés dans les différents tableaux indiquent les particularités suivantes :

- (a) : la largeur à mi-hauteur et/ou la fréquence du pic de relaxation sont supérieures à la fenêtre fréquentielle de mesure, de sorte qu'elle ne peut être mesurée avec exactitude. Par ailleurs la perméabilité imaginaire maximale ne peut être déterminée si la fréquence de relaxation est supérieure à 1 GHz.
- (b) : la forme des alliages ne se prête pas à une estimation du champ d'anisotropie,
- (c) : le champ coercitif est estimé à partir des cycles d'hystérésis mesurés au magnétomètre à extraction,
- (d) : le champ coercitif est déterminé à partir des cycles d'hystérésis mesurés à l'hystérésimètre.

### *II.b.1. Influence de la composition des germaniures bruts de fusion*

#### II.b.1.1. Alliages bruts de fusion $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$

La Figure 3 montre l'évolution du spectre de la perméabilité complexe en fonction de la composition des alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ . Le pic de relaxation pour les alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  avec  $R = Y, Ce, Gd$  révèlent peu de variation avec la composition. L'amplitude de relaxation  $\mu''_{e \max}$  se situe entre 1,20 et 1,40 pour une fréquence variant de 150 à 200 MHz. Par ailleurs, tous les alliages montrent une largeur à mi-hauteur supérieure à la fenêtre fréquentielle de mesure ( $\Delta f > 1000$  MHz, Tableau 1). Ces alliages se caractérisent donc par une large bande de relaxation.

Le spectre de perméabilité de l'alliage au dysprosium se distingue légèrement des autres compositions avec une relaxation à plus faible fréquence ( $f_r = 69$  MHz) et une amplitude légèrement plus élevée ( $\mu''_{e \max} = 1,65$ ). La perméabilité initiale effective de cet alliage, est également supérieure aux autres alliages de cette série avec une valeur de 5,31 contre 4,4 en moyenne.

L'alliage  $DyFe_{8,5}Ge_{3,5}$ , caractérisé par la plus faible aimantation à saturation montre une perméabilité initiale effective et une amplitude de relaxation maximale supérieures aux matériaux à plus forte aimantation à saturation. Cette tendance va à l'encontre des relation de proportionnalité entre la perméabilité initiale et l'aimantation à saturation, valable pour la rotation gyromagnétique ou le mouvement de parois.

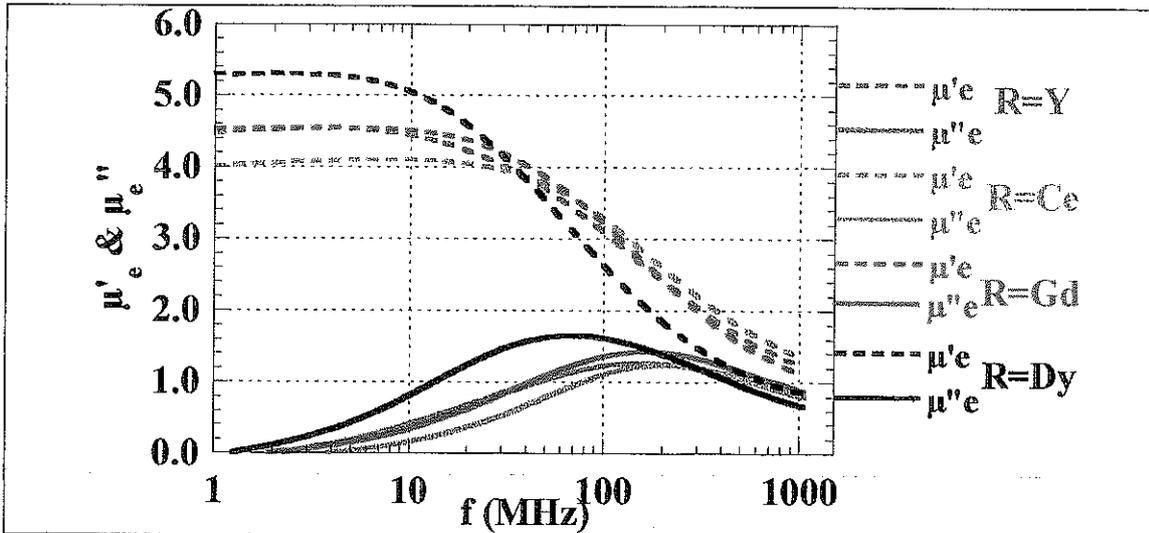


Figure 3 : Evolution du spectre en fréquence de la perméabilité imaginaire selon la composition des alliages  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  bruts de fusion

Germaniures bruts de fusion $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$						
R	q (%)	$\mu'_{e,0}$	$\mu''_{e,0}$	$\mu''_{e \max}$	$f_r$ (MHz)	$\Delta f$ (MHz)
Y	60,4	4,54	8,62	1,27	157	- (a)
Ce	66,4	4,10	6,63	1,23	198	- (a)
Gd	71,7	4,55	6,75	1,42	165	- (a)
Dy	68,6	5,31	8,57	1,65	69	646

Tableau 1 : Caractéristiques du spectre de perméabilité des alliages bruts de fusion  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$

Germaniures bruts de fusion $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$					
R	Propriétés magnétiques statiques			Propriétés structurales	
	$4\pi M_s$ (G)	Ha (Oe)	Hc (Oe)	$D_m$ ( $\mu m$ )	$\sigma$ ( $\mu m$ )
Y	8075	- (b)	$\approx 30$ (c)	115	63
Ce	8243	- (b)	$\approx 20$ (c)	34	18
Gd	8061	- (b)	$\approx 10$ (c)	68	38
Dy	7811	- (b)	$\approx 20$ (c)	91	84

Tableau 2 : Propriétés magnétiques statiques et structurales des alliages bruts de fusion  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ .

### II.b.1.2. Alliages bruts de fusion $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$

La Figure 4 montre l'évolution du spectre de perméabilité complexe en fonction du taux de silicium y dans les alliages bruts de fusion  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$ . Si la fréquence de relaxation évolue entre 40 et 125 MHz, en revanche, la perméabilité initiale « effective »  $\mu'_{e,0}$  ( $\approx 6$ ) et la perméabilité imaginaire maximale  $\mu''_{e \max}$  ( $\approx 2$ ) demeurent quasiment constantes lorsque y varie.

Par rapport aux alliages plus riches en germanium  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ , le pic de relaxation est déplacé vers les plus basses fréquences de 60 % environ. De plus, la largeur à mi-hauteur de la relaxation, supérieure à 1 GHz pour  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$  est réduite à 400 MHz environ pour les alliages  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$ . Par ailleurs, les valeurs effectives de la perméabilité initiale et de la perméabilité imaginaire maximale des alliages  $GdFe_9Ge_{3-y}Ge_3$  sont supérieures (30 %) à celles des matériaux  $RFe_{8,5}Ge_{3,5}$ . Cette tendance s'explique par l'aimantation à saturation plus importante de 15 % des premiers en comparaison faite avec celle des seconds. En effet, comme l'a montré la caractérisation structurale de Chapitre III, une diminution du germanium dans la composition  $RFe_{12-x}Ge_x$  entraîne la formation d'une solution solide plus faiblement substituée en métalloïde. Cette modification structurale se traduit par une augmentation de l'aimantation à saturation (Chapitre VI). Ainsi, l'aimantation à saturation, liée à la composition de la solution solide  $Fe(X)$  des germaniures, apparaît comme l'un des paramètres influençant les caractéristiques du spectre de perméabilité effective des germaniures (en supposant que l'anisotropie magnétique constante).

La taille moyenne des particules n'ayant pas été déterminée sur les alliages  $GdFe_9Ge_{2,5}Si_{0,5}$  et  $GdFe_9Ge_{0,5}Si_{2,5}$ , aucune relation établie par le mouvement des parois n'a pu être vérifiée.

Parmi tous les spectres de perméabilité mesurés, l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  se distingue des autres composés en montrant un pic de relaxation à la plus faible fréquence (43 MHz).

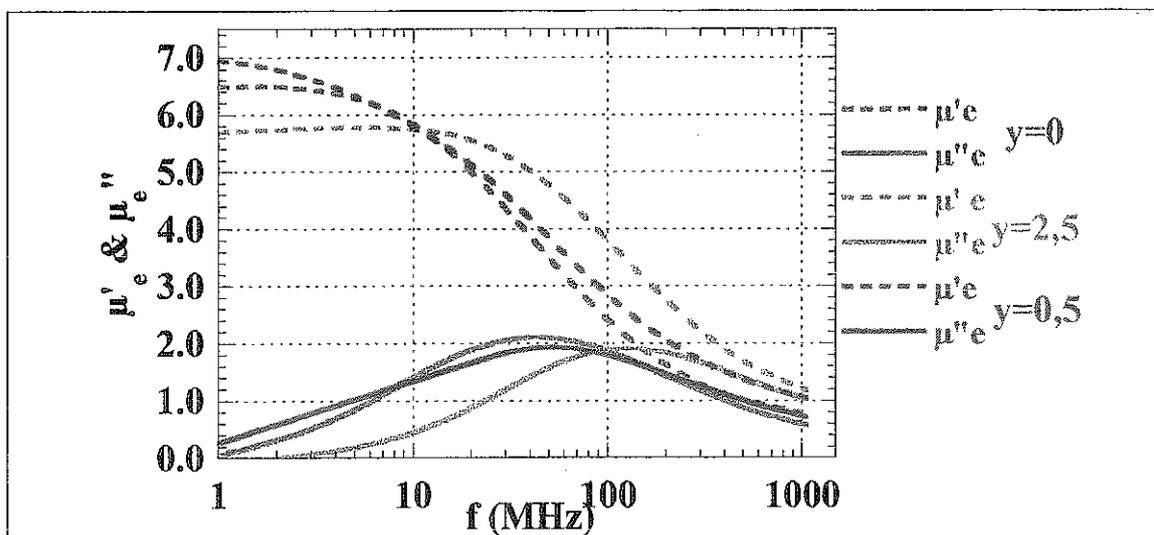


Figure 4 : Evolution du spectre en fréquence de la perméabilité imaginaire selon la composition de  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$  bruts de fusion

Germaniures bruts de fusion $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$						
y	q (%)	$\mu'_{e,0}$	$\mu'_{i,0}$	$\mu''_{e \max}$	$f_r$ (MHz)	$\Delta f$ (MHz)
0,0	63,5	6,50	12,18	2,10	43	354
0,5	62,6	5,77	10,86	1,90	125	1173
2,5	66,0	6,97	12,39	1,92	52	515

Tableau 3 : Caractéristiques du spectre de perméabilité des alliages bruts de fusion  $RFe_9Ge_{3-y}Si_y$  avec, q,  $\mu'_{e,0}$ ,  $\mu'_{i,0}$  initiale,  $\mu''_{e \max}$ ,  $f_r$  et  $\Delta f$

Germaniures bruts de fusion $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$						
y	Propriétés magnétiques statiques			Propriétés structurales		
	$4\pi M_s$ (G)	$H_a$ (Oe)	$H_c$ (Oe)	$D_m$ ( $\mu m$ )	$\sigma$ ( $\mu m$ )	$L_m$ (nm)
0,0	9106	- (b)	19 (d)	104	39	770
0,5	9478	- (b)	$\approx 10$ (c)			385
2,5	9639	- (b)	$\approx 10$ (c)			1540

Tableau 4 : Caractéristiques magnétiques statiques et structurales des alliages bruts de fusion  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$

## II.b.2. Influence de l'hypertrempe

### II.b.2.1. Alliage $GdFe_9Ge_3$ brut de fusion et hypertrempe

La Figure 5 présente l'influence de l'hypertrempe sur la réponse de la perméabilité dynamique de l'alliage  $GdFe_9Ge_3$ . Lorsque l'alliage est hypertrempe, le pic de relaxation est décalé vers les hautes fréquences ( $f_r > 1000$  MHz). L'influence de l'hypertrempe se manifeste également par un net fléchissement de l'amplitude du pic de relaxation ( $\approx 60$  %) et par un élargissement important de la bande de relaxation ( $\Delta f > 1000$  MHz). La perméabilité effective initiale de l'échantillon hypertrempe subit une diminution de 50 % par rapport à celle de l'alliage brut de fusion. L'évolution notable du spectre de perméabilité en fréquence peut être corrélée aux modifications de la structure et par conséquent des propriétés magnétiques statiques, induites par l'hypertrempe de l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  (Tableau 6).

La réduction de l'aimantation à saturation de l'alliage hypertrempe par rapport à l'état brut de fusion, peut expliquer la diminution de l'amplitude de relaxation et de la perméabilité réelle à basses fréquences.

Par ailleurs, même si la mesure de la constante d'anisotropie révèle une valeur relativement faible pour l'alliage hypertrempe, on peut supposer que le fort décalage en fréquence de relaxation résulte d'une augmentation importante de l'anisotropie magnétique par rapport à l'état brut de fusion.

Après hypertrempe, la taille des particules et des cristallites Fe(Ge) de l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  étant fortement réduite (33 % pour  $D_m$  et 90 % pour  $L_m$ ), celles-ci doivent également influencer la réponse en fréquence de la perméabilité.

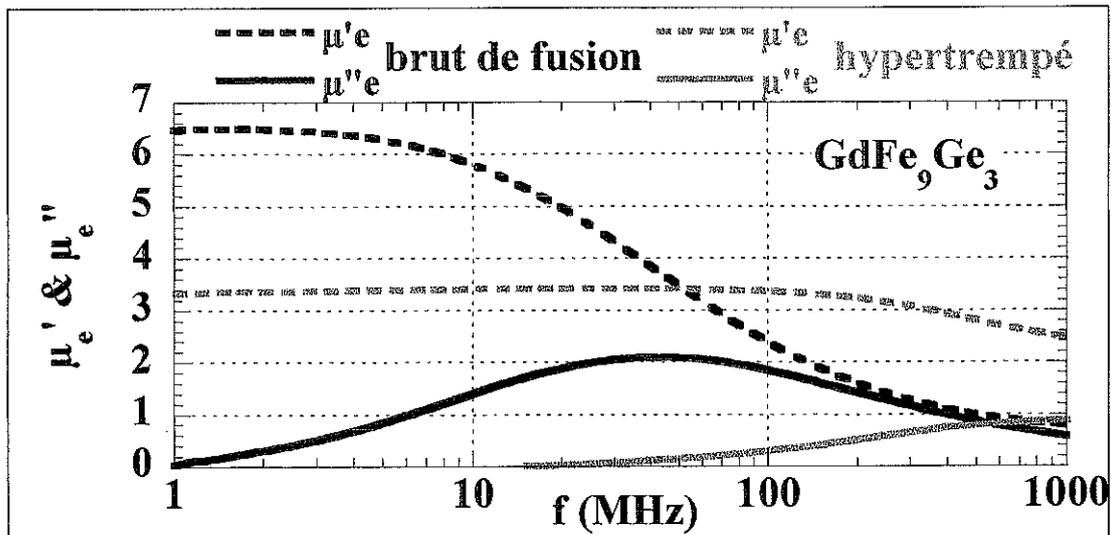


Figure 5 : Spectres de perméabilité en fréquence :  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion et hypertrempé

$GdFe_9Ge_3$	q (%)	$\mu'_{e,0}$	$\mu'_{i,0}$	$\mu''_{e \text{ max}}$	$f_T$ (MHz)	$\Delta f$ (MHz)
Brut de fusion	63,5	6,50	12,18	2,10	43	354
Hypertrempé	54,1	3,42	6,64	0,91	> 1000	- (a)

Tableau 5 : Comparaison des caractéristiques du spectre de perméabilité de l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  entre l'état brut de fusion et l'état hypertrempé

$GdFe_9Ge_3$	Propriétés magnétiques statiques			Propriétés structurales		
	$4\pi M_s$ (G)	Ha (Oe)	Hc (Oe)	$D_m$ ( $\mu m$ )	$\sigma$ ( $\mu m$ )	$L_m$ (nm)
Brut de fusion	9106	- (b)	19	104	39	770
Hypertrempé	8751	103	130	70	25	63

Tableau 6 : Caractéristiques magnétiques statiques et structurales de l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion et hypertrempé

### II.b.2.2. Influence de la vitesse de la roue sur les «Finemets» hypertrempés

Quelle que soit la vitesse de la roue, la largeur à mi hauteur  $\Delta f$  du pic de relaxation excède le domaine fréquentiel de mesure (Figure 6). L'amplitude et la position en fréquence du pic de relaxation effectif de ces alliages hypertrempés évolue respectivement de 3 à 1,7 et de 170 à 400 MHz selon la vitesse de la roue.

Parmi ces matériaux, la réponse en fréquence de la perméabilité de  $AgMgSn_2$  et  $Ag_2Y$  hypertrempés respectivement à 25 et 31 m/s se distingue des autres alliages. En effet, ceux-ci montrent une perméabilité initiale effective (respectivement 9,74 et 8,37) et une amplitude maximale de relaxation (2,4 et 3,0) plus élevées que pour les autres «Finemets» hypertrempés. Indéniablement, les perméabilités effectives  $\mu'_{e,0}$  et  $\mu''_{e \text{ max}}$  de ces alliages apparaissent liées à leurs propriétés magnétiques statiques qui montrent

simultanément une forte aimantation à saturation et un champ d'anisotropie magnétique et un champ coercitif faible (Tableau 8).

En comparant la Figure 5 avec la Figure 6, on constate que l'impact de l'hypertrempe sur le spectre de perméabilité diffère largement selon que l'alliage est un germaniure ou un «Finemet». Ce comportement s'explique relativement bien si l'on examine les propriétés magnétiques statiques. Pour  $GdFe_9Ge_3$ , l'hypertrempe conduit à une réduction de l'aimantation à saturation, par rapport à l'état brut de fusion (Tableau 6). Au contraire les «Finemets» hypertrempés se caractérisent par une forte aimantation à saturation. L'aimantation à saturation apparaît donc comme un paramètre qui modifie la réponse en fréquence de la perméabilité complexe.

Par ailleurs, le champ coercitif des alliages hypertrempés, relativement faible pour les «Finemets» ( $\approx 30$  Oe) et important pour le germaniure (130 Oe), pourrait également influencer la réponse en fréquence de la perméabilité. Ces différences résultent d'un développement de défauts cristallins dans les alliages hypertrempés plus marqué pour les germaniures que pour les «Finemets». Il n'est pas exclu que l'augmentation des microdéfauts dans les germaniures hypertrempés induisent une forte croissance de l'anisotropie magnétique. Cet effet expliquerait alors le décalage vers les hautes fréquences du pic de relaxation.

En ce qui concerne les paramètres structuraux tels que la taille des particules ou des cristallites  $Fe(X)$  ( $X = Si$  ou  $Ge$ ), les ordres de grandeur entre les «Finemets» et  $GdFe_9Ge_3$ , hypertrempés, sont relativement similaires (Tableau 6 et Tableau 7). Par conséquent, pour les échantillons testés, la taille des particules ou des nanocristallites ne constituent pas des paramètres pertinents qui conditionnent notablement le spectre en fréquence de la perméabilité effective.

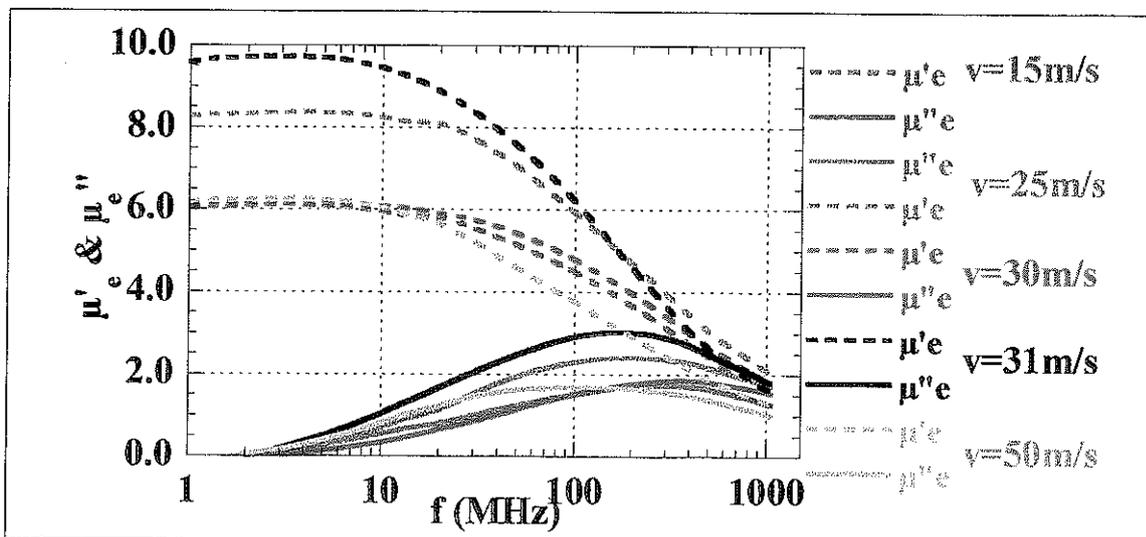


Figure 6: Evolution du spectre en fréquence de la perméabilité imaginaire en fonction de la vitesse de la roue pour les «Finemets» hypertrempés

	Finemets hypertrempés						
	v (m/s)	q (%)	$\mu'_{e,0}$	$\mu'_{i,0}$	$\mu''_{e \text{ max}}$	$F_r$ (MHz)	$\Delta f$ (MHz)
AgMgSn1	15	60,9	6,11	12,17	1,73	300	- (a)
AgMgSn2	25	60,3	8,37	17,82	2,40	208	- (a)
AgMgSn1	30	57,3	6,12	13,56	1,85	378	- (a)
Ag2Y	31	59,2	9,74	21,90	3,03	172	- (a)
AgMgSn1	50	62,7	6,26	11,92	1,68	109	- (a)

Tableau 7 : Comparaisons des caractéristiques des spectres de perméabilité des «Finemets» hypertrempés à différentes vitesses de roue

	Finemets hypertrempés							
	v (m/s)	Propriétés magnétiques			Propriétés structurales			
		$4\pi M_s$ (G)	$H_a$ (Oe)	$H_c$ (Oe)	$D_m$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )	$L_m$ (nm)	$v_2$ (%)
AgMgSn1	15	12850	170	58 (d)	54	18	31	70
AgMgSn2	25	14190	114	23 (d)	97	48	53	65
AgMgSn1	30	13546	80	11 (d)	49	18	37	41
Ag2Y	31	13705	16	8 (d)	93	60	50	
AgMgSn1	50	13051	- (b)	50 (c)	70	22	86	92

Tableau 8 : Caractéristiques magnétiques statiques et structurales des «Finemets» hypertrempés

### II.b.3. Influence du mode de broyage

Jusqu'à présent, tous les spectres de perméabilité ont été mesurés sur les échantillons constitués de poudres d'alliages obtenues par broyage élémentaire. Ici, on s'intéresse à l'influence du mode de broyage sur la réponse de la perméabilité dynamique de l'alliage  $\text{GdFe}_9\text{Ge}_3$  brut de fusion.

Lorsque l'alliage  $\text{GdFe}_9\text{Ge}_3$  brut de fusion est broyé énergiquement, les spectres de perméabilité effective varient fortement (Tableau 9) : la perméabilité initiale effective et l'amplitude maximale de relaxation sont réduites respectivement de 60 et 70 %. Par ailleurs, le pic de relaxation s'élargit ( $\Delta f > 1000$  MHz) et se déplace vers les hautes fréquences ( $f_r = 521$  MHz).

L'aimantation à saturation étant similaire pour  $\text{GdFe}_9\text{Ge}_3$  brut de fusion broyé selon des deux modes de broyage, ce paramètre ne peut être à l'origine des modifications du spectre de perméabilité. Même s'il n'est pas possible de la mesurer, il est plus que probable que la contribution de l'anisotropie d'origine magnétoélastique doit être fortement augmentée sous l'effet du broyage énergétique. Cette tendance expliquerait en particulier le décalage du pic de relaxation vers les hautes fréquences.

De plus, le broyage énergétique induit une diminution importante de la taille des particules et les cristallites Fe(Ge). Par conséquent, la taille des particules et/ou des cristallites Fe(Ge) peuvent également être à l'origine de l'altération des propriétés magnétiques dynamiques.

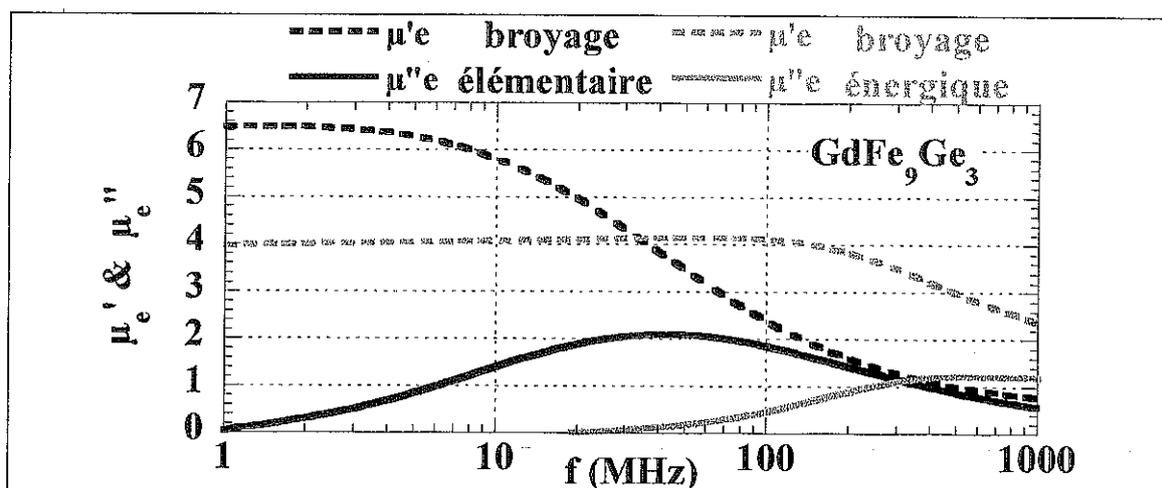


Figure 7 : Evolution du spectre de perméabilité en fréquence d'une poudre d'alliage  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion, obtenue selon un broyage élémentaire ou énergétique

GdFe <sub>9</sub> Ge <sub>3</sub> brut de fusion						
Mode de broyage	q (%)	$\mu'_{e,0}$	$\mu'_{i,0}$	$\mu''_{e \text{ max}}$	$f_r$ (MHz)	$\Delta f$ (MHz)
Broyage élémentaire	63,5	6,50	12,18	2,10	43	354
Broyage énergétique	56,3	4,14	8,58	1,22	521	- (a)

Tableau 9 : Comparaison des caractéristiques de perméabilité entre l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion broyé de façon élémentaire ou énergétique

GdFe <sub>9</sub> Ge <sub>3</sub> brut de fusion						
Mode de broyage	Propriétés magnétiques			Propriétés structurales		
	$4\pi M_s$ (G)	Ha (Oe)	Hc (Oe)	$D_m$ ( $\mu m$ )	$\sigma$ ( $\mu m$ )	$L_m$ (nm)
Broyage élémentaire	9106	- (b)	19 (d)	104	39	770
Broyage énergétique	9608	- (b)	38 (d)	7	4	65

Tableau 10 : Caractéristiques magnétiques statiques et structurales entre l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion broyé de façon élémentaire ou énergétique

L'influence du mode de broyage a également été analysée sur la poudre d'alliage  $GdFe_9Ge_3$  hypertrempé (Figure 8). Le pic de relaxation étant à l'extérieur de la fenêtre fréquentielle de mesure, il est difficile d'analyser comme dans le cas précédent l'influence exacte du broyage énergétique sur le pic de relaxation (Tableau 11). Contrairement au cas précédent, la perméabilité effective initiale est augmentée lorsque la poudre l'alliage hypertrempé est broyée énergiquement. Cet effet ne peut provenir d'une variation de l'aimantation à saturation, celle-ci étant constante pour les deux modes de broyage utilisés. Toutefois, la réduction du champ coercitif lorsque l'alliage hypertrempé est broyé énergiquement laisse présager une microstructure complexément modifiée par ce type de broyage qu'il n'est pas possible d'expliquer rationnellement.

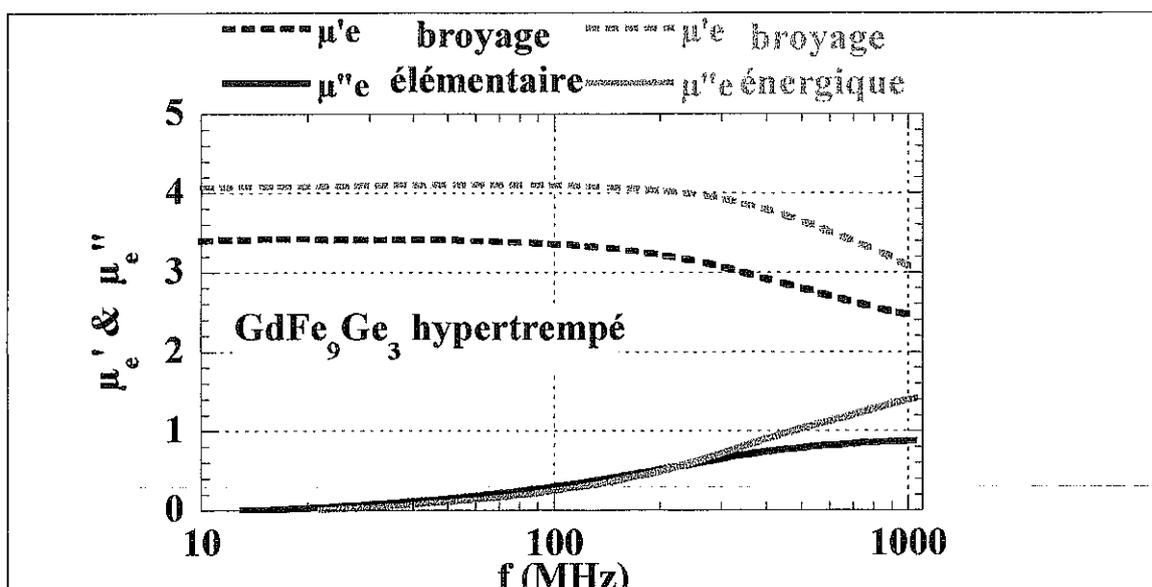


Figure 8 : Evolution du spectre de perméabilité en fréquence d'une poudre d'alliage  $GdFe_9Ge_3$  hypertrempé, obtenue selon un broyage élémentaire ou énergétique

GdFe <sub>9</sub> Ge <sub>3</sub> hypertrempé						
Mode de broyage	q (%)	$\mu'_{e,0}$	$\mu'_{i,0}$	$\mu''_{e \text{ max}}$	$f_r$ (MHz)	$\Delta f$ (MHz)
Broyage élémentaire	56,3	3,42	6,64	0,907	> 1000	- (a)
Broyage énergétique	65,6	4,10	6,75	- (a)	> 1000	- (a)

Tableau 11: Comparaison des caractéristiques de perméabilité entre l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  hypertrempé broyé de façon élémentaire ou énergétique

GdFe <sub>9</sub> Ge <sub>3</sub> hypertrempé						
Mode de broyage	Propriétés magnétiques			Propriétés structurales		
	$4\pi M_s$ (G)	Ha (Oe)	Hc (Oe)	$D_m$ ( $\mu m$ )	$\sigma$ ( $\mu m$ )	$L_m$ (nm)
Broyage élémentaire	8751	- (b)	130 (d)	70	25	63
Broyage énergétique	8751	- (b)	100 (d)	2	1	20

Tableau 12 : Caractéristiques magnétiques statiques et structurales entre l'alliage  $GdFe_9Ge_3$  broyé de façon élémentaire ou énergétique

### II.c. Conclusion

Les spectres de perméabilité en fréquence mesurés sur les alliages «Finemets» et germaniures montrent un pic de relaxation variant sur une large gamme fréquentielle (typiquement entre 100 et 400 MHz). En première observation, la position fréquentielle du pic de relaxation ne permet pas de préciser si les pertes magnétiques résultent du mouvement des parois des domaines (généralement  $f_r \leq 10$  MHz), ou de la rotation gyromagnétique des moments (généralement  $f_r > 100$  MHz).

Selon l'analyse qualitative des spectres de perméabilité en fréquence, les alliages  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion et  $Ag_2Y$  hypertrempé à 31m/s se distinguent des autres échantillons. La réponse de la perméabilité dynamique du premier montre un pic de

relaxation à la plus faible fréquence (parmi tous les échantillons testés) à 43 MHz. Le second alliage montre des caractéristiques de perméabilité attractives,  $\mu'_{e,0}$  et  $\mu''_{e,0}$  étant maximales. L'aimantation à saturation et le champ d'anisotropie influencent l'amplitude de relaxation ainsi que la perméabilité effective réelle aux basses fréquences. Par ailleurs, comme reporté dans la littérature [8], [9] la position du pic de relaxation semble être liée au champ d'anisotropie et aux paramètres structuraux des alliages. Toutefois, le mécanisme à l'origine des pertes magnétiques ne pouvant être déterminé formellement, aucune relation directe peut être établie entre les propriétés magnétiques statiques et structurales et les caractéristiques du spectre de perméabilité.

### **III. Mesure du spectre de perméabilité en fréquence sous champ magnétique statique.**

D'après les spectres de perméabilité mesurés, les pertes magnétiques des échantillons analysés pourraient à la fois résulter du mouvement des parois et/ou de la rotation gyromagnétique de l'aimantation.

Afin de pouvoir dissocier ces deux contributions, le spectre de perméabilité en fréquence est mesuré lorsque l'échantillon est soumis à un champ magnétique statique. Sous l'action de ce champ, l'aimantation à l'intérieur des domaines magnétiques s'oriente selon la direction de celui-ci. Les domaines d'aimantation parallèle à la direction du champ appliqué, augmente au détriment des domaines d'aimantation opposée. Par conséquent, le nombre de parois est réduit et la contribution aux pertes magnétiques relative à leur mouvement est donc diminuée. Lorsque le champ magnétique est suffisamment intense pour saturer l'échantillon, il n'y a plus de parois et dans ce cas, la réponse magnétique dynamique due au mouvement des parois devient nulle.

#### **III.a. Technique de mesures**

Les spectres de perméabilité en présence d'un champ magnétique statique ont été établis sur le même dispositif expérimental déjà décrit dans l'Annexe V. L'échantillon de forme torique est placé dans une ligne coaxiale court-circuitée, couplée à un analyseur de réseau sur une gamme de fréquence de 0,3 à 3000 MHz. Un champ magnétique statique dont l'intensité varie entre 500 et 2500 Oe par incrément de 500 Oe est appliqué parallèlement à l'axe du tore (Figure 9).

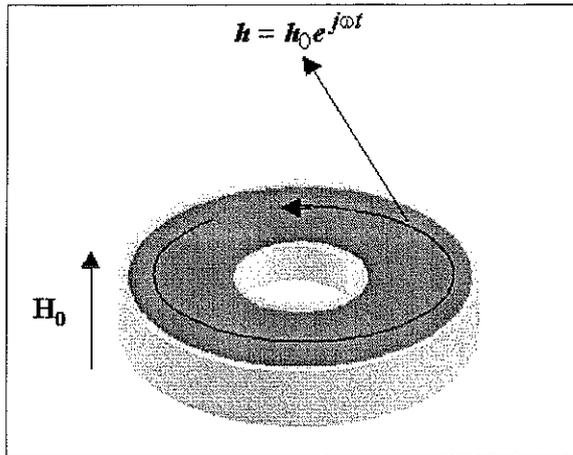


Figure 9 : Configuration schématique de l'échantillon soumis simultanément à un champ magnétique statique et alternatif

### III.b. Contribution du champ démagnétisant

Lorsque l'échantillon torique est soumis à un champ magnétique statique perpendiculairement à son axe, l'intensité de ce champ doit alors être corrigé des effets démagnétisants afin de connaître le champ magnétique réellement appliqué à la matière ferromagnétique. C'est la raison pour laquelle, il est nécessaire de prendre en considération le champ démagnétisant :

- à l'échelle macroscopique en tenant compte de la forme torique de l'échantillon,  $H_d^{\text{éch}}$
- à l'échelle microscopique en considérant cette fois la forme granulaire des particules ferromagnétiques,  $H_d^{\text{part}}$ .

#### III.b.1. Forme de l'échantillon

Afin de déterminer le champ démagnétisant relatif à la forme torique de l'échantillon,  $H_d^{\text{éch}}$ , on compare les courbes de première aimantation de l'échantillon lorsque celui-ci est soumis à un champ magnétique statique  $H_0$  perpendiculaire à son axe et parallèle à son axe (Figure 10 et Figure 11). Le champ démagnétisant étant nul lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe d'un tore, l'écart entre les courbes d'aimantation permet de déterminer  $H_d^{\text{éch}}$ . Il est alors aisé d'obtenir le champ magnétique réel appliqué à l'échantillon,  $H_{\text{réel}}^{\text{éch}}$  selon l'expression :

$$H_{\text{réel}}^{\text{éch}} = H_0 - H_d^{\text{éch}}$$

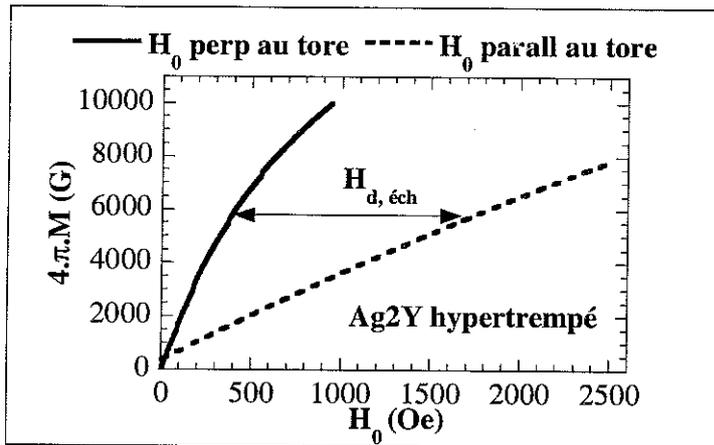


Figure 10: Courbe d'aimantation de Ag2Y hypertrempe selon que le champ magnétique  $H_0$  est parallèle ou perpendiculaire à l'axe du tore (Figure 9)

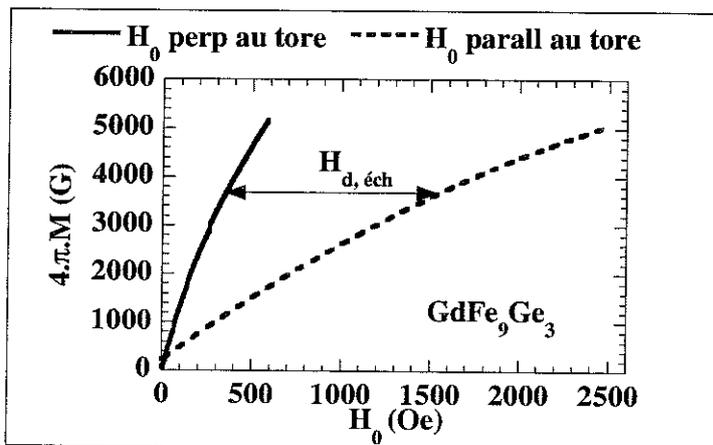


Figure 11 : Courbe d'aimantation de GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> brut de fusion selon que le champ magnétique  $H_0$  est parallèle ou perpendiculaire à l'axe du tore

Les valeurs du champ magnétique réel appliqué au tore contenant des poudres de Ag2Y hypertrempe et GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> brut de fusion, sont reportées respectivement dans les Tableaux 13 et 14. L'importance du champ démagnétisant est indéniable puisque le champ magnétique réellement appliqué au tore est fortement réduit par rapport au champ magnétique initial  $H_0$ . A titre d'exemple, on note que pour le champ magnétique statique de 2500 Oe, le champ magnétique réellement appliqué au tore est réduit à 600 Oe environ après correction du champ démagnétisant.

Ag2Y hypertrempe			
$H_0$ (Oe)	$H_{réel}^{éch}$ (Oe)	$H_d^{éch}$ (Oe)	$4.π.M$ (G)
0	0	0	0
600	121	437	2431
1000	188	770	3566
1500	318	1140	5132
2000	454	1604	6591
2500	585	1873	7779

Tableau 13 : Champ magnétique appliqué, champ magnétique réellement appliqué à l'échantillon, champ démagnétisant relatif à la forme de l'échantillon et aimantation de l'échantillon Ag2Y hypertrempe

GdFe <sub>9</sub> Ge <sub>3</sub> brut de fusion			
H <sub>0</sub> (Oe)	H <sub>réel</sub> <sup>éch</sup> (Oe)	H <sub>d</sub> <sup>éch</sup> (Oe)	4.π.M (G)
0	0	0	0
600	114	497	1629
1000	216	897	2642
1500	321	1397	3547
2000	452	1897	4416
2500	558	2397	5067

Tableau 14 : Champ magnétique appliqué, champ magnétique réellement appliqué à l'échantillon, champ démagnétisant relatif à la forme de l'échantillon et aimantation de l'échantillon GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> brut de fusion

### III.b.2. Forme des particules

L'estimation du champ démagnétisant relatif à la forme des particules nécessite une forme géométrique régulière de l'alliage ferromagnétique dans son état massif. C'est la raison pour laquelle, le champ démagnétisant relatif à la forme des particules est réalisé uniquement dans le cas du Finemet Ag<sub>2</sub>Y hypertrempe. En effet, cet alliage après hypertrempe se présente sous forme de ruban alors que le matériau GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> est de forme irrégulière après fusion H.F.

La détermination du champ démagnétisant du à la forme des particules repose sur la comparaison de la courbe de première aimantation du ruban massif avec celle obtenue pour le même alliage mais réduit à l'état de poudre. Il faut préciser que la courbe d'aimantation pour la poudre est mesurée sur l'échantillon torique corrigée des effets démagnétisants relatif à la forme géométrique du tore. La différence entre les deux courbes détermine alors le champ démagnétisant relatif à la forme des particules H<sub>d</sub><sup>part</sup> comme le montre la Figure 12 pour l'alliage Ag<sub>2</sub>Y hypertrempe. Le champ magnétique réellement appliqué à la matière magnétique H<sub>réel</sub><sup>part</sup> s'obtient alors par :

$$H_{réel}^{part} = H_{réel}^{éch} - H_d^{part}$$

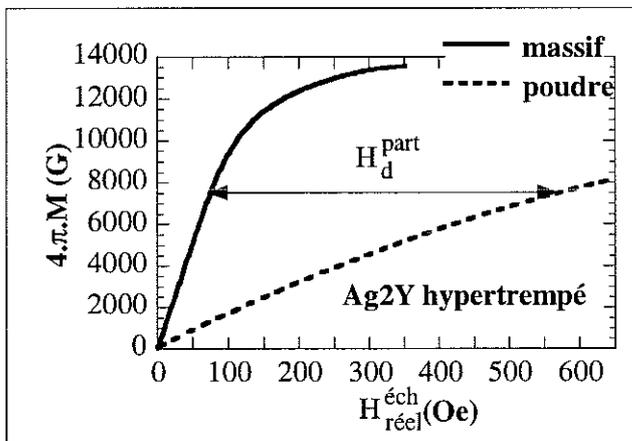


Figure 12 : Courbe de première aimantation de l'alliage Ag<sub>2</sub>Y hypertrempe à l'état de poudre et à l'état massif (ruban)

Les valeurs du champ magnétique statique corrigé des effets démagnétisants relatifs à la forme des particules sont reportés dans le Tableau 15 pour l'alliage hypertrempé Ag2Y. On constate que l'intensité du champ magnétique réel est fortement diminué résultant d'une importante contribution du champ démagnétisant du à la forme des particules.

Ag2Y hypertrempé			
$H_{réel}^{éch}$ (Oe)	$H_{réel}^{part}$ (Oe)	$H_d^{part}$ (Oe)	$4.\pi.M$ (G)
0	0	0	0
121	23	98	2431
188	35	153	3566
318	50	268	5132
454	65	389	6591
585	78	507	7779

Tableau 15 : Champ magnétique appliqué, champ démagnétisant relatif à la forme des particules, champ magnétique réel et aimantation de l'échantillon Ag2Y hypertrempé

- Forme géométrique du ruban

Afin de déterminer le champ démagnétisant relatif à la forme des particules, la courbe de première aimantation de l'alliage Ag2Y hypertrempé est mesurée sur un morceau de ruban de forme carrée. Par conséquent, il convient de déterminer également le champ démagnétisant du à la forme géométrique de l'échantillon massif afin d'obtenir le champ magnétique statique réellement appliqué à la matière ferromagnétique.

En première approximation, on peut assimiler la forme carrée du ruban massif à un disque et dans ce cas le facteur démagnétisant s'obtient par la formule :

$$N \approx 2.\pi.(e/D),$$

e et D correspondant respectivement à l'épaisseur et au diamètre de l'échantillon massif.

Pour e = 0,08 mm et D = 2,8 mm, alors N = 0.18, et le champ démagnétisant, reporté dans le Tableau 16, s'obtient via l'expression :

$$H_d^{carré} \approx N.M.$$

### III.b.3. Conclusion

Lorsque l'échantillon est soumis à un champ magnétique statique  $H_0$ , le champ magnétique réellement appliqué à la matière magnétique se corrige des effets démagnétisants dus à la forme de l'échantillon, des particules et de la géométrie carrée du ruban massif. Pour l'alliage Ag2Y hypertrempé, le champ réel est obtenu par l'expression :

$$H_{\text{réel}}^{\text{mat}} = H_0 - H_d^{\text{éch}} - H_d^{\text{part}} - N.M$$

Les valeurs obtenues, reportées dans le Tableau 16, montrent que le champ magnétique statique réellement appliqué à l'alliage ci est fortement réduit par rapport au champ magnétique  $H_0$ . Aussi, on peut s'attendre à ce que les spectres en fréquence de la perméabilité complexe montrent peu de variation lorsque l'échantillon est soumis à un champ magnétique statique.

Ag2Y hypertrempé					
$H_0$	$H_{\text{réel}}^{\text{mat}}$ (Oe)	$H_d^{\text{éch}}$ (Oe)	$H_d^{\text{part}}$ (Oe)	N.M	$4.\pi.M$ (G)
0	0	0	0	0	0
600	12	437	98	35	2431
1000	16	770	153	51	3566
1500	23	1140	268	73	5132
2000	29	1604	389	94	6591
2500	33	1873	507	111	7779

Tableau 16 : Champ magnétique statique, champ magnétique réellement appliqué à l'alliage Ag2Y hypertrempé ; les différentes contributions du champ démagnétisant et l'aimantation de l'alliage.

### III.c. Evolution du spectre de perméabilité en fonction du champ magnétique statique

Les Figures 10 et 11 montrent l'évolution du spectre de perméabilité «effective» respectivement de l'alliage Ag2Y hypertrempé et de GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> brut de fusion (partie réelle  $\mu'$ , partie imaginaire  $\mu''$ ) en fonction du champ magnétique statique appliqué. En absence de champ, on constate que les caractéristiques  $\mu'_{e,0}$ ,  $\mu''_{e,\text{max}}$ ,  $f_r$  (Tableau 17 et Tableau 18) diffèrent légèrement de celles reportées dans le Tableau 7 et Tableau 3. Cet effet résulte très probablement de l'état rémanent de l'alliage ferromagnétique, déjà soumis à un champ magnétique statique.

Les spectres de perméabilité mesurés sur les deux types d'alliages évoluent en fonction du champ magnétique statique appliqué aux échantillons. Lorsque le champ magnétique statique augmente, la perméabilité effective imaginaire montre un décalage du pic de relaxation vers les hautes fréquences et un fléchissement de son amplitude. Par ailleurs, on constate la diminution progressive de la perméabilité réelle aux basses fréquences.

Sous l'action du champ magnétique, les modifications de la réponse en fréquence de la perméabilité dynamique apparaissent plus marquées pour l'alliage GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> que pour Ag2Y hypertrempé. Ainsi lorsque le champ magnétique est de 2500 Oe, on note :

- une réduction de la perméabilité réelles à basses fréquences de 40 % pour GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> et 20% pour Ag2Y hypertrempé,
- un décalage du pic de relaxation vers les hautes fréquences de 40 % pour GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> 30 % pour Ag2Y hypertrempé,

champ démagnétisant de sorte de le champ magnétique «réellement» appliqué à la matière ferromagnétique.

Par ailleurs les alliages  $GdFe_9Ge_3$  et  $Ag_2Y$  soumis à un champ magnétique statique de 2500 Oe, montrent une aimantation correspondant à 60 % environ de leur saturation. Il subsiste très probablement des parois magnétiques à l'intérieur des alliages et une contribution de leur mouvement aux pertes magnétiques n'est pas totalement exclue. Toutefois l'amplitude des pertes magnétiques demeure suffisamment notable pour laisser supposer une contribution importante du mouvement gyromagnétique de l'aimantation.

### **III.d. Conclusion**

Afin de pouvoir identifier le mécanisme dynamique responsable des pertes magnétiques, le spectre de perméabilité complexe a été analysé sur les alliages  $Ag_2Y$  hypertrempe et  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion soumis à un champ magnétique statique. Le champ magnétique statique a été corrigé des effets démagnétisants dus à la forme de l'échantillon, des particules et enfin de la forme géométrique de l'alliage massif. Il apparaît que le champ magnétique réel appliqué à la matière est fortement réduit par rapport à l'intensité du champ magnétique statique. Lorsque ce champ magnétique augmente, le pic de relaxation se déplace lentement vers les hautes fréquences avec une diminution modeste de son amplitude. Toutefois, le champ magnétique réellement appliqué à la matière ferromagnétique étant particulièrement faible, on ne peut conclure pour autant que la rotation gyromagnétique de l'aimantation est seule responsable des pertes magnétiques. Pour une intensité maximale du champ appliqué, les alliages sont à 60 % de leur saturation et la présence de parois magnétiques n'est donc pas totalement exclue. Par conséquent, les mesures des spectres de perméabilité sous champ magnétique statique ne permettent pas de définir de façon univoque le mécanisme dynamique à l'origine des pertes magnétiques.

## **IV. Interprétation**

En supposant que la rotation gyromagnétique de l'aimantation est le mécanisme dynamique prépondérant, on peut à partir des équations du mouvement formulées dans § II.b., vérifier les relations entre les caractéristiques magnétiques statiques ( $4\pi M_s$ ,  $H_a$ ) et dynamiques ( $f_r$ ,  $\mu'_{e,0}$ ).

### **IV.a. Fréquence de relaxation**

Lorsque les pertes magnétique résultent de la rotation gyromagnétique uniforme de l'aimantation dans un matériau massif, alors la fréquence de relaxation est obtenue à partir de la vitesse de précession déterminée par [12], [13]:

$$\omega_r = 2 \cdot \pi \cdot f_r = \gamma \cdot H_{local} \quad (9)$$

où le  $\vec{H}_{local}$  correspondant au champ magnétique local comporte diverses contributions magnétiques :

$$\vec{H}_{local} = \vec{H}_{réel}^{mat} + \vec{H}_a$$

où  $\vec{H}_{réel}^{mat}$  désigne le champ magnétique réel appliqué la matière ferromagnétique (corrigé des effets démagnétisants),  $H_a$  le champ d'anisotropie magnétique.

A partir des spectres de perméabilité dynamique obtenus sous champ, on peut mettre en évidence la relation linéaire entre la fréquence de relaxation et le champ magnétique statique réel. A partir de l'ordonnée à l'origine, on peut déduire la valeur du champ d'anisotropie par l'expression :

$$H_a = \frac{2.\pi}{\gamma} . f_r \quad (10)$$

Dans le cas de l'alliage  $GdFe_9Ge_3$ , la contribution du champ démagnétisant résultant de la forme des particules n'a pu être déterminée. Par conséquent, le champ magnétique réellement appliqué à la matière ne peut être obtenu, et il n'est pas possible de déduire la valeur du champ d'anisotropie par l'expression (10). En revanche, pour l'alliage  $Ag_2Y$  hypertrempé  $H_{réel}^{mat}$  (Tableau 16) est connu, permettant ainsi la détermination de  $H_a$ .

En prenant la valeur du rapport  $\gamma/2.\pi$  égal à 2,8 MHz/Oe, on obtient 68 Oe pour l'alliage  $Ag_2Y$  hypertrempé. Cette valeur est significativement plus élevée que celle déterminée à partir des cycles d'hystérésis sur le ruban massif (Chapitre VI § III) où  $H_a = 16$  Oe. Une telle différence résulte très certainement de l'incertitude des mesures sur les cycles d'hystérésis qui détermine la constante d'anisotropie effective à 10 % près.

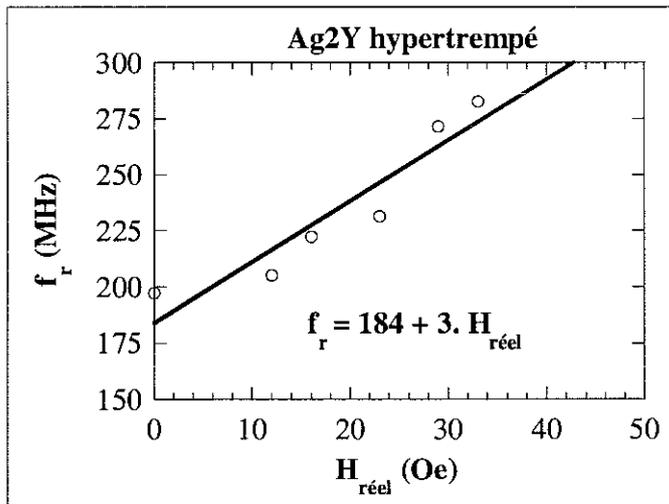


Figure 15 : Evolution de la fréquence de relaxation en fonction du champ magnétique statique appliqué sur l'alliage  $Ag_2Y$  hypertrempé

En conservant la valeur du champ d'anisotropie déduit de la relation linéaire de la Figure 15 soit 68 Oe, on peut comparer l'évolution avec le champ magnétique appliqué

à la matière magnétique (Tableau 16) entre la fréquence de résonance expérimentale et la fréquence déduite de la relation de Kittel :

$$H_{\text{local}} = H_{\text{réel}}^{\text{mat}} + H_a = \frac{2\pi}{\gamma} \cdot f_r \quad (11)$$

Les résultats de cette comparaison reportés sur la Figure 16 montrent un excellent accord entre la fréquence de relaxation expérimentale et celle déduite de l'équation (11). Il est ainsi possible d'en conclure que les pertes magnétiques de l'alliage Ag<sub>2</sub>Y hypertrempé résultent très certainement du mouvement gyromagnétique de l'aimantation. Toutefois, il n'est pas possible d'appliquer cette conclusion à l'alliage GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> brut de fusion puisque la contribution du champ démagnétisant résultant de la forme des particules ne peut être déduite. Par conséquent, le champ magnétique réellement appliqué à la matière ferromagnétique reste un facteur non connu et l'équation (11) ne peut être utilisée pour la comparaison avec la fréquence de relaxation expérimentale.

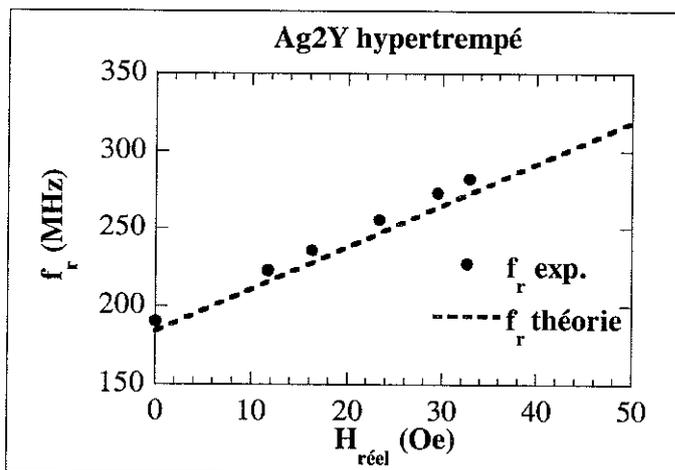


Figure 16 : Comparaison de l'évolution linéaire de la fréquence de relaxation avec le champ réel appliqué expérimentale et déduite de la relation (20)

#### IV.b. Perméabilité initiale

La fréquence de relaxation apparaissant liée au champ local et donc à l'anisotropie magnétique, la rotation gyromagnétique de l'aimantation semble bien correspondre au mécanisme prépondérant à l'origine des pertes magnétiques. Dans ce cas, la perméabilité initiale s'exprime en fonction de l'aimantation à saturation et du champ d'anisotropie selon l'équation (12) :

$$\mu'_{i,0} = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cdot \frac{4\pi \cdot Ms}{Ha} \quad (12)$$

En absence de champ magnétique statique appliqué, la présence d'une structure polydomaine, nécessite de remplacer l'aimantation à saturation par l'aimantation rémanente déduite des cycles d'hystérésis. L'équation (12) s'écrit alors :

$$\mu'_i = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cdot \frac{4\pi \cdot M_r}{Ha} \quad (13)$$

Pour l'alliage Ag2Y hyperefforté, la perméabilité initiale est déduite de l'équation ci-dessus en utilisant le champ d'anisotropie obtenu à partir des cycles d'hystérésis. Pour l'alliage GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> brut de fusion, le champ d'anisotropie n'a pu être mesuré. En première approximation, la valeur du champ utilisée est celle déduite de la fréquence de relaxation (10). Le Tableau 19 reporte la perméabilité initiale des alliages GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> brut de fusion et Ag2Y hyperefforté obtenue à partir de l'équation ci-dessus et en utilisant l'aimantation rémanente des alliages mesurés sur les cycles d'hystérésis. En dépit de cette approche simplifiée, on constate que l'ordre de grandeur de la perméabilité initiale est relativement respecté entre la valeur déduite des spectres expérimentaux et celle obtenue à partir de l'expression (13).

	4.π.Mr	Ha	μ' <sub>i,0</sub> déduit de (13)	μ' <sub>i,0</sub> déduit du spectre
GdFe <sub>9</sub> Ge <sub>3</sub> brut de fusion	189	22	6,06	12,18
Ag2Y hyperefforté	480	16	20,33	23,35

Tableau 19 : Estimation de la perméabilité initiale des alliages GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> brut de fusion et Ag2Y hyperefforté à partir de la formule (12) modifiée

Pour l'alliage Ag2Y hyperefforté, la perméabilité initiale calculée à partir de la relation (13) correspond à l'ordre de grandeur de la perméabilité initiale expérimentale. En revanche pour l'alliage GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> brut de fusion, la perméabilité expérimentale est environ deux fois supérieure à la valeur déduite de l'équation (13). Ces écarts (faible pour le «Finemet» important pour le germaniure) peuvent provenir d'une différence notable du champ d'anisotropie entre la poudre d'alliage et l'état massif. Par ailleurs, pour le germaniure, la valeur du champ d'anisotropie extraite de la fréquence de résonance ( $f_r = \gamma \cdot (Ha + H_d^{part})$ ) est certainement surévaluer en raison du champ démagnétisant. L'inversion de la loi de Bruggeman pour la détermination de la perméabilité initiale expérimentale, suppose que les particules sont isolées les unes des autres. Or, les échantillons agrégataires sont massivement chargés en particules (≈ 60 %) de sorte que la valeur de la perméabilité initiale expérimentale peut subir un écart par rapport à sa valeur réelle.

#### IV.c. Conclusion

On a supposé que la rotation gyromagnétique de l'aimantation constituait le mécanisme dynamique prépondérant à l'origine des pertes magnétiques. En utilisant les relations issues du mouvement gyromagnétique, on a analysé la dépendance entre les caractéristiques dynamiques (fréquence de relaxation et perméabilité initiale) et les

propriétés magnétiques statiques (l'aimantation à saturation et le champ d'anisotropie magnétique).

En l'absence de champ magnétique extérieur, la relation entre la fréquence de relaxation et le champ d'anisotropie vérifie la dépendance linéaire donnée par la rotation gyromagnétique. En présence d'un champ magnétique extérieur, la contribution du champ démagnétisant devient importante et compense l'action du champ magnétique appliqué. Ainsi la fréquence de relaxation varie peu lorsque le matériau ferromagnétique est soumis à un champ magnétique extérieur.

En utilisant le mouvement gyromagnétique de l'aimantation sur une particule polydomaine, la perméabilité initiale dépendant alors du champ d'anisotropie et de l'aimantation rémanente. La comparaison des valeurs théoriques avec celles déduites expérimentalement correspond à l'ordre de grandeur pour le « Finemet » hypertrempe mais diffère d'un ordre deux pour le germaniure brut de fusion.

## V. Conclusion

Les spectres en fréquence de la perméabilité complexe des germaniures et des « Finemets » ont été mesurés et analysés en fonction de leur composition chimique et de leur état métallurgique (hypertrempe, broyage énergétique).

Indépendamment de la famille d'alliage considéré, les spectres obtenus montrent un pic unique de relaxation à caractéristique large bande (la largeur à mi-hauteur allant de 400 MHz jusqu'au GHz). Une analyse qualitative sur les deux familles d'alliage a permis de dégager certaines tendances caractéristiques :

- la nature de l'élément de terre rare dans les germaniures bruts de fusion influence peu les caractéristiques dynamiques,
- l'augmentation du taux de germanium dans la composition des germaniures accroît l'aimantation à saturation et se traduit par une augmentation de l'amplitude du pic de relaxation ainsi que de la perméabilité réelle aux basses fréquences,
- l'hypertrempe appliquée aux germaniures induit un important décalage du pic de relaxation vers les hautes fréquences avec une diminution notable de l'amplitude de relaxation (et du plateau de la perméabilité aux basses fréquences. Cet effet résultant de l'augmentation du champ d'anisotropie par la contribution des effets magnétoélastiques
- le broyage énergétique appliqué aux germaniures induit les mêmes modifications que l'hypertrempe avec un décalage de la relaxation vers les hautes fréquences et une diminution de la perméabilité complexe. Là aussi, ces modifications résultent très probablement d'une augmentation du champ d'anisotropie magnétoélastique induit par le broyage énergétique.
- le spectre de perméabilité des « Finemets » hypertrempe se caractérisent par une relaxation d'amplitude importante plus importante que les germaniures (2 à 3) à une fréquence oscillant entre 200 et 400 MHz.

Le mouvement des parois magnétiques et la rotation gyromagnétique de l'aimantation pouvant être à l'origine des pertes magnétiques, on a analysé l'évolution du spectre de perméabilité lorsque l'échantillon est soumis à un champ magnétique statique. Selon ce procédé, le champ magnétique statique réellement appliqué à la

matière ferromagnétique a été déterminé pour le « Finemet » Ag<sub>2</sub>Y hypertrempé, en estimant les diverses contributions du champ démagnétisant liés à la forme de l'échantillon, des particules et de la géométrie carrée de l'alliage massif. Il résulte que le champ magnétique réel est faible et que son intensité ne suffit pas à saturer les alliages. Par conséquent, il n'est pas possible d'identifier formellement le mécanisme dynamique. Toutefois, pour le « Finemet » Ag<sub>2</sub>Y hypertrempé, nous avons prouvé que la rotation gyromagnétique de l'aimantation constitue le mécanisme dynamique à l'origine des pertes magnétiques puisqu'il a été possible de corréler les fréquences de relaxation expérimentales avec celles issues de l'équation de Kittel.

Pour l'alliage GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> brut de fusion une contribution due au mouvement des parois des domaines n'est pas exclue. En réalisant des matériaux composites agrégataires, il serait alors possible de donner une expression mathématique à la fonction d'atténuation complexe  $\mathbf{A}$  traduisant l'effet des courants induits. Ainsi en inversant la loi de mélange de Bruggeman, il serait possible d'obtenir la réponse en fréquence de la perméabilité intrinsèque des particules ferromagnétiques à partir du spectre mesuré sur le composite. Connaissant la perméabilité complexe intrinsèque, il serait alors aisé de connaître l'impact réelle du mouvement de parois ou de la rotation gyromagnétique sur les pertes magnétiques des particules.

## VI. Etude des spectres de permittivité et perméabilité en fréquence des matériaux composites

Deux composites agrégataires chargés respectivement à 42,7 et 37,5 % de poudres d'alliages GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>1,5</sub>Si<sub>1,5</sub> et GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3</sub> brut de fusion, ont été réalisés. Le composite s'effectue par enrobage de particules ferromagnétiques par une résine époxy. Les particules ainsi élaborés sont disposées dans un moule et l'ensemble subit un cycle thermique imposé par les conditions de réticulation (phase de durcissement) de la résine époxy.

Les spectres de perméabilité et de permittivité en fréquence de ces composites ont été mesurées à l'aide d'une ligne coaxiale de type APC7 (Brest).

La Figure 17 illustre les résultats obtenus pour le composite chargé à base d'alliage GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>1,5</sub>Si<sub>1,5</sub> brut de fusion. Comme le montre le spectre de permittivité en fréquence, le taux de charge est légèrement trop important puisque la permittivité imaginaire montre une relaxation, traduisant ainsi la présence d'effets capacitifs entre les particules.

Le spectre de perméabilité de ce composite montre que la perméabilité initiale, la fréquence et l'amplitude du pic de relaxation ( $\mu'_{e,0} \approx 5,5$ ,  $f_r \approx 70$  MHz,  $\mu''_{e,max} \approx 2$  respectivement) sont similaires aux caractéristiques mesurées sur les échantillons massifs « poreux » à base de germaniures bruts de fusion GdFe<sub>9</sub>Ge<sub>3-y</sub>Si<sub>y</sub> (Tableau 3).

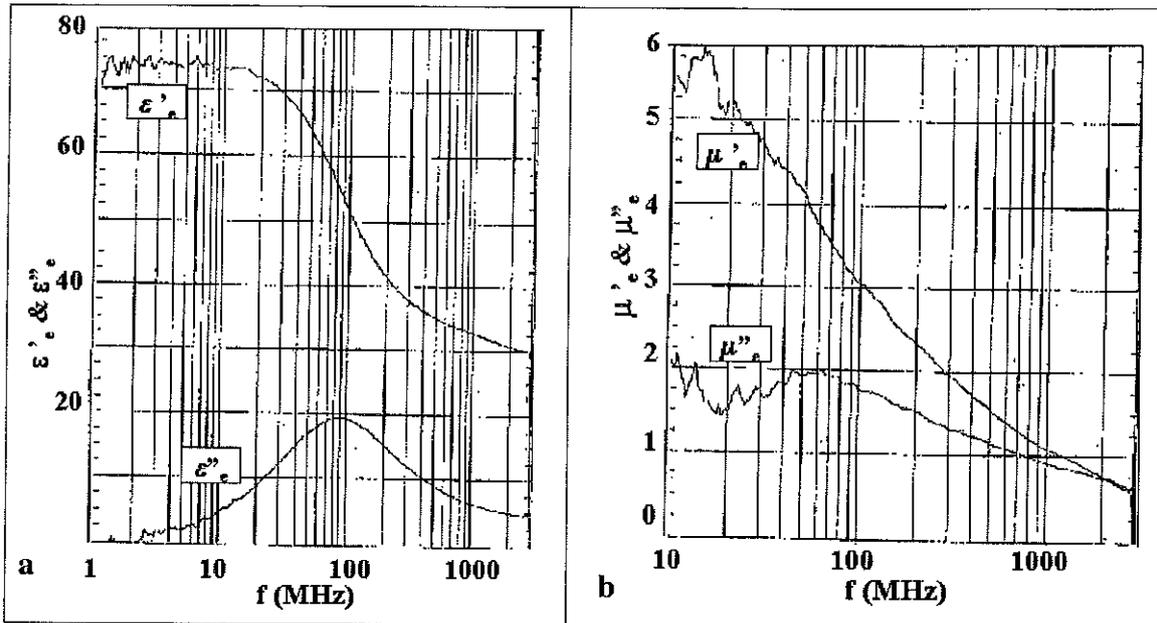


Figure 17 : Spectre en fréquence de la permittivité (a) et de la perméabilité (b) complexe du matériau composite chargé à 42,7 % en volume de particules d'alliage brut de fusion  $GdFe_9Ge_{1,5}Si_{1,5}$

La Figure 18 montre l'évolution de la permittivité (a) et de la perméabilité (b) complexes en fonction de la fréquence pour le composite chargé à 37,5 % de poudre d'alliage  $GdFe_9Ge_3$  brut de fusion. Pour un tel taux de charge, le spectre de la permittivité complexe ne montre aucune relaxation : les particules d'alliages sont donc suffisamment diluées. La dilution plus importante des particules ferromagnétiques dans la matrice diélectrique entraîne une légère diminution de la perméabilité initiale et de l'amplitude du pic de relaxation ( $(\mu'_{e,0} \approx 4, \mu''_{e,max} \approx 1$  respectivement) par rapport à celle obtenues pour l'échantillon massif «poreux».

La mesure des spectres de perméabilité sur les matériaux composites agrégataires constitue une perspective de caractérisations importante avec :

- l'étude de l'influence de la taille des particules ferromagnétiques sur la réponse de la perméabilité dynamique,
- la relation entre les propriétés magnétiques statiques et structurales avec le spectre de perméabilité intrinsèque déductible alors par l'application de la loi de mélange de Bruggeman.
- l'approche plus fondamentale du mécanisme dynamique mis en jeu à partir des spectres de perméabilité intrinsèques au particule

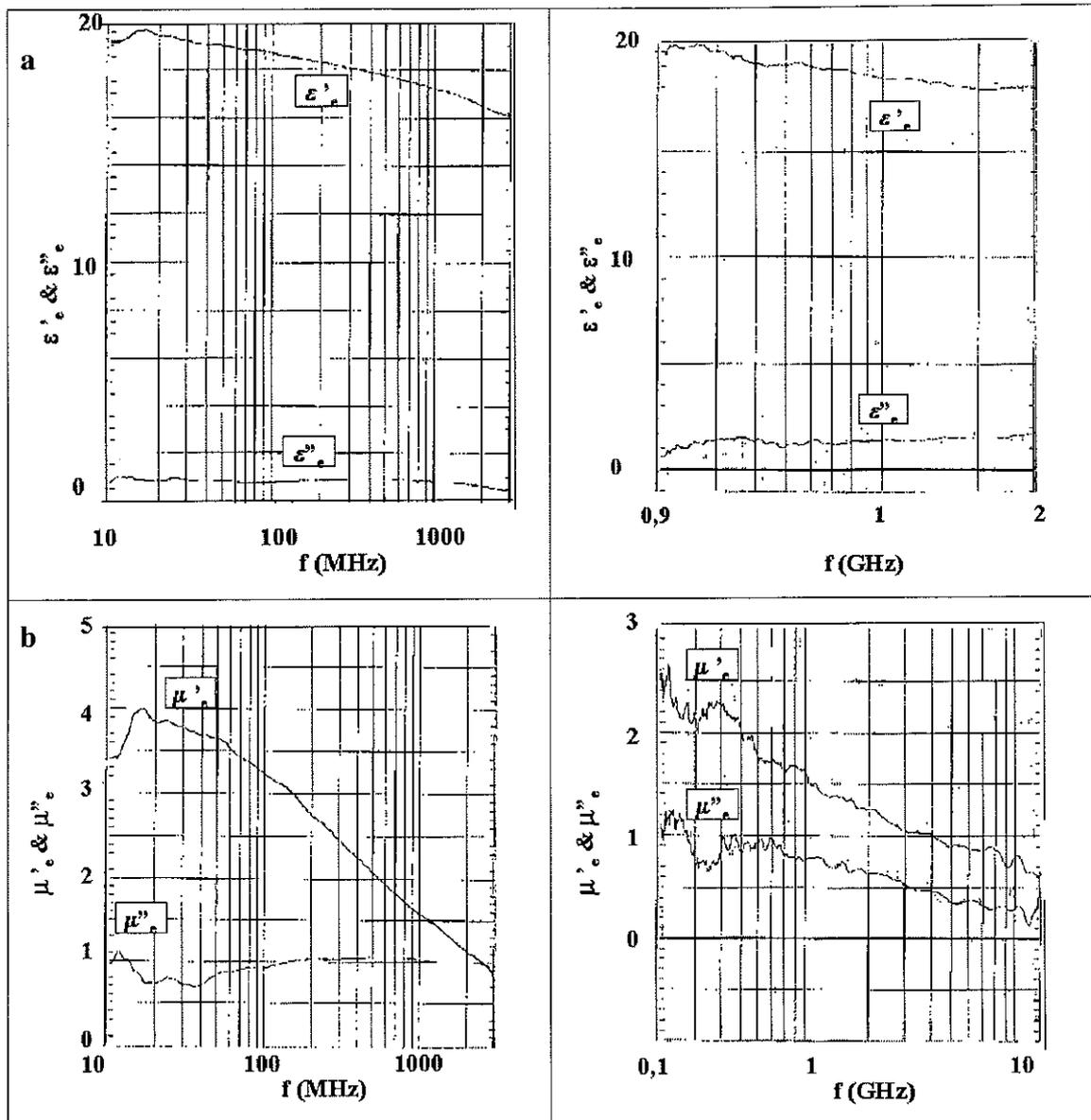


Figure 18 : Spectres en fréquence de la permittivité (a) et de la perméabilité (b) complexe du matériau composite chargé à 37,5 % de particule d'alliage brut de fusion  $GdFe_9Ge_3$

## Bibliographie du Chapitre VII

- 1 V. Cagan et M. Guyot, *IEEE Trans. Mag.*, **Mag 20**, (5), (1984), p. 1732.
- 2 M. Rouabhi, Université de Rouen, *Thèse*, (1993).
- 3 J. C. Maxwell Garnett, *Philos Trans. R. Soc. Lond. B*, **205**, (1906), p. 237.
- 4 O. F. Mossotti, *Mem. Soc. Sci. Modena.*, **14**, (1950), p. 49.
- 5 G. D. Mahan, *Phys. Rev. B.*, **26**, (14), (1988), p. 9500
- 6 D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **24**, (1935), p. 636
- 7 D. Rousselle, A. Berthault, O. Acher, J. P. Bouchaud et P. G. Zerach, *J. Appl. Phys.*, **74**, 1, (1993), p.475

- 8 G. Viau, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, P. Toneguzzo, F. Ravel et O. Acher, *J. Appl. Phys.*, **81**, 6, (1997), p.2749.
- 9 J. Gieraltowki, A. Globus, *IEEE Trans. on Mag.*, **13**, 5, (1977), p.1357.
- 10 T. Tsutaoka, T. Nakamura et K. Hatakeyama, *J. Appl. Phys.*, **82**, (1997), p. 3068.
- 11 O. Acher, P. Le Gourriérec, G. Perrin, P. Baclet et O. Roblin, *IEEE Trans. Mic. Th. Tech.*, **44**, (5) (1996), p. 674
- 12 C. Kittel, *Phys. Rev.*, **73**, (1948), p. 155.
- 13 B. Lax et K. J. Button, *Microwave ferrites and ferrimagnetics*, ed McGraw-Hill (1962), p.159.

---

## CONCLUSION

---

En vue d'utilisation en tant que matériaux absorbant les ondes électromagnétiques, les composés présentant des pertes magnétiques non nulles, se caractérisent par une perméabilité imaginaire non négligeable. Parmi les divers matériaux présentant de telles caractéristiques, on distingue les alliages métalliques ferromagnétiques, attractifs en raison de leur aimantation à saturation élevée. La conductivité électrique de ces matériaux contraint leur utilisation à l'état de particules diluées dans une matrice diélectrique. Outre les propriétés magnétiques statiques, la granulométrie et la structure de la particule métallique nécessitent d'être caractérisées afin de suivre et corrélérer leur influence sur le spectre en fréquence de la perméabilité complexe.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'influence de la composition et de la micro et nanostructure d'alliages ferromagnétiques doux sur les propriétés magnétiques statiques et dynamiques (en particulier la perméabilité complexe en fréquence). Cette étude est consacrée à deux familles d'alliages ferromagnétiques de composition originale :

- les «Finemets» substitués à l'argent de composition générale  $\text{Ag}[\text{X}]\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{11,5}\text{B}_9$ , où  $\text{X} = \text{Sn}, \text{Mg}, \text{Y}$ , en référence aux Finemets classiques substitués au cuivre
- les germaniures de composition générale  $\text{RFe}_{12-x}\text{X}_x$  ( $\text{R} =$  élément de terre rare,  $\text{X} =$  silicium et germanium).

Les différents procédés d'élaboration utilisés (fusion H.F. hypertrempe sur roue, broyage énergétique), conduisent à une structure micro ou nanostructurée de ces alliages. Aussi, pour chaque mode d'élaboration, nous avons caractérisé, la structure micro et nanocristallisée des alliages «Finemets» et germaniures en fonction de leur composition et les paramètres d'élaboration.

Indépendamment de la composition, les «Finemets» élaborés par fusion H.F. présentent deux solutions solides  $\text{Fe}(\text{Si})$ , la phase majoritaire ( $\approx 80\%$ ) étant de composition plus riche en silicium ( $> 10\%$  at. Si). L'intérêt de ces alliages se révélant avec l'hypertrempe, nous ne nous sommes pas intéressés au rôle joué par l'argent à cette étape d'élaboration.

Après fusion haute fréquence, les germaniures montrent sur une très large gamme de composition, une microstructure originale due à la démixtion de la phase riche en élément de terre rare  $\text{RFe}_2\text{X}_2$  et de la solution solide  $\text{Fe}(\text{X})$  (et d'une phase minoritaire  $\text{Fe}_3\text{Ge}$  pour les alliages  $\text{RFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$ ). La microstructure est constituée d'entités ferromagnétiques  $\text{Fe}(\text{X})$  de taille micrométrique, dispersées dans la phase paramagnétique  $\text{RFe}_2\text{X}_2$ . Les propriétés magnétiques statiques et dynamiques étant dépendantes de la matière ferromagnétique, nous avons plus particulièrement examiné la composition et la structure de la solution solide  $\text{Fe}(\text{X})$  en fonction de la nature de l'élément de terre rare (dans  $\text{RFe}_{8,5}\text{Ge}_{3,5}$ ), du taux de germanium (dans  $\text{RFe}_{12-x}\text{Ge}_x$ ), du taux de silicium (dans  $\text{GdFe}_9\text{Ge}_{3-y}\text{Si}_y$ ).

La composition de la solution solide Fe(X) dépend uniquement de la concentration de métalloïde qu'elle contient puisque aucune trace d'élément de terre rare dans la solution solide n'est révélée après l'analyse du dichroïsme magnétique circulaire des rayons X. Toutefois, le choix de cet élément apparaît influencer la composition et l'ordre cristallin de la solution solide. En effet, l'analyse par diffraction X et par spectroscopie Mössbauer prouvent que l'utilisation d'éléments de terres rares lourds conduit à une solution solide plus faible en élément métalloïde et à une structure cristallographique plus désordonnée que pour les éléments de terre rare légers.

On a prouvé que l'apport initial en germanium dans les alliages  $RFe_{12-x}Ge_x$  contrôle la composition de la solution solide Fe(Ge) : lorsque  $x$  augmente, la solution solide s'enrichit en germanium. Par ailleurs, sa structure cristallographique évolue d'un ordre cubique centré fer- $\alpha$  désordonné vers un arrangement atomique de type cubique face centré sous stœchiométrique.

Dans les alliages  $GdFe_9Ge_{3-y}Si_y$ , nous avons montré qu'il était possible de contrôler la composition de la solution solide via l'apport en silicium dans la formulation nominale, sans modifier l'ordre cristallin local de type cubique face centrée sous stœchiométrique.

Après hypertrempe, les alliages «Finemets» et les germaniures montrent une structure nanocristallisée de nature différente selon la famille d'alliage considérée. Les «Finemets» hypertrempés montrent une nucléation de nanocristallites Fe(Si) dispersées dans une phase amorphe riche en fer résultant du rôle ségréateur de l'argent au même titre que le cuivre dans les Finemets classiques étudiés dans la littérature. Pour ces matériaux, la vitesse de la roue d'hypertrempe constitue l'un des paramètres prépondérants agissant sur la taille, la fraction volumique et la composition des nanocristallites. L'optimisation la vitesse située autour de 30m/s, donne lieu à des nanocristallites Fe(Si) de taille minimale ( $\leq 50$  nm).

L'hypertrempe sur roue des germaniures conduit à une nanostructure hétérogène composée d'un mélange d'amorphe, de nanocristaux Fe(X) et  $RFe_2X_2$  de taille dispersée (50 à 200 nm). Pour cette famille d'alliages, la nanostructure résultante est indépendante de la composition initiale et de la vitesse de la roue d'hypertrempe.

Nous avons souhaité contrôler par recuit la taille et l'homogénéité des nanocristallites contenues dans les alliages hypertrempés. En fait, un tel contrôle apparaît délicat puisque l'homogénéisation des nanocristallites ferromagnétiques s'accompagne de l'augmentation importante de leur taille (en particulier pour les germaniures).

Les «Finemets» et les germaniures bruts de fusion ou hypertrempés ont été réduits à l'état de poudre selon deux modes de broyage, l'un élémentaire l'autre énergétique.

Les particules obtenues par broyage élémentaire montrent de larges dispersions de forme et de taille ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ) de sorte que la structure caractérisant l'état massif brut de fusion ou hypertrempé des «Finemets» et des germaniures, est préservée. Le broyage énergétique

appliqué sur  $\text{GdFe}_9\text{Ge}_3$  a un double impact : il réduit notablement la taille des particules par rapport au broyage élémentaire et induit une modification structurale de la solution solide. Celle-ci se caractérise par une réduction importante des cristallites de composition sursaturée en germanium et par une augmentation des microdéfauts.

Nous avons ainsi montré que la structure des «Finemets» et des germaniures pouvait être largement modifiée selon la composition et le procédé d'élaboration utilisés. Aussi, nous avons cherché à corréler les différentes caractéristiques structurales de ces alliages avec leurs propriétés magnétiques statiques.

Indépendamment de la composition et de l'état métallurgique des alliages, l'aimantation à saturation (de 6000 à 14000 G) et la température de Curie (de 600 à 750°C) sont liées à la composition de la solution solide  $\text{Fe}(\text{Si})$  pour les Finemets et  $\text{Fe}(\text{X})$  pour les germaniures. Les «Finemets» se caractérisent par une aimantation à saturation plus importante (de 10000 à 14000 G) que les germaniures (de 6000 à 10000 G) résultant d'une concentration volumique de la phase ferromagnétique plus importante pour les premiers. Par rapport à l'état brut de fusion, l'aimantation à saturation et la température de Curie augmentent pour les «Finemets» et diminuent pour les germaniures après hypertrempe des alliages. Le mode de broyage utilisé sur les alliages ne modifie ni l'aimantation à saturation ni la température de Curie.

La constante d'anisotropie effective mesurée sur les alliages massifs hypertrempés «Finemets» et germaniures est particulièrement faible ( $\approx 10^3 \text{ erg/cm}^3$ ) par rapport aux composés monocristallins  $\text{Fe}(\text{Ge})$  et  $\text{Fe}(\text{Si})$ . Ceci résulte de la dispersion plus ou moins aléatoire de nanocristallites  $\text{Fe}(\text{X})$  dans la phase amorphe. Le taux d'orientation des nanocristallites est contrôlé par la vitesse de la roue et agit par conséquent sur l'anisotropie magnétique effective.

Les «Finemets» et les germaniures bruts de fusion se caractérisent par un faible champ coercitif qui les classe parmi les ferromagnétiques doux. Après hypertrempe, les «Finemets» conservent cette particularité alors que les germaniures évoluent avec un comportement plus dur. Ce comportement est lié au développement de défauts cristallins dans les germaniures contrairement aux «Finemets». La densification de microdéfauts induits par le broyage énergétique explique également le caractère plus dur de la poudre d'alliage  $\text{GdFe}_9\text{Ge}_3$  (brut de fusion).

Les propriétés magnétiques statiques étant liées à la composition et la structure des «Finemets» et de germaniures, nous avons cherché à corréler les caractéristiques structurales et magnétiques à la réponse en fréquence de la perméabilité.

Les spectres de perméabilité dynamique mesurés sur les «Finemets» et germaniures en fonction de leur composition et leur état métallurgique montrent un pic unique de résonance situé entre 100 et 400 MHz et d'amplitude variant de 1 à 3 selon les alliages considérés.

De manière indéniable, l'augmentation de l'aimantation à saturation par le biais de la composition de la solution solide Fe(X) (valable pour les « Finemets » et les germaniures) induit une amplification de la résonance magnétique et de la perméabilité initiale.

La modification structurale des « Finemets » et germaniures par les différents procédés d'élaboration jouent également un rôle sur la réponse dynamique de la perméabilité. Les « Finemets » hypertrempés caractérisés par une faible anisotropie et peu de défauts cristallins montrent un pic de résonance d'amplitude élevé (2 à 3) par rapport aux germaniures, situé autour de 100 à 400 MHz selon la vitesse de la roue. Au contraire les germaniures, après hypertrempe ou broyage énergétique, montrent le développement de défauts cristallins qui apparaissent amplifier l'anisotropie magnétique. Cette caractéristique se traduit par un déplacement du pic de résonance vers les hautes fréquences et un fléchissement de son amplitude.

La taille des particules et des cristallites ferromagnétiques Fe(X) influencent les caractéristiques du spectre de résonance. Toutefois, leurs effets étant masqués par la configuration compactée de l'échantillon agrégataire, une détermination précise de leur influence est rendue difficile.

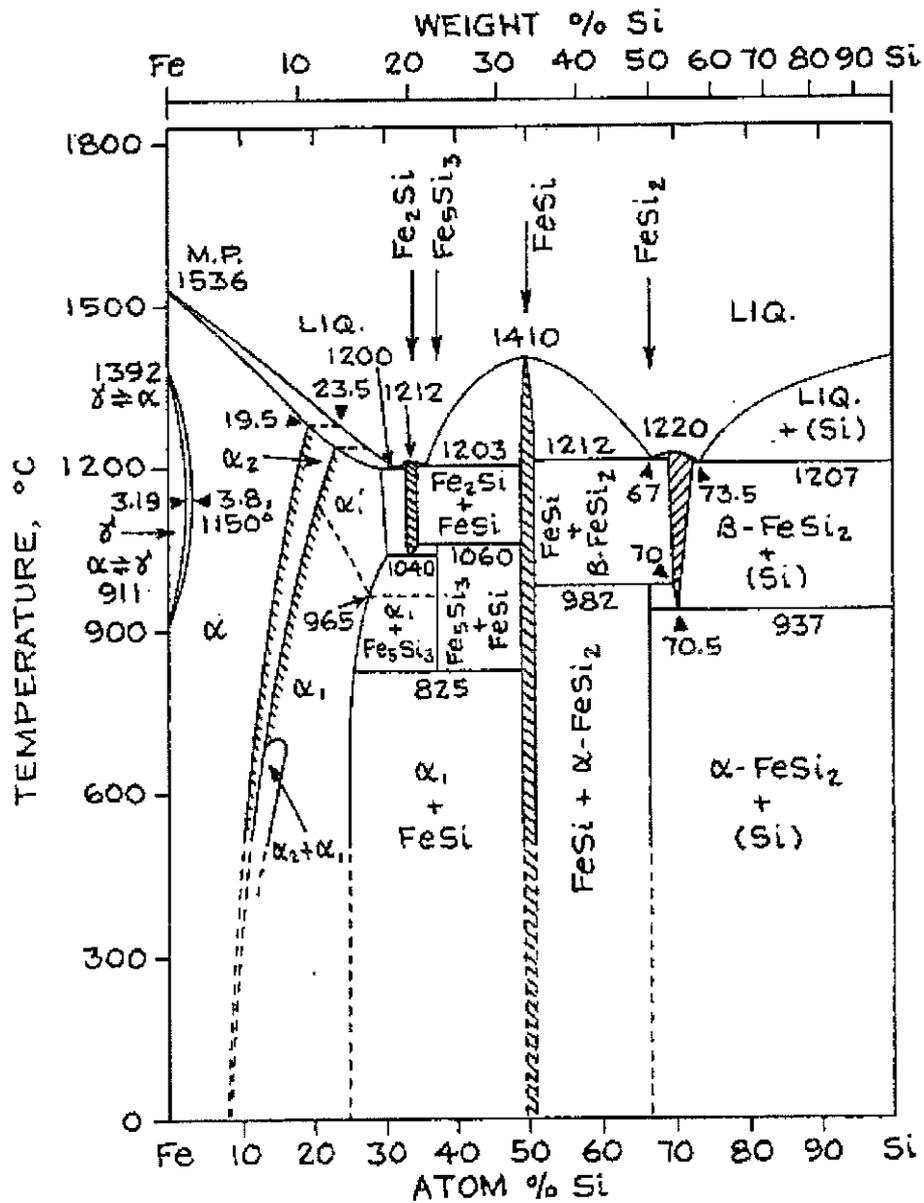
Lorsque l'échantillon agrégataire est soumis à un champ magnétique statique, l'effet démagnétisant lié à la forme de l'échantillon et des particules induit une réduction importante du champ magnétique réel appliqué. Aussi, l'examen de la réponse dynamique de perméabilité sous champ magnétique statique n'a pas permis de déterminer formellement si les pertes magnétiques résultent du mouvement de parois ou de la rotation gyromagnétique de l'aimantation. L'utilisation des équations du mouvement relatives à la rotation gyromagnétique nous a permis de pressentir la contribution importante de ce mécanisme dynamique aux pertes magnétiques. Et l'examen approfondi pour le « Finemet » hypertrempé nous a permis de corréliser les pertes magnétiques au mouvement gyromagnétique de l'aimantation.

Une étude préliminaire a consisté à former des matériaux composites constitués de poudre d'alliage brut de fusion diluée dans une résine époxy. Les résultats obtenus prouvent que les poudres d'alliages s'adaptent bien à une dispersion homogène dans une matrice diélectrique. La réponse dynamique de ces composites se caractérisent par des pertes magnétiques non nulles, d'amplitude se situant entre 1 et 2. Les perspectives de cette étude s'orientent vers l'analyse des spectres de perméabilité en fréquence des matériaux composites. Les particules ferromagnétiques étant peu liées magnétiquement entre elles, la détermination du mécanisme magnétique à l'origine des pertes magnétiques et une meilleure analyse théorique des propriétés hyperfréquences est alors envisageable. Ainsi, nous pourrions anticiper sur le niveau des propriétés magnétiques ou structurales à développer dans les « Finemets » et les germaniures.

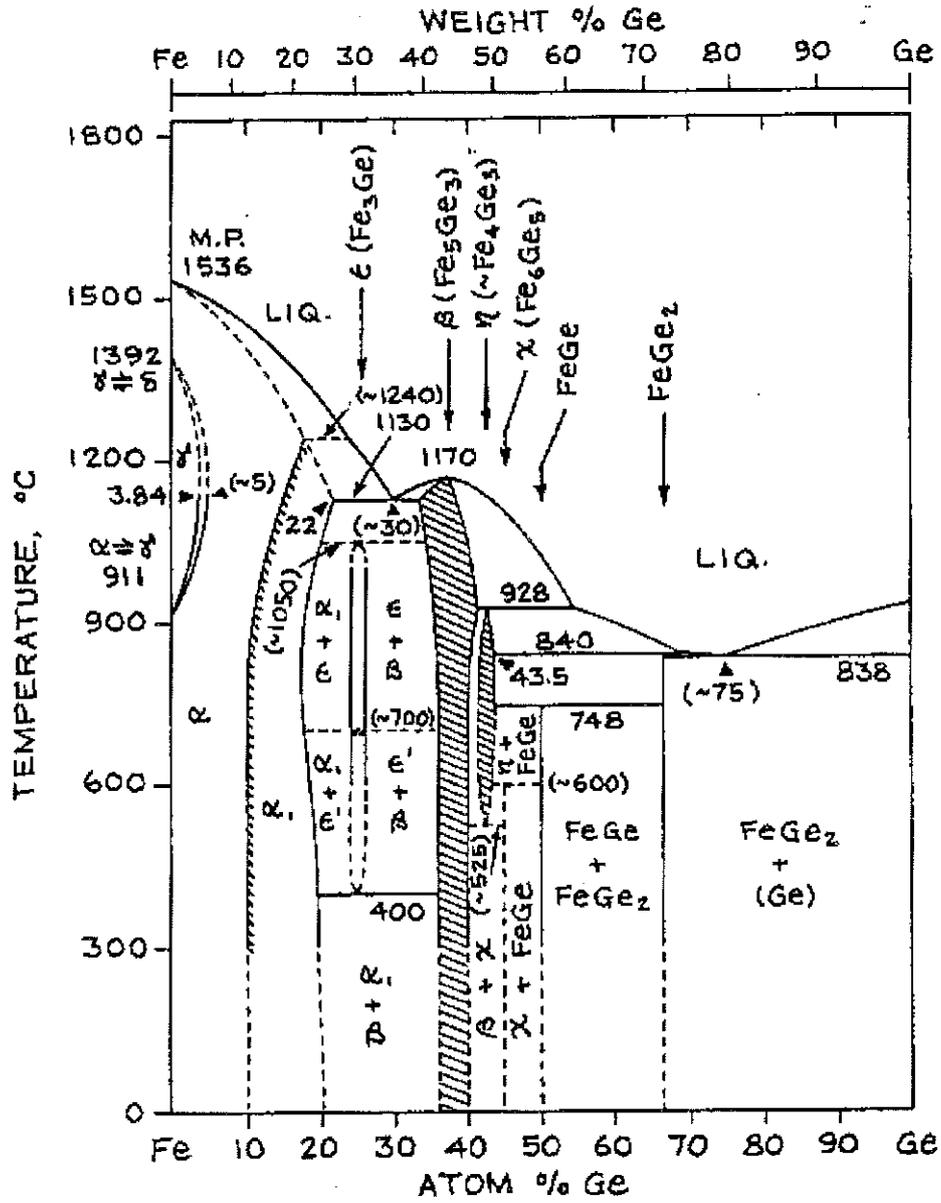
# ANNEXE I

## DIAGRAMMES DE PHASES

### I. Diagramme de phases de Fe-Si



## II. Diagramme de phases de Fe - Ge



## ANNEXE II

# OUTILS DE MICROSCOPIE

---

## I. Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage utilisé au Laboratoire de Cristallographie est un Jéol 900 équipé d'un système de microanalyse X. A partir du schéma représentatif de l'appareillage, il est plus aisé d'apprécier les capacités techniques du microscope avec lesquelles les images en électrons secondaires et rétrodiffusés des échantillons sont réalisées.

### *I.a. Images obtenues en électrons secondaires*

Le bombardement d'un échantillon par un faisceau électronique provoque l'éjection d'électrons de faible énergie propres à l'échantillon appelés **électrons secondaires**. Lorsque le faisceau électronique est en mode de balayage, tous les électrons issus de la surface sont analysés et l'image agrandie l'échantillon est obtenue en modulant l'intensité lumineuse du tube cathodique associé (Figure 1) par réjection du signal détecté au Whenelt.

### *I.b. Images obtenues en électrons rétrodiffusés*

Les électrons rétrodiffusés résultent de la «réflexion» des électrons du faisceau incident sur les atomes liés à l'échantillon-cible (Figure 2). L'angle de «réflexion» de ces électrons va dépendre du numéro atomique de l'atome réflecteur. Lorsque ce dernier est lourd (c. à. d. de numéro atomique Z important), l'angle de «réflexion», est plus petit que lorsque celui obtenu pour un atome léger (de numéro atomique petit). Compte tenu de la position et de la forme des détecteurs, le nombre d'électrons collectés pour les atomes lourds est plus importants que celui des atomes légers. Lorsque le faisceau incident est en mode de balayage et après traitement des signaux, les zones riches en atomes lourds apparaissent plus claires que les zones riches en élément légers sur l'image obtenue. L'analyse d'images en électrons rétrodiffusés permet donc de sonder la surface de l'échantillon par contraste chimique

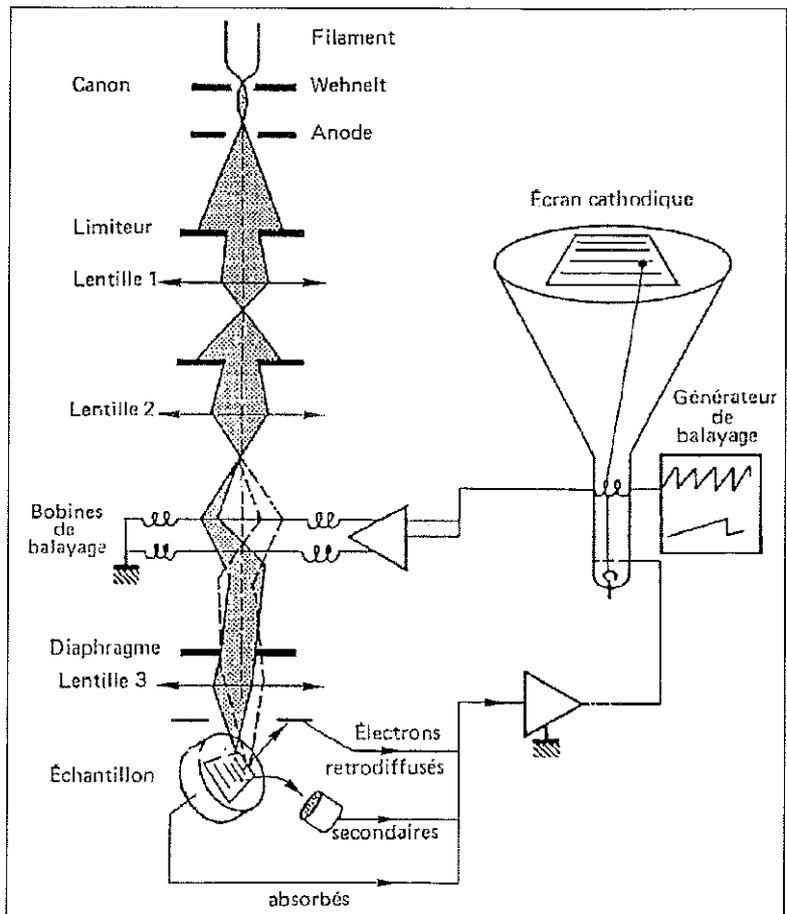


Figure 1: Représentation schématique du microscope électronique à balayage

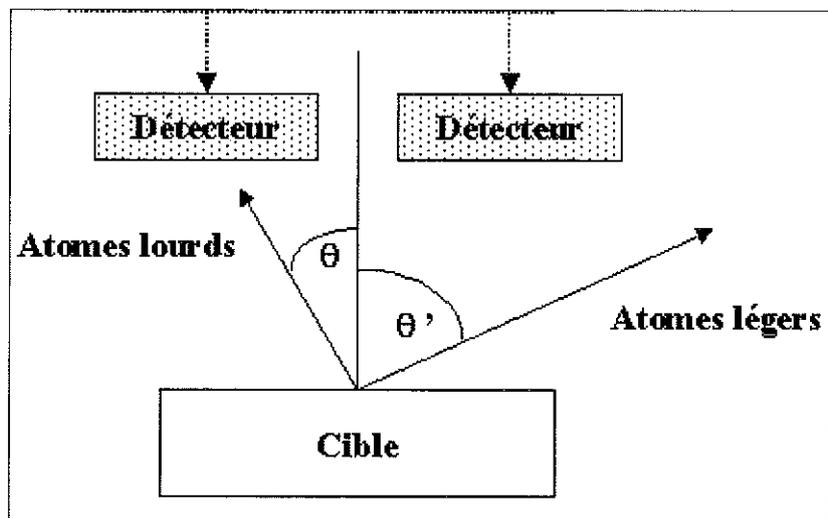


Figure 2 : Angle de réflexion des électrons rétrodiffusés

### I.c. Microanalyse X par dispersion d'énergie (EXD)

Le faisceau électronique incident arrache des électrons des couches profondes des atomes de la cible conduisant ces derniers vers un état excité. Le retour de l'atome vers

un état stable s'effectue par le transfert d'un électron issu des couches externes vers le niveau interne déficitaire. La transition s'accompagne d'une émission de photon X. L'utilisation d'un ensemble comprenant un détecteur au silicium dopé au lithium et au bore, d'une chaîne d'amplificateurs et d'un analyseur multicanal permet d'analyser le spectre de photons X poly énergétiques émis par l'échantillon (EXD). L'identification et la quantification de chaque élément constituant la cible peuvent être effectuées à partir de la position en énergie et de l'intensité des raies d'émission X respectivement.

## II. Microscope électronique à transmission

Le microscope électronique à transmission haute résolution disponible au Laboratoire de Cristallographie est de marque Philips (CM 300). A tension nominale de 300kV la longueur d'onde associée 0,0196 Å permet d'atteindre la résolution de 1,9 Å. Les mesures et traitements des informations structurales récoltées ont été réalisées avec la collaboration de L. Pontonnier.

La caractérisation d'un échantillon par microscopie électronique à transmission nécessite de réduire l'épaisseur de l'échantillon jusqu'à environ 50 nm afin de pouvoir collecter les électrons transmis. Lorsqu'un échantillon est bombardé par le faisceau électronique incident, les électrons, transmis collectés en aval de l'échantillon apportent deux informations simultanées. En effet, en variant la distance focale du système de projection (lentilles situées après l'objectif, Figure 3), on obtient sur l'écran du microscope soit une image agrandie de l'échantillon, soit une partie du réseau réciproque (diffraction).

### II.a. Mode image TEM

L'image agrandie de l'échantillon, illustre non seulement le degré d'homogénéité de l'alliage mais permet aussi de sélectionner les cristallites présentant un même état de cristallisation selon que l'on procède en champ clair ou champ sombre.

#### II.a.1. Image en champ clair

Dans ce mode, le diaphragme est centré sur le faisceau transmis et seuls les rayons transmis sans diffraction contribuent à la formation de l'image. Les zones de l'image qui ne diffractent que très peu apparaissent en clair alors que celles qui donnent lieu à une intensité diffractée significative dans la réflexion (h, k, l) sélectionnée apparaissent en sombre du fait de la perte d'électrons dans le faisceau transmis.

#### II.a.2. Image en champ sombre

Le diaphragme est alors centré sur le faisceau diffracté (h, k, l). Seuls les rayons qui correspondent à la réflexion sélectionnée (h, k, l) contribuent à la formation de l'image.

## II.b. Mode de diffraction TEM

Le mode de «diffraction» sur une aire sélectionnée s'obtient en introduisant un diaphragme de diamètre minimum  $10\ \mu\text{m}$  au niveau de l'image intermédiaire de l'échantillon. La figure de diffraction en aire sélectionnée se situe dans le plan focal de la lentille objectif. Cette figure traduit l'état de cristallisation de la zone de l'échantillon agrandie jusqu'à  $200\text{-}300\ \text{nm}$ , compte tenu des aberrations sphériques. En effet, elle peut présenter soit des halos diffus, soit des anneaux de Debye-Scherrer ou des taches de Bragg correspondant respectivement à un état amorphe, nanocristallisé ou cristallisé de l'échantillon.

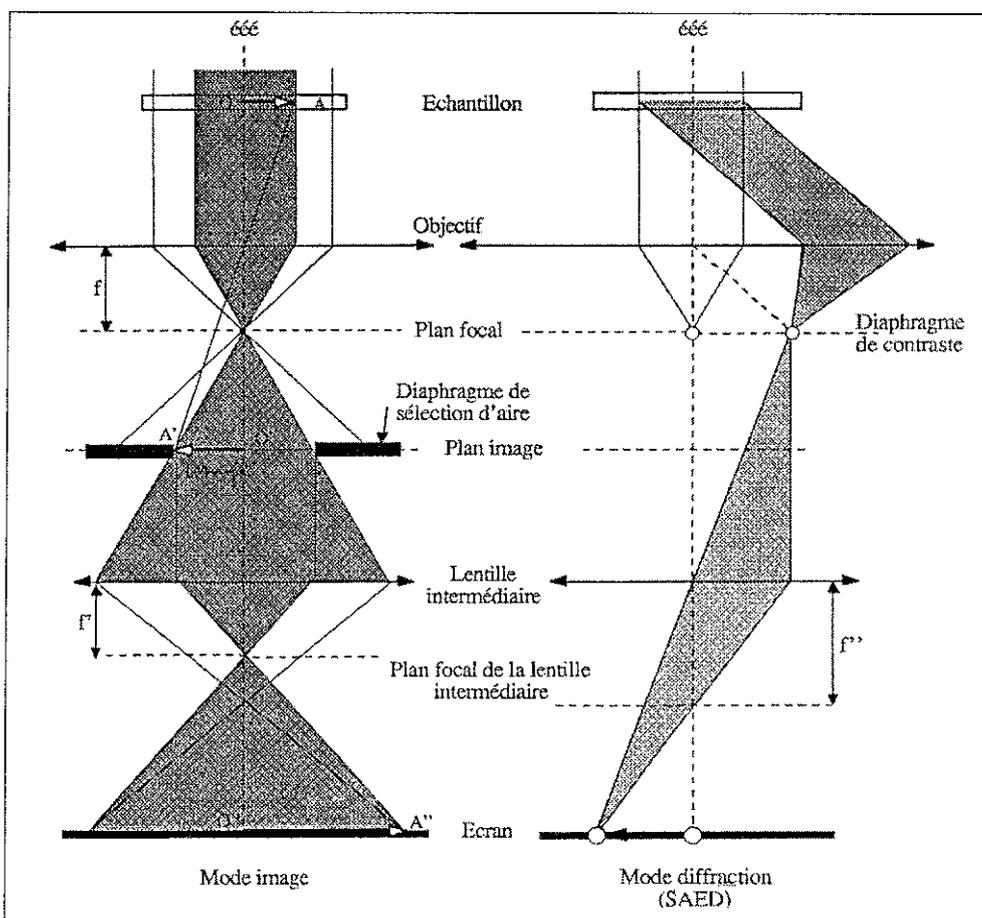


Figure 3: Représentation schématique du trajet des électrons en modes : a) image et b) diffraction (seule la lentille intermédiaire est prise en compte)

## ANNEXE III

# LE DICHROÏSME CIRCULAIRE MAGNETIQUE DES RAYONS X

<b>I. LE DICHROÏSME CIRCULAIRE MAGNÉTIQUE DES RAYONS X (MCXD).....</b>	<b>225</b>
I.1. Sélectivités chimiques et orbitales .....	226
<b>II. MATÉRIAUX OU ALLIAGES ÉTUDIÉS .....</b>	<b>227</b>
II.1. Magnétisme de bande des métaux de transition et des métaux de terres rares.	227
II.2. Etude du dichroïsme pour les composés intermétalliques de terres rares-métaux de transition .....	228
<b>III. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL .....</b>	<b>228</b>
III.1. Spectromètre d'absorption X à rayonnement synchrotron .....	228
III.2. Le champ magnétique .....	229

On rappelle d'abord quelques points essentiels concernant le dichroïsme circulaire magnétique des rayons X et on présente succinctement les informations magnétiques locales accessibles par cette technique. Ensuite, le dispositif, permettant les mesures dichroïques par rayonnement synchrotron sur la ligne D11 à LURE (Orsay), sera brièvement décrit.

## I. Le dichroïsme circulaire magnétique des rayons X (MCXD)

Pour des énergies particulières, l'interaction entre un faisceau de photons et la matière peut se traduire par un effet d'absorption. Ce phénomène se caractérise par une variation différentielle de l'intensité du faisceau transmis proportionnel à la masse surfacique de matière traversée. On peut alors extraire le coefficient d'absorption massique à partir de la loi exponentielle :

$$\mu = \frac{1}{x} \log \frac{I_0}{I}$$

où  $\mu$  : le coefficient d'absorption du matériau

$x$  : l'épaisseur du matériau traversé

$I_0$  et  $I$  : l'intensité du faisceau respectivement incident et transmis.

La notion de dichroïsme circulaire magnétique reflète le fait que l'absorption d'un matériau magnétique dépend explicitement de la polarisation circulaire à gauche et à droite de l'onde électromagnétique absorbée [1] [2]. On définit alors le dichroïsme circulaire magnétique des rayons X par la relation suivante:

$$R = \frac{\sigma^+ - \sigma^-}{\sigma^+ + \sigma^-}$$

où  $\sigma^+$  : section efficace d'absorption des rayons X polarisés circulairement à gauche,  $\sigma^-$  la section efficace d'absorption des rayons X polarisés circulairement à droite.

### 1.1. Sélectivités chimiques et orbitales

En terme de caractérisation structurale et magnétique, les mesures MCXD s'avèrent originales dans le sens où grâce à la sélectivité chimique et orbitale du processus, elles permettent de détecter la contribution magnétique d'un élément chimique particulier dans un état orbitalaire spécifique. Ces sélectivités se comprennent aisément à partir de l'expression de la section efficace d'absorption, donnée par la règle d'or de Fermi où  $H_{\text{int}}$  représente l'hamiltonien d'interaction rayonnement-matière entre l'état initial  $\psi_i$  et l'état final  $\psi_f$  :

$$\sigma^\pm(\omega) = 4\pi\hbar\omega\alpha_0 \sum_f \left| \langle \psi_f | H_{\text{int}} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$
 où  $\alpha_0$  est la constante de structure fine ( $\alpha_0 = q^2 / 4\pi\epsilon_0 \hbar c$ ).

La sélectivité chimique liée à la conservation de l'énergie lors du processus d'absorption par la fonction  $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ , provient du fait que l'énergie d'un seuil est spécifique à un élément donné. De plus, l'écart énergétique entre les seuils d'absorption de deux éléments chimiques distincts est suffisamment grand pour qu'on puisse les distinguer lors d'un enregistrement d'absorption. Par la sélection du domaine d'énergie des photons, il est donc possible d'étudier séparément et successivement les différents constituants d'un matériau donné.

La sélectivité orbitale est assurée par l'élément de matrice  $\langle \psi_f | H_{\text{int}} | \psi_i \rangle$  qui traduit la conservation du moment angulaire total du système isolé (N électrons + un photon) lors de l'interaction électron-photon. Dans le domaine des rayons X, où seules les transitions entre les états de cœur et les états de valence vont intervenir, la sélectivité orbitale provient du fait que ces transitions s'effectuent à des énergies différentes les unes des autres. Par exemple dans le cas d'un métal de transition, l'étude du seuil d'absorption K, correspondant à une transition d'un niveau 1s vers un niveau p inoccupé, ne sondera que les états p ; dans le cas des seuils  $L_{2,3}$  associés à l'excitation d'un électron de cœur 2p vers les états 3d, on privilégie d'étude des états d, etc.... Le

traitement de l'interaction matière-rayonnement par l'approximation dipolaire électrique, n'autorise qu'un certain nombre de transitions, de l'état initial décrit par les nombres quantiques ( $j, l, s$ ) vers les états finals ( $j', l', s'$ ) et définis dans le tableau suivant :

$\Delta j = 0 ; \pm 1$
$\Delta m = +1$ pour une polarisation circulaire gauche
$\Delta m = -1$ pour une polarisation circulaire droite
$\Delta l = \pm 1$
$\Delta s = 0$ soit $\Delta m_s = 0$ .

Tableau 1 : Règles de sélection pour l'électron impliqué dans le processus d'absorption

Par un choix adéquat du domaine énergétique, on peut distinguer les différentes orbitales des électrons de cœur d'un élément donné et sonder séparément les différentes symétries des états finals autorisés par les règles de sélections dipolaires. A partir de ces règles de sélection, il apparaît que la polarisation du photon incident détermine l'état quantique du photoélectron qui va sonder l'état de l'orbitale hôte. Suivant cette polarisation, les probabilités de transitions vers les différents états finals varient, à condition que les orbitales sondées soient magnétiques, et qu'il existe un couplage spin-orbite dans l'état électronique final [5], en d'autres termes que la dégénérescence en  $j$  de ces orbitales soit levée. Si on applique un champ magnétique sur l'échantillon, l'interaction de ce champ magnétique appliqué avec le moment magnétique de l'atome (effet Zeeman) lève la dégénérescence des états de même moment cinétique ( $j$ ) et de nombres quantiques magnétiques différents ( $m$ ). Les moments magnétiques de ce composé, qui devra être ferro ou ferrimagnétique ou encore paramagnétique (à condition que le champ soit suffisamment grand et la température assez basse) vont s'aligner dans la direction de ce champ. Par la suite, les règles de somme établies par B. T. Thole [3] et P. Carra [4] permettent d'extraire sous certaines conditions [10], la contribution magnétique de spin et la contribution orbitale au moment magnétique de l'état fondamental et ceci à partir des spectres expérimentaux.

## II. Matériaux ou alliages étudiés

### II.1. Magnétisme de bande des métaux de transition et des métaux de terres rares

Les éléments de base présentant des propriétés magnétiques importantes sont les métaux de transitions de la première série et les éléments de terres rares. Ces métaux de transition ont une bande 3d incomplète qui est directement responsable des

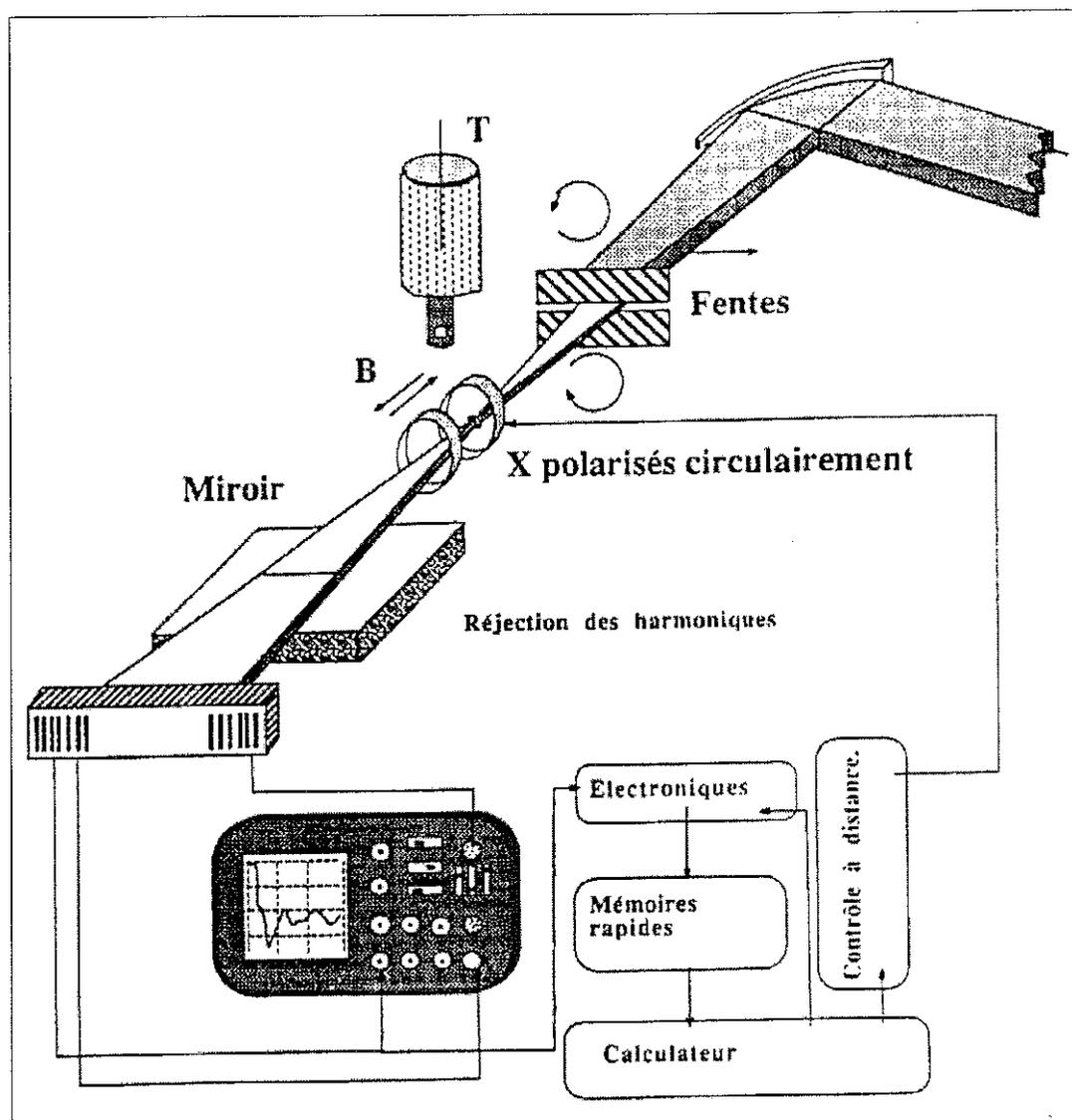


Figure 1 : Dispositif expérimental : spectromètre D11 du LURE

## Bibliographie de l'Annexe III

- 1 G. Krill Recueil de l'école d'été, *Rayonnement synchrotron polarisé électrons polarisés et magnétisme*, Mittelwahr, **Chap. III**, (1989), p. 119.
- 2 J. L. Erskine et A. Stern, *Phys. Rev. B.*, **12**, (1975), p. 5016.
- 3 B. T. Thole, P. Carra, F. Sette et G. van der Laan, *Phys Rev. Lett.*, **68**, (12), (1992), p. 1943.
- 4 P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli et X. Wang, *Phys Rev. Lett.*, **70**, (1993), p. 694.
- 5 O. Isnard, Université Joseph Fourier de Grenoble, *Thèse* (1992), p. 249.

- 6 A. Fontaine, E. Dartyge, J. P. Itie, A. Jucha, A. Polian, H. Tolentino et G. Tourillon, *Time resolved X-Ray absorption spectroscopy Using an energy dispersive optics : strengths and limitations*, Topics in Current Chemistry, **151**, ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1989).
- 7 F. Baudalet, Université Paris-Sud Orsay, *Thèse* (1992).
- 8 H. Tolentino, Université de Paris-Sud Orsay, *Thèse* (1990).
- 9 A. M. Dias, Université Paris, *Thèse* (1997).
- 10 C. Giorgetti, Université Paris-Sud Orsay, *Thèse* (1994).



## ANNEXE IV

# LA SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

<b>I. PRINCIPE [1].</b> .....	<b>233</b>
<b>II. APPLICATION DE L'EFFET MÖSSBAUER.</b> .....	<b>234</b>
II.a. Les interactions électrostatiques.....	234
II.a.1. <i>Le déplacement isomérique</i> .....	234
II.a.2. <i>L'effet quadripolaire</i> .....	235
II.b. Les interactions magnétiques.....	235
<b>III. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL</b> .....	<b>236</b>

La spectrométrie Mössbauer est une technique de mesure permettant un accès sélectif à l'environnement atomique. Dans ce travail, nous ne nous intéresserons qu'à la spectrométrie Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$ .

## I. Principe [1].

L'effet Mössbauer découvert en 1958, est une méthode expérimentale basée sur l'absorption résonante des rayons gamma relative aux transitions entre les niveaux nucléaires. Cet effet ne se manifeste que dans l'état solide, et pour des photons gamma de basse énergie (entre 10 et 100 keV).

L'absorption résonante, résultant du «recouvrement» en énergie des raies d'émission et d'absorption, se heurte au problème de l'énergie de recul  $E_r$  du noyau. Si  $h\nu_0$  est l'énergie correspondant à une transition, le photon émis possède une énergie  $h\nu_0 - E_r$  et le photon absorbé une énergie  $h\nu_0 + E_r$  (Figure 1).

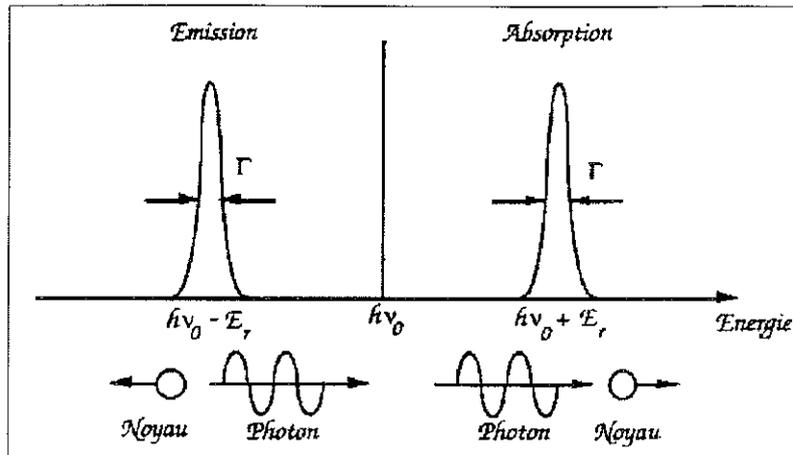


Figure 1 : Principe de l'absorption résonante

Si l'énergie de recul du noyau est supérieure à la largeur naturelle  $\Gamma$ , de la raie ( $\Gamma$  est inversement proportionnelle à la durée de vie  $\tau$  du niveau excité), il n'y a pas d'absorption résonante. Dans l'état solide, la quantité de mouvement du photon est soit communiquée au solide sans déformation, soit donne naissance à une onde élastique. En générale les deux processus coexistent et donne lieu à une absorption résonante.

## II. Application de l'effet Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer constitue un outil puissant qui permet l'accès à la mesures de trois grandeurs locales : le déplacement isomérique, l'effet quadripolaire et le champ hyperfin.

### II.a. Les interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques entre le noyau et ses proches voisins créent deux phénomènes liés à :

- la forme du noyau qui se traduit par l'effet quadripolaire
- la taille du noyau qui donne lieu au déplacement isomérique  $\delta$ .

#### II.a.1. Le déplacement isomérique

Le déplacement isomérique  $\delta$ , trouve son origine dans la taille finie du noyau. En fait,  $\delta$  est proportionnel à  $\Delta R/R$  où  $\Delta R$  est la différence des rayons du noyau de l'état excité et dans fondamental, et à la densité de charge électronique  $\rho(0)$  au voisinage du noyau. Expérimentalement, le déplacement isomérique correspond à la différence d'énergie du photon entre la source et le noyau absorbeur. La valeur du déplacement isomérique est par conséquent liée à un environnement atomique et une configuration électronique spécifique de l'échantillon.

## II.a.2. L'effet quadripolaire

Lorsque le noyau se trouve dans un site centrosymétrique (cubique par exemple), il n'y a pas de gradient de champ électrique, et on obtient le spectre Mössbauer à une raie unique représenté par la Figure 2-b. L'écart à la centrosymétrie entraîne l'apparition d'un gradient de champ électrique, provenant d'un part de la contribution des électrons des couches incomplètes, et d'autre part de la distribution asymétrique des charges au voisinage du noyau absorbeur. L'interaction du noyau avec ce gradient de champ électrique se traduit par une levée partielle de la dégénérescence du niveau nucléaire excité. Expérimentalement, le spectre Mössbauer donne lieu à deux raies, tel qu'il est représenté à titre d'exemple sur la Figure 2-c.

## II.b. Les interactions magnétiques

Dans les matériaux magnétiques, autour du noyau, existe un champ magnétique intense créé par les électrons dans son voisinage. Ce champ magnétique, appelé champ hyperfin, provoque un effet Zeeman nucléaire, qui lève la dégénérescence du niveau fondamental et des niveaux excités. Il apparaît alors un spectre Mössbauer à six raies ou sextuplets (Figure 2-1).

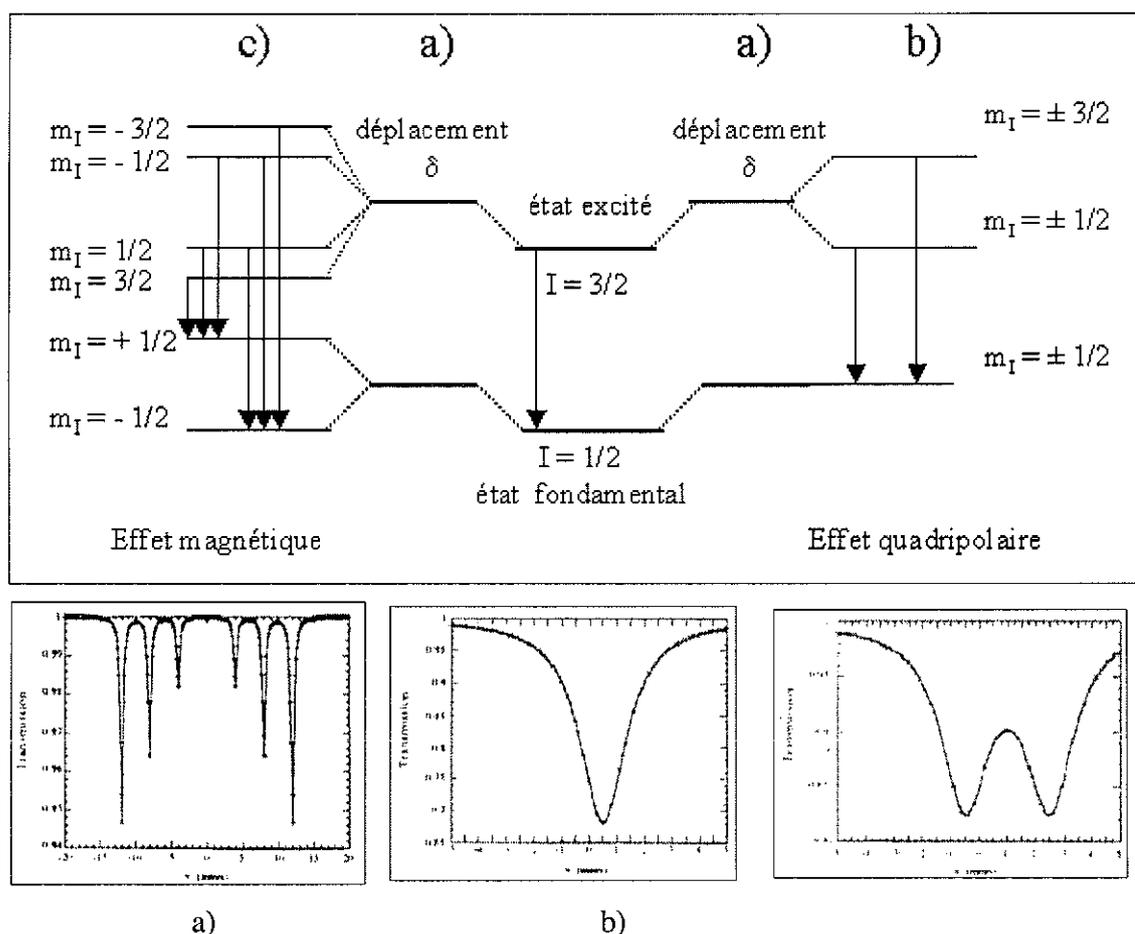


Figure 2 : Levée de dégénérescence des niveaux nucléaires du  $^{57}\text{Fe}$  et spectres Mössbauer correspondants

### III. Dispositif expérimental

La source est constituée d'isotopes  $^{57}\text{Co}$  dilués dans une matrice, permettant la transition Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ . Les photons  $\gamma$  proviennent de la désexcitation des noyaux de  $^{57}\text{Fe}$ , par transition du spin nucléaire de  $3/2 \rightarrow 1/2$ . L'énergie des photons  $\gamma$  émis est  $E_0 = h\nu_0 = 14,4 \text{ keV}$ .

Le balayage en énergie est obtenu par effet Doppler sur la source, qui se déplace avec un mouvement alternatif, à accélération constante. La fréquence  $\nu$  des photons envoyés vers l'échantillon est donné par la relation :

$$\nu = \nu_0 \left( 1 + \frac{v}{c} \right)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière.

Le vitesse de la source  $v$  est exprimée en mm/s, et une vitesse de 1 mm/s correspond à un décalage en énergie de  $4,8 \cdot 10^{-11} \text{ keV}$  autour de la transition du  $^{57}\text{Fe}$  à 14,4 keV. La Figure 3 présente le montage expérimental d'un spectromètre Mössbauer.

Les photons  $\gamma$  sont envoyés sur l'échantillon (absorbeur) devant contenir des noyaux de  $^{57}\text{Fe}$ . Les photons transmis sont collectés par un détecteur placé dans le prolongement de l'échantillon. Un analyseur multicanal en aval du détecteur permet de sélectionner les photons en fonction de leur énergie. Cette énergie est directement reliée à la vitesse de la source. Le spectre final donne le coefficient de transmission de l'échantillon en fonction de la vitesse de la source.

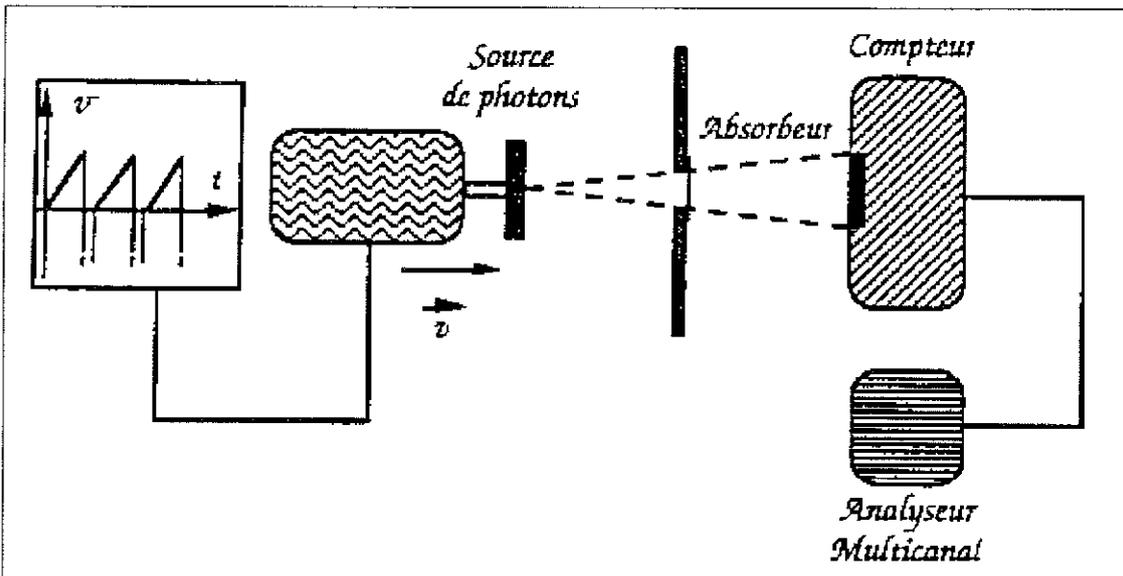


Figure 3 : Montage expérimental d'un spectromètre Mössbauer (en transmission)

### Bibliographie de l'Annexe IV

- 1 C. Janot, *L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique*. Masson & Cie (1972).

## ANNEXE V

MESURE DE LA PERMEABILITE  
DYNAMIQUE

## 1.a. Principe de mesure

La détermination de la perméabilité d'un matériau repose le principe de mesure du coefficient de self induction d'une bobine de section  $S$  à  $n$  spires parcourues par un courant  $I$  :

$$L = \frac{\Phi}{I} = \frac{nBS}{I} \text{ et } \Phi = \mu_0 \mu_r \frac{nSH}{I} \quad (1)$$

Si les spires d'une bobine de «self»  $L_0$  entoure un matériau de perméabilité  $\mu$  alors la «self» de l'ensemble est définie par  $\mu$  fois la «self» de la bobine vide (Figure 2).

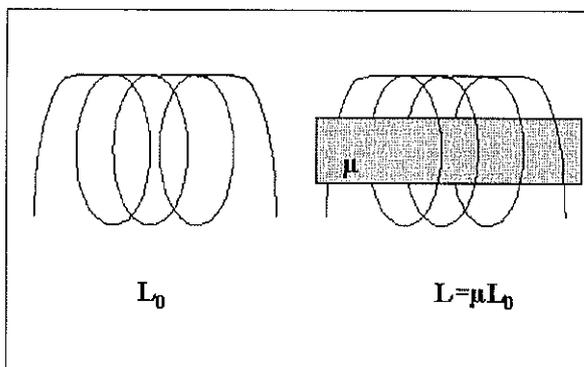


Figure 1 : Représentation schématique d'une bobine à induction vide de «self»  $L_0$  et la même bobine encerclant un matériau de perméabilité  $\mu$

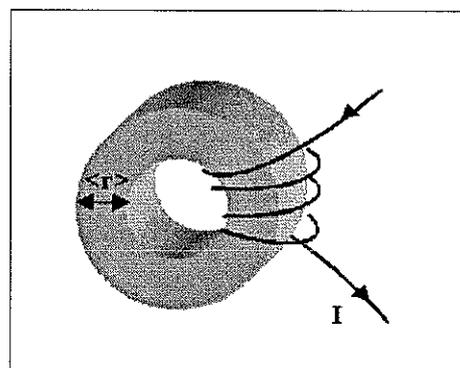


Figure 2 : Echantillon de forme torique dans une bobine à induction

On a vu précédemment que lorsqu'un tore est soumis à un champ magnétique selon sa circonférence, le facteur démagnétisant est nul selon cet axe et donc  $\mu_a = \mu_i$ . Le champ magnétique, en appliquant le théorème d'Ampère s'exprime comme :

$$H = \frac{nI}{2\pi\langle r \rangle} \text{ où } \langle r \rangle \text{ est le rayon moyen du tore (Figure 2).}$$

L'équation (1) devient alors :

$$L = \mu_0 \mu_r \frac{n^2 S}{2\pi < r >} \quad (2)$$

En prenant la perméabilité comme une grandeur complexe  $\mu^* = \mu' - j\mu''$ , l'équation (2) devient également complexe et s'écrit :  $L^* = (F)\mu^* = L' - jL''$  où (F) est un facteur de forme. Le calcul de l'impédance Z de cette «self» donne:

$$Z = jL^* \omega = jL' \omega + L'' \omega,$$

ce qui revient à poser classiquement :

$$Z = R + jL\omega$$

A partir de la mesure de l'impédance, les composantes réelle et imaginaire de la perméabilité complexe à une fréquence donnée, peuvent être alors extraites :

$$\begin{aligned} \mu' &= (1/F)L \\ \mu'' &= (1/F)R/\omega \end{aligned} \quad (3)$$

### **1.b. Technique de mesure**

La mesure de la perméabilité complexe à différentes fréquences nécessite l'utilisation d'un pont d'impédance (dévirié du célèbre pont de Wheastone). Très schématiquement, la détermination de la perméabilité à l'aide d'un pont à impédance s'effectue par l'intermédiaire de lignes de liaison entre le pont l'impédance et l'échantillon. Ces lignes appelées aussi lignes de transmission, propagent l'onde électromagnétique produit par le pont jusqu'à l'échantillon. Toutefois, l'effet primaire des phénomènes de propagation, est qu'à un instant donné, la tension V et le courant I, ne sont pas identiques en deux points de la ligne. Autrement dit, l'impédance déterminée par  $Z = V/I$  dépend de la position où est réalisée la mesure. Pour ces raisons, la géométrie et les caractéristiques des lignes de transmission nécessitent un parfait contrôle et une adaptation selon la gamme de fréquence analysée. Dans cette étude, le spectre de perméabilité dans une fenêtre fréquentielle se situant entre 0,3 et 3000 MHz est obtenu par l'utilisation de deux lignes coaxiales en configuration court-circuit, dont l'une dédiée aux mesures de «référence» [1]. Dans cette configuration particulière, l'échantillon en forme de tore est placé en bout d'une des lignes court-circuitées (Figure 3). Il en résulte que le champ magnétique est maximum et homogène jusqu'à une fréquence élevée ( $\approx 3$  GHz). Dans de telles conditions, le flux est alors enregistré sur une spire unique et la tension induite par un champ alternatif h dans la boucle de l'échantillon est définie par :

$$v_{éch} = -\frac{d\Phi}{dt} = -j\omega\mu_0\mu^* h S_{éch} \text{ avec } S_{éch} = l_{éch} * e \text{ (Figure 3),}$$

De même, la tension induite dans la boucle de «référence» est :

$$v_{réf} = -j\omega h S_{réf}$$

$S_{éch}$  et  $S_{réf}$  étant identiques, le rapport entre la tension de l'échantillon et la tension de référence permet une lecture directe de la perméabilité complexe de l'échantillon (via quelques facteurs de corrections explicités plus en détails dans la référence [2]).

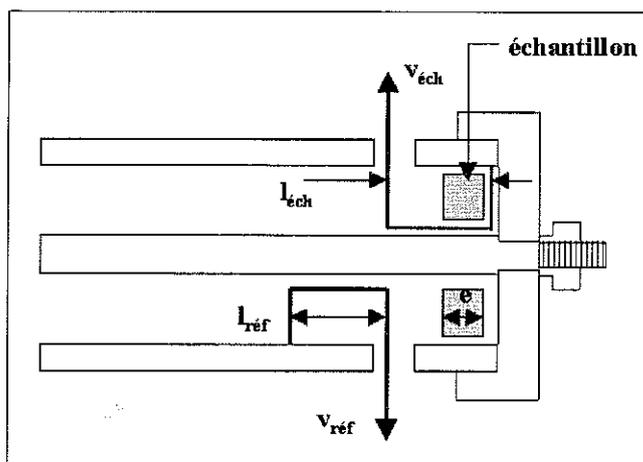


Figure 3 Représentation schématique du procédé de mesure d'impédance d'un échantillon (éch) à l'aide d'une ligne coaxiale en court-circuit

## Bibliographie de l'Annexe V

- 1 V. Cagan et M. Guyot, *IEEE Trans. Mag.*, **Mag 20**, (5), (1984), p. 1732.
- 2 M. Rouabhi, Université de Rouen, *Thèse*, (1993)



## ANNEXE VI

# LES UNITES EN MAGNETISME

Deux systèmes d'unités sont couramment utilisées en magnétisme : le système CGS et le système international MKSA (aussi appelé SI). Historiquement, le système CGS était utilisé en électromagnétisme et basé sur le gauss. Pour l'adapter au magnétisme, l'œrsted a été introduit vers 1930 de façon à pouvoir distinguer le champ magnétique H et l'induction B, égaux dans le vide :  $B = \mu_0 \cdot H$  avec  $\mu_0 = 1 \text{G/Oe}$ .

Système CGS	Système SI
$B = H + 4\pi \cdot M$	$B = \mu_0(H + J)$
B en gauss (G)	B en tesla (T)
H en œrsted (Oe)	H en A/m
M en uem/cm <sup>3</sup>	J en A/m
$4\pi \cdot M$ en gauss (G)	

Tableau 1 : Systèmes d'unités en magnétisme (CGS et SI)

Depuis les années 50, le système MKSA a progressivement été adopté par la communauté des magnéticiens. Dans ce système, B et H n'ont pas la même valeur ( $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ ). Mais trois définitions différentes des équations de base sont utilisées (Tableau 1), ce qui amène parfois une certaine confusion dans les unités choisies pour décrire le magnétisme de la matière.

Dans ce manuscrit les deux systèmes d'unités sont utilisés avec toutefois une préférence pour le système CGS. Afin de faciliter le passage d'un système à l'autre, les conversions des grandeurs les plus employées sont reportées dans le tableau

Annexe VI : Les unités en magnétisme

Grandeurs physiques	Unité CGS	Facteur de conversion	Unité SI
Induction (B)	Gauss (G)	$10^{-4}$	Tesla (T)
Champ magnétique (H)	Oersted (Oe)	$10^3/4.\pi$	A/m
Aimantation (M ou $4.\pi.M$ )	uem/cm <sup>3</sup>	$10^3$	A/m
	uem/cm <sup>3</sup>	$4.\pi.10^{-4}$	T
	Gauss	$10^3/4.\pi$	A/m
	uem/g	1	A.m <sup>2</sup> /kg
Densité d'énergie (K, W)	erg/cm <sup>3</sup>	$10^{-1}$	J/m <sup>3</sup>
	GOe	$10^{-1}/4.\pi$	J/m <sup>3</sup>

Tableau 2 : Facteurs de conversion entre le système CGS et SI

## ABSTRACT

Soft ferromagnetic metallic particles have been worked out in order to enhance their properties of microwave absorption (1MHz to 1GHz). In order to develop and to have a better knowledge of their dynamic magnetic properties, an accurate investigation (diffraction microscopies, spectroscopies) of the micro and nanostructure of the particles is required in addition to the magnetic measurements and particles size characterizations. The present study is devoted to a structural and magnetic characterization of micro and nanocrystallized ferrimagnetic alloys from the elemental state to the dispersed composite state. Two new types of alloys have been investigated silver substituted Finemet (reference to classical Finemet FeCuNbSiB) and  $RFe_{12-x}X_x$ -type germanides and silicides and have been synthesized by various metallurgical processes: high frequency melting, melt spinning, mechanical grinding.

Depending on the processing route, a disproportionation of the germanides gives way to micro or nanocrystallized Fe- $\alpha$  solid solution whose structure and composition depend on the starting alloy nominal composition. The rapidly quenched or mechanically grinded alloys Fe(X) nanocrystals were found to be inhomogeneous in size, ill-ordered with many defects.

Due to the addition of silver, melt spun Finemets exhibit a uniform nucleation of Fe(Si) nanocrystallites with size may be tailored according to the melting rate.

Magnetic measurements show that the saturation magnetization and Curie temperature depend on the solid solution composition whereas the coercive field depends of the microdefects more or less developed through the synthesis process. In the quenched state, the randomly oriented nanocrystallites Fe(X) leads to an evanescent anisotropy.

Dynamic permeability spectra recorded on compacted powders of alloys show trends of relaxation phenomena in the 10-400 MHz range of frequencies depending of the alloy compositions and synthesis processes.

## KEY WORDS

Microwave absorption, dynamic permeability, micro and nanostructured alloys, soft ferromagnetic alloys, Finemet,  $RFe_{12-x}Ge_x$ , mechanical alloying, melt spinning.

