



**HAL**  
open science

**Microstructure à fine échelle d'alliages à propriétés de magnéto-résistance géante: relation avec les propriétés magnétiques. Cas de rubans de  $\text{Cu}_{80}\text{FexNi}_{20-x}$  ( $x=5,10,15$  at%)**

Sophie Cazottes

► **To cite this version:**

Sophie Cazottes. Microstructure à fine échelle d'alliages à propriétés de magnéto-résistance géante: relation avec les propriétés magnétiques. Cas de rubans de  $\text{Cu}_{80}\text{FexNi}_{20-x}$  ( $x=5,10,15$  at%). Matière Condensée [cond-mat]. Université de Rouen, 2008. Français. NNT : . tel-00330007

**HAL Id: tel-00330007**

**<https://theses.hal.science/tel-00330007>**

Submitted on 13 Oct 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE ROUEN  
U.F.R. DE SCIENCES ET TECHNIQUES

□ □ □ □ □ □ □ □ □ □

N° attribué par la bibliothèque

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Discipline : Physique – Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement le 25 septembre 2008 par

Sophie CAZOTTES

Directeur de thèse :  
Abdeslem FNIDIKI  
Co-directeur de thèse:  
Frédéric DANOIX

MICROSTRUCTURE A FINE ECHELLE D'ALLIAGES A PROPRIETES DE  
MAGNETORESISTANCE GEANTE : RELATION AVEC LES PROPRIETES  
MAGNETIQUES

CAS DE RUBANS  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_x\text{Ni}_{20-x}$  ( $x=5,10,15$  at%)

Membres du Jury :

Monsieur **Didier BLAVETTE**, Professeur à l'Université de Rouen, **Président de Jury**.  
Monsieur **Guido SCHMITZ**, Professeur, Université de Münster, Allemagne. **Rapporteur**.  
Monsieur **Franco VINAI**, Directeur de Recherches, INRIM, Electromagnetism division,  
Turin, Italie. **Rapporteur**.  
Monsieur **Dominique GIVORD**, Directeur de Recherches à l'Institut Louis Néel de  
Grenoble.  
Monsieur **Marco COISSON**, Chargé de Recherche, INRIM, Electromagnetism division,  
Turin, Italie.  
Monsieur **Frédéric DANOIX**, Chargé de Recherche au Groupe de Physique des Matériaux.  
Monsieur **Dany LEMARCHAND**, Maître de Conférences l'Université de Rouen.  
Monsieur **Abdeslem FNIDIKI**, Professeur à l'Université de Rouen.

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au Groupe de Physique des Matériaux à Rouen, dans le cadre d'une bourse BDI (CNRS-Région Haute Normandie).

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements à Didier Blavette, directeur du GPM pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Merci pour les discussions scientifiques, et pour les idées qui ont pu en découler.

Je tiens à remercier les membres du jury et plus particulièrement les rapporteurs, Guido Schmitz et Franco Vinai, d'avoir accepté de juger mon travail, et ce malgré le fait qu'elle soit écrite en français. Je tiens aussi à les remercier pour avoir montré de l'intérêt pour mon travail, pour leurs idées et remarques, et pour le temps qu'ils m'ont consacré lors de différentes discussions. De plus, je remercie Franco Vinai, pour m'avoir accueillie à plusieurs reprises dans son laboratoire à Turin.

Je souhaite aussi remercier Dominique Givord, pour sa présence à ma soutenance et pour l'intérêt qu'il a montré à mon travail.

Ma chance, pour ce sujet à cheval entre la métallurgie et le magnétisme, est d'avoir eu plusieurs encadrants : Abdeslem Fnidiki, Frédéric Danoix et Dany Lemarchand. Ce trio s'est révélé être scientifiquement très efficace. Confrontation d'idées, de point de vue, de méthodes de travail, la richesse c'est la diversité. Chacun à votre manière m'avez appris beaucoup de choses, tant d'un point de vue expérimental que traitement des données ou rédaction. Vous avez tous trois montré de l'intérêt à mon avenir post – thèse, chose que j'ai fortement apprécié. Merci !

J'ai eu aussi la chance de pouvoir collaborer avec Marco Coïsson qui m'a enseigné toutes les subtilités du magnétisme et de la magnéto-résistance dans les systèmes granulaires, et qui a aussi réalisé de nombreuses mesures magnétiques. Grazie.

Après avoir passé de nombreuses journées devant le microscope de l'ICMPE de Vitry, je tiens à remercier Guillaume Wang, qui a réalisé toutes les images d'EFTEM présentées dans ce manuscrit. Elles n'ont pas été toutes simples à obtenir et je tiens à souligner sa patience et son sérieux dans le travail.

Je tiens aussi à remercier les personnes qui m'ont accueillie dans leur laboratoire et m'ont permis de faire des manips, je pense notamment à Pierre Olivier Renault pour les Rayons X à Poitiers, à Jean François Bobo pour les manips de SQUID in situ

à Toulouse, à Patrick Ochin à Vitry et à Marcello Barrico à Turin pour l'élaboration des échantillons, à Thomas Geue, à PSI en Suisse, pour les neutrons, et à Yanling Li à Paris pour les mesures de susceptibilité. Je remercie par la même occasion Monique et Ulf Dahlborg du GPM qui m'ont permis de réaliser les mesures de neutrons et aiguillé vers Marcello Barrico pour la seconde série de rubans.

Une mention toute particulière pour Alexis Deschamps de Grenoble, si les mesures de DSC n'ont pas donné de résultats convaincants, merci de l'aide pour le traitement des données de SANS ! J'en profite pour le remercier pour m'avoir inculqué, lors de mes années ENSEEG, cette envie de poursuivre dans la science des matériaux, et je salue aussi Muriel Véron, pour sa passion contagieuse de la métallurgie, et grâce à qui j'ai pu venir à Rouen faire ma thèse.

Le GPM fourmille de personnalités dont les compétences m'ont été d'une grande utilité, comme François Vurpillot, dont l'aide a été plus que précieuse pour le FIM 3D, Nicolas Lecoq pour la simulation, Xavier Sauvage que je tiens à remercier pour sa disponibilité, pour son aide lors des manips de TAP et lors de la préparation des pointes, et aussi pour m'avoir permis d'aller faire des manips d'HPT à Leoben. Je remercie les autres membres du GPM qui ont compté pour leur aide et leur sympathie tels qu'Alain Bostel, Gérald Da Costa, Rodrigue Lardé, Denis Ledue, Hubert Chiron, Fabien Cuvilly, Sandrine Lefebvre, Agnès Dalle, Caroline Jorry, et Jean Vu Dinh. Merci aux autres membres du GPM que je n'ai pas pu citer mais qui m'ont témoigné de la sympathie.

Je n'oublierais pas Raphaële Danoix, qui m'a permis de découvrir le monde de l'enseignement, et avec Fred, la récolte des pommes et la fabrication du cidre.

Le bureau des filles est désormais dissous, mais je tiens à témoigner mon amitié à Docteur Cuicui et à Lyse, qui m'ont vu sourire, râler, blaguer, râler encore.... Bonne chance à vous pour la suite !

Ces années n'auraient pas eu la même saveur sans Steph, Juju, Titi, Michel, Steph, Charles, Tiffany, David, Johan. Merci pour ces moments passés ensemble, pour les pokers, pour les repas et les soirées. Je serais toujours partante pour un ti punch au Saint Mac !

Parce qu'eux m'ont soutenue pendant ces trois années et depuis bien plus longtemps encore, je tiens à remercier mes parents, ainsi que Paul et Olivier.

A a woat fúa main Liabsten Piztachi, hiazt kaun i gehn, wai du bist sou guad wia i im Wuzln! Nächstes Joa werma sehn, wae da Schnöllare is auf di Schipistn....Waun du daun die Marseillaise singst, wer i singan „immer wieda, immer wieda....“

# Introduction générale

La magnétorésistance géante (MRG) est un phénomène très utilisé dans les têtes de lecture des disques durs modernes, mais aussi dans les mémoires magnétiques non volatiles (ou MRAM). La magnétorésistance géante se manifeste sous la forme d'une chute de la résistivité d'un matériau lorsqu'un champ magnétique est appliqué. Elle est observée dans les multicouches magnétiques, mais aussi dans des matériaux nanostructurés tels que les agrégats ou les nanoparticules piégés dans des substrats diélectriques. La magnétorésistance a été découverte dans des multicouches Fe/Cr en 1988 simultanément par l'équipe du Pr Albert Fert de l'Université de Paris Sud Orsay, et par celle du Pr Peter Grünberg du centre de recherche de Jülich en Allemagne. Cette découverte leur a valu le prix Nobel de Physique qui leur a été attribué le 9 octobre 2007.

Les matériaux magnétorésistifs sont constitués d'enchainements ou d'empilements de phases magnétiques et non magnétiques. La MRG est basée sur la diffusion dépendante du spin des électrons à la surface des domaines magnétiques. Dans le cas des alliages granulaires, qui sont constitués de précipités magnétiques dilués dans une matrice non magnétique, ce phénomène de diffusion dépendante de spin des électrons apparaît principalement à l'interface entre les précipités magnétiques et la matrice non magnétique. Les précipités magnétiques, de taille nanométrique sont des monodomains magnétiques et possèdent un macromoment magnétique. Il a été montré que dans ces systèmes, la MRG est directement proportionnelle à l'aimantation du matériau qui est la somme vectorielle des moments de tous les précipités.

Ainsi, l'aimantation dépend fortement de paramètres structuraux tels que

- La densité de précipités, plus le nombre de précipités par unité de volume est important, plus l'aimantation du matériau est importante.
- La taille de ces précipités, plus la taille des précipités est grande, plus leur macromoment est important.
- Leur composition, plus ils sont riches en éléments magnétiques et plus leur moment est important.
- Les caractéristiques des interfaces matrice/précipité, lieu où la diffusion dépendante du spin se produit.

De nombreuses études se sont penchées sur les phénomènes de magnétorésistance apparaissant dans les alliages granulaires, ce qui a permis de

développer des modèles décrivant le comportement magnétique et magnéto-résistifs de ces systèmes à partir de données structurales telles que celles présentées précédemment. Cependant, des écarts entre les résultats modélisés et les résultats expérimentaux sont souvent observés. Ces écarts sont attribués à la présence d'interactions magnétiques qui diminuent la MRG. Ces interactions peuvent être de différentes natures et peuvent être reliées à des paramètres structuraux tels que :

La présence d'atomes magnétiques dans la matrice qui créent de la frustration magnétique et des interactions de type RKKY.

Les caractéristiques des interfaces matrice/précipités. En effet si les précipités sont petits, leur rapport surface/volume est grand et les atomes présents à la surface des précipités n'ont pas le même comportement magnétique que les atomes situés dans le cœur des précipités.

La distance moyenne entre les précipités, si elle est faible cela entraîne une corrélation magnétique entre les précipités.

Dans le but d'améliorer la MRG, il est nécessaire de bien comprendre les relations entre la microstructure et les propriétés magnétiques. A l'aide de ces résultats, les modèles existants pourront être améliorés, et il sera possible de déterminer le type de microstructure nécessaire pour optimiser la MRG.

De nombreuses études présentent le comportement magnétique d'alliages granulaires, mais peu décrivent précisément leur microstructure. Ainsi l'effet de chaque paramètre structural sur la MRG n'est pas complètement compris à l'heure actuelle. En effet, les précipités magnétiques sont de taille nanométrique et il n'est pas facile de les caractériser de manière précise à l'aide de techniques de caractérisation habituelles telles que la diffraction des Rayons X, ou la microscopie électronique conventionnelle. Des techniques de caractérisation fines sont nécessaires pour caractériser les microstructures de ces systèmes.

Le but de ce travail est de corréler la microstructure et les propriétés magnétiques de rubans de CuFeNi. La caractérisation structurale a été faite à l'aide de techniques de caractérisation fines, telles que la Sonde Atomique Tomographique, La Microscopie Ionique en 3D, ou la Diffusion des Neutrons aux Petits Angles. Le comportement magnétique a été étudié au travers des mesures magnétiques faites à l'aide d'un SQUID, telles que des cycles d'aimantation, des courbes ZFC/FC et des courbes de MRG. De plus, la spectrométrie Mössbauer a permis de faire un lien entre les observations structurales et magnétiques.

Cette étude se concentre sur l'étude de rubans magnétorésistifs de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_x\text{Ni}_{20-x}$  (at.%) ( $x=5,10,15$ ).

Le chapitre I présente les généralités et le contexte de l'étude, avec notamment les bases de magnétisme nécessaires à la compréhension des phénomènes magnétiques et magnétorésistifs, et la présentation du système CuFeNi.

Le chapitre II est consacré aux techniques expérimentales et les procédures d'analyses. La technique d'élaboration des rubans, puis les techniques de caractérisation structurales et enfin les techniques de mesures magnétiques sont présentées.

Dans le chapitre III, la caractérisation structurale et magnétique de rubans de  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_x\text{Ni}_{20-x}$  (at.%) ( $x=5,10,15$ ) est développée. Ces rubans, de différentes composition ont subi des traitements thermiques afin de faire évoluer leurs propriétés magnétiques et magnétorésistives. La caractérisation structurale a été faite principalement sur les rubans bruts de trempe et les propriétés magnétiques ont été étudiées pour les échantillons bruts de trempe et recuits. Cela a permis de montrer que des interactions magnétiques sont présentes dans tous les rubans, et que l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  présente les meilleures caractéristiques pour la MRG.

Cette série de rubans étant trop fragile pour être analysée par Sonde Atomique, une caractérisation précise de la microstructure est difficile. Ainsi, un autre ruban, plus épais et plus solide, a été élaboré. Puis, une étude approfondie de la microstructure et des propriétés magnétiques de ce ruban de  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  (at.%), brut de trempe et recuit, est présenté dans le Chapitre IV. La caractérisation structurale a été réalisée à plusieurs échelles et à l'aide de nombreuses techniques telles que la diffraction des Rayons X, la Microscopie Electronique en Transmission, l'Imagerie Filtrée en Energie, la Diffusion des Neutrons aux Petits Angles, la Sonde Atomique Tomographique et la Microscopie Ionique en 3D. Les résultats obtenus à l'aide des différentes techniques ont été comparés et discutés, ce qui a permis de déterminer assez précisément, l'ensemble des paramètres structuraux nécessaires à la compréhension des comportements magnétiques et magnétorésistifs de ce système. Une étude des comportements magnétiques a été réalisée à l'aide de la spectrométrie Mössbauer, des courbes d'aimantation et des courbes ZFC/FC. Les interactions magnétiques ont été étudiées, et reliées aux paramètres structuraux. Enfin, la corrélation des paramètres structuraux et des comportements magnétiques est présentée. Cet ensemble de données a été introduit dans les modèles théoriques disponibles, ce qui a permis de discuter sur la validité de ces modèles et de leurs hypothèses.

---

# Sommaire

<b>Remerciements .....</b>	<b>2</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>4</b>
<b>Sommaire.....</b>	<b>7</b>
<b>I Chapitre 1 : Généralités, Contexte de l'étude.....</b>	<b>11</b>
<b>1 La Magnétorésistance Géante.....</b>	<b>12</b>
1.1 Définition .....	12
1.2 Principes de base de la Magnétorésistance géante .....	14
<b>2 Les alliages granulaires et leurs propriétés magnétiques .....</b>	<b>16</b>
2.1 Description .....	16
2.2 Comportement magnétique .....	17
2.2.1 Superparamagnétisme .....	17
2.2.2 Courbes d'aimantation .....	18
2.2.3 Courbes Zéro Field Cooled/Field Cooled .....	19
2.2.4 Magnétorésistance Géante.....	20
2.2.5 Interactions magnétiques entre particules .....	20
2.3 Paramètres structuraux influant sur la MRG dans les alliages granulaires .....	24
<b>3 Le système <math>\text{Cu}_x\text{-(Fe,Ni)}_{1-x}</math> .....</b>	<b>25</b>
3.1 Diagrammes de phases expérimentaux .....	25
3.2 Equilibre Thermodynamique du système Cu-Fe-Ni .....	27
3.3 Données numériques utiles sur le fer le cuivre et le nickel .....	29
<b>4 Motivations du travail de thèse .....</b>	<b>29</b>
4.1 Caractérisation structurale .....	30
4.2 Comparaison des différentes techniques de caractérisation .....	31
4.3 Corrélation avec les propriétés magnétiques et de transport .....	31
4.4 Etude des phénomènes d'interactions.....	32
<b>II Chapitre 2 : Techniques expérimentales .....</b>	<b>33</b>
<b>1 Elaboration.....</b>	<b>34</b>
<b>2 Caractérisation structurale .....</b>	<b>37</b>
2.1 Diffraction des Rayons X .....	37
2.2 Microscopie Electronique en Transmission.....	39
2.2.1 Préparation des échantillons.....	40
2.2.2 Principe de la Microscopie Electronique en Transmission .....	40
2.3 La Sonde Atomique et la Microscopie Ionique.....	43
2.3.1 Préparation des échantillons.....	43

2.3.2	Microscopie Ionique (FIM) et Microscopie Ionique en 3D (FIM3D) .....	44
2.3.3	Sonde Atomique Tomographique (SAT) .....	47
2.4	Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA).....	51
<b>3</b>	<b>Caractérisation des propriétés magnétiques et de transport.....</b>	<b>54</b>
3.1	Spectroscopie Mössbauer.....	54
3.2	Mesures Magnétiques .....	57
3.3	Propriétés de transport, Magnéto-résistance .....	58
<b>III</b>	<b>Chapitre 3 : Structure et propriétés magnétiques de rubans de <math>\text{Cu}_{80}\text{Fe}_x\text{Ni}_{20-x}</math></b>	
	<b>(x=5 ;10 ;15).....</b>	<b>61</b>
<b>1</b>	<b>Caractérisations structurales .....</b>	<b>62</b>
1.1	Observations microstructurales .....	62
1.1.1	Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$ .....	62
1.1.2	Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ .....	66
1.1.3	Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$ .....	67
1.2	Détermination du paramètre de maille .....	69
<b>2</b>	<b>Comportement magnétique.....</b>	<b>73</b>
2.1	Spectroscopie Mössbauer.....	73
2.1.1	Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$ .....	73
2.1.2	Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ .....	76
2.1.3	Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$ .....	79
2.2	Courbes ZFC/FC .....	83
2.3	Cycles d'aimantation .....	87
<b>3</b>	<b>Propriétés de transport.....</b>	<b>91</b>
<b>4</b>	<b>Interactions .....</b>	<b>94</b>
<b>5</b>	<b>Bilan .....</b>	<b>98</b>
5.1	Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$ .....	98
5.2	Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ .....	99
5.3	Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$ .....	101
<b>Conclusions du chapitre III.....</b>		<b>102</b>
<b>IV</b>	<b>Chapitre 4 : Corrélation entre la structure et les propriétés magnétiques</b>	
	<b>d'un alliage de <math>\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}</math>.....</b>	<b>105</b>
<b>1</b>	<b>Caractérisation structurale .....</b>	<b>107</b>
1.1	Détermination des différentes phases présentes dans les rubans .....	108
1.1.1	Observations microscopiques (grains et joints de grains) .....	108
1.1.2	Observations à l'échelle nanoscopique .....	113
1.1.3	Détermination de la composition des précipités.....	122
1.1.4	Détermination de la largeur des interfaces matrice/précipités .....	134
1.1.5	Détermination du paramètre de maille des différentes phases .....	135

1.1.6	Mesure globale de la taille et de la distance interprécipités .....	138
1.2	Bilan, discussion .....	141
1.2.1	Distributions de taille.....	141
1.2.2	Comparaison des différentes techniques.....	142
1.2.3	Taille, distance entre les précipités, fractions volumiques et densité numériques 147	
1.2.4	Compositions .....	147
1.2.5	Paramètres de maille .....	150
1.3	Mode de croissance des précipités et évolution de la microstructure .....	153
<b>2</b>	<b>Caractérisation des propriétés magnétiques et de transport.....</b>	<b>155</b>
2.1	Comportement magnétique .....	156
2.1.1	Mesure de la température de Curie .....	156
2.1.2	Courbes ZFC/FC .....	157
2.1.3	Spectroscopie Mössbauer .....	159
2.1.4	Cycles d'aimantation .....	162
2.2	Propriétés de transport.....	166
<b>3</b>	<b>Corrélation structure/comportement magnétique .....</b>	<b>170</b>
3.1	Etude des interactions.....	171
3.1.1	Comportement type verre de spin.....	171
3.1.2	Interactions entre particules .....	175
3.2	Influence des paramètres structuraux sur les propriétés magnétiques .....	179
3.2.1	Composition de la matrice.....	180
3.2.2	Densité numérique des particules et distance entre les précipités.....	181
3.2.3	Composition et taille des précipités.....	182
3.2.4	Largeur des interfaces .....	184
3.3	Modélisation des cycles d'aimantation.....	185
3.3.1	Calcul du moment magnétique des particules .....	185
3.3.2	Modélisation des courbes d'aimantation.....	186
3.3.3	Calcul de la taille des particules à l'aide de la susceptibilité .....	194
	<b>Conclusions du chapitre IV .....</b>	<b>197</b>
	<b>Conclusions générales, Perspectives.....</b>	<b>209</b>
	<b>Résumé .....</b>	<b>214</b>
	<b>Abstract .....</b>	<b>215</b>

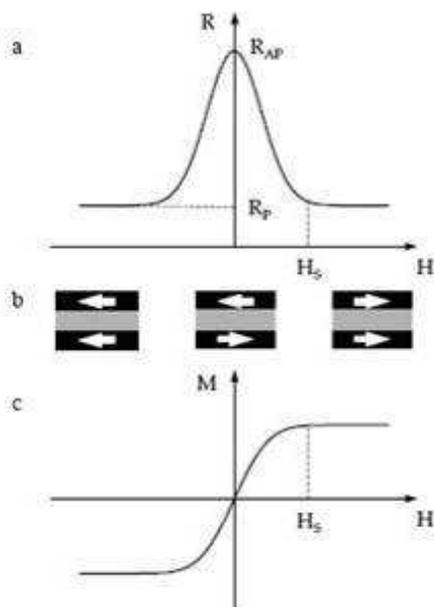


# I Chapitre 1 : Généralités, Contexte de l'étude

# 1 La Magnétorésistance Géante

## 1.1 Définition

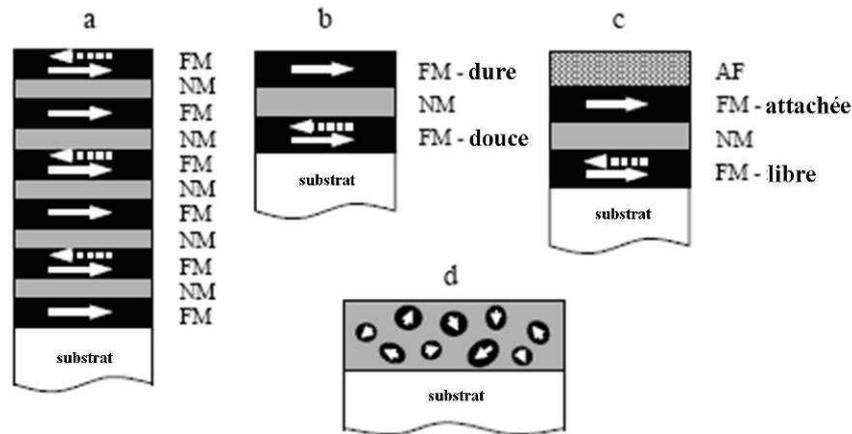
La magnétorésistance est la variation de la résistance d'un matériau sous l'action d'un champ magnétique. Celui-ci peut agir directement sur les électrons de conduction ou indirectement en affectant l'aimantation, la résistance dépendant alors de l'état magnétique du système. Dans les métaux ferromagnétiques massifs, on distingue la magnétorésistance normale des métaux qui est la conséquence directe de l'effet du champ magnétique sur la résistivité, et l'AMR (*Anisotropic MagnetoResistance*) qui résulte de la variation de la résistance avec l'angle entre le courant et l'aimantation du matériau. Une nouvelle forme de magnétorésistance, la Magnétorésistance Géante (MRG en français et GMR en anglais pour *Giant MagnetoResistance*) a été découverte en 1988 par l'équipe du Pr. Fert au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay sur des multicouches Fe/Cr [Baibich 88]. Cette magnétorésistance a été qualifiée de géante car la réduction de la résistivité est importante. Les multicouches présentant des propriétés de MRG sont obtenues en déposant alternativement sur un substrat des couches ultraminces de métaux magnétiques (Fe, Co..) et non magnétiques (Cr, Cu, Ag...).



**Figure I-1: Représentation schématique de la Magnétorésistance Géante. (a) Modification de la résistance de la multicouche magnétique en fonction du champ appliqué (b) Configuration magnétique des multicouche en fonction du champ appliqué (indiquée par les flèches) : configuration antiparallèle en champ nul et configuration parallèle lorsque le champ appliqué est supérieur au champ de saturation H<sub>s</sub> (c) courbe d'aimantation de la multicouche.**

[Tsymbal 01]

La Figure I-1 représente schématiquement la magnétorésistance. Sur cette figure seules les couches magnétiques sont représentées. En l'absence de champ magnétique, elles sont alignées antiparallèlement. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, elles s'orientent progressivement dans le sens du champ, ce qui diminue la résistance du matériau.



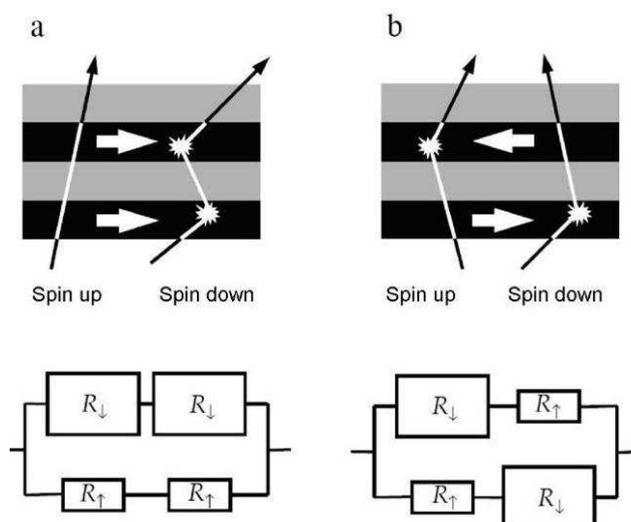
**Figure I-2: Différentes structures dans lesquelles la magnétorésistance peut être observée : (a) multicouches magnétiques (b) pseudo vanne de spin, (c) vanne de spin, (d) film granulaire [Tsymbal 01]**

La Figure I-2 présente les différentes structures dans lesquelles la MRG peut apparaître. Dans les multicouches magnétiques Figure I-2(a), les couches ferromagnétiques (FM) sont séparées par des couches non magnétiques (NM). A cause des couplages d'échange antiferromagnétiques, les couches sont alignées antiparallèlement à champ nul comme l'indiquent les flèches en pointillé et les flèches en trait pleins. Au delà de la saturation, ces moments sont alignés parallèlement (flèches en traits pleins). Dans les structures pseudo vannes de spin (b), les structures sont un empilement de couches magnétiques dures et douces. A cause des différentes coercivités, le retournement des couches ferromagnétiques apparait à différents champs, ce qui conduit à un changement des orientations relatives des aimantations. Dans les structures vannes de spin (c) la couche ferromagnétique supérieure est reliée à la couche antiferromagnétique (AF), alors que la couche ferromagnétique inférieure est libre de se retourner avec le champ magnétique appliqué. Dans les matériaux granulaires (d) des particules magnétiques sont noyées dans une matrice non magnétique. En l'absence de champ appliqué, les particules sont orientées de manière aléatoire. Le champ magnétique les aligne dans sa direction.

## 1.2 Principes de base de la Magnétorésistance géante

Les principes de base de la magnétorésistance ont été développés à de multiples reprises [Schuhl 95, Tsymbal 01, Lardé 05]. Ce chapitre ne présentera pas tous les détails du principe de la MRG, mais seulement les grandes lignes.

Le mécanisme de diffusion des électrons dépendante du spin est à l'origine de la MRG. Le courant est porté par deux canaux d'électrons indépendants : le canal d'électrons de spin up ( $\uparrow$ ), et le canal d'électrons de spin down ( $\downarrow$ ). Les électrons de conduction de la couche non magnétique vont diffuser vers la bande de conduction de la couche magnétique. Dans le cas des éléments Cr, Cu et Ag, la bande 3d est pleine, alors que dans le cas des éléments magnétiques Fe, Ni et Co, la bande 3d n'est pas totalement pleine. Lorsqu'un électron 4s provenant de la couche non magnétique rencontre une couche magnétique, il peut diffuser de l'état 4s vers l'état 3d. Les bandes 3d $\uparrow$  et 3d $\downarrow$  étant décalées dans les métaux de transition, les probabilités de diffusion vers un état 3d sont différentes selon l'orientation du spin électronique et de l'aimantation locale. Ainsi, les deux canaux d'électrons, 4s $\uparrow$  et 4s $\downarrow$  ne subiront pas le même nombre d'évènements de diffusion dans la couche magnétique. Les électrons 4s ayant leur spin parallèle à la direction d'aimantation ne pourront pas diffuser vers la couche 3d alors que les électrons ayant leur spin antiparallèles à la direction d'aimantation le pourront. Or la participation des électrons de la bande 3d à la conduction électrique est plus importante que celle des électrons de la bande 4s. Si l'on choisit arbitrairement le sens de l'aimantation parallèle à l'orientation des électrons 4s $\uparrow$ , on aura alors une diffusion des électrons 4s $\uparrow$  de la couche non magnétique dans la bande de conduction 4s $\uparrow$  de la couche magnétique et une diffusion des électrons 4s $\downarrow$  vers la bande de conduction 3d $\downarrow$  de la couche magnétique et  $\rho_{\downarrow} > \rho_{\uparrow}$ ,  $\rho_{\downarrow}$  étant la résistivité associée au canal down ( $\downarrow$ ) et  $\rho_{\uparrow}$  étant la résistivité associée au canal up ( $\uparrow$ ).



**Figure I-3: Représentation schématique du phénomène de transport des électrons dans des multicouches en configuration parallèles (a) ou antiparallèles (b).**

La Figure I-3 est une représentation schématique du phénomène de transport des électrons dans des multicouches en configuration parallèles ou antiparallèles. La direction d'aimantation des couches est indiquée par des flèches blanches. Les lignes noires et blanches sont les trajectoires individuelles d'électrons aux travers des couches. L'hypothèse est faite que la longueur de libre parcours moyen des électrons est beaucoup plus grande que l'épaisseur des couches. Les schémas électriques représentent la résistance du courant dans les deux canaux de diffusion, avec un modèle de résistances montées en série. Dans le cas de couches alignées parallèlement, les électrons spin up traversent la structure sans subir d'évènements de diffusion, alors que les électrons de spin down subissent des évènements de diffusion au travers des deux couches ferromagnétiques. Si l'on calcule la résistivité du matériau à l'aide du modèle des résistances montées en série, on s'aperçoit que la résistivité  $\rho$  est égale à

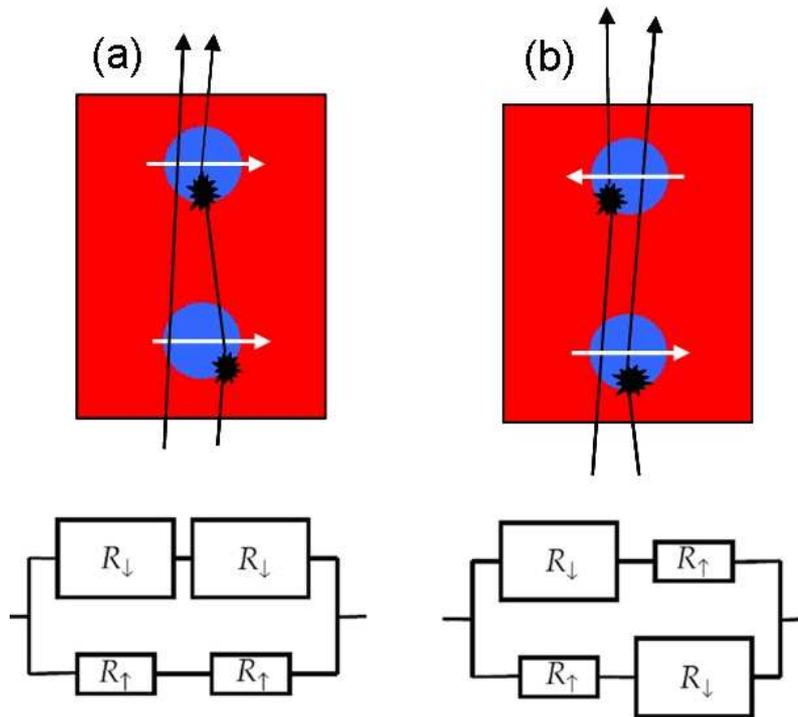
$$\rho^{parallèle} = \frac{1}{\frac{1}{2R \uparrow} + \frac{1}{2R \downarrow}} = 2 \frac{R \uparrow R \downarrow}{R \downarrow + R \uparrow}.$$

Dans le cas où les couches sont alignées antiparallèlement, à la fois les spins up et down subissent des évènements de diffusion et

$$\rho^{antiparallèle} = \frac{1}{\frac{1}{R \uparrow + R \downarrow} + \frac{1}{R \uparrow + R \downarrow}} = \frac{R \uparrow + R \downarrow}{2}$$

On a une résistivité inférieure en configuration parallèle qu'en configuration antiparallèle. C'est pourquoi, lorsque l'on applique un champ magnétique à une structure alignée antiparallèlement, et que ce champ aligne les moments des couches magnétiques, la résistivité globale diminue.

En 1992, la MRG a été observée simultanément dans des systèmes granulaires par Berkowitz et Xiao [Berkowitz 92, Xiao 92]. Ces systèmes sont constitués de particules magnétiques disséminées dans une matrice non magnétique. Dans ces systèmes hétérogènes, la MRG est due au passage d'une configuration magnétique aléatoire des moments des particules à champ nul, à un alignement parallèle à fort champ, voir Figure I-4. Cette MRG peut atteindre jusqu'à 80% dans le cas de particules de Co noyées dans une matrice d'argent. [Chien 93].



**Figure I-4 :**  
**Représentation**  
**schématique du**  
**phénomène de**  
**transport des**  
**électrons dans des**  
**systèmes granulaires**  
**en configuration**  
**parallèles (a) ou**  
**antiparallèles (b).**

Les intérêts des matériaux granulaires sont leur facilité de préparation, ils peuvent être préparés par trempe sur roue (melt spinning en anglais), ou par dépôt. En modifiant les compositions des alliages et en jouant sur les paramètres des traitements thermiques, il est possible de modifier la concentration des particules, leur taille, ou leur densité numérique et donc de faire évoluer leurs propriétés magnétorésistives.

## 2 Les alliages granulaires et leurs propriétés magnétiques

### 2.1 Description

Les alliages granulaires sont constitués de petites particules magnétiques noyées dans une matrice non magnétique. Ces particules peuvent avoir des tailles nanométriques (quelques nanomètres ou dizaines de nanomètres).

Ces alliages sont principalement utilisés pour leurs propriétés magnétiques. Le but est d'avoir des matrices non magnétiques les plus pures possibles en atomes magnétiques, et des précipités les plus magnétiques possible. Les précipités sont souvent constitués d'éléments immiscibles dans la matrice. Pour les préparer, des techniques d'élaboration à refroidissement rapide sont nécessaires, comme la trempe sur roue, l'évaporation ou le broyage mécanique.

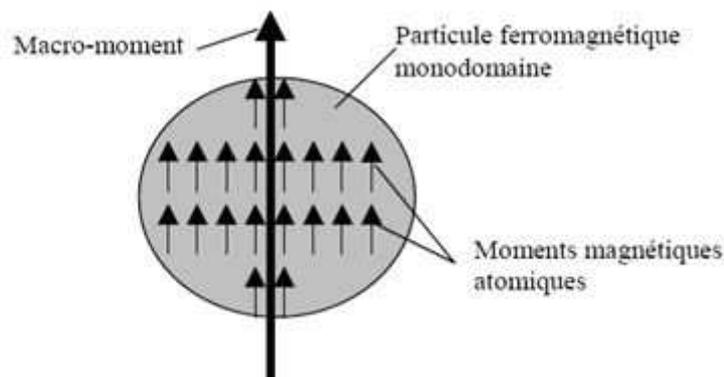
## 2.2 Comportement magnétique

### 2.2.1 Superparamagnétisme

Le superparamagnétisme apparaît dans des précipités magnétiques de petites dimensions (typiquement 1-20 nm). Ces précipités sont constitués d'atomes magnétiques possédant un moment atomique  $m$  propre. Les moments atomiques des atomes interagissent sous l'influence d'interactions d'échange. Si la taille des particules est suffisamment petite, ces particules sont monodomaines et l'on définit le moment macroscopique des particules  $M$  à l'aide de la relation  $M = \sum_i m_i$  avec  $i$  l'ensemble des atomes présents dans le précipité.

L'énergie d'anisotropie traduit la différence de l'énergie libre lorsque l'on change la direction de l'aimantation d'une direction facile (la direction énergétiquement la plus favorable) à une direction difficile (la direction énergétiquement la moins favorable). Dans le cas d'un précipité, elle est définie par  $E = KV \sin^2 \theta$  avec  $\theta$  l'angle que forme le macro-moment avec l'axe d'anisotropie,  $K$  la constante d'anisotropie, et  $V$  le volume du précipité. Il y a donc deux valeurs de  $\theta$  pour laquelle l'énergie est minimale, soient deux états stables.

La probabilité de passer d'un état stable à l'autre est  $P \propto \exp\left(-\frac{KV}{k_B T}\right)$ .



**Figure I-5: Représentation schématique du moment magnétique d'un précipité ferromagnétique monodomaine [Lardé 05].**

Si  $k_B T \ll KV$ , à faible température donc, la probabilité de passer d'un état stable à l'autre est quasiment nulle, et la particule est dite bloquée.

A l'inverse, si la température est élevée et  $k_B T \gg KV$ , la probabilité de passer d'un état stable à l'autre est non nulle, il y a donc des fluctuations de l'aimantation des particules. On

définit  $\tau$  le temps de fluctuation des particules ou temps de relaxation comme  $\tau \propto \frac{1}{P}$

Dans ce cas, l'aimantation globale est nulle si elle est mesurée pendant un temps  $t_m$  très supérieur à  $\tau$ . A l'échelle des macro-moments, le comportement est paramagnétique, d'où l'appellation superparamagnétisme.

Lorsque l'on fait évoluer la température et que l'on mesure l'aimantation, il existe une température pour laquelle  $t_m = \tau$ . Cette température est appelée température de blocage, elle dépend de la technique de caractérisation puisqu'elle est dépendante du temps de mesure.

La température de blocage est définie par 
$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln\left(\frac{t_m}{\tau_0}\right)}$$
.

$\tau_0$  dépend de plusieurs paramètres, il vaut entre  $10^{-9}$  et  $10^{-11}$  s.

Selon le type de technique utilisé, un système pourra donc paraître superparamagnétique ou bloqué, selon le temps de mesure de l'appareil utilisé. Par exemple, le temps de mesure en spectrométrie Mössbauer est de l'ordre de  $10^{-9}$  s alors qu'en magnétométrie il est de l'ordre de 100s. A la même température de mesure, un système pourra donc apparaître bloqué (ou ferromagnétique) sur des spectres Mössbauer et superparamagnétique sur des mesures de SQUID.

## 2.2.2 Courbes d'aimantation

[Ferrari 97]

Dans le cas d'un ensemble de précipités superparamagnétiques, on observe en fonction du champ appliqué une orientation progressive des moments magnétiques. L'aimantation  $M$  du matériau suit une loi de Langevin et s'écrit, dans le cas où le moment magnétique  $\mu$  de chaque précipité est rigoureusement identique,

$$M = L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \text{ avec } x = \frac{\mu H}{k_B T}$$

Si le moment des particules est distribué, et  $f(\mu)$  est la fonction de distribution de moments magnétiques, le nombre de précipités par unité de volume ayant le moment magnétique compris entre  $\mu$  et  $\mu + d\mu$  est  $f(\mu)d\mu$ . L'aimantation du système sous un champ  $H$  devient :

$$M(H, T) = \int_0^\infty \mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu$$

On peut alors exprimer le moment à saturation  $M_S$  sous la forme :

$$M_S = \int_0^\infty \mu f(\mu) d\mu = N \langle \mu \rangle,$$

avec  $N$  la densité de précipités et  $\langle \mu \rangle$  le moment magnétique moyen des précipités.

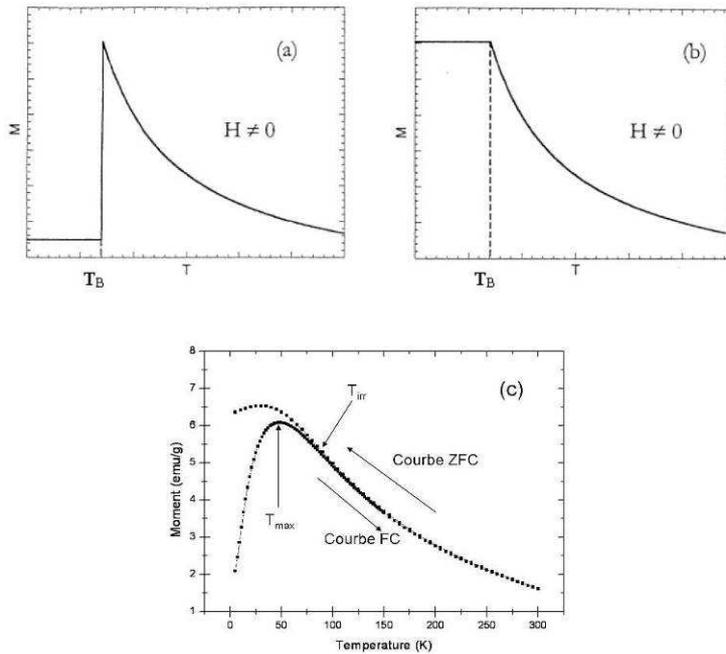
Il est important de noter que cette loi s'applique dans le cas où il n'y a pas d'interactions magnétiques entre les particules. Dans le cas où des interactions sont présentes, les cycles d'aimantation ont des allures différentes, ce cas sera présenté par la suite.

### 2.2.3 Courbes Zéro Field Cooled/Field Cooled

---

Dans le cas de systèmes superparamagnétiques, la température de blocage peut être mesurée à l'aide des courbes Zéro Field Cooled / Field Cooled (ZFC/FC). L'échantillon est introduit avant d'avoir été soumis à un champ magnétique. La température initiale est la plus faible possible (quelques K). Un faible champ magnétique est appliqué (quelques dizaines d'Oe). Pour  $T < T_B$ , les macro-moments sont désalignés et les précipités sont bloqués leurs spins ne peuvent donc pas bouger. L'aimantation est nulle, voir Figure I-6 (a). Au delà de  $T_B$ , les moments magnétiques commencent à fluctuer, l'aimantation est maximale à  $T_B$ , puis elle décroît lorsque la température augmente en suivant la loi de Langevin (voir plus loin dans le texte). Lors de la descente en température (courbe FC), l'aimantation suit à nouveau la loi de Langevin, et, pour une assemblée de particules monodisperses, les courbes FC et ZFC se superposent, voir Figure I-6 (b). En dessous de  $T_B$ , les particules sont bloquées, et le moment magnétique global ne varie plus, on observe un plateau.

Cette vision très théorique est rarement observée expérimentalement. En réalité, les moments des particules sont souvent distribués, ce qui crée une distribution de températures de blocages. On n'observe pas un pic très net au niveau de  $T_B$ , mais un pic assez large, dont le maximum correspond à la valeur moyenne de la distribution de moments magnétiques des précipités, voir Figure I-6 (c). Les courbes ZFC et FC ne sont plus superposables au dessus de  $T_B$ , à partir d'une température d'irréversibilité  $T_{irr}$ , elles se séparent. Cette température est une indication de la largeur de la distribution de moment magnétique.



**Figure I-6:**  
**Courbes**  
**théoriques (a)**  
**ZFC et (b) FC**  
**d'une assemblée**  
**de particules**  
**superparamagnéti**  
**ques [Lardé 05],**  
**(c) courbe**  
**expérimentale de**  
**l'échantillon**  
**Cu<sub>80</sub>Fe<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>.**

## 2.2.4 Magnétorésistance Géante

Il a été montré qu'une relation existe entre la magnétorésistance et l'aimantation dans les systèmes granulaires. Dans le cas où le système est constitué de précipités qui n'interagissent pas, où ces précipités ont la même taille et la même composition, et où la partie dépendante du champ de la diffusion des électrons est proportionnelle à la moyenne sur toutes les directions du degré de corrélation des moments de précipités voisins alors, quelque soit le champ magnétique appliqué, la magnétorésistance est théoriquement proportionnelle au carré de l'aimantation réduite  $M/M_s$ ,

$$GMR \propto -(M / M_s)^2$$

Dans le cas où des interactions sont présentes, cette relation n'est plus vérifiée.

## 2.2.5 Interactions magnétiques entre particules

Dans les matériaux granulaires, on dénombre plusieurs sources d'interactions magnétiques. Les trois principales présentes dans ces échantillons sont :

- Les atomes magnétiques noyés dans la matrice non magnétiques qui créent une frustration magnétique et des interactions de type RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida, [Ruderman 54, Kasuya 56, Yosida 57]). Ces interactions sont surtout présentes à bas champ.

- Le gel des spins des atomes situés à la surface des précipités, qui se manifeste par un comportement type verre de spin, et que l'on observe pour des températures proches de la température de blocage des particules.

- Les interactions magnétiques entre précipités qui peuvent être des interactions de type dipolaire et/ou dans le cas d'une matrice conductrice, des interactions de type RKKY, c'est-à-dire des frustrations magnétiques entre les particules. Il est difficile de différencier ces deux interactions, puisqu'elles modifient de la même manière le comportement magnétique. Si les deux sont présentes, on suppose que les interactions de type RKKY ont une intensité plus importante que les interactions de type dipolaire. Ces interactions sont proportionnelles au rapport  $\mu^2/d^3$  avec  $\mu$  le moment magnétique moyen des précipités et  $d$  la distance les séparant. Il a été montré que les interactions dipolaires diminuent la pente des courbes d'aimantation à bas champ [Allia 01].

### 2.2.5.1 Verre de spin, frustration magnétique

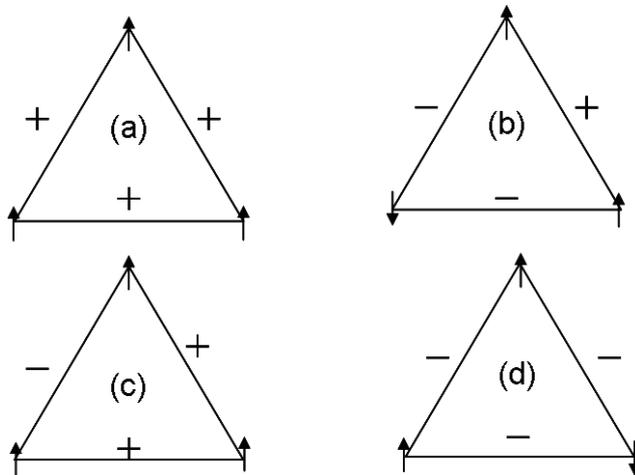
Les verres de spins métalliques sont obtenus par dilution d'impureté de métaux de transition magnétiques (Mn, Fe, Cr, Co, Ni) dans une matrice de métal noble (Au, Ag, Cu, Pt). La concentration de ces impuretés doit être faible (de l'ordre de quelques %) pour qu'on puisse supposer que la répartition de ces impuretés est aléatoire, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de formation d'agrégats. Le moment magnétique de l'impureté polarise les électrons de conduction de la matrice, ce qui conduit à une interaction d'échange de type RKKY entre atomes magnétiques. Ces derniers sont distribués de manière aléatoire dans le matériau ce qui conduit à une distribution aléatoire du signe des interactions (antiferromagnétique ou ferromagnétique). Cependant, les spins des différents atomes ne peuvent pas satisfaire toutes les interactions, voir Figure I-7, et se retrouvent dans un état que l'on qualifie de 'frustré'.

Les interactions de type RKKY apparaissent à basse température et deviennent prépondérantes en dessous de la température de gel des spins,  $T_g$  (en dessous de laquelle l'agitation thermique n'est plus suffisante pour faire fluctuer l'orientation des spins) et les spins des atomes se retrouvent figés.

Le phénomène de verre de spin est visible sur les courbes FC. Pour  $T > T_g$ , le système a un comportement superparamagnétique et son aimantation suit la loi de Langevin. Pour  $T < T_g$ , les spins des atomes sont gelés, au lieu de rester figés comme dans le cas des échantillons superparamagnétiques idéaux, ils se réorientent progressivement de manière à diminuer l'énergie du système. On observe alors une diminution de l'aimantation.

Afin de caractériser ce phénomène, il est nécessaire de réaliser des mesures de susceptibilité alternative, c'est-à-dire en appliquant un champ alternatif à différentes fréquences et en regardant la réponse du matériau en fonction de la fréquence. On observe

alors un pic de susceptibilité alternative à la température  $T_g$ , et ce pour différentes valeurs de champs appliqués.



**Figure I-7: Configuration magnétique dans un réseau triangulaire plan (a) et (b) l'orientation des spins satisfait les interactions magnétiques (c) et (d) les spins ne peuvent pas satisfaire les interactions magnétiques, le système est frustré.**

### 2.2.5.2 Interactions dipolaires

Une interaction dipolaire entre deux précipités magnétiques est caractérisée par le potentiel dipolaire

$$U_{dip}(r_{ij}) = \frac{\mu_0}{4\pi \cdot r_{ij}^3} \left| \mu_i \mu_j - \frac{3(\mu_i \cdot r_{ij})(\mu_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^2} \right|$$

avec  $\mu_i$  et  $\mu_j$  les moments de deux particules  $i$  et  $j$  et  $r_{ij}$  la distance les séparant.

Si la température est faible et que l'amplitude de la force dérivant de ce potentiel est plus grande que l'agitation thermique, cette interaction est une interaction à longue portée, avec une décroissance en  $1/r_{ij}^3$ . Le signe dépend des positions et orientations respectives des deux dipôles.

### 2.2.5.3 Gel des spins des atomes de surface des particules

Si les précipités sont suffisamment petits, le nombre d'atomes situés sur la surface des précipités est grand devant le nombre d'atomes situés au cœur du précipité. Des interactions magnétiques peuvent alors apparaître entre les atomes situés à l'intérieur des précipités et les atomes situés sur la surface. Les spins des atomes du cœur du précipité sont alignés et ceux de la surface sont désalignés, ils forment alors une phase type verre de spin. Ce type de comportement a été observé par Kodama *et al* [Kodama 97] dans des précipités de

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Kodama *et al* ont observé un déplacement des courbes d'aimantation et une irréversibilité à haut champ, sur les courbes  $M=f(H)$  et  $M=f(T)$ .

Goya *et al* [Goya 03] ont aussi observé ce genre de phénomène dans un système composé de nanoprecipités de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ils constatent une diminution du moment à saturation avec la diminution de la taille des précipités.

#### 2.2.5.4 Modèles théoriques décrivant l'effet des interactions

De nombreuses études ont essayé de corréler la structure et les propriétés magnétiques de différents alliages, [Wang 94, Ohnuma 97, Ge 97, Pogorelov 98, Sun 00, Cezar 01, Hütten 03, Baibich 08], notamment dans le cas du système CuCo. Les paramètres structuraux ont été déterminés à l'aide de techniques structurales telles que la Microscopie Electronique en Transmission (MET), la diffusion des neutrons, la spectrométrie Mössbauer. Parallèlement, les courbes d'aimantation ont été ajustées, de manière à déduire le moment magnétique des précipités et donc leur taille. Cependant, les tailles déterminées à l'aide des ajustements des courbes d'aimantation sont très souvent inférieures à celles déterminées par caractérisations structurales. Ces écarts ont été attribués à la présence d'interactions magnétiques entre les précipités qui diminuent l'aimantation globale du matériau. Allia *et al* [Allia 01] ont élaboré un modèle permettant de prendre en compte les interactions magnétiques entre particules dans les ajustements des cycles d'aimantation.

L'idée de base de ce modèle est que la taille déterminée à l'aide d'une fonction de Langevin traditionnelle est une taille apparente qu'il faut corriger de manière à déduire la taille effective des précipités. Cette taille effective doit être comparable à celle observée expérimentalement. Le modèle a été développé sur la base de la présence d'interactions dipolaires entre les particules.

Dans le cas où aucune interaction n'est présente, l'aimantation des précipités suit une loi de Langevin : 
$$M = N\mu \cdot L\left(\frac{\mu \cdot H}{k_B T}\right)$$

Les interactions diminuent la pente de l'aimantation, c'est-à-dire qu'elles réduisent l'argument de la fonction de Langevin. Cela revient à augmenter la température. Il convient donc d'introduire une température dite apparente définie par  $T_a = T + T^*$ .  $T$  est la température de mesure, et  $T^*$  représente la contribution des interactions à l'aimantation.

Elle est liée à l'énergie dipolaire  $\varepsilon_D$  par la relation  $\varepsilon_D = kT^* = \alpha \frac{\mu^2}{d^3}$ , avec  $d$  la distance moyenne entre les précipités et  $\alpha$  un coefficient de proportionnalité [Allia 01]. En utilisant les relations  $N \cdot d^3 = 1$  et  $M_S = N \cdot \mu$ , on obtient la formule suivante:  $T^* = \frac{\alpha \cdot M_S^2}{k_B \cdot N}$

Ainsi, si l'on connaît  $\alpha$ ,  $M_S$  et  $N$ , on peut calculer  $T^*$ .  $M_S$  peut être déterminée à l'aide des courbes d'aimantation, et  $\alpha$  et  $N$  à partir des courbes de susceptibilité. Celles-ci suivent une loi de Curie Weiss, avec  $\frac{1}{\chi} = 3kN \cdot \left( \frac{T}{M_S^2} \right) + 3\alpha$ .

---

### 2.3 Paramètres structuraux influant sur la MRG dans les alliages granulaires

Les paramètres influant sur la magnéto-résistance sont donc :

- La densité numérique de précipités, qui doit être suffisamment grande pour augmenter le nombre d'événements de diffusion d'électrons à la surface des précipités.

- Le moment magnétique des précipités : puisque la MRG est proportionnelle à la somme des moments magnétiques des précipités. Ce moment magnétique est relié à la taille des précipités et à leur composition.

La distance moyenne entre les précipités, qui est reliée à leur densité numérique. Si la distance entre les précipités est trop faible, des interactions magnétiques peuvent apparaître, qui diminuent la MRG.

- La composition de la matrice, plus la matrice est pure plus elle sera conductrice, et la présence d'atomes magnétiques dans la matrice peut contribuer à l'apparition de frustration magnétiques qui peuvent conduire à la diminution de la MRG. De plus les atomes magnétiques contenus dans la matrice peuvent contribuer à l'aimantation globale du matériau.

- Les caractéristiques des interfaces matrice/précipités. Il a été montré que la résistance du matériau est proportionnelle à la largeur des interfaces [Stender 08]. Or, plus la résistance du matériau est grande, et plus la MRG diminue.

### 3 Le système $\text{Cu}_x\text{-(Fe,Ni)}_{1-x}$

Le système Cu-Fe-Ni a été étudié à de multiples reprises car il présente de bonnes propriétés magnétiques et de transport. Pour les alliages riches en cuivre, ces propriétés magnétiques et de transport ont été attribuées à la présence de petites particules magnétiques enrichies en fer et en nickel incluses dans une matrice de cuivre non magnétique.

#### 3.1 Diagrammes de phases expérimentaux

Le fer est un élément très peu miscible dans le cuivre et assez bien miscible dans le nickel comme le montrent les diagrammes binaires des systèmes Fe-Ni et Fe-Cu, voir Figure I-8 et Figure I-9. De plus, le fer forme des composés définis avec le nickel, qui sont magnétiques, tels que  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ,  $\text{FeNi}$  ou  $\text{Fe}_3\text{Ni}$

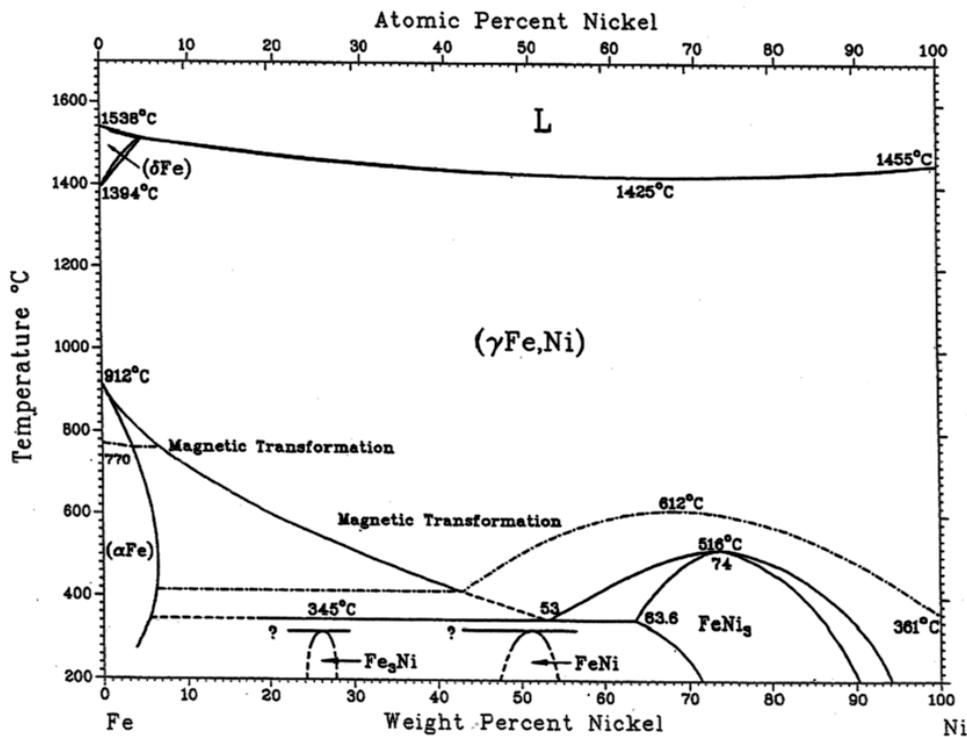


Figure I-8: Diagramme de phases du système FeNi [Villars 95].

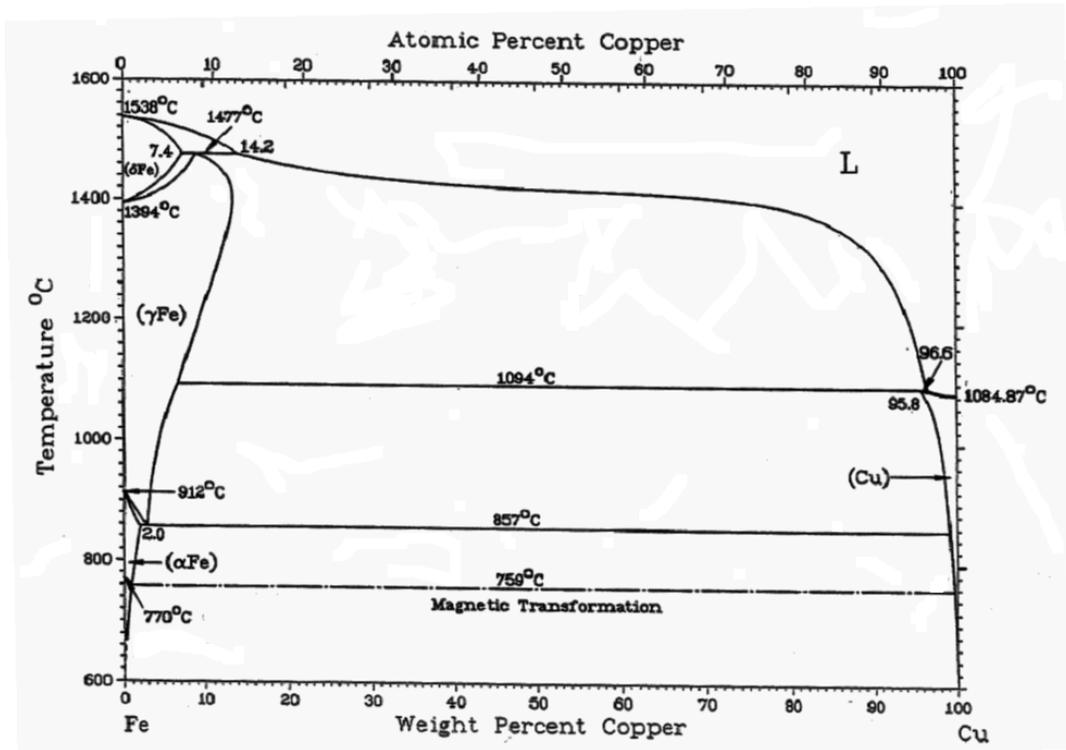


Figure I-9: Diagramme de phases du système FeCu [Villars 95].

Le nickel et le cuivre sont parfaitement miscibles au-delà de 350°C, comme le montre le diagramme de phase du système CuNi, voir Figure I-10.

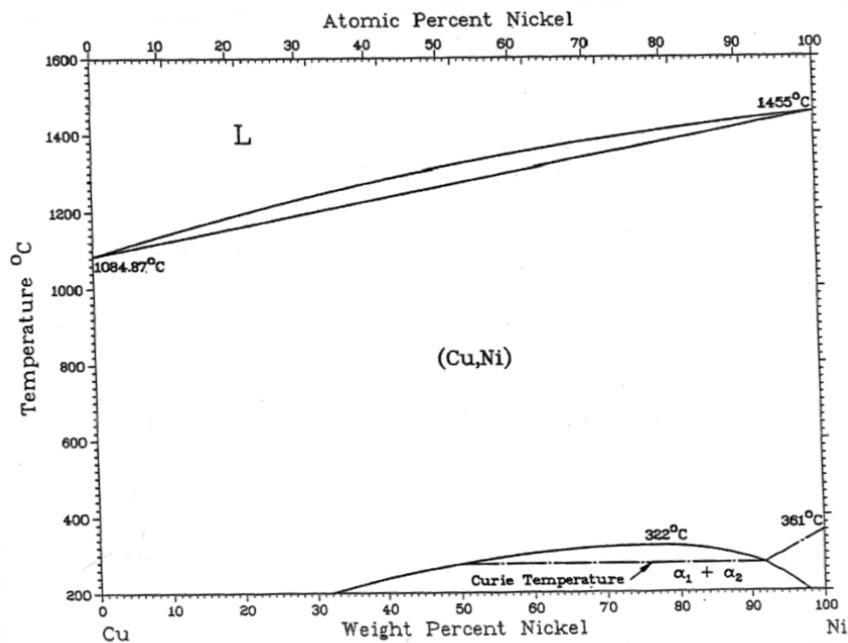


Figure I-10: Diagramme de phase du système CuNi [Villars 95].

### 3.2 Equilibre Thermodynamique du système Cu-Fe-Ni

A l'aide du logiciel Thermocalc®, les phases stables et leurs fractions volumiques ont été déterminées aux différentes températures de traitement qui seront utilisées par la suite. Les prévisions Thermocalc® pour les compositions étudiées, c'est à dire  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$ ,  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  et  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  sont présentées dans les Tableau I-1, Tableau I-2 et Tableau I-3 respectivement.

La lacune de miscibilité présente dans le diagramme de phase du système Fe-Cu est aussi présente dans le diagramme ternaire Cu-Fe-Ni. Lors du refroidissement, la phase fcc  $\gamma$  (haute température) se décompose en deux phases fcc cohérentes,  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  [Lopez 93]. La phase  $\gamma_1$  est une phase riche en cuivre et la phase  $\gamma_2$  est une phase riche en fer et nickel. Pour des compositions suffisamment riches en fer, une phase bcc peut aussi apparaître. Ainsi, dans le cas des échantillons de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  (at%) et  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  (at%), Thermocalc® prévoit l'apparition d'une phase bcc pour  $T < 400^\circ\text{C}$ , comme l'indique le tableau Tableau I-1. Dans le cas de l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$ , la phase bcc n'est pas prédite.

On peut remarquer que pour les échantillons de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  et  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$ , il n'y a pas d'évolutions significatives entre les compositions et les fractions volumiques des phases prédites par Thermocalc lorsque  $T$  augmente au delà de  $400^\circ\text{C}$ .

	$\alpha$ BCC		$\gamma_1$ fcc		$\gamma_2$ fcc	
	$f_v$	composition	$f_v$	composition	$f_v$	composition
400°C	12,8%	$\text{Fe}_{96}\text{Ni}_3\text{Cu}_1$	81,8%	$\text{Cu}_{97}\text{Ni}_2\text{Fe}_1$	5,4%	$\text{Ni}_{48}\text{Fe}_{45}\text{Cu}_7$
450°C	11,8%	$\text{Fe}_{97}\text{Ni}_{2,5}\text{Cu}_{0,5}$	81,8%	$\text{Cu}_{97}\text{Ni}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$	6,4%	$\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{38}\text{Cu}_7$
500°C	10%	$\text{Fe}_{96}\text{Ni}_4$	81,8%	$\text{Cu}_{97}\text{Ni}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$	8,2%	$\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_6$
550°C	6,4%	$\text{Fe}_{96}\text{Ni}_4$	81,7%	$\text{Cu}_{97}\text{Ni}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$	11,9%	$\text{Fe}_{71}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_4$
600°C			81,3%	$\text{Cu}_{97}\text{Ni}_2\text{Fe}_1$	18,7%	$\text{Fe}_{78}\text{Ni}_{18}\text{Cu}_4$

**Tableau I-1: Prédictions Thermocalc® pour l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$ .**

	$\alpha$ BCC		$\gamma 1$ fcc		$\gamma 2$ fcc	
	$f_v$	composition	$f_v$	composition	$f_v$	composition
400°C	2%	Fe <sub>96</sub> Ni <sub>3</sub> Cu <sub>1</sub>	81%	Cu <sub>97</sub> Ni <sub>2</sub> Fe <sub>1</sub>	17%	Ni <sub>47</sub> Fe <sub>45</sub> Cu <sub>8</sub>
450°C			81,2%	Cu <sub>97</sub> Ni <sub>2,5</sub> Fe <sub>0,5</sub>	18,8%	Fe <sub>51</sub> Ni <sub>41</sub> Cu <sub>8</sub>
500°C			81,5%	Cu <sub>96,5</sub> Ni <sub>3</sub> Fe <sub>0,5</sub>	18,5%	Fe <sub>52</sub> Ni <sub>40</sub> Cu <sub>8</sub>
550°C			81,8%	Cu <sub>96</sub> Ni <sub>3,5</sub> Fe <sub>0,5</sub>	18,2%	Fe <sub>53</sub> Ni <sub>38</sub> Cu <sub>9</sub>
600°C			82,1%	Cu <sub>97</sub> Ni <sub>2</sub> Fe <sub>1</sub>	17,9%	Fe <sub>53</sub> Ni <sub>37</sub> Cu <sub>10</sub>

**Tableau I-2: Prédictions Thermocalc® pour l'échantillon Cu<sub>80</sub>Fe<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>.**

	$\gamma 1$ fcc		$\gamma 2$ fcc	
	$f_v$	composition	$f_v$	composition
400°C	85%	Cu <sub>93,5</sub> Ni <sub>6</sub> Fe <sub>0,5</sub>	15%	Ni <sub>61</sub> Fe <sub>31</sub> Cu <sub>8</sub>
450°C	85%	Cu <sub>93,5</sub> Ni <sub>6</sub> Fe <sub>0,5</sub>	15%	Ni <sub>59</sub> Fe <sub>32</sub> Cu <sub>9</sub>
500°C	85,5%	Cu <sub>92,5</sub> Ni <sub>7</sub> Fe <sub>0,5</sub>	14,5%	Ni <sub>57</sub> Fe <sub>32</sub> Cu <sub>11</sub>
550°C	86%	Cu <sub>91,5</sub> Ni <sub>8</sub> Fe <sub>0,5</sub>	14%	Ni <sub>54</sub> Fe <sub>33</sub> Cu <sub>13</sub>
600°C	85,8%	Cu <sub>91</sub> Ni <sub>8</sub> Fe <sub>1</sub>	14,2%	Ni <sub>54</sub> Fe <sub>33</sub> Cu <sub>13</sub>

**Tableau I-3: Prédictions Thermocalc® pour l'échantillon Cu<sub>80</sub>Fe<sub>5</sub>Ni<sub>15</sub>.**

Les diagrammes de phases prévoient cependant à basse température la présence de deux phases cubiques à faces centrées (cfc), l'une enrichie en cuivre et l'autre enrichie en fer et en nickel. Durant la trempe, la phase  $\gamma$  homogène et stable à haute température subit un refroidissement très rapide, et la microstructure haute température est figée. Lors des traitements thermiques, ces deux phases se forment par démixtion. Il existe deux modes de démixtion d'une phase homogène, la décomposition spinodale et la démixtion par germination et croissance. Certaines études ont mis en évidence un mode décomposition spinodale de la phase  $\gamma$ , par diffusion des neutrons aux petits angles [Servant 01], et par microscopie électronique en transmission et à haute résolution [Chen 94] dans ce système. D'autres études ont montré que dans l'état brut de trempe, des précipités riches en fer et nickel sont déjà formés [Martins 00, Barrico 04], ce qui implique une transformation par germination croissance. Par la suite, ils grossissent en suivant le mode classique de croissance-coalescence [Al Kassab 03]. Il convient donc de caractériser de manière précise l'échantillon brut de trempe afin de savoir quel mode de démixtion sera favorisé, germination croissance si les précipités sont existants et suffisamment gros dans l'état brut de trempe, ou décomposition spinodale le cas échéant.

Les deux phases stables prévues par Thermocalc® sont des phases cfc dont les paramètres de maille sont voisins. En effet, les paramètres de maille du cuivre ( $a=$

0.3615nm), du fer gamma fcc ( $a= 0.3646$  nm) et du nickel ( $a= 0.3524$  nm) sont très proches. Ainsi, il sera difficile de mettre en évidence la présence ou non d'une deuxième phase à l'aide de méthodes s'appuyant sur un contraste cristallographique telles que la diffraction des Rayons X ou la Microscopie Electronique en Transmission. Des méthodes d'analyse chimiques sont plutôt à envisager. La petite taille attendue de ces particules [Chen 96, Martins 00,] indique que les techniques utilisées devront permettre de caractériser des objets de petite taille, telles que la diffusion des neutrons aux petits angles, l'imagerie Filtrée en Energie, la Microscopie Ionique ou la Sonde Atomique Tomographique.

### 3.3 Données numériques utiles sur le fer le cuivre et le nickel

	Fe	Ni	Cu
Paramètre de maille a (nm)	0,3646	0,3524	0,3615
Moment magnétique atomique ( $\mu_B$ )	Fe (fcc) 1,34	0,63	0
Coefficient de diffusion dans le cuivre $D=D_0 \cdot \exp(-E_A/kT)$ $D_0$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) $E_A$ ( $\text{Kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ )	$D_0=1,36$ $E_A=52$	$D_0=1,1$ $E_A=53,8$	$D_0=0,78$ $E_A=50,5$
Champs d'évaporation $V \cdot \text{nm}^{-1}$	33	35	30
Masse volumique $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Fe (bcc) 7,8	8,9	8,9

## 4 Motivations du travail de thèse

L'objectif principal de cette thèse est de corréler la nanostructure et les propriétés magnétiques de rubans de CuFeNi. Les rubans ont été recuits, de manière à faire évoluer leur microstructure et donc leur comportement magnétique. La première partie du travail consiste à déterminer les paramètres structuraux des rubans, à caractériser leur comportement magnétique et leurs propriétés de transport. Puis, à l'aide de ces résultats, la

seconde partie consiste à déterminer l'influence relative des paramètres structuraux sur les propriétés magnétiques et de transport de ces échantillons. Finalement, les modèles magnétiques théoriques permettant de calculer différents paramètres structuraux seront testés, les données calculées et expérimentales seront comparées, et les modèles seront discutés.

---

## 4.1 Caractérisation structurale

Dans la littérature, et pour les compositions utilisées dans cette étude, la détermination des phases en présence a été faite à l'aide de la Diffraction des Rayons X (DRX), la spectrométrie Mössbauer ou la Microscopie Electronique en Transmission (MET).

Il a été montré que la nature des précipités est fortement dépendante du ruban étudié [Martins 98, Martins 99, Chen 94]. Les courbes d'aimantation et les spectres Mössbauer ont révélé la présence de fer- $\alpha$  de structure cubique centrée dont le rayon est légèrement supérieur à 1 nm dans un ruban de  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  (at%) [Martins 98]. Pour une composition de  $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$  (wt %), des précipités apparus par décomposition spinodale ont été observés par Microscopie Electronique en Transmission et à Haute Résolution (METHR) [Chen 94]. A l'aide de la Diffraction des Rayons X (DRX), la présence de fer- $\alpha$  a été mise en évidence dans des rubans de composition  $\text{Cu}_{75}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_5$  (at%) et  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{20}$  (at%) [Barrico 04]. D'autres études ont mis en évidence la présence de précipités cfc enrichis en fer-nickel dans une matrice cfc enrichie en cuivre [Chen 96, Chuang 95].

La diversité des microstructures observées peut s'expliquer par le fait que les rubans ne sont pas à l'équilibre thermodynamique et que leurs microstructures dépendent fortement des techniques et des conditions d'élaboration.

De plus, des écarts sont observés entre les tailles de précipités déterminées par caractérisation structurales et celles calculées à partir des données magnétiques. En outre, la composition précise des précipités et de la matrice n'a jamais été mesurée. Cela peut s'expliquer par le fait que les précipités sont très petits et difficiles à mettre en évidence à l'aide de techniques conventionnelles telles que le MET et la DRX. De nombreuses études magnétiques supposent que les précipités ne contiennent pas de cuivre, ce qui semble incorrect au vu des prévisions de Thermocalc.

Le premier objectif de cette thèse est de caractériser de manière la plus précise possible les paramètres structuraux de ces rubans, brut de trempe et recuits, et de les confronter aux études précédentes. La détermination de la taille des grains, des paramètres des mailles des deux phases, de la taille moyenne, et de la densité des précipités ainsi que de la composition des deux phases sera présentée.

---

## 4.2 Comparaison des différentes techniques de caractérisation

Plusieurs techniques de caractérisation sont disponibles pour déterminer les paramètres structuraux présentés dans le paragraphe précédent. Par exemple, pour déterminer la structure et le paramètre de maille des différentes phases, l'on peut utiliser la diffraction des rayons X ou la diffraction électronique en microscopie électronique en transmission (MET). Ou alors, pour déterminer la taille des précipités, l'on peut utiliser la microscopie électronique en transmission, si un contraste de diffraction existe entre les précipités et la matrice, ou l'imagerie filtrée en énergie (EFTEM), si les précipités et la matrice n'ont pas la même composition, ou encore la microscopie ionique (FIM) qui révèle des contrastes liés à des différences de champs d'évaporation, ou la sonde atomique tomographique (SAT) qui permet de visualiser les différences de chimie entre les différentes phases, et finalement la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA), qui permet de mettre en évidence des phases ayant des compositions différentes. Chacune de ces techniques n'a pas la même résolution, théoriquement, la sonde atomique et la microscopie ionique ont une résolution atomique, la diffusion des neutrons a une résolution de quelques angstroms, et la résolution de l'imagerie filtrée est plus proche du nm, pour nos échantillons. Cependant, les zones analysées n'ont pas les mêmes dimensions ( $10 \times 10 \times 100 \text{ nm}^3$  pour la SAT,  $50 \times 50 \times 100 \text{ nm}^3$  pour le FIM, plusieurs  $\mu\text{m}^2$  dans le cas de l'imagerie filtrée, et plusieurs  $\text{mm}^3$  pour la DNPA). Ainsi les informations, très locales et précises dans le cas de la SAT et du FIM ne sont pas tout à fait les mêmes que des informations globales, moyennées et moins précises, dans le cas de la DNPA. De plus, les informations ne sont pas de même type (volume en 3D SAT et FIM, ou projection d'un volume en EFTEM, ou résultats moyennés et non cartographiés dans le cas de la DNPA).

Ainsi, il est intéressant de comparer les données obtenues à l'aide des différentes techniques, afin de déterminer de manière la plus précise possible l'ensemble des paramètres structuraux.

---

## 4.3 Corrélation avec les propriétés magnétiques et de transport

Les propriétés magnétiques sont fortement liées à la structure des échantillons étudiés. De nombreuses études présentent le comportement magnétique de rubans de CuFeNi [Martins 98, Martins 99, Chen 94]. Cependant, la microstructure de nos rubans n'est certainement pas la même que celle des rubans présentés dans la littérature. Ainsi, le deuxième objectif de cette thèse est de caractériser le comportement magnétique des rubans, brut de trempe et recuits.

Ce comportement magnétique sera étudié au travers des courbes ZFC/FC, des cycles d'aimantation et de la spectrométrie Mössbauer. De plus, les propriétés de magnéto-résistance seront mesurées. L'influence des différents paramètres structuraux tels que la densité numérique de précipités, leur taille moyenne, la distance les séparant et la composition des différentes phases sur les propriétés magnétiques et de transport sera discutée.

---

#### **4.4 Etude des phénomènes d'interactions**

Il a été montré que des écarts existent entre les données structurales calculées à l'aide de modèle magnétique et les données structurales expérimentales. Les modèles seront testés et les données calculées comparées avec les données expérimentales.

Cet écart a été attribué [Allia 01] à la présence d'interactions magnétiques à l'intérieur des rubans, de types RKKY ou dipolaires. L'effet des interactions sera étudié, et relié aux paramètres structuraux responsables de ces interactions. Allia *et al* ont aussi développé un modèle prenant en compte la présence d'interactions magnétiques au sein d'un tel système. Ce modèle est basé sur la présence d'interactions dipolaires et sera utilisé afin d'essayer de calculer certains paramètres structuraux et magnétiques tels que la densité des précipités ou leur moment magnétique et les résultats seront comparés aux résultats expérimentaux

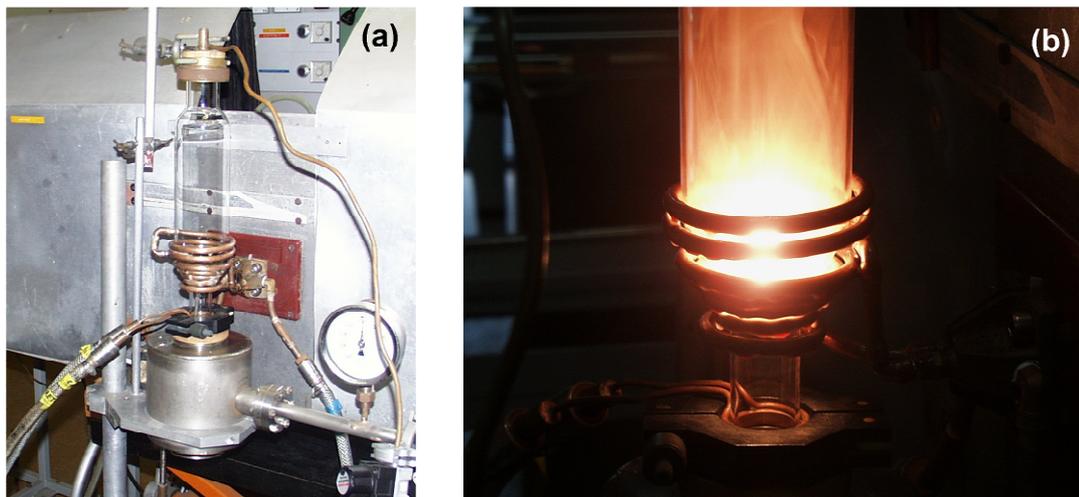
## II Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Ce chapitre présente la technique d'élaboration des échantillons ainsi que l'ensemble des techniques utilisées pour leur caractérisation structurale et magnétique. Du fait de la multitude des techniques utilisées, les principes théoriques seront énoncés mais pas développés. Cependant, certaines techniques sont assez récentes et propres à notre laboratoire, comme la Microscopie Ionique ou la Sonde Atomique Tomographique, et elles seront développées plus particulièrement. L'ensemble des techniques de caractérisation structurale utilisées vise à caractériser la structure des rubans à plusieurs échelles, en partant d'une caractérisation macroscopique, avec la diffraction des rayons X, vers une observation microstructurale avec la microscopie électronique en transmission et enfin une caractérisation à l'échelle nanométrique voire atomique avec la microscopie ionique et la sonde atomique. De plus, la spectroscopie Mössbauer, qui apporte à la fois des informations sur la structure et sur le comportement magnétique des échantillons, permet de faire un premier lien entre la structure des rubans et leur propriétés magnétiques. Ces dernières ont été étudiées au travers des cycles d'aimantation, des courbes ZFC/FC, qui ont été réalisées à l'aide d'un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Enfin, dans le but de comprendre l'influence de la microstructure et des propriétés magnétiques sur les propriétés de transport, la technique de mesure de la magnéto-résistance est présentée à la fin de ce chapitre.

# 1 Elaboration

Un des objectifs initiaux de cette étude était de former une solution solide CuFeNi aux compositions voulues, afin de pouvoir contrôler la formation des nanoparticules de FeNi et suivre leur influence sur les propriétés de MRG. D'après les données thermodynamiques, ce système présente un gap de miscibilité important et il a donc été choisi de réaliser des trempes rapides afin d'essayer d'obtenir des solutions solides c'est-à-dire une matrice homogène, en gelant la structure homogène présente à la température de début de trempe.

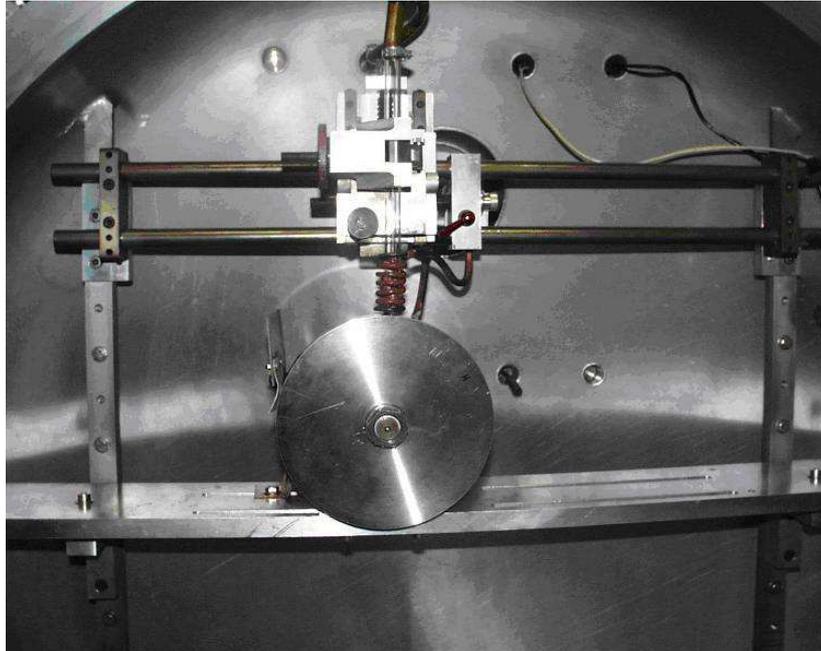
Le principe de la trempe sur roue est le suivant : à partir de bâtonnets de fer, cuivre et nickel pur à 99%, des lingots de  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_x\text{Ni}_{20-x}$  ( $x=5,10,15$ ) at% ont été créés par lévitation magnétique (voir Figure II-1). Le principe de cette technique est de confiner l'échantillon entre deux bobines, avec deux enroulements opposés, et de le chauffer. Le métal devient liquide et la goutte de métal se retrouve en lévitation dans le tube de verre. Il est possible de la surchauffer assez fortement au-dessus de la température de liquidus de l'alliage. Lorsque la goutte de métal a été suffisamment surchauffée pour correctement mélanger les différents éléments, le courant est coupé dans les bobines, et la goutte tombe dans le creuset situé quelques dizaines de centimètre plus bas et maintenu à froid. Un lingot contenant les différents éléments est ainsi obtenu, il est ensuite utilisé pour la trempe sur roue.



**Figure II-1: (a) Montage utilisé pour la lévitation magnétique ou l'on peut voir le système de bobines, et (b) fusion du lingot lors de la lévitation.**

La trempe a été effectuée sur des roues en acier (voir Figure II-2), avec une vitesse de roue de 25m/s. Le principe de la trempe sur roue est de faire chauffer l'échantillon dans une buse en quartz, au-delà du liquidus, et de projeter cette goutte

sur une roue tournant à une vitesse assez importante (de l'ordre de plusieurs dizaines de m/s). L'alliage est propulsé hors de la buse grâce à une surpression d'Argon. Cette technique permet d'obtenir des vitesses de refroidissement de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6$  K/s. Il se forme ainsi un ruban métallique. Cette technique est intéressante pour obtenir des alliages amorphes, ou des solutions solides d'éléments immiscibles à l'état solide.



**Figure II-2: Exemple de roue utilisée pour la trempe (ici roue en acier).**

Une première série de rubans de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_x\text{Ni}_{20-x}$  ( $x=5,10,15$ ) (at%), a été élaborée par Mr Patrick Ochin de l'IMCPE (ex CECM, Thiais- 92). Ces rubans dont l'étude est présentée dans le chapitre III sont plus fins que ceux élaborés en Italie. Leur épaisseur est d'environ  $30 \mu\text{m}$ , et ils sont assez poreux. Ils sont cependant assez résistants mécaniquement. Leur porosité a posé de nombreux problèmes pour l'élaboration des échantillons de Sonde Atomique (voir partie 2.3.1), et ils n'ont ainsi pas pu être analysés par Sonde Atomique. Cependant, ils présentent d'intéressantes propriétés magnétiques et de transport. Ces rubans ont subi des traitements thermiques, à  $400^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  pendant 2h. Ces traitements thermiques ont été choisis car la littérature a montré que la MRG était maximale après recuit autour de  $400^\circ\text{C}$  pendant 2h, puis la magnétorésistance diminue pour des températures de recuit supérieures. L'étude des propriétés magnétiques et de la nanostructure au cours des recuits a permis d'expliquer cette évolution des propriétés de transport.

Une deuxième série de rubans de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  (at%), élaborés par le groupe du Pr Marcello Baricco de l'université de Turin a été étudiée. Les résultats sont présentés dans le chapitre IV. Ces rubans ont une épaisseur de l'ordre de  $60\mu\text{m}$  et ne sont pas poreux. La littérature a montré que pour cette composition, les maxima de MRG étaient atteints après recuits de  $400^\circ\text{C}$  pendant 2h [Martins 98, Martins 00]. Ainsi, les rubans ont été recuits pendant 2h à  $350^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  afin d'atteindre des maxima de MRG, et d'étudier les propriétés magnétiques et structurales correspondantes. De plus, un échantillon a été recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant 24h, de manière à atteindre un état thermodynamiquement proche de l'équilibre, afin de comparer la microstructure obtenue (en particulier les compositions des différentes phases) avec les prédictions Thermocalc®. Le but est aussi d'avoir un échantillon qui pourra servir de référence pour les différentes techniques utilisées.

#### Remarques Notation et Présentation des résultats :

- Les échantillons bruts de trempe seront parfois notés BT et les recuits Tr (Tr= $400^\circ\text{C}$  pour un recuit à  $400^\circ\text{C}$  par exemple).
- Dans le cas des échantillons présentés dans le chapitre IV, les recuits ont été réalisés à différentes températures et pendant des temps différents. Il est donc difficile de trouver une représentation graphique des résultats qui soit représentative du traitement thermique subi, puisque ni une échelle en fonction du temps de recuit ni une échelle en fonction de la température de recuit ne peut convenir parfaitement. Il a donc été décidé de représenter les résultats en utilisant une échelle qui n'est ni une échelle de temps ni une échelle de température, l'espacement entre les différents recuit est choisi identique. Cela permet de visualiser rapidement l'évolution des caractéristiques structurales et magnétiques des échantillons lors des traitements thermiques mais cela ne reflète en aucun cas une évolution liée à des facteurs de temps ou de température. De plus, sur la majeure partie des graphiques, des lignes ont été tracées entre les points, ces lignes sont uniquement des guides pour les yeux puisque les échelles (temps et températures) ne sont pas respectées. Ce type de représentation des résultats a été utilisé pour l'ensemble des échantillons.

Il faut cependant rappeler que le but de cette thèse n'est pas d'étudier l'influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure ou sur les propriétés magnétiques des rubans mais bien de corréler les propriétés magnétiques et structurales. Nous ne

nous intéressons donc qu'à l'état initial des rubans et à leur évolution lors de recuits, sans chercher à en optimiser la fabrication.

## 2 Caractérisation structurale

La caractérisation structurale des rubans a été réalisée à l'aide de nombreuses techniques expérimentales, telles que la Diffraction des Rayons X (DRX), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Microscopie Electronique en Transmission (MET), la Microscopie Ionique (FIM), la Microscopie Ionique à 3 Dimensions (FIM3D), la Sonde Atomique Tomographique (SAT) et la Diffusion des Neutrons aux Petits Angles (DNPA).

L'utilisation de toutes ces techniques a permis de caractériser la structure des échantillons à différentes échelles, de corrélérer les résultats obtenus grâce à chaque technique et enfin de minimiser le nombre d'analyses faites par FIM, FIM3D et par SAT. En effet, les échantillons utilisés pour ces techniques ne sont pas faciles à réaliser et le pourcentage de réussite est plutôt faible (voir section II. 2.3.1).

La Microscopie Electronique à Balayage, couplée avec la spectrométrie EDX nous a permis de confirmer la composition des échantillons. Les résultats ont montré que les rubans ont, à l'échelle macroscopique, la composition désirée. Ces mesures ne seront pas présentées dans ce manuscrit. La DRX nous a permis de caractériser la structure des phases en présence. Une caractérisation grossière de la taille des nanoparticules, de la taille des grains, ainsi que des mesures locales de composition ont été réalisés à l'aide de la microscopie Electronique en Transmission. Enfin, la Sonde Atomique Tomographique et la Microscopie Ionique en 3 Dimensions ont permis une caractérisation fine de la taille, de la composition et de la densité numérique des particules et de tous les paramètres structuraux qui en découlent.

---

### 2.1 Diffraction des Rayons X

Les spectres de DRX ont été réalisés en majeure partie en mode  $\theta$ ,  $2\theta$  sur le diffractomètre commercial Brücker D8 du GPM, voir

Figure II-3. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode de cobalt ( $\lambda=0,17889$  nm). Afin d'augmenter la précision, d'autres spectres ont été réalisés sur le diffractomètre commercial Brücker D5005 et sur le goniomètre à haute résolution 4 cercles, Seifert MZ VI HR équipé d'un monochromateur Bartels à double réflexion du laboratoire LMP de l'université de Poitiers, voir Figure II-4, en collaboration avec

Pierre Olivier Renault. Ces diffractomètres sont équipés d'anticathodes de cuivre ( $\lambda=0,15406$  nm).

La Figure II-3 présente le schéma général d'un diffractomètre. Ce dispositif comprend une source de radiation qui peut être une source de rayons X telle qu'un tube de RX à anticathode de cuivre ou de cobalt. Un monochromateur peut être placé après la sortie du faisceau généré par la source de radiation. Dans ce cas, une première optique de collimation permet de focaliser le faisceau à l'entrée du monochromateur limitant son ouverture à un angle  $\alpha_1$ . A la sortie du monochromateur, le faisceau est focalisé par l'optique primaire située avant l'échantillon avec un angle d'ouverture  $\alpha_2$ . Le faisceau diffracté suivant la loi de Bragg:  $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$  est focalisé par l'optique secondaire située à l'entrée du détecteur avec un angle d'ouverture  $\alpha_3$ . Pour obtenir une bonne résolution des pics de diffraction enregistrés par le diffractomètre il est nécessaire de bien choisir l'angle du monochromateur et d'optimiser les ouvertures  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  des fentes des collimateurs en fonction de l'échantillon mesuré.

On obtient un diffractogramme (Intensité = f (angle)) qui présente des pics d'intensité pour certains angles. A l'aide de la relation de Bragg, il est possible de calculer le paramètre de maille des phases en présence.

Dans le cas d'une maille cubique, il est possible calculer le paramètre de maille à l'aide de la formule suivante :

$$a = d_{h,k,l} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Où  $a$  est le paramètre de maille,  $d$  la distance réticulaire,  $h$ ,  $k$  et  $l$  les indices de Miller des plans cristallographiques.

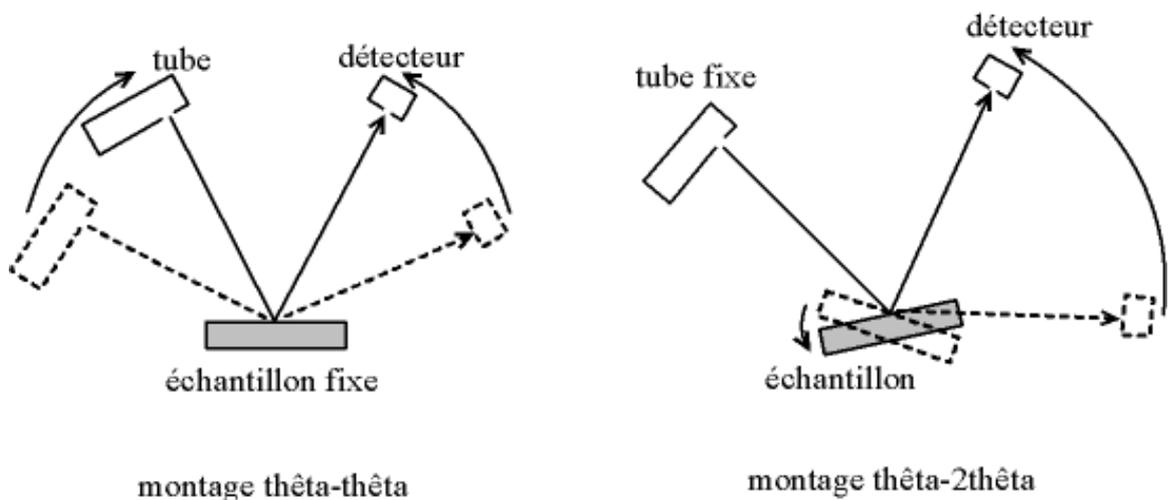
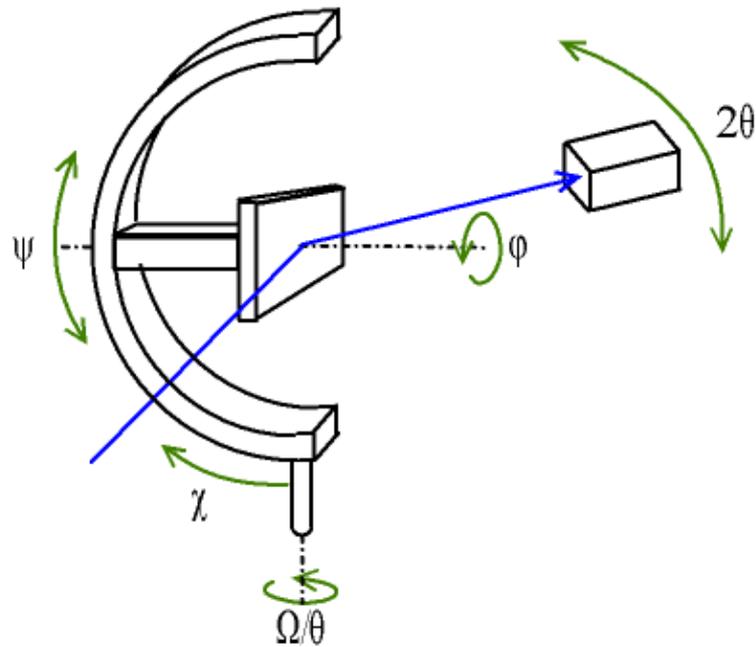


Figure II-3: Montages possibles avec le Brucker D8 du GPM



**Figure II-4: Schéma d'une tête goniomètre à 4 cercles comme en est équipé le Seifert du LMP de Poitiers**

A l'aide de la diffraction des rayons X, il est possible de mesurer la proportion relative de chaque phase dans l'échantillon. En effet, l'aire sous les pics correspond au pourcentage de phase. De plus, en faisant une analyse de la forme du pic, il est possible de déterminer la taille des domaines cristallins. La largeur à mi hauteur de chaque pic (Full Width at Half Maximum FWHM) peut être reliée aux conditions instrumentales, à la taille des cristallites, et aux microcontraintes présentes dans l'échantillons [Cheary 04].

## 2.2 Microscopie Electronique en Transmission

Les observations de microscopie électronique en transmission ont été réalisées sur le JEOL 2000 FX du GPM de Rouen, ainsi que sur le Tecnai F20 de l'Institut de Chimie des Matériaux de Paris Est (ICMPE, ex CECM) de Thiais, en collaboration avec G.Y. Wang. Ce microscope opère sous une tension de 200 kV, il est équipé d'un canon à émission de champ (Field Emission Gun, FEG), d'un filtre GATAN GIF, pour l'imagerie filtrée en énergie (Energy Filtered Imaging Transmission Electron Microscopy, EFTEM) et d'un spectromètre EDAX- EDX, qui permet de mesurer la composition des zones analysées (avec une résolution latérale de l'ordre de 1-2nm).

### 2.2.1 Préparation des échantillons

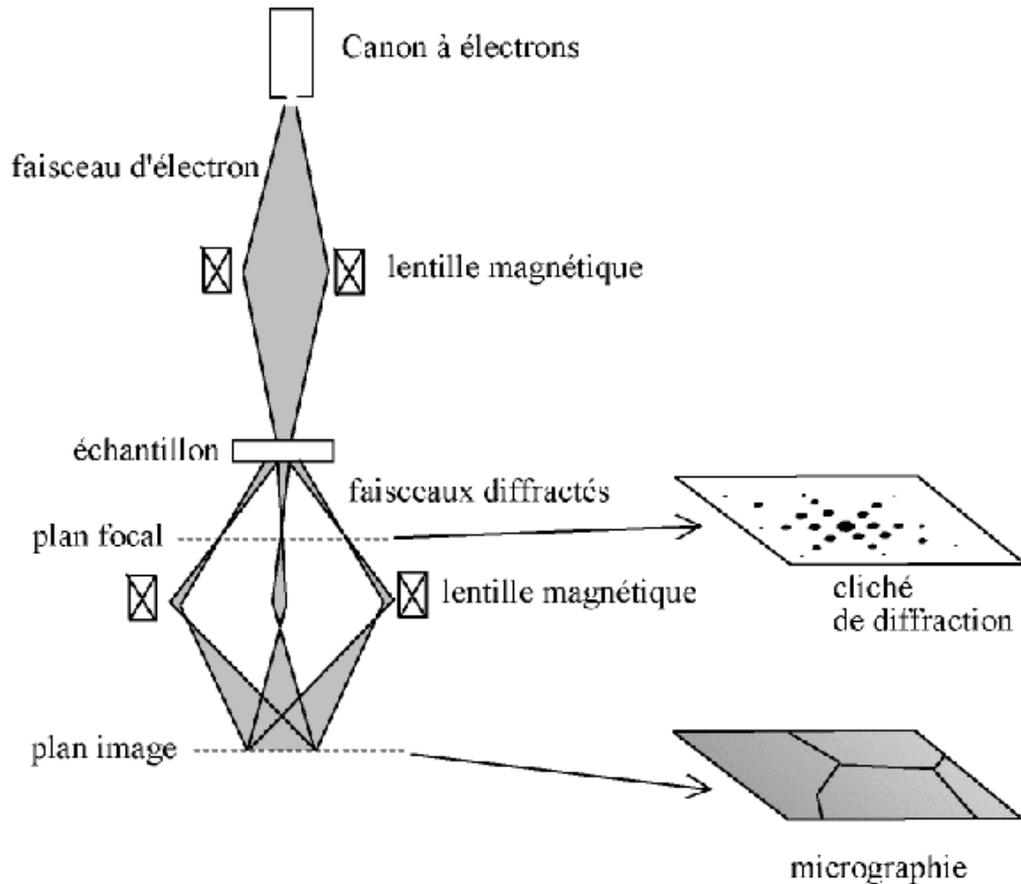
---

Des rondelles de 3mm de diamètre ont été découpées dans les rubans. L'épaisseur des rubans étant suffisamment faible ( $< 50\mu\text{m}$ ), ces rondelles ont ensuite été amincies par bombardement ionique au PIPS (GATAN), ou DUO MILL (GATAN). L'énergie des ions d'Argon incidents a été régulièrement diminuée au cours de l'amincissement, ainsi que l'angle d'incidence du faisceau. Ainsi l'énergie des ions a varié entre 4,5 et 3 keV, et l'angle d'incidence a varié entre  $\pm 6^\circ$  et  $\pm 3^\circ$ . Cela a permis d'obtenir des lames minces d'une qualité suffisante pour l'observation des nanoparticules par EFTEM. L'amincissement par bombardement d'ions crée des défauts en surface (amorphisation, taches de bombardement) qui sont visibles à fort grossissement sur tous nos échantillons.

### 2.2.2 Principe de la Microscopie Electronique en Transmission

---

Le principe de fonctionnement d'un MET est le suivant : un faisceau monoénergétique d'électrons, formé dans le canon à électrons est projeté sur l'échantillon, voir Figure II-5. Un ensemble de lentilles permet de régler le faisceau de manière à ce qu'il soit parallèle lorsqu'il traverse l'échantillon. Ces électrons vont interagir avec l'échantillon, et seront récoltés à différents endroits du microscope et par différentes sortes de détecteur selon l'information que l'on veut obtenir.



**Figure II-5: Schéma de principe d'un Microscope Electronique en Transmission**  
 [www.techno-science.net]

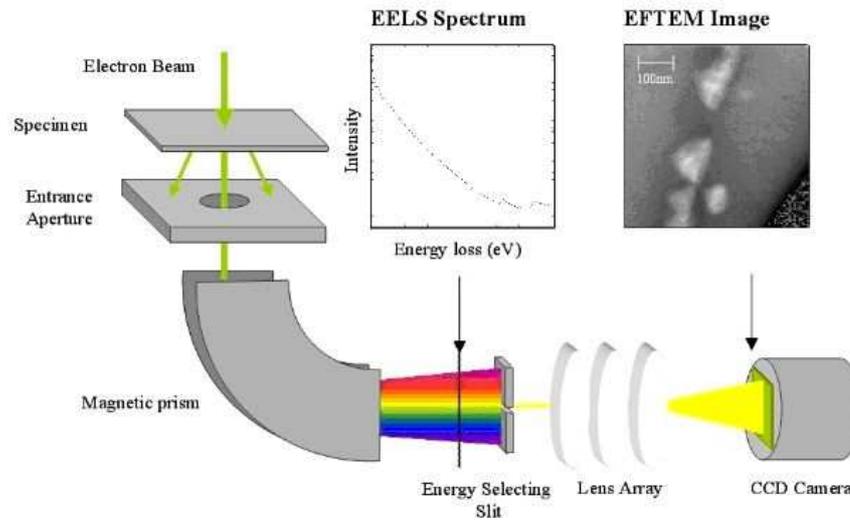
On distingue deux types d'interaction :

- les interactions élastiques, qui ont lieu sans perte d'énergie des électrons incidents.
- les interactions inélastiques, qui mettent en jeu un transfert d'énergie du rayonnement électronique incident vers le matériau.

Les électrons issus des interactions élastiques sont utilisés pour les observations en mode dit conventionnel ou classique. Ils permettent d'obtenir des clichés des contrastes de diffraction qui proviennent de changement d'orientation du cristal ou de changements de structure du cristal. Les images ainsi obtenues permettent de mettre en évidence et de caractériser des phases ayant différentes structures cristallographiques.

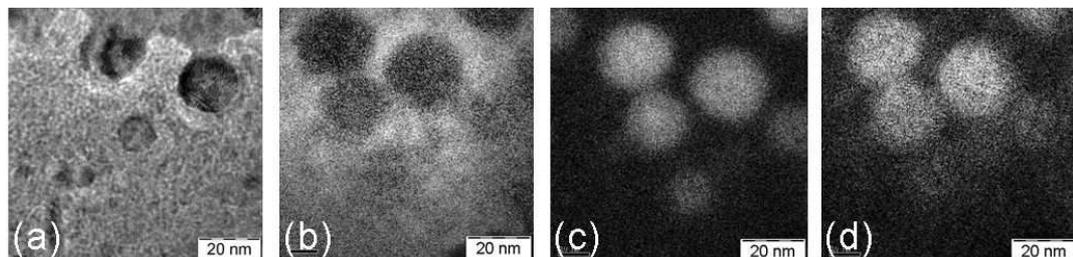
Les électrons ayant subi des interactions inélastiques sont utilisés pour créer des images de contrastes chimiques. Lorsqu'ils se désexcitent, les atomes de l'échantillon créent un rayonnement X qui peut être récolté dans un détecteur de microanalyse X (EDX), qui permet de tracer des spectres X et de mesurer localement les compositions de l'échantillon. En effet, chaque atome d'une nature chimique donnée émet un spectre X caractéristique. Les électrons inélastiques peuvent aussi être

utilisés pour créer des images filtrées en énergie et pour tracer des spectres de perte d'énergie (Electron Energy Loss Spectroscopy).



**Figure II-6: Schéma de principe de la spectroscopie de perte d'énergie et de l'imagerie filtrée en énergie. [msm.cam.ac.uk]**

Pour créer une image filtrée en énergie, on filtre les électrons qui ont l'énergie spécifique d'un élément, à l'aide du filtre GIF, situé en dessous de la colonne, voir Figure II-6. Ainsi les images créées sont des cartes élémentaires, voir Figure II-7. Lorsqu'un élément est présent il apparaît en blanc, les zones noires étant les zones où cet élément n'est pas présent. Par exemple, sur la Figure II-7, on peut voir des particules qui apparaissent en blanc sur les cartes de fer et de nickel et en noir sur la carte du cuivre, cela signifie que ces particules sont constituées principalement de fer et de nickel. Le GIF peut aussi être utilisé pour créer des images appelées zero loss, où seuls les électrons ayant perdu plusieurs eV n'ont pas été détectés. Ces images ont un contraste meilleur que les images en champ clair, particulièrement lorsque l'échantillon est épais. Cette technique est plus souvent appelée EFTEM (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy).



**Figure II-7 : Image zero Loss et images filtrées en énergie d'une zone contenant des particules enrichies en fer et en nickel. (a) image zero loss, (b) carte du cuivre, (c) carte du fer, (d) carte du nickel**

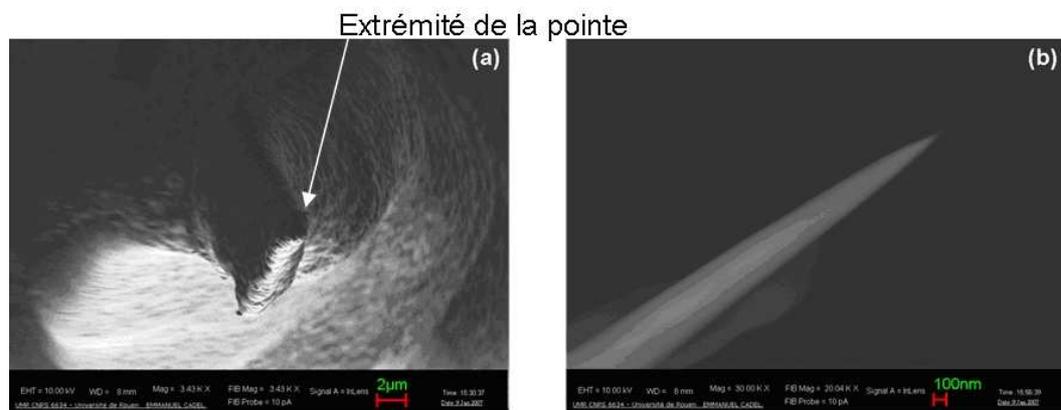
## 2.3 La Sonde Atomique et la Microscopie Ionique

### 2.3.1 Préparation des échantillons

Pour les analyses en Sonde Atomique, les échantillons ont été préparés en trois étapes : tout d'abord les rubans ont été découpés sous forme de lamelles de quelques dizaines de  $\mu\text{m}^2$  de section, puis ils ont été amincis par une méthode électrochimique de manière à obtenir des pointes ayant un rayon de courbure variant entre 1 et  $0,5 \mu\text{m}$  et enfin, ils ont été amincis sous un faisceau d'ions gallium par Faisceau d'Ions Focalisés (FIB). La Figure II-8 (a) présente une pointe après amincissement électrochimique. On peut voir une très forte rugosité qui est créée lors de l'amincissement électrochimique, lors duquel des attaques préférentielles ont lieu. La Figure II-8 (b) présente la même pointe après amincissement par FIB. Un affinage de la pointe par FIB permet à la fois d'avoir des pointes fines et droites, avec un rayon de courbure inférieur à  $50 \text{ nm}$ , mais aussi de limiter la rugosité de la pointe et donc d'augmenter le pourcentage de réussite des analyses.

L'amincissement électrochimique a été réalisé à l'aide de la solution suivante :  $10 \text{ g Na}_2\text{CrO}_4 (\text{H}_2\text{O})_4 + 100 \text{ ml}$  d'acide acétique, sous une tension de  $5 \text{ V}$  à température ambiante [Miller 96].

L'amincissement par FIB s'est fait à l'aide du MEB LEO FE1530 du GPM, équipé d'une colonne FIB ORSAY PHYSICS sous un faisceau ayant une intensité de  $500 \text{ pA}$ , et un flux d'ions Gallium de  $2 \times 10^{19} \text{ ions/cm}^2$ .



**Figure II-8: (a) Pointe après amincissement électrochimique et (b) après amincissement par FIB .**

### 2.3.2 Microscopie Ionique (FIM) et Microscopie Ionique en 3D (FIM3D)

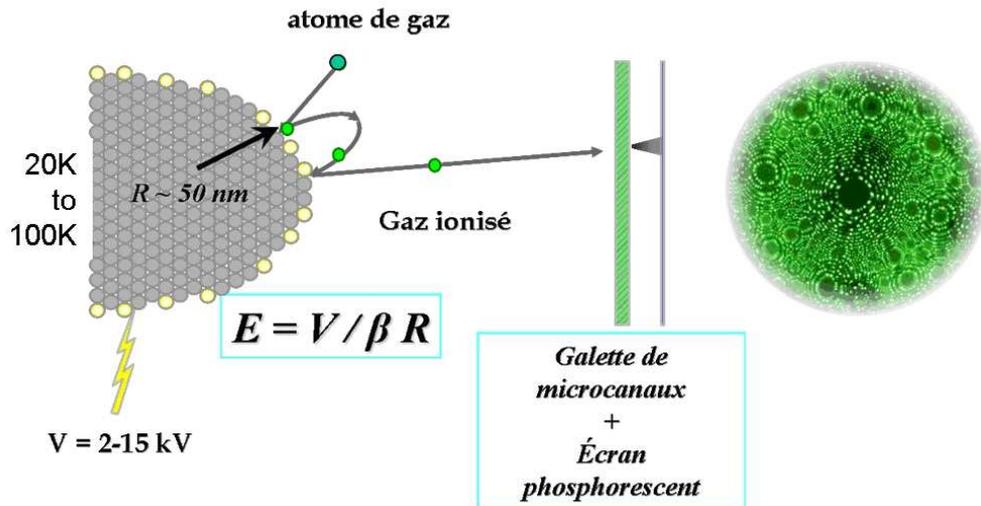
---

La microscopie Ionique a été découverte par E.W. Müller dans les années 60 [Müller 60]. Son principe repose sur l'évaporation par effet de champ et permet d'observer la surface d'un métal à l'échelle atomique. La Figure II-9 présente le schéma de principe de la Microscopie Ionique. Les échantillons ont la forme de pointes ayant un rayon de courbure variant entre 20 et 100 nm. Un potentiel électrique  $V$  de plusieurs kV est appliqué à la pointe, il donne lieu à un champ électrique  $E$  :

$$E = \frac{V}{\beta \cdot R}$$

Où  $\beta$  est un facteur géométrique qui caractérise la forme de l'échantillon et  $R$  est le rayon de courbure de la pointe. On obtient un champ électrique de quelques dizaines de V/nm à l'extrémité de la pointe. L'échantillon est ensuite placé dans une enceinte froide (20 à 100K), à l'intérieur de laquelle se trouve un gaz image (He, Ne, Ar ou H) à une faible pression ( $\sim 10^{-5}$  torr). Sous l'effet du champ électrique, les atomes de gaz s'ionisent par effet de champ lorsqu'ils passent près de la surface de l'échantillon. Ils perdent un électron au profit de l'échantillon conducteur et se retrouvent accélérés par le champ électrique jusqu'au détecteur. Celui-ci libère une gerbe d'électrons lorsqu'un ion le touche, gerbe d'électrons qui est projetée sur un écran phosphorent. Ainsi une image de la surface de l'échantillon est créée. Les points brillants correspondent aux zones où le champ électrique est le plus élevé, c'est-à-dire aux terrasses atomiques, qui sont les intersections du réseau cristallin et de la surface quasi hémisphérique de la pointe. On obtient une image avec la résolution atomique.

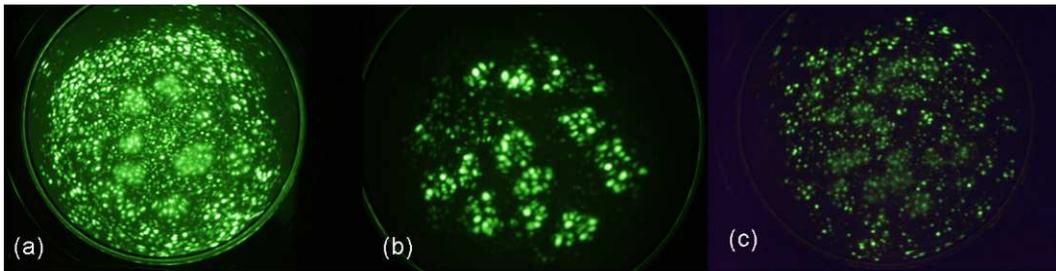
La Microscopie Ionique est principalement utilisée pour déterminer l'orientation des pointes. En effet à l'aide des pôles, qui sont les cercles concentriques apparaissant par exemple sur la Figure II-9, il est possible de déterminer la structure et l'orientation des échantillons.



**Figure II-9: Schéma de principe de la microscopie ionique. Image ionique de cuivre pur à 20K. Chaque point brillant est un atome (image F. Danoix)**

En utilisant le fait que différentes phases peuvent avoir des champs d'évaporation différents, il est aussi possible de faire apparaître un contraste de phase. En changeant certains paramètres expérimentaux tels que la température, le gaz image et la pression du gaz image, il est possible de renforcer ou non le contraste comme le montre la Figure II-10. Cette figure présente la surface d'un échantillon de  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  où des précipités enrichis en fer et en nickel apparaissent en brillant alors que la matrice apparaît en sombre. En changeant les conditions expérimentales telles qu'ici la nature du gaz image et la température on renforce le contraste de phase. Par exemple, sur la Figure II-10, l'évaporation a été réalisée à 80K, avec comme gaz image de l'hydrogène et du néon. Sur cette image, on peut voir à la fois les atomes de la matrice et en flou, des précipités ayant un champ d'évaporation plus important que la matrice.

Lorsque l'on retire le néon, voir Figure II-10 b, le contraste entre les phases s'accroît et seuls les précipités à haut champ sont visibles. En augmentant la température, on réduit le risque de rupture de la pointe, mais la matrice devient moins contrastée, voir Figure II-10(c).



**Figure II-10 : influence des paramètres d'analyse sur les contrastes de phase (a) 80K (H+Ne), (b) 95K (H), et (c) 115K (H+Ne). Le diamètre du détecteur représente environ 70 nm.**

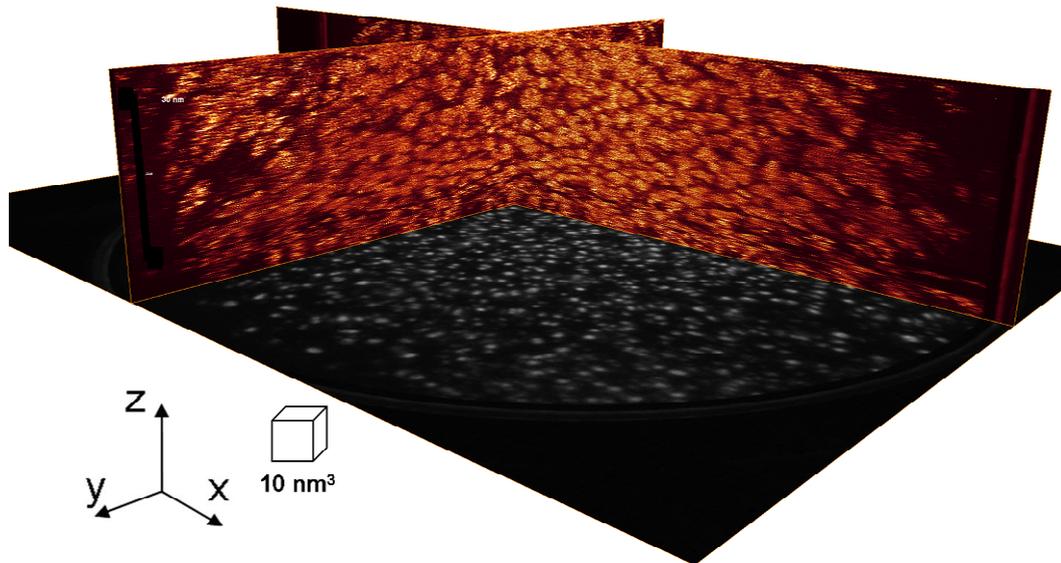
Ce contraste de phase a été utilisé pour déterminer la taille des particules, à l'aide de la microscopie ionique en 3 Dimensions.

Cette technique consiste à évaporer la pointe avec un taux d'évaporation constant, à enregistrer à intervalles de temps constant des images de la surface de l'échantillon, et à reconstruire le volume analysé en superposant les images enregistrées. La reconstruction du volume se fait à l'aide du logiciel AMIRA, voir Figure II-11. Les images originales se trouvent dans le plan (x,y) et l'évaporation a lieu suivant l'axe z.

La calibration des images en (x,y) se fait à l'aide la méthode de Drechsler [Vurpillot 07], la calibration en z se fait en comptant le nombre de plans atomiques.

Toute la difficulté de ce type d'analyse consiste à obtenir un volume dans lequel le contraste entre les précipités et la matrice est important, pour pouvoir les visualiser en trois dimensions, mais aussi un volume dans lequel on observe des pôles, nécessaires pour la calibration du volume. Dans ce type d'échantillons, les pôles sont plus facilement visibles dans la matrice, il est donc nécessaire de voir à la fois les précipités et la matrice.

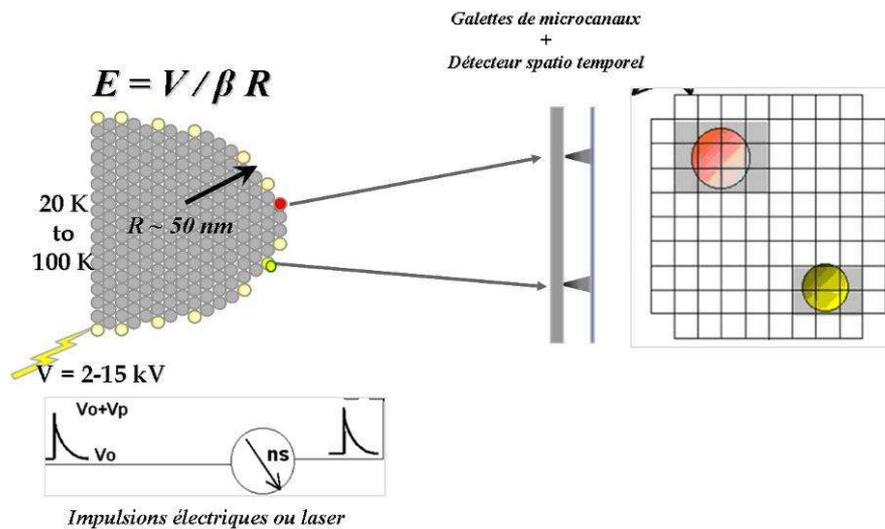
Les volumes explorés, donc le nombre de clichés et donc la quantité d'information étant trop importants, aucune correction de la courbure de la pointe n'a été faite sur les images présentées dans cette étude, c'est pourquoi certaines particules peuvent apparaître plus allongées lorsqu'elles se trouvent sur le bord du volume. Il faut noter qu'une telle correction est cependant possible [Vurpillot 07, Jessner 07]



**Figure II-11: Exemple de volume obtenu par FIM 3D sur un échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ . L'image originale est représentée en noir et blanc et les images reconstruite en couleur. Les précipités apparaissent en brillants et la matrice en noir.**

### 2.3.3 Sonde Atomique Tomographique (SAT)

Le principe de la Sonde Atomique Tomographique est cousin de celui de la Microscopie Ionique. L'échantillon se trouve toujours sous la forme d'une pointe dont le rayon de courbure varie entre 20 nm et 100 nm. Il est placé dans une enceinte froide (20-100K) et sous ultra vide ( $\sim 10^{-10}$  torr). Un potentiel électrique est appliqué à la pointe sous la forme de pulses électriques, les atomes situés sur les bords des terrasses atomiques vont s'ioniser [Miller 96] et être accélérés vers un détecteur spatial et temporel, voir Figure II-12. En mesurant le temps de vol de ces atomes, il est possible de déterminer leur rapport masse/charge, c'est le principe de la spectrométrie de masse. A l'aide de calculs géométriques et de leur position sur le détecteur, il est aussi possible de déterminer la position initiale des atomes dans la pointe [Miller 96].



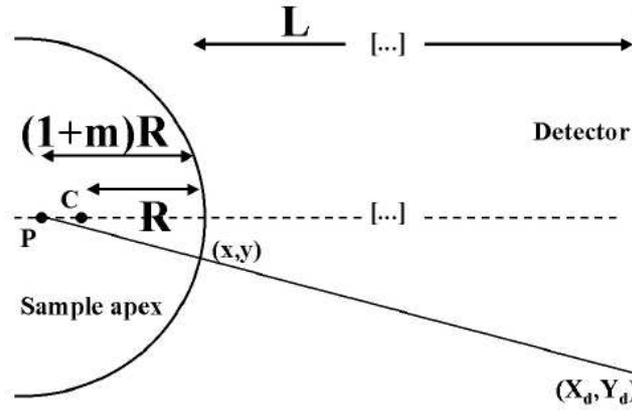
**Figure II-12: Principe de fonctionnement de la Sonde Atomique Tomographique**

Dans le cas de matériaux fragiles ou mauvais conducteurs, il est possible d'évaporer les atomes de la surface en utilisant des pulses laser et non électriques. Cela permet de baisser le potentiel d'évaporation de la pointe et donc de diminuer la contrainte appliquée à la pointe et les risques de rupture prématurés. Les rubans de CuFeNi étant des matériaux très fragiles pour l'analyse en Sonde atomique, ils ont été évaporés sous impulsions laser femtoseconde [Gault 06], sur la Sonde Atomique du GPM LATAP (Laser Assisted Tomographic Atom Probe). Certaines analyses ont été réalisées avec une longueur d'onde du laser dans l'infrarouge et d'autres dans le vert. Ces expériences ont été réalisées sur des montages expérimentaux non stabilisés, ce qui n'a pas permis d'étudier l'influence de la longueur d'onde sur les conditions d'analyse. Cependant aucune influence de la longueur d'onde sur les compositions mesurées n'a été mise en évidence.

### **Méthode de reconstruction, effet de loupe ou grandissement local**

[De Gueuser 05]

Les méthodes de reconstructions des volumes de SAT ont été bien détaillé dans le passé [Bas 95, De Gueuser 05]. Les atomes évaporés sont les atomes de surface de l'échantillon, et les atomes s'évaporent couche atomique par couche atomique. Ainsi, en classant les atomes par leur ordre d'arrivée, il est possible de reconstruire le volume avec la résolution des plans atomiques [Bas 95].



**Figure II-13: Schéma simplifié de la pointe et du détecteur, utilisé pour déterminer les paramètres de projection nécessaires à la reconstruction des volumes de SAT.**

La calibration du volume analysé se fait en considérant la SAT comme un microscope à projection ponctuelle. L'échantillon, préparé sous la forme d'une pointe, est caractérisé par le rayon de courbure à son extrémité  $R$ , voir Figure II-13. Le grandissement  $\eta$  de la projection est fortement dépendant du rayon de courbure  $R$ . Dans cette configuration, les trajectoires des ions proviennent du point  $P$  de projection situé à une distance  $(1+m) \times R$  de la surface de l'échantillon, avec  $m$  un facteur géométrique sans dimension généralement égal à 0,6. Le grandissement  $\eta$  vaut donc :

$$\eta = \frac{L}{(1+m)R}$$

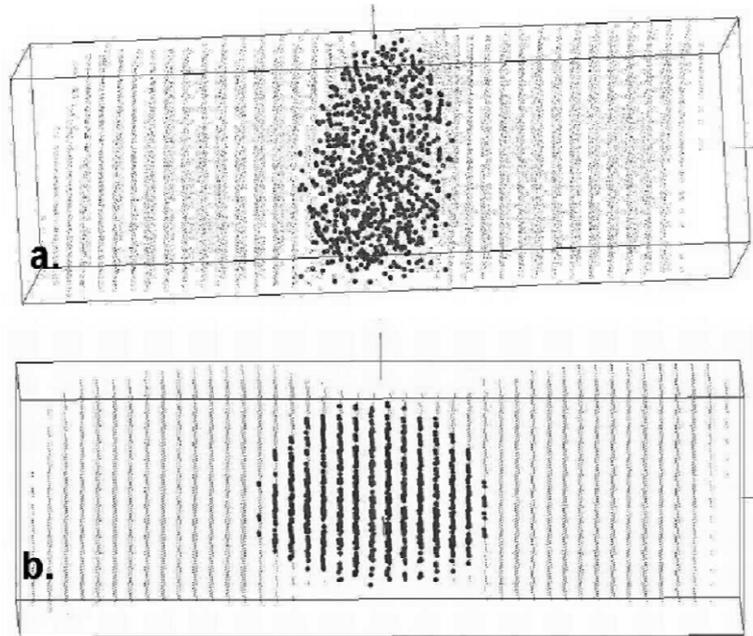
et  $R$  est relié au potentiel total  $V$  appliqué sur l'échantillon par la relation  $R = \frac{V}{E\beta}$ , avec  $E$  le champ d'évaporation du matériau et  $\beta$  un facteur géométrique sans dimension généralement égal à 6. A l'aide de ces deux relations, le grandissement de la projection peut être calculé pour chaque atome détecté et on peut déduire sa position initiale  $(x,y)$  à la surface de l'échantillon à partir de sa position d'impact sur le détecteur. La troisième coordonnée,  $z$ , qui est la profondeur dans l'échantillon est incrémentée pour chaque atome du rapport entre son volume atomique et la surface d'analyse  $S_a$ . A partir de la surface du détecteur et du grandissement  $\eta$ , il est possible de calculer  $S_a$  avec la formule suivante :  $S_a = \frac{S_d}{\eta^2}$ .

Cet incrément ne prend pas en compte la courbure de la pointe, il est donc nécessaire d'effectuer une correction de courbure dépendant de la position sur la surface.

De très bons résultats sont obtenus grâce à cette méthode de reconstruction, cela permet d'obtenir une bonne résolution des plans atomiques perpendiculaires à la direction d'analyse. Cependant, dans le cas des matériaux biphasés, où les champs d'évaporation entre les deux phases sont différents, des phénomènes de grandissement locaux ou effets de loupe sont observés. Pour bien comprendre ces phénomènes, De Gueuser [De Gueuser 05] a simulé l'analyse d'un précipité d'atomes d'espèces B dans une matrice de A intercepté partiellement. Le précipité, cohérent avec la matrice, a un champ d'évaporation 1,25 fois plus grand que celui de la matrice. La simulation a été faite en utilisant le modèle développé par Vurpillot [Blavette 01, Vurpillot 01]. Pour chaque atome, détecté sur un détecteur virtuel de surface  $S_d$  fixe, la position sur le détecteur et la position initiale sur la surface de l'échantillon sont détectés.

Le volume reconstruit par la méthode standard est présenté sur la Figure II-14(a) et la position initiale des atomes est présentée sur la Figure II-14(b). Alors que le précipité est en réalité parfaitement sphérique, il apparaît avec la forme d'une lentille sur le volume reconstruit et il n'y a visuellement pas ou très peu de continuité des plans atomiques à travers le précipité. De plus, de fortes variations de densité atomique dans le précipité et à son interface apparaissent. Cela est dû à la différence de champ d'évaporation entre les deux phases. Lors de l'évaporation, les atomes de la matrice situés à proximité du précipité vont s'évaporer avant ceux du précipité. Le rayon de courbure sera localement plus petit au niveau de précipité. Le champ électrique sera localement plus important et deux grandissements distincts vont apparaître, un pour la matrice, et un pour le précipité.

Ainsi le précipité apparaît déformé sur le volume d'analyse, il est écrasé dans la direction de l'analyse, soit sa profondeur. Ce phénomène est appelé effet de loupe ou grandissement local et il a été traité à de nombreuses reprises, notamment par Blavette et Vurpillot [Blavette 01, Vurpillot 00, Vurpillot 01]. Ce phénomène peut s'avérer gênant lors de l'analyse des résultats, notamment lors de la mesure des tailles des précipités, de la mesure des concentrations ou de l'analyse des profils de concentration.



**Figure II-14: [De Gueuser 05] Simulation d'une analyse de SAT d'un alliage A-B contenant un précipité sphérique dont le champ relatif est de 1,25. (a) Méthode de reconstruction standard, (b) Positions initiales des atomes dans l'échantillon.**

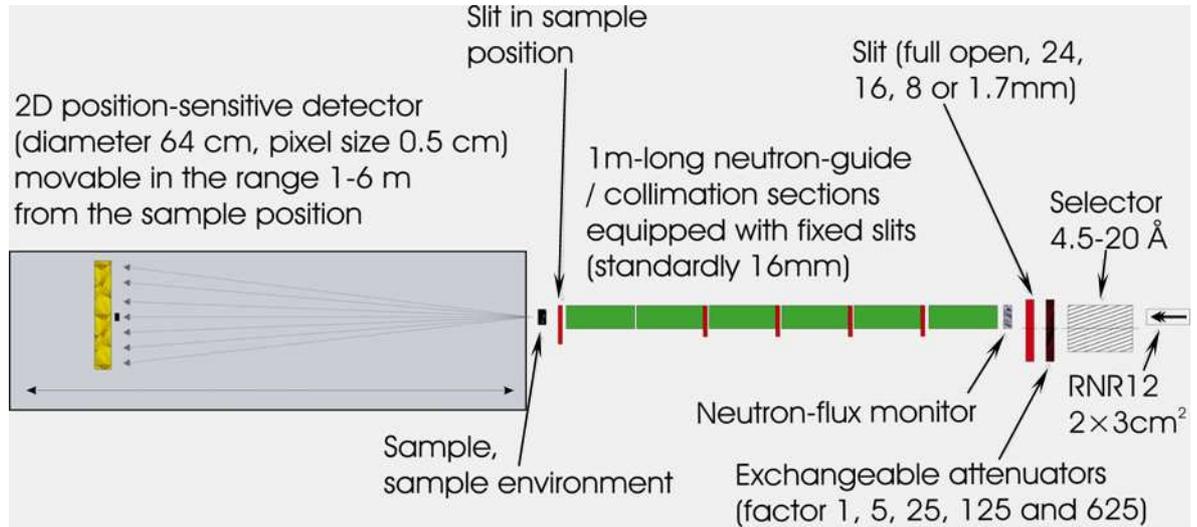
## 2.4 Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA)

[Perrard 04]

Les techniques de diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA en français ou Small-Angle Neutron Scattering SANS, en anglais) sont largement utilisées en science des matériaux puisqu'elles permettent d'étudier l'état de dispersion moyen d'une phase dans un volume [Bacon 62, Glatter 82]. Ces techniques présentent des avantages évidents par rapport aux techniques de caractérisation plus locales (i.e. la microscopie électronique en transmission, la Sonde atomique et la microscopie ionique) puisqu'elles permettent d'avoir accès à des grandeurs moyennes caractérisant l'état de précipitation (fraction volumique et rayon moyen), en s'affranchissant ainsi des hétérogénéités du matériau. Dans les cas favorables, ces techniques peuvent aussi permettre d'estimer la distribution en taille des particules.

Les analyses par diffusion des neutrons aux petits angles ont été réalisées sur le diffractomètre SANSII à la source à spallation suisse, SINQ, Paul Scherrer Institute, Suisse, voir Figure II-15. Les distances entre le détecteur et l'échantillon ont varié entre 1,2 m et 6 m. Les échantillons ont été empilés dans un porte échantillon

recouvert de cadmium. Les mesures ont été faites sans champ magnétique et avec un champ magnétique appliqué de 1T.



**Figure II-15: Schéma du diffractomètre SANS II à SINQ [document SINQ].**

Les principes de la diffusion des neutrons à petits angles ne seront pas détaillés dans ce manuscrit. Ils sont détaillés dans les ouvrages suivant : [Kostorz 79] et [Sköld 87]. Seuls des rappels très succincts et la méthode d'analyse seront présentés ici.

Un faisceau monochromatique est envoyé sur l'échantillon, et la variation de l'intensité diffusée est mesurée en fonction de l'angle de diffusion  $2\theta$ . Le vecteur de diffusion  $q$  caractérise la direction de diffusion, il est défini par :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}, \text{ avec } \lambda \text{ la longueur d'onde.}$$

Deux types d'interactions neutrons-matière sont alors possibles [Bacon 62] :

- Une interaction nucléaire entre le neutron et le noyau des atomes. Cette interaction est caractérisée par le paramètre  $b$  appelé longueur de diffusion. La longueur de diffusion varie d'un élément à un autre mais est indépendante du vecteur de diffusion  $q$ .

- Une interaction magnétique entre les moments magnétiques du neutron et celui de l'atome.

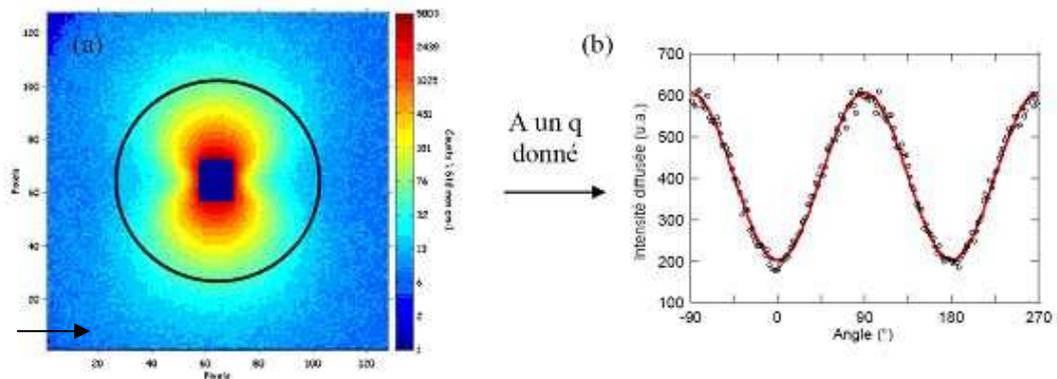
Si un matériau est magnétique, le signal obtenu sera alors la somme des deux contributions : la contribution nucléaire et la contribution magnétique. Afin de séparer les deux, l'échantillon est soumis à un champ magnétique intense. La

composante nucléaire est isotrope, alors que la composante magnétique est maximum perpendiculairement à la direction du champ.

L'intensité totale  $I$  diffusée sur un volume  $V$  peut s'écrire sous la forme [Perrard 04, Perrard 06]:

$$I = \left| \int_V \Delta\rho \times e^{iqr} dV \right|^2 \text{ avec } \Delta\rho^2 = (\Delta\rho_{nucl}^2) + (\Delta\rho_{mag}^2) \times \sin^2 \varphi$$

Ainsi, le mode de traitement des données sera le suivant : l'intensité diffusée est mesurée à un  $q$  donné, et tracée en fonction de l'angle  $\varphi$ , voir Figure II-16. La courbe est fonction de  $\sin^2 \varphi$  et un ajustement permet de déterminer les paramètres  $\Delta\rho_{nucl}$  et  $\Delta\rho_{mag}$  pour cette valeur de  $q$ .



**Figure II-16: Exemple de traitement des données d'un spectre réalisé sous champ magnétique (a) spectre expérimental et (b) ajustement en  $\sin^2 \varphi$ . [Perrard 04]**

Si cette procédure est répétée pour chaque valeur de  $q$ , on obtient l'intensité nucléaire et l'intensité magnétique en fonction de  $q$ . Cette procédure est automatiquement réalisée par le logiciel Grasp. Ce logiciel est disponible gratuitement sur le site de l'Institut Laue Langevin de Grenoble [Grasp]. Il permet de calibrer et corriger les spectres expérimentaux (détermination du centre du faisceau, corrections du bruit de fond, des angles...) et de les traiter de manière automatique.

Dans le cas de précipités magnétiques, l'intensité nucléaire permet de déterminer la taille moyenne des précipités ainsi que la distance moyenne les séparant. En effet, dans un matériau constitué d'une matrice et de précipités, le rayon de Guinier (ou le rayon de giration) est défini par  $I \propto \exp(-q^2 R_g^2 / 3)$ , avec  $I$  l'intensité diffusée. Cependant, cette approximation ne s'applique pas dans le cas où la largeur de distribution de taille des précipités est trop importante (distribution bimodale par exemple) ou dans le cas où les précipités ne sont pas équiaxes. Dans le cas où les

précipités sont des sphères monodisperses, il est possible de relier le rayon de giration au rayon de la sphère, à l'aide de la formule  $R_0 = \sqrt{\frac{5}{3}}R_g$

De plus, la représentation en  $I.q^2 = f(q)$  (ou plot de Kratky) permet d'estimer visuellement la taille moyenne des précipités, qui est inversement proportionnelle au vecteur de diffusion du maximum de cette courbe, et leur fraction volumique, qui est proportionnelle à l'aire sous la courbe. La taille moyenne des précipités sera déterminée en utilisant ces courbes [Perrard 04, Perrard 06]:

## 3 Caractérisation des propriétés magnétiques et de transport

---

### 3.1 Spectroscopie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer repose sur le principe de la résonance nucléaire sans recul [Varret 72]. Un photon gamma émis lors de la désexcitation du noyau de l'élément d'une source radioactive est absorbé par un noyau identique de l'absorbant, qui est l'échantillon à analyser. Le facteur  $f$  ou facteur Lamb-Mössbauer caractérise la fraction des noyaux de l'absorbant pour laquelle ce processus a lieu. Au laboratoire, nous utilisons une source de  $^{57}\text{Fe}$ , donc seuls des échantillons contenant du fer peuvent être étudiés.

Dans la matière, un noyau possède un certain environnement qui crée un champ magnétique et un champ électrique autour du noyau. Ceux-ci vont perturber les niveaux d'énergie du noyau : ils peuvent être déplacés ou subir une levée partielle ou totale de dégénérescence.

Ces déplacements peuvent être détectés par la spectrométrie Mössbauer. Pour ce faire, on modifie l'énergie des photons gamma émis par la source, en effectuant un balayage en énergie, qui est obtenu par effet Doppler en déplaçant la source avec une vitesse variable ( de 1 à 12 mm/s pour les spectres du  $^{57}\text{Fe}$  ).

Les interactions entre le noyau et son environnement sont les interactions hyperfines, elles sont de deux types : électriques (monopolaire et dipolaire) et magnétiques. Les paramètres hyperfins associés sont :

- **le déplacement isomérique (DI)**  $\delta$  qui résulte de l'interaction entre la distribution de charge nucléaire et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire. Des informations de nature chimique peuvent être extraite de ce paramètre, telles que l'état d'oxydation, la covalence, la coordinence, etc. Le déplacement isomérique déplace globalement les niveaux d'énergie, on observe alors un déplacement du ou des pics d'absorption.

- **la séparation quadripolaire (SQ)** qui permet de caractériser les distorsions locales des sites cristallographiques. SQ dépend de l'écart à la symétrie sphérique du noyau et de la non homogénéité du champ électrique entourant le noyau.

- **le champ hyperfin ( $B_{hf}$ )** est un champ magnétique créé au noyau par son environnement électronique. A ce champ peut s'ajouter un champ extérieur qui permettra de mettre en évidence le type de comportement magnétique de l'échantillon étudié (Mössbauer sous champ). Son effet se caractérise par une levée totale de la dégénérescence des niveaux d'énergie. On observe alors, dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ , un sextuplet constitué de six raies équidistantes, le champ hyperfin se calculant avec l'écart entre les raies extrêmes.

Ces trois effets peuvent exister simultanément. On détermine alors les intensités relatives des raies ainsi que les écarts entre ces raies en résolvant l'hamiltonien total. Le Tableau II-1 présente des exemples de spectres présentant les différents paramètres hyperfins.

Les spectres présentés dans cette étude ont été mesurés en transmission. Cela permet une analyse de tout le volume de l'échantillon. Ces derniers sont sous forme de plaquettes dont l'épaisseur ne doit pas être supérieure à 50  $\mu\text{m}$ . Dans notre cas, les rubans ont été analysés sans préparation préalable, puisqu'ils étaient suffisamment fins. La Figure II-17 présente le schéma de principe d'un dispositif de spectrométrie Mössbauer par transmission. Ce dispositif comprend une source mobile radioactive émettrice de photons gamma, l'échantillon à analyser, et un dispositif de comptage des photons non absorbés en fonction de leur énergie.

Origine	ELECTROSTATIQUE		MAGNETIQUE
	Déplacement isomérique	Couplage quadrupolaire	Interaction magnétique Zeeman
Paramètre	$\delta$ ou $DI$	$SQ$ ou $\Delta E_Q$	$B_{hf}$
Niveau d'énergie et transitions			
Spectre Mössbauer type			
Comportement magnétique	Paramagnétique	Ferromagnétique de petite taille	Ferromagnétique

Tableau II-1: Paramètres hyperfins et spectres Mössbauer correspondants.

[Micha 02]

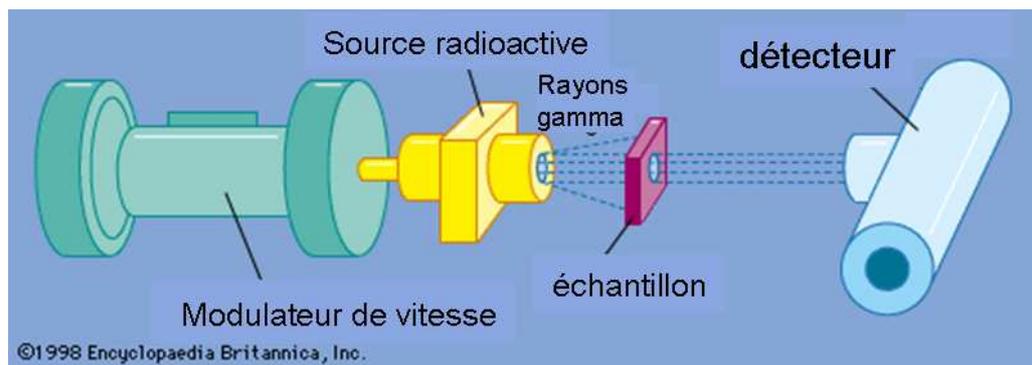


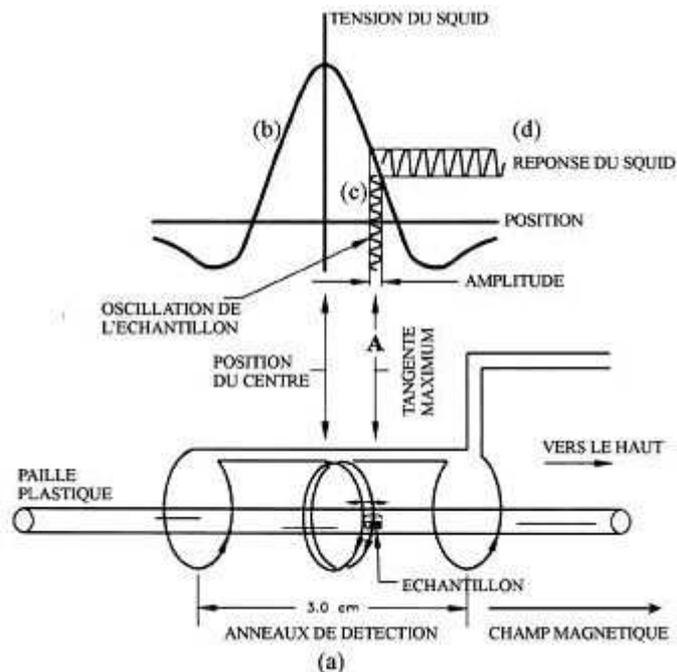
Figure II-17: Schéma de principe d'une chaîne Mössbauer en transmission

L'ajustement des spectres a été réalisé à l'aide du logiciel Mosfit, qui utilise le code source NFIT développé par Jacques Teillet et François Varret [Teillet 76, Lardé 05]. Il ajuste, à l'aide d'une méthode des moindres carrés, les paramètres hyperfins de la contribution de chaque spectre théorique. Chaque contribution est caractérisée par l'ensemble des paramètres expérimentaux suivants : le champ hyperfin, le

déplacement isomérique, la séparation quadrupolaire, la largeur des raies, et leur intensité relative. De plus, le logiciel fournit pour chaque contribution la proportion relative de chaque spectre théorique au spectre expérimental [Lardé 05].

### 3.2 Mesures Magnétiques

Les cycles d'hystérésis et les courbes Zero Field Cooled / Field Cooled (ZFC/FC) ont été réalisés à l'aide d'un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) commercial de Quantum Design modèle MPMS-XL. Le champ maximum applicable est de 5 T, et la gamme de température de mesure va de 1,5K à 400K. Sa sensibilité est d'environ  $10^{-10} \text{ Am}^2$  ( $10^{-7} \text{ uem}$ ).



**Figure II-18. Représentation schématique du magnétomètre SQUID: a) anneaux de détection et de compensation; b) variation de la tension de SQUID en fonction de la position de l'échantillon; c) détection en mode "tangente maximum" d) réponse du SQUID**

Le principe est basé sur le déplacement de l'échantillon à l'intérieur d'un jeu de bobine. Un anneau supraconducteur en niobium, fermé par une jonction Josephson mesure le flux capté par les bobines. Cet anneau est plus communément appelé SQUID. Il délivre une tension strictement proportionnelle au courant circulant dans sa boucle d'entrée, voir Figure II-18. Les anneaux de détection sont localisés au centre de l'aimant supraconducteur produisant le champ de mesure et à l'extérieur de

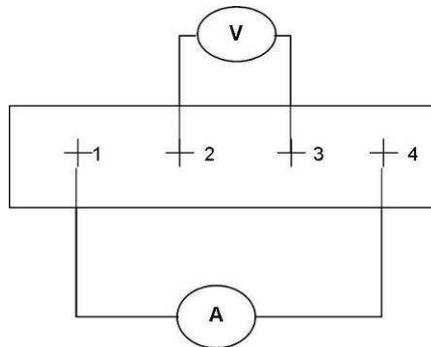
la chambre de l'échantillon. La mesure est effectuée en déplaçant l'échantillon à travers ces anneaux de détection.

Les cycles d'hystérésis sont des courbes d'aimantation réalisées en fonction du champ magnétique à une température donnée. Les courbes ZFC/FC sont des courbes d'aimantation mesurées sous un champ fixe et en fonction de la température.

### 3.3 Propriétés de transport, Magnétorésistance

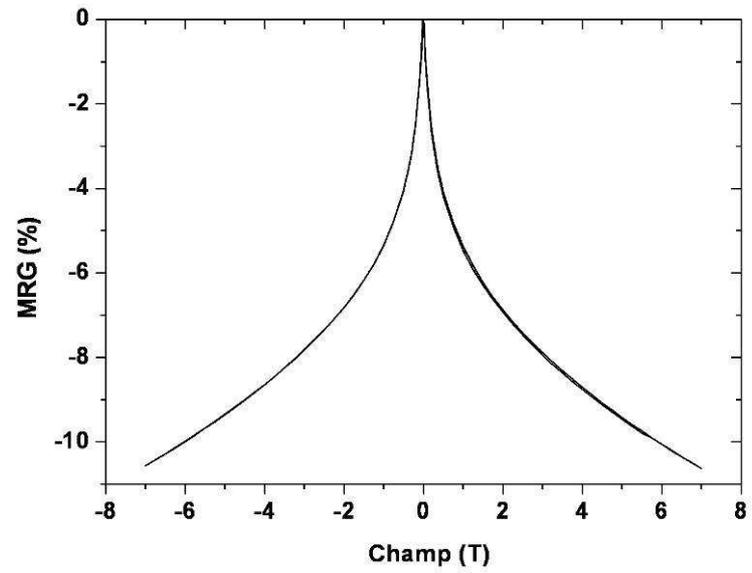
La magnétorésistance a été mesurée en fonction du champ appliqué pour des champs allant de -5 à +5 T, à 5 et 300 K et à l'aide de la technique de mesure dite des 4 points, voir Figure II-19. Les points 1, 2, 3 et 4 sont équidistants les uns des autres. La tension est mesurée entre les points 2 et 3 alors que l'intensité est mesurée entre les points 1 et 4. Cela permet de calculer la résistance du matériau. La magnétorésistance se calcule alors avec la formule

$$MR(\%) = \frac{\Delta R}{R} = \frac{(R(H) - R(0))}{R(0)} \times 100$$



**Figure II-19. Schéma de principe de la mesure des 4 points.**

On obtient des courbes présentant la MRG en % en fonction du champ appliqué, voir Figure II-20.



**Figure II-20: Exemple de courbe de magnétorésistance mesurée entre -20 et +20kOe à 5K sur un échantillon granulaire de CuFeNi.**



### III Chapitre 3 : Structure et propriétés magnétiques de rubans de $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_x\text{Ni}_{20-x}$ ( $x=5 ; 10 ; 15$ )

Ce chapitre présente une caractérisation structurale et magnétique d'échantillons de  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_x\text{Ni}_{20-x}$  (at%,  $x=5,10,15$ ). De nombreuses études ont montré que ces rubans possèdent de bonnes propriétés de magnétorésistance géante [Martins 98, Martins 99, Chan 94, Barrico 04, Chen 96, Chuang 85]. Cette magnétorésistance est attribuée à la présence de nanoprecipités magnétiques noyés dans une matrice non magnétique. La MRG est directement reliée à des paramètres structuraux tels que la densité numérique de ces particules, leur taille, la distance les séparant et leur composition.

Le but de ce chapitre est de faire évoluer la structure de rubans de CuFeNi, en modifiant les concentrations de départ des alliages, et de caractériser leurs propriétés magnétiques afin de voir de quelle manière les changements structuraux affectent les propriétés de magnétorésistance.

En effet, en modifiant la concentration des échantillons, différentes phases peuvent apparaître, et ainsi modifier les propriétés magnétiques de ces rubans.

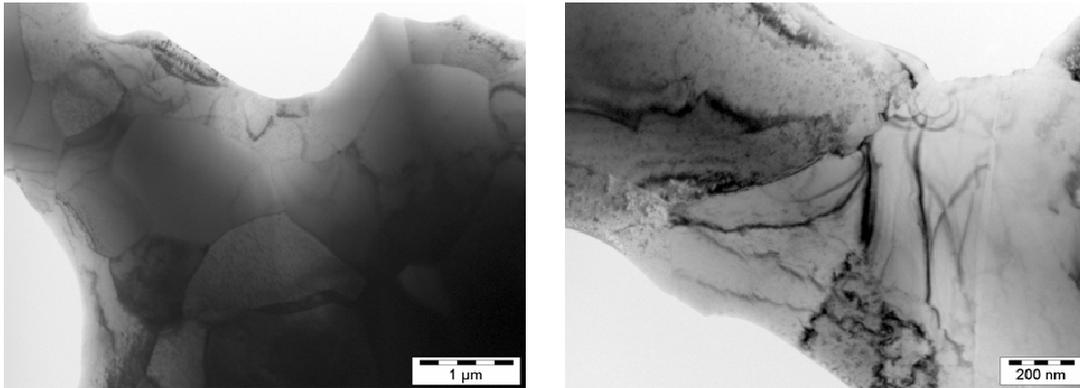
La caractérisation structurale a été faite à l'aide de techniques telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission, l'imagerie filtrée en énergie et la diffusion des neutrons aux petits angles. Les propriétés magnétiques ont été étudiées à l'aide de la spectrométrie Mössbauer, de mesures de cycles d'aimantation ou de courbes ZFC/FC. Les données structurales et magnétiques ont été utilisées pour décrire et expliquer l'évolution de la magnétorésistance géante dans ces rubans.

Les rubans étudiés dans ce chapitre ont été élaborés au ICMPE de Vitry (voir Chapitre II). Puis, les échantillons ont été recuits pendant 2h à 400°C, 450°C 500°C et 600°C de manière à faire évoluer leur microstructure et leur comportement magnétique.

# 1 Caractérisations structurales

## 1.1 Observations microstructurales

### 1.1.1 Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$

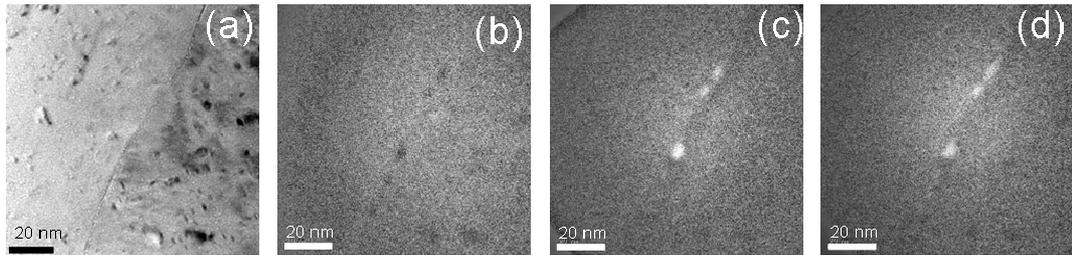


**Figure III-1: Micrographies à faible grandissement en champ clair de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  brut de trempe**

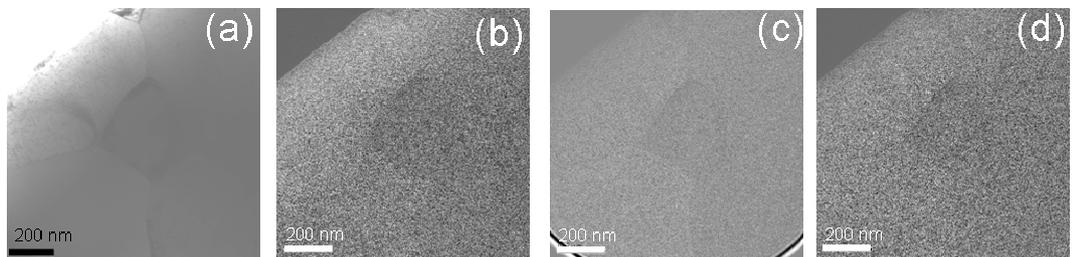
Les observations de Microscopie Electronique en Transmission (MET) ont montré que le ruban brut de trempe de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  est constitué de grains de structure cubique à faces centrés (cfc). Le paramètre de maille a été déterminé à l'aide des clichés de diffraction, et il est proche de celui du cuivre. La taille des grains est de l'ordre de du micron, comme le montre la Figure III-1. Thermocalc prévoit l'apparition de deux phases stables de structure cfc pour cette composition. Cependant, aucun contraste n'est visible en champ clair à l'intérieur des grains, il n'est donc pas possible de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse de la présence d'une deuxième phase. Le cuivre, le fer et le nickel ayant un paramètre de maille très proches, ces deux phases devraient avoir un paramètre de maille voisin. Ainsi, il est possible qu'aucun contraste de diffraction n'existe entre ces deux phases ce qui expliquerait le fait qu'aucun précipité ne soit visible en champ clair. Si des précipités sont présents, leur composition étant différentes de celle de la matrice, ils doivent être visibles en imagerie filtrée (Energy Filtered Transmission Electron Microscopy, EFTEM).

Cependant, sur les images filtrées, mis à part quelques particules enrichies en fer et en nickel aux joints de grains, aucun contraste n'est visible comme le montrent les Figure III-2 et Figure III-3. Il semble que les grains sont bien homogènes en

composition. Les observations faites en imagerie filtrées n'ont pas permis de déceler la présence d'une deuxième phase.

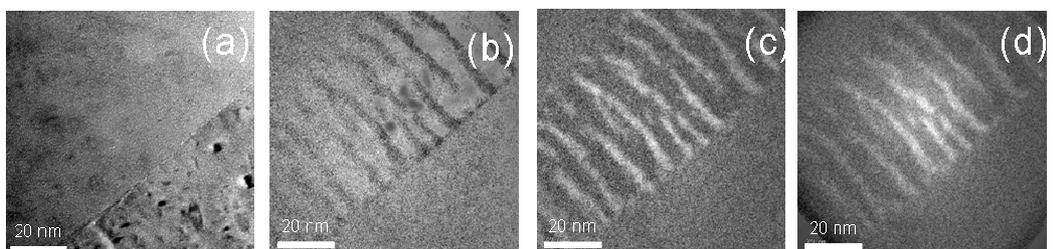


**Figure III-2: (a) Image en champ clair et cartes élémentaires de (b) cuivre, (c) fer et (d) nickel de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  brut de trempe montrant la présence de particules enrichies en fer et en nickel aux joints de grains**



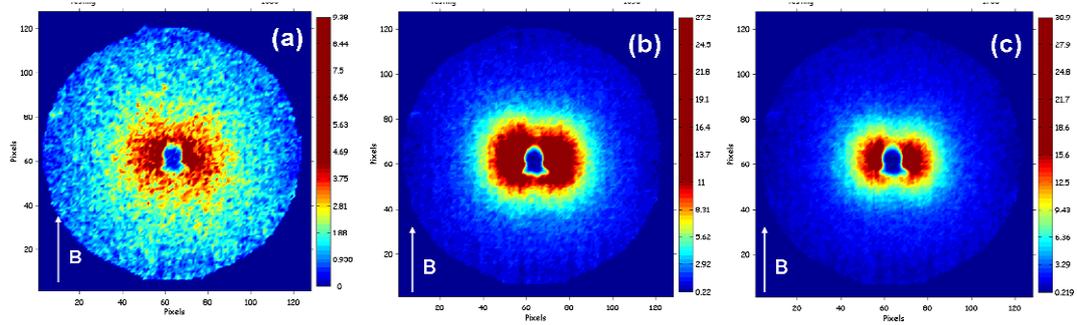
**Figure III-3: (a) Image en champ clair et cartes élémentaires de (b) cuivre, (c) fer et (d) nickel de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  brut de trempe, indiquant que ces 3 éléments sont bien répartis dans les grains.**

Sur certains joints de grains, des structures assez spectaculaire ont été observées, qui ressemblent à des 'rayures' enrichies en fer et en nickel, voir Figure III-4. Miranda *et al.* [Miranda 04] attribuent ce genre de microstructure à de la décomposition spinodale, et ont observé l'apparition de MRG dans des échantillons de CuCo ayant ce genre de microstructure. Cependant, nous n'avons observé ce phénomène que sur certains joints de grains, mais pas de manière homogène dans l'échantillon. La présence de nanoparticules aux joints de grains a elle été observée plus fréquemment. On peut penser que certains précipités intergranulaires ont grossi à partir du joint de grain et formé cette structure en bande.



**Figure III-4: (a) Image en champ clair et cartes élémentaires de (b) cuivre, (c) fer et (d) nickel de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  brut de trempe, montrant la présence de zones enrichies en fer et en nickel de forme allongées aux joints de grains.**

Au vu de sa fraction volumique et des tailles mises en jeu, la précipitation intergranulaire est un phénomène négligeable pour les propriétés en volume (y compris magnétiques) et n'a pas été étudié plus en détail au cours de ce projet.



**Figure III-5 Figures de diffusion de neutrons aux petits angles, mesurés avec un champ magnétique appliqué de 10 kOe, pour les échantillons  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  (a) brut de trempe et recuit, (b) recuit 2h à 350°C et (c) recuit 2h à 400°C.**

Les échantillons de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  ont été analysés par SANS. La procédure de traitement des données utilisée est détaillée dans le chapitre II. Les échantillons analysés ont été recuits sur le site de l'Institut Paul Scherrer, en Suisse, à 350°C et 400°C pendant 2h sous une pression de gaz inerte. La Figure III-5 présente les figures de diffusion obtenues pour les différents échantillons avec la direction du champ magnétique appliqué. Les courbes  $I=f(Q)$  et  $IQ^2=f(Q)$  tracées à partir de ces figures sont présentées sur les Figure III-6 et Figure III-7 respectivement. Le diamètre moyen des précipités et la distance moyenne les séparant ont été déterminés à l'aide du maximum de ces deux courbes. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-1.

Dans le cas de l'échantillon brut de trempe, aucun pic n'est visible sur les deux courbes, ce qui indique qu'aucun précipité n'est présent dans cet échantillon. Cela est en accord avec les observations d'EFTEM sur lesquelles aucune particule n'est visible. Il est donc très probable que dans l'état brut de trempe, il y ait une solution solide dans ce ruban. Des mesures en Sonde Atomique pourraient le confirmer. Elle n'ont pas été conduite faute de temps et de difficultés lors de la préparation des échantillons. Après recuit à 350°C et 400°C, des précipités apparaissent dont le diamètre est respectivement 2,8 nm et 4,2 nm

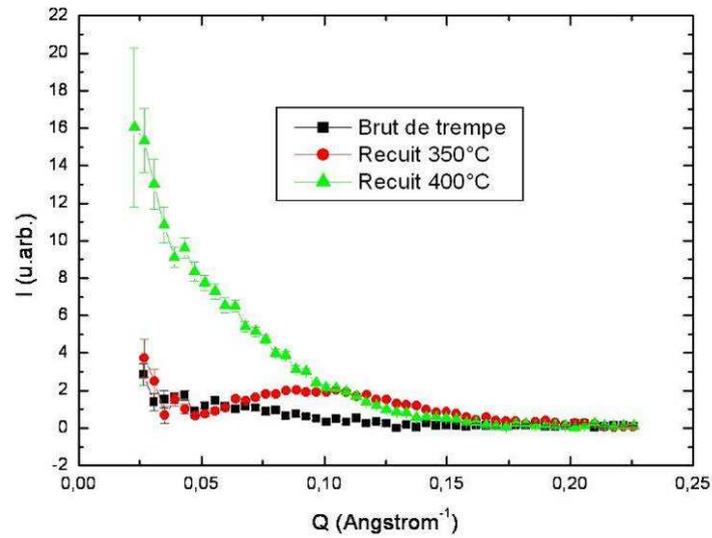


Figure III-6: Courbes expérimentales  $I=f(Q)$  pour les échantillons brut de trempe et recuits à 350°C pendant 2h et 400°C pendant 2h.

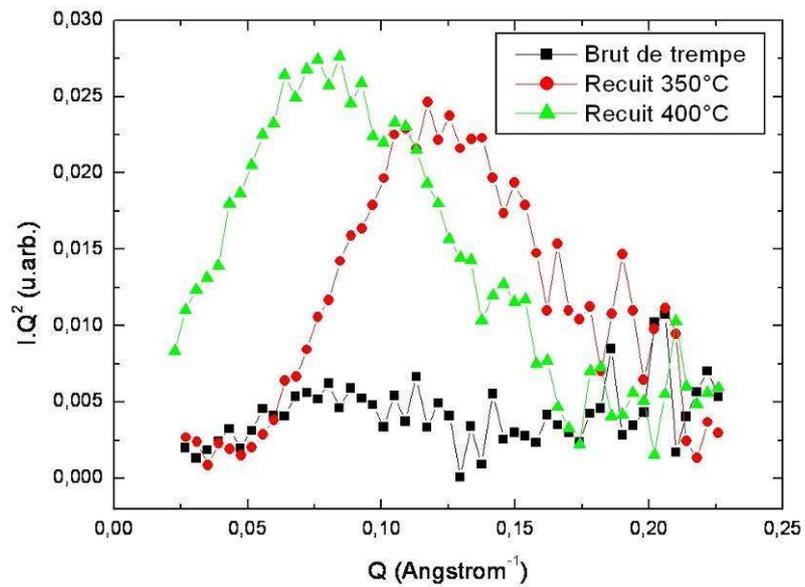
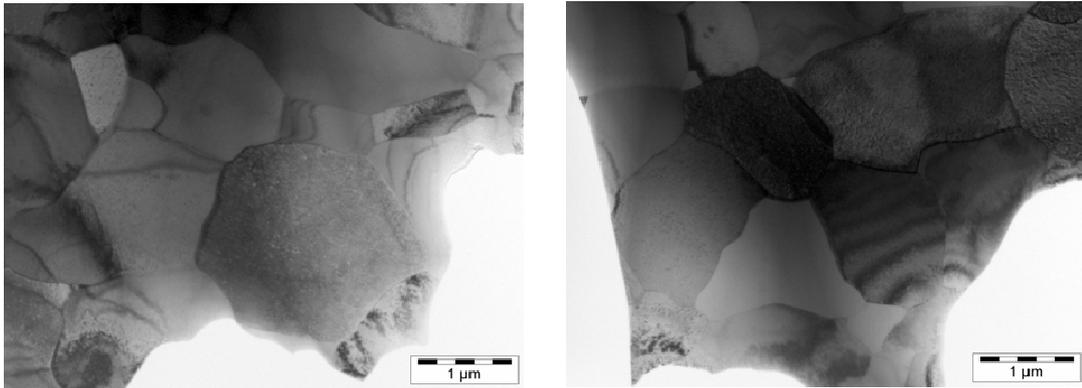


Figure III-7: Courbes expérimentales  $IQ^2=f(Q)$  pour les échantillons brut de trempe et recuits à 350°C pendant 2h et 400°C pendant 2h.

	max ( $IQ^2$ )	D (nm)
Brut de trempe	Pas de maximum	
Recuit à 350°C 2h	0,124	2,8
Recuit à 400°C 2h	0,0831	4,2

Tableau III-1: Taille moyenne des précipités déterminés par diffusion de neutrons.

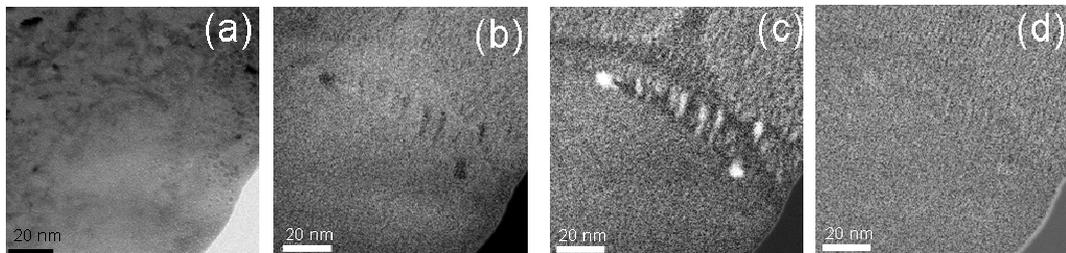
### 1.1.2 Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$



**Figure III-8: Micrographies en champ clair et à faible grandissement de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  brut de trempe.**

La Figure III-8 présente la microstructure à faible grandissement et en champ clair de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  brut de trempe. Les grains ont une taille de quelques  $\mu\text{m}$ , et une structure cfc avec un paramètre de maille proche de celui du cuivre.

Il n'est pas possible de repérer la présence d'une deuxième phase en champ clair. Grâce à l'EFTEM, la présence de nanoparticules a pu être mise en évidence.

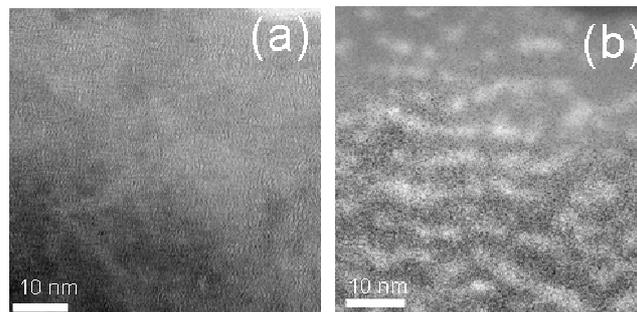


**Figure III-9: (a) Image en champ clair et cartes élémentaires de (b) cuivre, (c) fer et (d) nickel de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  brut de trempe, montrant la présence de particules enrichies en fer et en nickel aux joints de grains.**

La Figure III-9 présente des images d'EFTEM, où l'on remarque la présence de particules enrichies en fer et en nickel aux joints de grain et leur diamètre est inférieur à 10 nm. On remarque une zone de déplétion en fer au niveau du joint de grain sur la carte du fer.

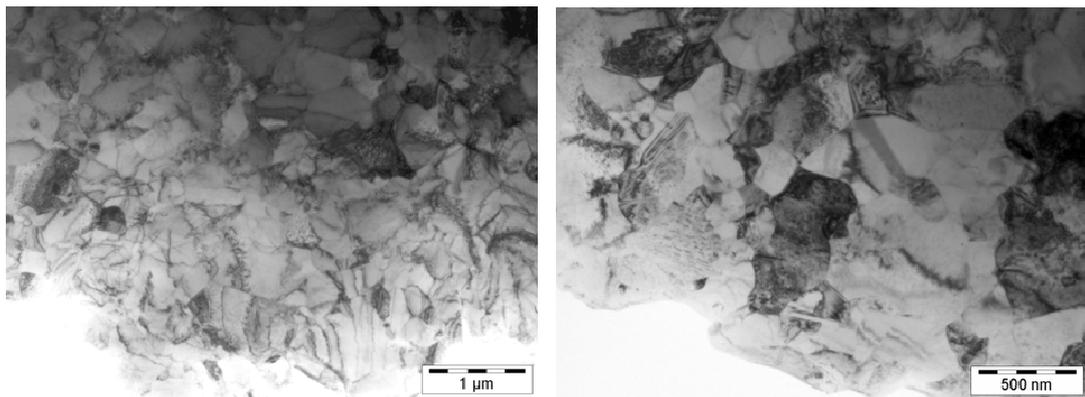
En regardant l'intérieur des grains, on remarque la présence de petits précipités, enrichis en fer et en nickel, dont le diamètre est de l'ordre de 2-3 nm, voir Figure III-10. Sur le bas de la micrographie ; il semble que ces précipités sont allongés, mais cela est dû au fait que l'épaisseur de l'échantillon est assez importante et les

particules se superposent. En haut de la micrographie, près du bord du trou, les précipités apparaissent plus sphériques. D'autres images ont été réalisées sur des zones plus fines, et il est apparu que les particules sont bien sphériques. Cependant, si l'épaisseur de l'échantillon est trop faible, le faisceau est tellement concentré lors de ces observations qu'il troue l'échantillon et modifie la microstructure. Les précipités sont tellement petits sur cet échantillon qu'ils ont été très difficiles à observer, et que nous n'avons pas pu réaliser de série complète (carte de cuivre, fer et nickel sur la même zone) sans trouer l'échantillon. Même si les résultats ne sont pas présentés ici, nous avons pu remarquer que les particules sont enrichies en fer et en nickel et appauvries en cuivre.



**Figure III-10: (a) Image en champ clair et (b) carte élémentaire de fer de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  brut de trempe, montrant la présence de nanoparticules enrichies en fer à l'intérieur des grains.**

### 1.1.3 Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$



**Figure III-11: Micrographies en champ clair et à faible grandissement de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  brut de trempe.**

La Figure III-11 présente la microstructure à faible grandissement et en champ clair de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  brut de trempe. Les grains ont une taille de quelques centaines de nm. Ils sont beaucoup plus petits que dans les autres

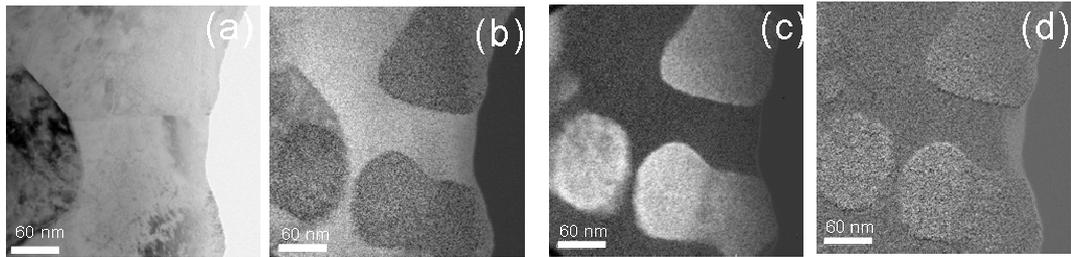
échantillons. Ces grains ont une structure cfc avec un paramètre de maille proche de celui du cuivre.

Comme pour les autres échantillons, il n'est pas possible de repérer la présence d'une deuxième phase en champ clair. Grâce à l'EFTEM, la présence de nanoparticules a pu être mise en évidence.

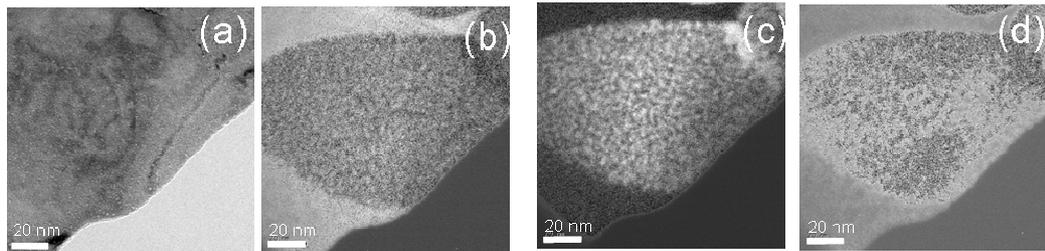
La Figure III-12 présente des images d'EFTEM, à fort grandissement. L'image en champ clair indique que l'on se situe sur le bord de quelques grains. Les images filtrées montrent que l'échantillon n'est pas homogène, à l'échelle des grains, on peut repérer la présence de zones enrichies en fer et en nickel et appauvries en cuivre. Le contraste est très marqué sur la carte de fer, et moins sur la carte de nickel, ce qui indique que le nickel se trouve à la fois dans les zones enrichies en fer et celles enrichies en cuivre. Ce phénomène est attendu puisque le nickel est soluble à la fois dans le cuivre et dans le fer.

Lorsque l'on regarde à plus fort grandissement dans les zones enrichies en fer et en nickel, on peut observer une granulosité assez grossière, qui indique la présence des petits précipités de taille nanométrique, enrichis en fer et en nickel, voir Figure III-13. Il n'a pas été possible d'observer ces précipités à plus fort grandissement, du fait de l'endommagement de l'échantillon par le faisceau.

La présence de ces zones enrichies en (Fe,Ni) au milieu d'autres où le fer semble absent n'a pas pu être expliquée à ce jour. Cependant, une hypothèse peut être émise : lors de la trempe, il est possible que la température de fusion n'ait pas été assez élevée et que le fer ne soit pas mélangé de manière homogène dans le liquide en fusion, comme si des particules de fer avaient été présentes dans le liquide. Lors de la trempe, ces zones ont été solidifiées, ce qui a donné lieu à ces zones enrichies en fer et en nickel. Ce phénomène n'a pas eu lieu pour les autres compositions car le pourcentage de fer y est moins élevé. Comme le cuivre et le fer sont très immiscibles, l'homogénéisation du liquide à haute température est plus facile lorsque la teneur en fer de l'alliage est plus faible, et la microstructure des échantillons bruts de trempe plus homogène.



**Figure III-12: (a) Image en champ clair et cartes élémentaires de (b) cuivre, (c) fer et (d) nickel de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  brut de trempe indiquant que l'échantillon n'est pas homogène.**



**Figure III-13: (a) Image en champ clair et cartes élémentaires de (b) cuivre, (c) fer et (d) nickel de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  brut de trempe indiquant qu'à l'intérieur des zones enrichies en fer et en nickel se trouve des nanoparticules.**

Contrairement aux autres échantillons, il n'y a pas des précipités enrichis en fer et en nickel aux joints de grains.

## 1.2 Détermination du paramètre de maille

La structure cristallographique des échantillons brut de trempe et recuits a été analysée par Diffraction des Rayons X, voir Figure III-14, Figure III-15 et Figure III-16. Pour tous les échantillons, les spectres de diffraction sont composés de pics de forte intensité qui ont pu être indexés sur une structure cubique à faces centrées, avec un paramètre de maille proche de celui du cuivre pur.

Dans le cas des échantillons de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  et  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ , il n'y a pas d'évolution significative de la structure de ces pics, ou des clichés de diffraction lors des recuits. Cependant, dans le cas de l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$ , après recuit à  $500^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ , un nouveau pic apparaît sur le diffractogramme, qui peut être indexé sur une structure cubique centrée avec un paramètre de maille proche de celui du fer- $\alpha$ , comme le montre la Figure III-16. Ainsi, il y a une précipitation du fer- $\alpha$  à partir de  $500^\circ\text{C}$ . Cette évolution suit les prévisions de Thermocalc, voir Chapitre I.

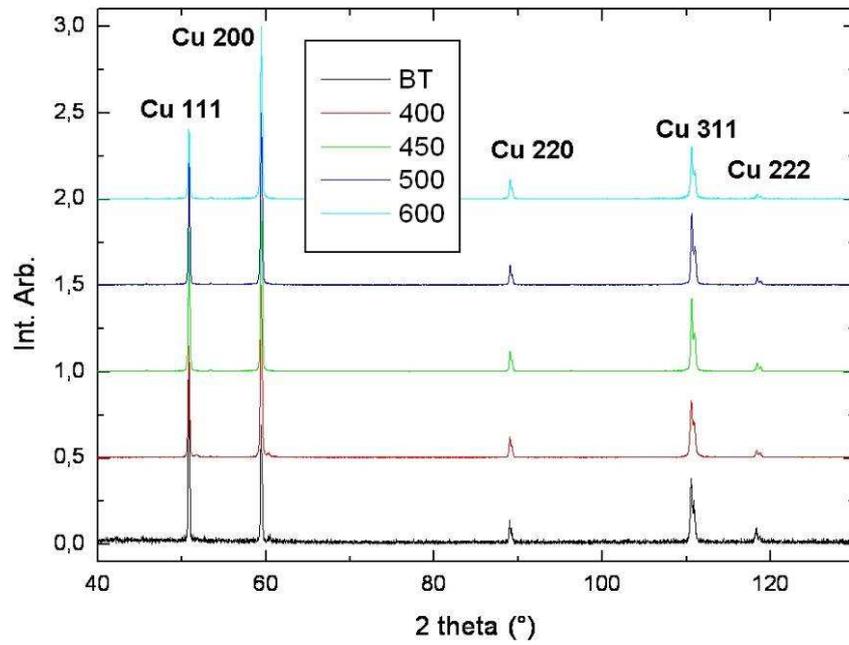


Figure III-14: Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$ , brut de trempe et après recuits.

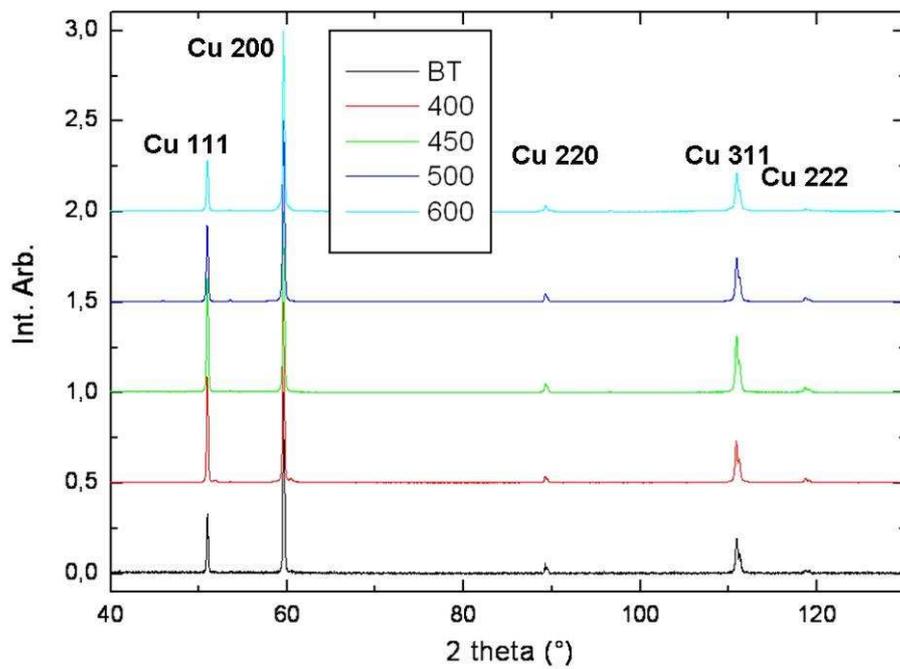
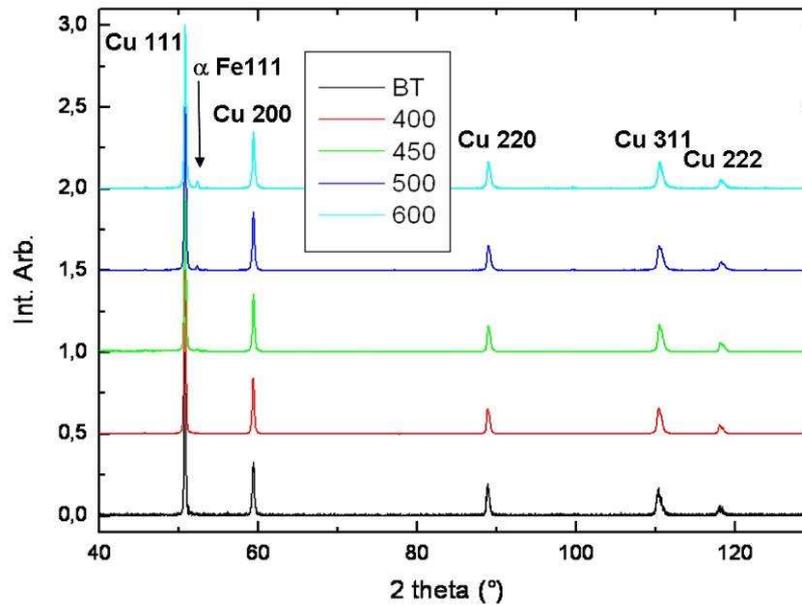


Figure III-15: Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ , brut de trempe et après recuits.



**Figure III-16: Spectres de diffraction des rayons X réalisés sur l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$ , brut de trempe et après recuits.**

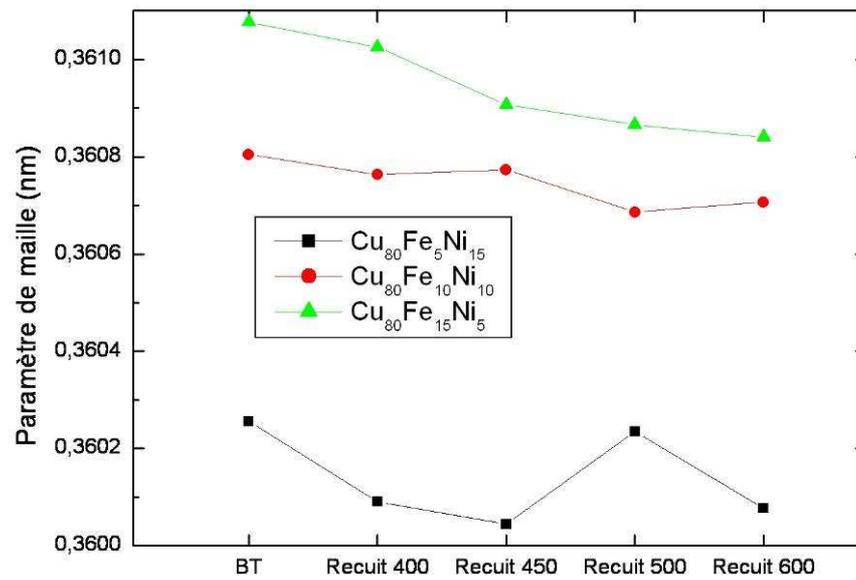
La Figure III-17 présente l'évolution des paramètres de maille au cours des recuits. Pour ces compositions, les rubans sont composés de nanoprecipités cfc enrichis en fer et en nickel dans une matrice de cuivre cfc, sauf dans le cas de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  brut de trempe, où une solution solide a été observée par EFTEM et par DNPA. Des études précédentes [Chen 94, Yang 98, Cazottes 07] ont montré que ces deux phases ont un paramètre de maille similaire. C'est pourquoi, si les mesures de DRX ne sont pas assez précises, il n'est pas possible d'observer de pic pour chaque phase. Cependant, il est intéressant de commenter l'évolution que l'on observe. Le paramètre de maille présenté ici est le paramètre de maille moyen de la matrice et des précipités, si précipités il y a.

Théoriquement, dans le cas de phases ordonnées, plus il y a de nickel, plus le paramètre de maille est petit [Mishin 05], et pour les phases désordonnées,  $a_{\text{Ni}} > a_{\text{Fe}}$  : plus il y a de nickel dans une phase, plus le paramètre de maille est grand comme le montre le Tableau III-2. Or, pour nos rubans et pour chaque température, le paramètre de maille moyen des phases cfc suit  $a_{\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}} < a_{\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}} < a_{\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5}$ , comme le montre la Figure III-17 ; c'est-à-dire que plus il y a de nickel, plus le paramètre de maille est petit. On donc peut s'attendre à ce qu'il n'y ait pas de phases ordonnées dans ces rubans, même après recuit à 600°C.

Il est assez difficile de conclure sur l'évolution du paramètre de maille observé sur chaque ruban sans avoir de données supplémentaires sur la microstructure.

Une analyse plus précise de la microstructure de ces échantillons a été réalisée par MET et Spectrométrie Mössbauer, dont les résultats permettent une exploitation

plus poussée de l'évolution des paramètres de maille des différents rubans. Les résultats sont présentés plus tard dans le texte.



**Figure III-17: Evolution des paramètres de maille des différents échantillons au cours des recuits.**

	Cu fcc	$\text{Fe}_3\text{Ni}$ $L1_2$	FeNi $L1_0$	$\text{Ni}_3\text{Fe}$ $L1_2$	Ni fcc	Fe fcc
a (nm)	0,361	0,358	0,356	0,354	0,352	0,345

**Tableau III-2: Paramètres théoriques des phases ordonnées de fer et de nickel d'après [Mishin 05]**

## 2 Comportement magnétique

### 2.1 Spectroscopie Mössbauer

Les échantillons ont été caractérisés par Spectrométrie Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  à 300K et 5K, voir Figure III-18, Figure III-22 et Figure III-25.

Dans le cas des échantillons brut de trempe, pour toutes les compositions, les spectres réalisés à température ambiante montrent la présence de phases paramagnétiques qui ont pu être identifiées précisément avec les spectres à faible vitesse. Les spectres sont des doublets asymétriques qui ont été ajustés à l'aide de deux contributions, un singulet attribué à la phase riche en (Fe,Ni) et un doublet attribué à la phase riche en cuivre. Dans le but d'étudier le comportement magnétique de la phase riche en (Fe,Ni), d'autres spectres ont été mesurés à 5K. A cette température, les spectres sont des sextuplets qui indiquent que les rubans n'ont plus un comportement paramagnétique mais un comportement ferromagnétique.

#### 2.1.1 Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$

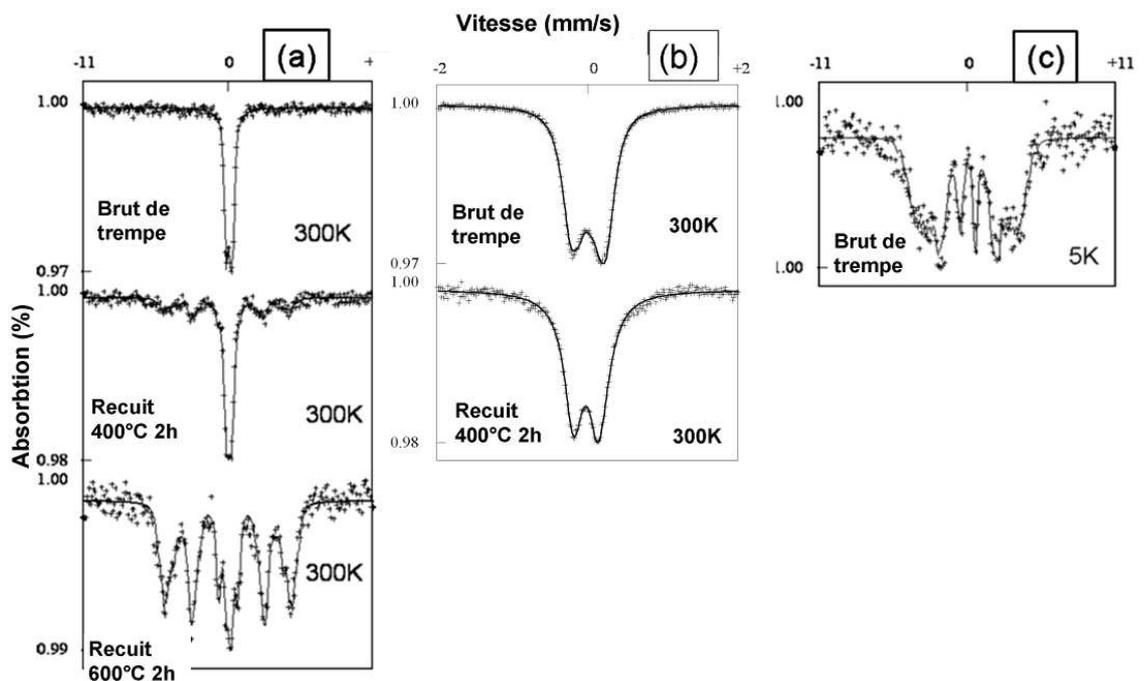
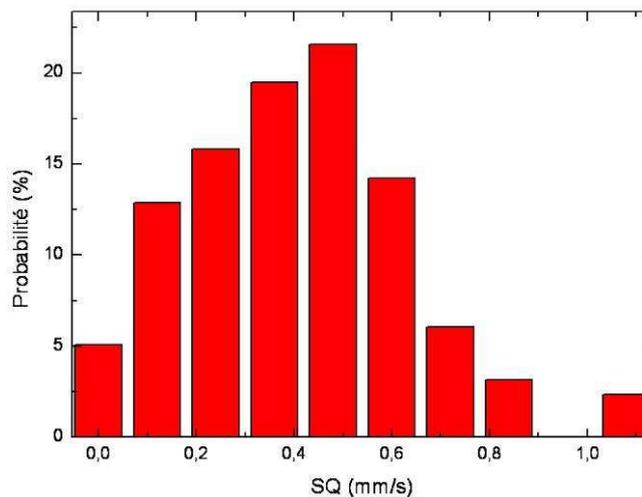
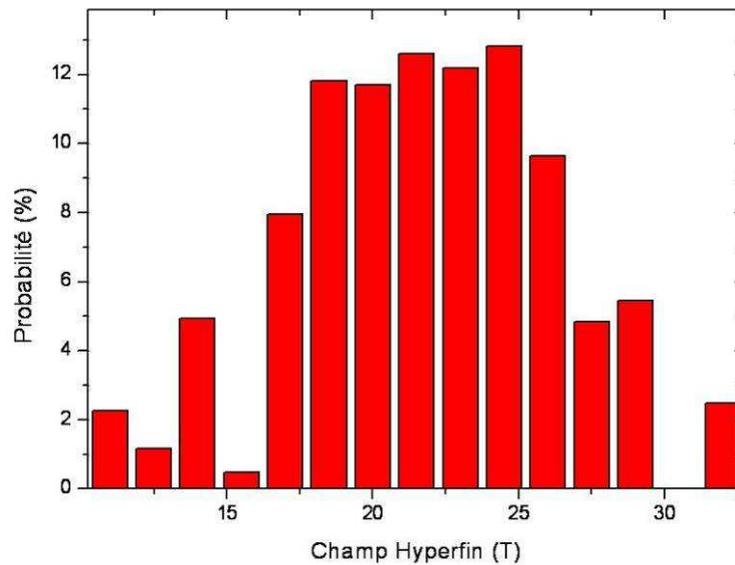


Figure III-18: Spectres Mössbauer de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  brut de trempe et recuit, (a) à grande vitesse ( $\pm 11$  mm/s), (b) faible vitesse ( $\pm 2$  mm/s), et (c) à 5K.

Dans le cas de l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$ , les observations de microscopie électronique et de diffusion des neutrons ont montré que la présence d'une solution solide dans l'état brut de trempe. Le spectre Mössbauer de cet échantillon a donc été ajusté à l'aide d'une distribution de séparation quadrupolaire. Les valeurs de SQ et de DI moyen obtenus sont présentées dans le Tableau III-3 La distribution de SQ est présentée sur la Figure III-19. A 5K, le spectre de l'échantillon brut de trempe est un sextuplet, ce qui indique que cet échantillon a un comportement ferromagnétique à basse température. Le spectre réalisé à 5K a été ajusté en utilisant une distribution de champ hyperfin centrée en 21,7T et avec un déplacement isomérique (DI) de 0,12mm/s. La distribution de champ hyperfin est présentée sur la Figure III-20. Ces valeurs ont été attribuées dans des études précédentes à des phases FeNi cfc. En fait le champ hyperfin est inférieur à celui observé dans des études précédentes [Kaloshkin 01] ce qui est sûrement dû au fait qu'il reste du cuivre dans cette phase. L'échantillon est dans un état superparamagnétique à 300K et ferromagnétique à 5K [Martins 00]. La distribution du champ hyperfin est assez large, ce qui est en accord avec la présence d'une solution solide dans cet échantillon. En effet, Allia et al [Allia 03] ont mis en évidence le comportement superparamagnétique d'échantillons d'AuFe constitués de solutions solides. Des frustrations magnétiques ont été observées, qui indiquent que les atomes magnétiques dilués interagissent pour former des 'clusters' magnétiques ayant un comportement magnétique similaire à des nanoprecipités.



**Figure III-19: Distribution de SQ du spectre de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  brut de trempe mesuré à 300K.**



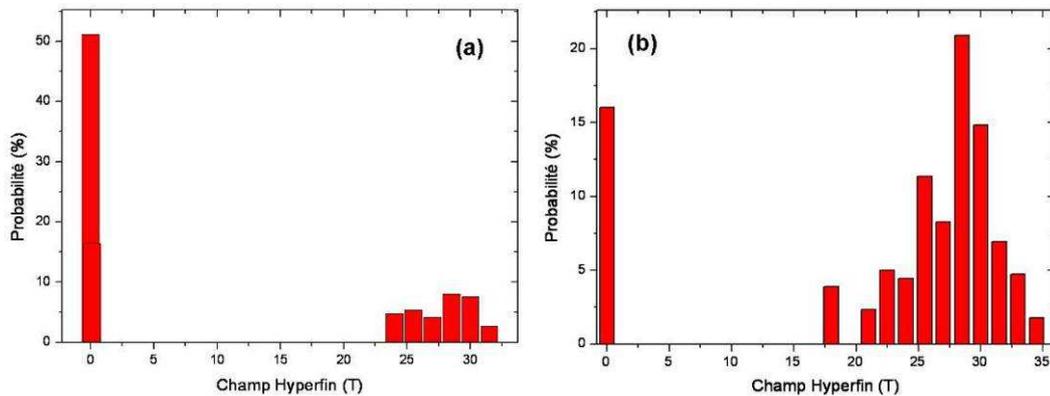
**Figure III-20: Distribution de champ hyperfin du spectre de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  brut de trempe mesuré à 5K.**

Après recuit à  $400^\circ\text{C}$  pendant 2h, la DNPA a révélé l'apparition de précipités nanométriques ; et un sextuplet apparaît sur le spectre Mössbauer mesuré à 300K, ce qui témoigne de l'apparition d'une contribution ferromagnétique. Ce sextuplet a un champ hyperfin moyen de 28,2T, et la distribution ajustée est présentée sur la Figure III-21 (a). Il a été attribué à une phase fcc FeNi de composition  $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$  (at%) [Kaloshkin 01]. En plus de ce sextuplet, le spectre mesuré à faible vitesse est un doublet asymétrique qui peut être ajusté comme étant la somme d'un doublet symétrique et d'un singulet. Le doublet est attribué à la matrice riche en cuivre, et le singulet est attribué aux précipités enrichis en (Fe,Ni). Les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles ont montré la présence de précipités dont le diamètre moyen est 2,8 nm. Lors du recuit, des précipités sont apparus, certains étant suffisamment gros pour être ferromagnétiques, et d'autres, plus petits étant superparamagnétiques. La répartition du fer dans les différentes phases est respectivement 30% dans la phase riche en (Fe,Ni) ferromagnétique, 17% dans les particules riches en (Fe,Ni) superparamagnétiques et 53% dans la matrice riche en cuivre.

Après recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant 2h, le spectre Mössbauer n'est plus constitué que d'un sextuplet et d'un doublet symétrique. Le singulet a disparu, ce qui indique que la totalité des précipités sont devenus ferromagnétiques. La valeur du champ hyperfin moyen est de 27,5T, elle est proche de celle trouvée après recuit de 2h à  $400^\circ\text{C}$  (28,2T). La distribution est présentée sur la Figure III-21 (b). Les aires relatives indiquent que 84% du fer se trouve dans les particules.

Echantillon	Phases	Aire relative	IS	QS	Bhf
			$\pm 0.00$	$\pm 0.005$	$\pm 0.5$
			5	(mm/s)	(T)
			(mm/s)		
Brut de trempe	Doublet asymétrique	Solution solide	0,10	0,39	
Recuit 400°C pendant 2h	à Doublet Singulet	Cu-riche FeNi-riche SP	53% 17%	0,26 -0,09	0,21
	Sextuplet	FeNi-riche FM	30%	0,03	28,2
Recuit 600°C pendant 2h	à Doublet Sextuplet	Cu-riche FeNi-rich FM	16% 84%	0,02 0,08	0,44 27,5

**Tableau III-3: Paramètres d'ajustement des spectres Mössbauer à 300K de l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$**



**Figure III-21: Distribution de champ hyperfin des spectres mesurés à 300K des échantillons  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  (a) recuit 2h à 400°C et (b) recuit 2h à 600°C.**

### 2.1.2 Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$

Dans le cas de l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ , le spectre de l'échantillon brut de trempe est un doublet asymétrique. Les observations d'EFTEM ont montré la présence de nanoprecipités de (Fe,Ni) dans une matrice de cuivre. Le spectre a donc été ajusté comme étant la somme d'un doublet symétrique attribué à la matrice riche en cuivre [Navarro 95, Crespo 98] et d'un singulet attribué aux précipités de FeNi [Navarro 95, Kaloshkin 01]. Les paramètres d'ajustement sont

présentés dans le Tableau III-4. Les aires résonantes indiquent que 51% du fer se trouve dans la matrice et 49% se trouvent dans la phase riche en (Fe, Ni). Le spectre réalisé à 5K est un sextuplet qui témoigne du comportement ferromagnétique des précipités à basse température. Il a été ajusté en utilisant une distribution de champ hyperfin centrée en 28,1T et avec un déplacement isomérique, (DI) de 0,18mm/s. Tout comme pour le cas de l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$ , ces valeurs indiquent la présence de cuivre dans les précipités. La distribution du champ hyperfin du spectre mesuré à 5K est présentée sur la Figure III-23.

Après recuit à 400°C, aucune évolution significative n'est observée par spectrométrie Mössbauer. Une composante ferromagnétique apparaît sur le spectre mesuré à 300K pour l'échantillon recuit à 500°C pendant 2h, en plus des composantes paramagnétique et superparamagnétique observées précédemment. Ce spectre a été ajusté comme étant la somme d'un doublet (matrice riche en cuivre), d'un singulet (précipités riche en fer-nickel superparamagnétiques) et d'une distribution de champ hyperfin (précipités riches en fer-nickel ferromagnétiques). Les paramètres d'ajustement sont présentés dans le Tableau III-4 et la distribution de champ hyperfin est présentée sur la Figure III-24 (a). Lors des recuits, les précipités grossissent, et après recuit à 500°C pendant 2h, certains sont devenus suffisamment gros pour être ferromagnétiques.

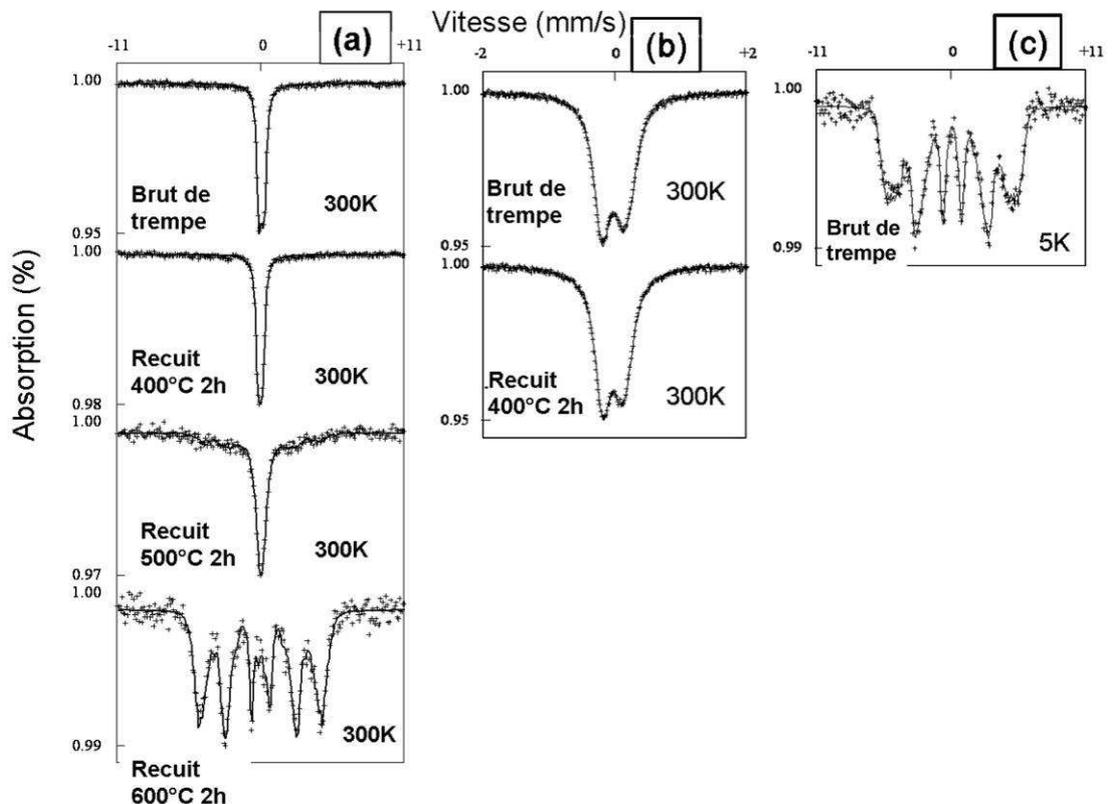
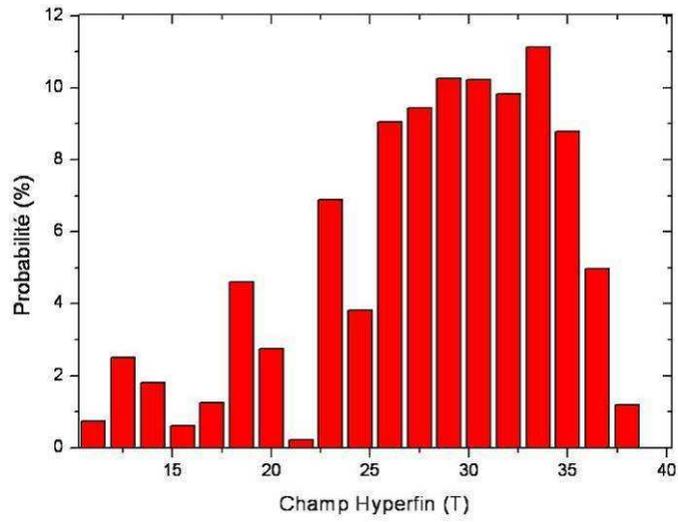


Figure III-22: Spectres Mössbauer de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  brut de trempe et recuit, (a) à grande vitesse ( $\pm 11$  mm/s), (b) faible vitesse ( $\pm 2$  mm/s), et (c) à 5K.

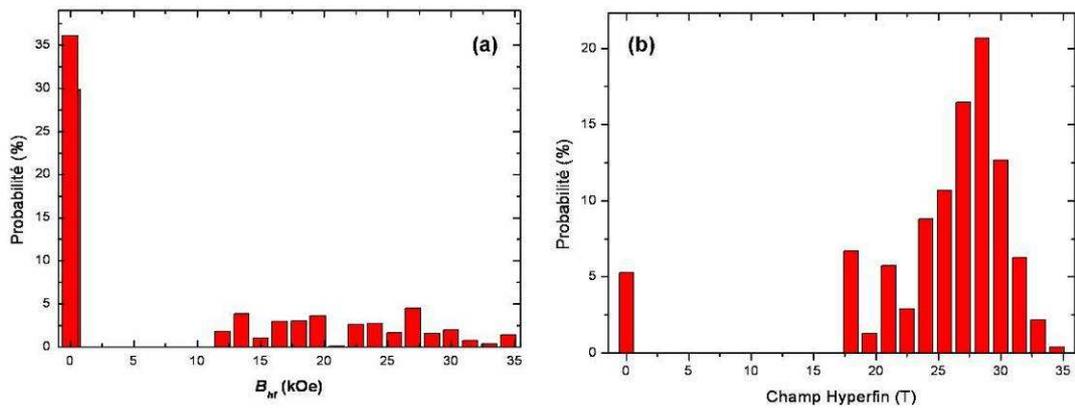
Après recuit à  $600^\circ\text{C}$ , le spectre mesuré à température ambiante est un sextuplet. Cela montre que la totalité des précipités ont un comportement ferromagnétique. Ce spectre a été ajusté comme étant la somme d'une distribution de champ hyperfin (précipités ferromagnétiques) et d'un doublet (matrice). Les ajustements indiquent que 95% du fer se trouve dans les précipités. La distribution de champ hyperfin est présentée sur la Figure III-24 (b). On peut remarquer que la distribution de champ hyperfin s'affine après recuit à  $600^\circ\text{C}$  et que la valeur du champ hyperfin (28,5T) est plus grande que celle observée pour l'échantillon recuit à  $500^\circ\text{C}$ . Cela signifie que les précipités sont plus riches en fer. Il y a donc lors du recuit un phénomène de diffusion du fer (et surement du nickel aussi) de la matrice vers les précipités ainsi qu'une augmentation de la taille des précipités.

<b>Echantillon</b>	<b>Phases</b>	<b>Aire relative</b>	<b>IS <math>\pm 0.005</math> (mm/s)</b>	<b>QS <math>\pm 0.005</math> (mm/s)</b>	<b>&lt;Bhf&gt; <math>\pm 0.5</math> (T)</b>
<b>Brut de trempe</b>	Doublet	Cu-riche	51%	0,26	0,15
	Singulet	FeNi-riche SP	49%	-0,09	
<b>Recuit à <math>400^\circ\text{C}</math> pendant 2h</b>	Doublet	Cu-riche	50%	0,12	0,23
	Singulet	FeNi-riche SP	50%	-0,08	
<b>Recuit à <math>500^\circ\text{C}</math> pendant 2h</b>	Doublet	Cu-riche	36%	0,16	0,41
	Singulet	FeNi-riche SP	30%	0,08	
	Sextuplet	FeNi-riche FM	34%	0,04	21,8
<b>Recuit à <math>600^\circ\text{C}</math> pendant 2h</b>	Doublet	Cu-riche	5%	0,12	0,40
	Sextuplet	FeNi-riche FM	95%	0,11	28,5

**Tableau III-4 : Paramètres d'ajustement des spectres Mössbauer à 300K de l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$**

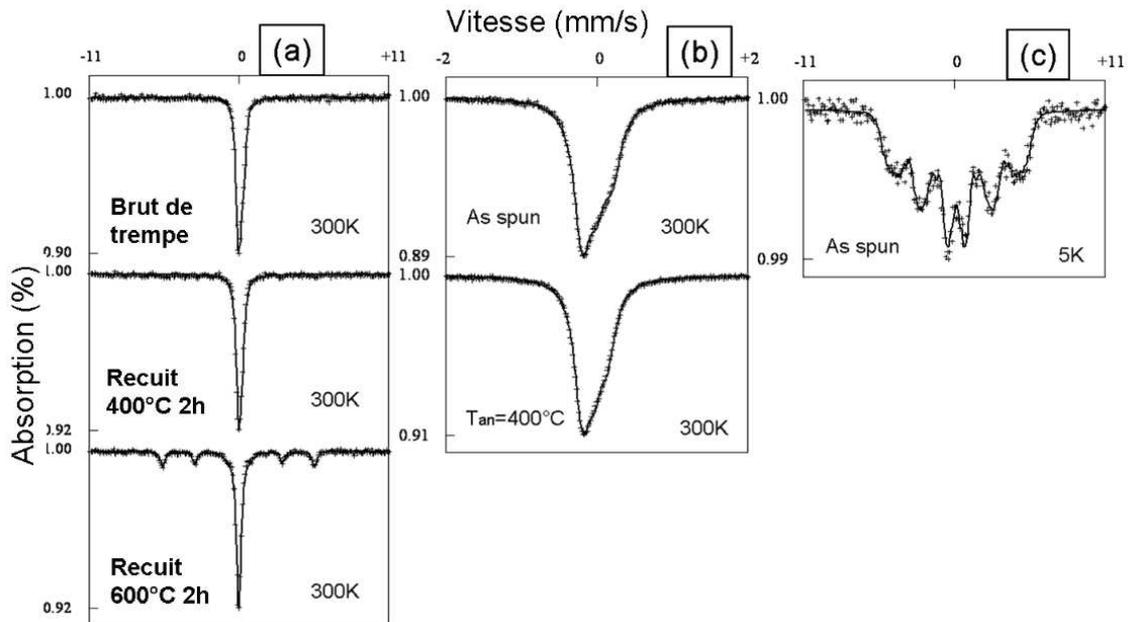


**Figure III-23: Distribution de champ hyperfin du spectre de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  brut de trempé mesuré à 5K.**



**Figure III-24: Distribution de champ hyperfins des spectres des échantillons  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  mesurés à 300K (a) recuit à 500°C 2h et (b) recuit à 600°C 2h.**

### 2.1.3 Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{15}$



**Figure III-25: Spectres Mössbauer de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  brut de trempe et recuit, (a) à grande vitesse ( $\pm 11$  mm/s), (b) faible vitesse ( $\pm 2$  mm/s), et (c) à 5K.**

Le spectre de l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  brut de trempe mesuré à 300K est un doublet asymétrique, voir Figure III-25. Les observations de MET ont montré que la structure de ce ruban n'est pas homogène, avec la présence de zones riches en fer et en nickel, et la présence de zones très riches en cuivre. Ce spectre a donc été ajusté à l'aide d'une distribution de séparation quadrupolaire de manière à prendre en compte de l'inhomogénéité de la microstructure. Les paramètres de l'ajustement et la distribution de SQ sont présentés dans le Tableau III-5 et sur la Figure III-26 (a) respectivement. A 5K, le spectre de cet échantillon est un sextuplet, l'échantillon a donc un comportement ferromagnétique à basse température. Le spectre mesuré à 5K a été ajusté à l'aide d'une distribution de champ hyperfin centrée en 20.9T et avec un DI de 0.19mm/s. La distribution de champ hyperfin est présentée sur la Figure III-27. Cette distribution est plus large que celle observée pour les autres compositions, ce qui confirme l'inhomogénéité de la structure de ce ruban.

Après recuit à 400°C, aucun changement notable n'est observé sur le spectre Mössbauer mesuré à 300K.

Après recuit à 600°C, une composante ferromagnétique apparaît, en plus de celles présentes dans les échantillons brut de trempe et recuits à 400°C. Le spectre a été ajusté à l'aide de trois contributions, un sextuplet, un doublet symétrique, et un singulet, comme le montre le Tableau III-5. Le sextuplet a un champ hyperfin de 33,6T, et avec un DI de 0,00mm/s. La valeur du champ hyperfin est proche de celle du Fer- $\alpha$  (33T). Il y aurait donc précipitation de particules de structure cubique centrée et très enrichies en fer. Cela confirme les observations de DRX, où des pics correspondant à du fer- $\alpha$  apparaissent après recuit à 500°C et 600°C. En plus de ces

particules de fer cubique centré, des particules sont restées superparamagnétiques. Les aires relatives indiquent que 28% du fer se trouve dans la phase superparamagnétique riche en (Fe,Ni) 26% se trouve dans les particules de fer- $\alpha$ , et 46% du fer est resté dans la matrice riche en cuivre.

Echantillon	Phases	Aire relative	IS $\pm 0.005$ (mm/s)	QS $\pm 0.005$ (mm/s)	Bhf $\pm 0.5$ (T)
<b>Brut de trempe</b>	Doublet asymétrique		0,06	0,23	
<b>Recuit à 400°C 2h</b>	Doublet asymétrique		0,04	0,27	
<b>Recuit à 600°C 2h</b>	Doublet	Cu-riche 46%	0,06	0,19	
	Singulet	FeNi-riche 28%	0,03		
	Sextuplet	FeNi-riche 26%	0,00		33,6
		FM			

Tableau III-5: Paramètres d'ajustement des spectres Mössbauer à 300K, de l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$ .

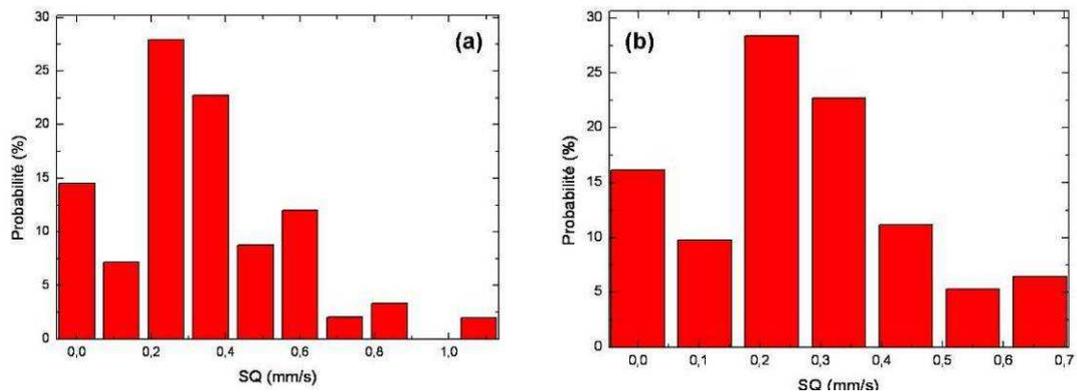
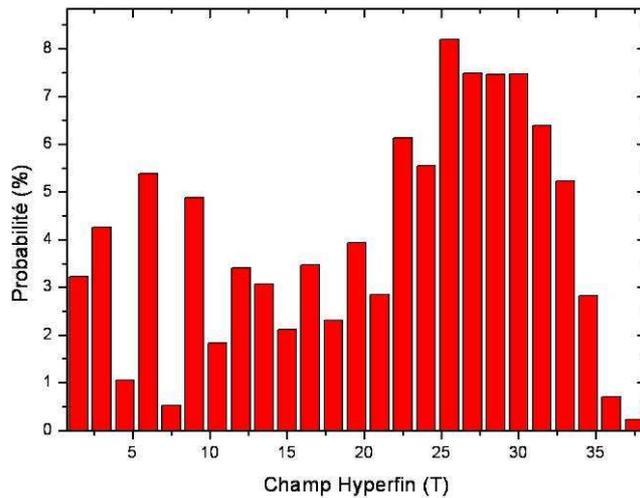


Figure III-26: Distribution de SQ des spectres mesurés à 300K des échantillons  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  (a) brut de trempe et (b) recuit à 400°C pendant 2h.



**Figure III-27: Distribution de champ hyperfin du spectre de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  brut de trempe mesuré à 5K.**

### Conclusions

Pour tous les échantillons, les spectres Mössbauer indiquent un comportement superparamagnétique des échantillons brut de trempe. Comme aucun précipité n'est présent dans l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$ , ce comportement peut être attribué à la présence de 'clusters' magnétiques ayant un comportement magnétique similaire à des nanoprecipités. Dans les échantillons de composition de  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  et  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$ , ce comportement est attribué au nanoprecipités enrichis en fer et en nickel observés par MET.

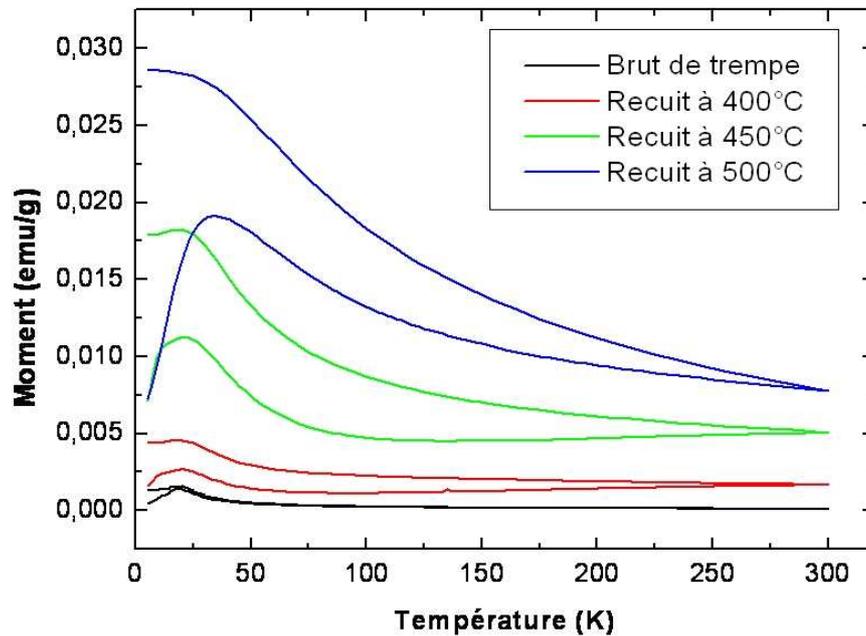
Lors des recuits, la solution solide présente dans l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  se décompose ce qui entraîne la formation de petits précipités. Ces précipités grossissent et deviennent ferromagnétiques. Après recuit à  $400^\circ\text{C}$ , 30% du fer se trouve dans la phase ferromagnétique, et 17% se trouve dans des précipités riches en fer et en nickel superparamagnétiques. Après recuit à  $600^\circ\text{C}$ , la totalité des précipités sont devenus ferromagnétiques, 84% du fer se trouve dans la phase ferromagnétique, le reste du fer est dans la matrice.

Dans le cas de l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ , l'apparition de la phase ferromagnétique a lieu après recuit à  $500^\circ\text{C}$ . Après recuit à  $600^\circ\text{C}$ , la totalité des précipités sont devenus ferromagnétiques.

La DRX a montré l'apparition d'une phase Fe- $\alpha$  dans l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$ , ce qui est confirmé par spectrométrie Mössbauer. Après recuit à  $600^\circ\text{C}$ , une composante ferromagnétique apparaît, dont les paramètres sont proches de ceux d'une phase Fe- $\alpha$ . Environ 28% du fer se trouve dans cette phase cubique centré, alors que le reste est réparti dans une phase superparamagnétique riche en fer et en nickel (26%) et dans la matrice (46%).

## 2.2 Courbes ZFC/FC

La Figure III-28 présente les courbes ZFC/FC des échantillons de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  brut de trempe et recuits. Globalement, les courbes ont une allure qui indique la présence d'une phase superparamagnétique, puisqu'il existe une température de blocage pour tous les échantillons. De plus, l'aimantation moyenne et la température de blocage augmentent légèrement lors des recuits. Ainsi, dans l'état brut de trempe,  $T_B=19\text{K}$ , après recuit à  $400^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$ ,  $T_B=21\text{K}$  et  $T_B=35\text{K}$  après recuit à  $500^\circ\text{C}$ .



**Figure III-28 : Courbes ZFC/FC des échantillons  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  brut de trempe et recuits.**

Certaines études montrent qu'il est possible de calculer la taille des particules à partir de ces valeurs [Hansen 99, Micha 04] mais ces calculs ne sont pas applicables lorsqu'il existe des interactions entre les particules. Or, les courbes FC et ZFC sont quasiment confondues pour  $T > T_B$ , et il y a une légère décroissance de la courbe FC lorsque  $T$  devient inférieur à  $T_B$  : cette allure de courbe est caractéristique d'un comportement dit 'verre de spin' [Zysler 01] ou de la présence d'interactions magnétiques. Des mesures de susceptibilité sont nécessaires pour déterminer la cause de la décroissance de la FC. Dans la suite de ce chapitre, nous décrirons le comportement superparamagnétique de ces rubans et la décroissance de la FC sera attribuée à la présence d'interactions magnétiques. Cette décroissance de la courbe

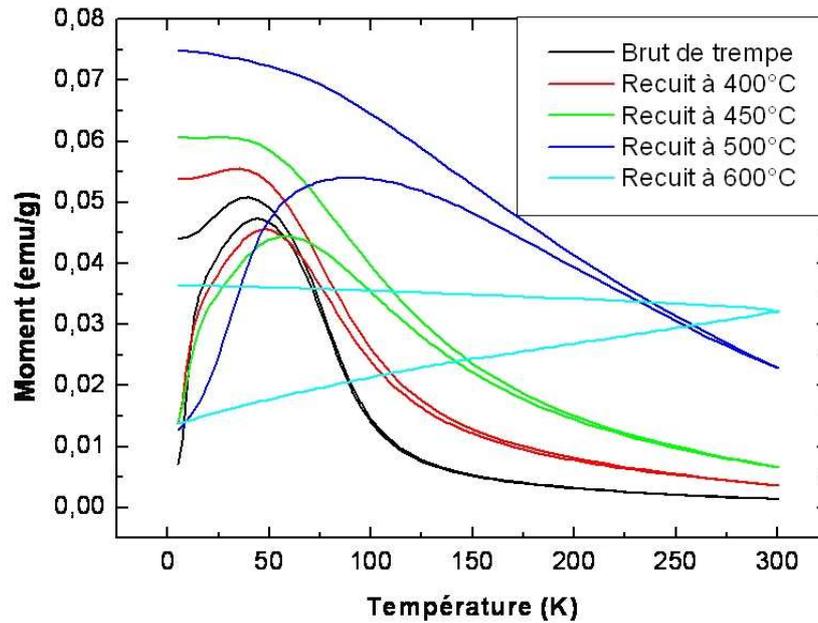
FC pour  $T < T_B$  est aussi visible sur les échantillons recuits à 400°C et 450°C, mais n'est pas présente dans le cas de l'échantillon recuit à 500°C.

De plus, on peut observer un élargissement du pic de la ZFC au cours des recuits, qui témoigne de l'élargissement de la distribution de taille des particules lors des recuits.

Lors des recuits, les courbes FC et ZFC s'éloignent l'une de l'autre, et la température d'irréversibilité, c'est-à-dire la température en dessous de laquelle les courbes ne sont pas confondues, augmente. Après recuit à 400°C, cette température est proche de 250K, et elle devient supérieure à 300K pour les échantillons recuits à 450°C et 500°C. Ce phénomène peut être attribué à la coexistence de phases superparamagnétiques et ferromagnétiques [Galdeano 01]. Cela est en accord avec les mesures de spectrométrie Mössbauer qui ont montré l'apparition d'une phase ferromagnétique après recuit à 400°C.

Après recuit à 600°C, la courbe obtenue est caractéristique d'un échantillon massif qui indique que toutes les particules sont devenues ferromagnétiques, ce qui est en accord avec les spectres Mössbauer. Cette courbe n'est pas représentée ici.

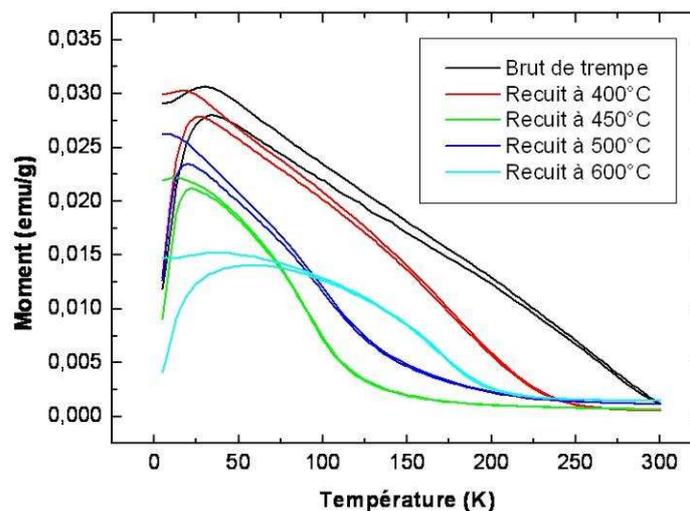
Une évolution différente est observée dans le cas des échantillons de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ , comme le montre la Figure III-29. Les courbes sont toujours caractéristiques d'échantillons superparamagnétiques, et on observe une augmentation progressive de l'aimantation globale des échantillons au cours des recuits. Dans l'état brut de trempe, on observe le même type de courbe que dans le cas de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$ , avec une température de blocage de  $T_B=45\text{K}$ , et une superposition des courbes ZFC et FC au delà de  $T_B$ . Au cours des recuits, on peut observer une augmentation progressive de  $T_B$ , qui vaut respectivement 49K, 59K, et 89K pour les échantillons recuits à 400°C, 450°C et 500°C. Cette augmentation de  $T_B$  s'accompagne d'un élargissement du pic de la courbe ZFC et d'une augmentation de la température d'irréversibilité. De plus, il y a une décroissance de la courbe FC en dessous de la température de blocage pour les échantillons brut de trempe et recuit à 400°C, qui témoigne d'un comportement type 'verre de spin' ou de la présence d'interactions magnétiques. Ce phénomène n'est pas présent dans le cas des échantillons recuits à 450°C, 500°C et 600°C. L'augmentation de la température de blocage et de la largeur des pics des courbes ZFC indiquent que les particules grossissent au cours des recuits et que la distribution de taille des particules s'élargit. Après recuit à 600°C les particules ont grossi suffisamment pour devenir complètement ferromagnétiques. En effet, après recuit à 600°C, il n'y a pas de température de blocage, les courbes ZFC et FC sont caractéristiques de courbes d'échantillons massifs.



**Figure III-29: Courbes ZFC/FC des échantillons  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  brut de trempe et recuits.**

Ces résultats sont en accord avec les observations de spectroscopie Mössbauer qui avait montré qu'après recuit à  $400^\circ\text{C}$ , la phase riche en (Fe,Ni), c'est-à-dire les particules, s'enrichit en fer, et que toutes les particules sont dans un état ferromagnétique, après recuit à  $600^\circ\text{C}$ .

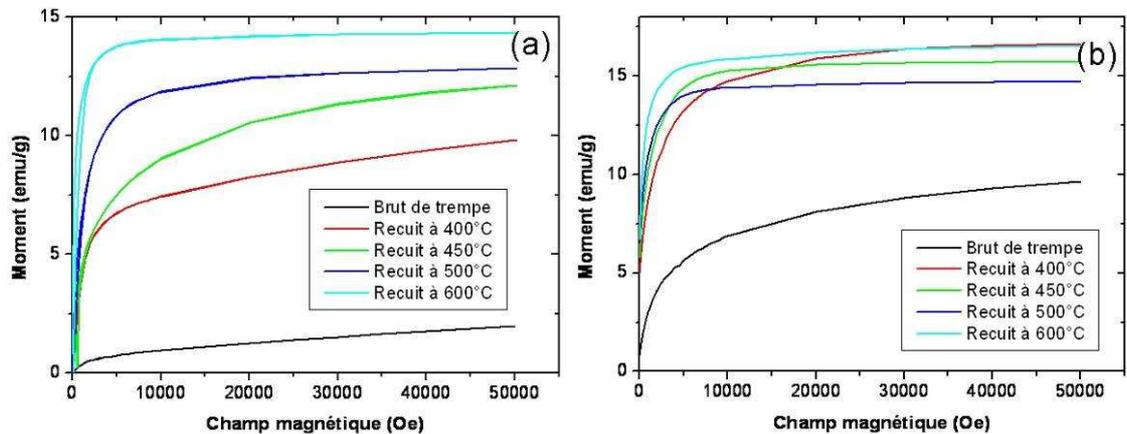
Pour les échantillons de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$ , une toute autre évolution est observée, comme le montre la Figure III-30. Tout d'abord, le moment magnétique global diminue lors des recuits ainsi que la température de blocage et la largeur des pics des ZFC.



**Figure III-30: Courbes ZFC/FC des échantillons  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  brut de trempe et recuits.**

Dans le cas de l'échantillon brut de trempe, la température de blocage se situe à  $T_B = 35\text{K}$ . Au delà de  $T_B$ , on observe une décroissance quasi linéaire de la ZFC. La courbe FC croit elle aussi de manière quasi linéaire jusqu'à  $T_B$ . Cependant, ces deux courbes ne sont pas confondues comme c'était le cas pour les autres compositions. Cela indique la présence de deux familles de précipités, des précipités superparamagnétiques et des précipités ferromagnétiques [Galdaneo 01]. Au delà de  $T_B$ , il y a une légère décroissance de la FC. On peut supposer que la plupart des particules sont superamagnétiques avec un comportement 'verre de spin', et que quelques particules sont ferromagnétiques ce qui décale la température d'irréversibilité vers les hautes températures. Lors des recuits, la température de blocage diminue, elle est respectivement de 29K, 25K, et 19K pour les échantillons recuits à 400°C, 450°C et 500°C. Après recuit à 600°C, elle augmente jusqu'à atteindre 60K. De plus, la température d'irréversibilité et la largeur du pic ZFC diminuent. Tout indique qu'il y a une décroissance de la taille des particules. Cependant, la spectrométrie Mössbauer montre qu'après recuit à 400°C ; la phase superparamagnétique s'enrichit en fer. Il y aurait donc une dissolution partielle des particules accompagnée d'un changement de composition ; les précipités s'enrichissent en fer lors des recuits. Après recuit à 600°C, 28% du fer se trouve dans des particules ferromagnétiques de structure cubique centré et très enrichies en fer, 28% se trouve dans les particules superparamagnétiques et le reste est dans la matrice. Il y aurait donc deux familles de particules, une partie des particules s'est enrichie suffisamment en fer pour devenir cubique centrée alors que l'autre partie est restée superparamagnétique et doit certainement contenir une grande quantité de nickel. Les courbes ZFC/FC indiquent que pour les deux sortes de précipités, les tailles restent assez faibles, contrairement à l'évolution des tailles observées dans les autres échantillons.

## 2.3 Cycles d'aimantation



**Figure III-31: Courbes d'aimantation mesurées à (a) 300K et (b) 5K de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  brut de trempe et recuit**

La Figure III-31 présente les demi-cycles d'aimantation des échantillons de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  brut de trempe et recuits mesurés à 300K et 5K.

A température ambiante, on observe une augmentation progressive de l'aimantation avec les températures de recuits. Les courbes des échantillons bruts de trempe et recuits à 400°C présentent une augmentation rapide de l'aimantation, jusqu'à environ 5 kOe, suivie d'une augmentation plus lente. On observe un changement de pente vers 5 kOe et aucune saturation à 50 kOe. La spectroscopie Mössbauer indique que l'échantillon est composé d'une phase ferromagnétique et d'une phase superparamagnétique à 400°C. Après recuit à 450°C, l'évolution de l'aimantation avec le champ appliqué est caractéristique d'un échantillon superparamagnétique avec une augmentation rapide de l'aimantation suivie d'une augmentation plus lente mais progressive. La courbe s'apparente plus à une forme typique de courbe de Langevin. Du fait des temps de mesures et des temps de retournements de l'aimantation des précipités, une phase peut apparaître ferromagnétique sur les spectres Mössbauer et superparamagnétique sur des courbes d'aimantation mesurées en SQUID. Ce qui semble être le cas dans cet échantillon.

Après recuit à 500°C et 600°C, des composantes ferromagnétiques apparaissent dans l'échantillon, avec l'apparition d'un faible hystérésis et d'une saturation à haut champ.

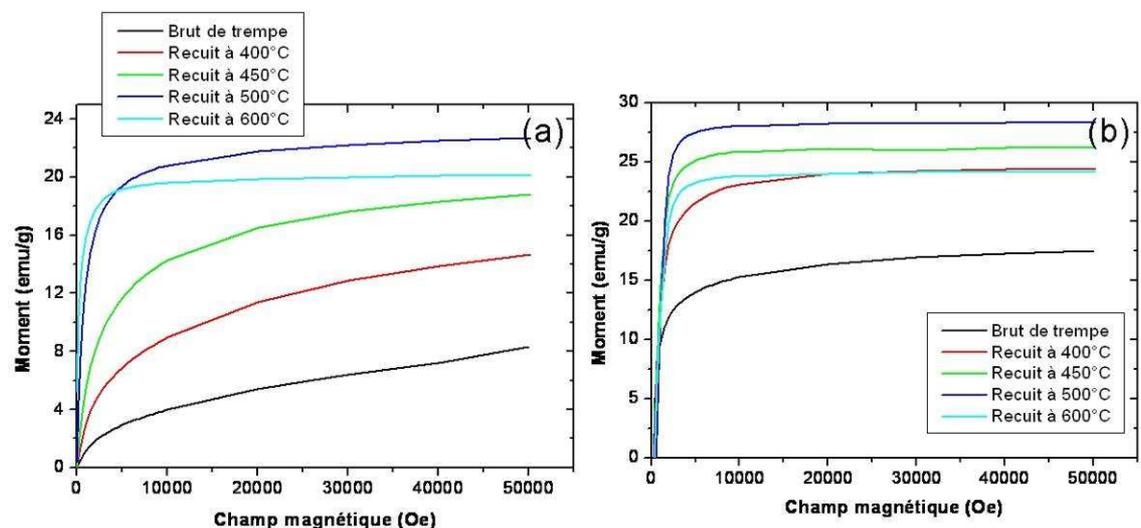
A basse température, les échantillons brut de trempe et recuits ne présentent pas de saturation, même à haut champ et leur allure est caractéristique de celle d'une courbe de Langevin. La spectrométrie Mössbauer indique que l'échantillon brut de trempe est dans un état ferromagnétique à basse température. La courbe d'aimantation présente un hystérésis, ce qui confirme le fait qu'une partie de

l'échantillon a un comportement ferromagnétique. Après recuit à  $400^\circ\text{C}$ , le même type de comportement est observé, avec une augmentation du moment magnétique de l'échantillon et un plus grand hystérésis. Cela indique que l'échantillon devient de plus en plus ferromagnétique.

L'échantillon recuit à  $450^\circ\text{C}$  présente une saturation lorsque le champ appliqué est suffisamment important. Les échantillons recuits à  $500^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  sont complètement ferromagnétiques. On observe une diminution de l'aimantation à saturation après recuit à  $600^\circ\text{C}$ .

Pour cette composition, un comportement caractéristique d'un verre de spin est observé dans l'état brut de trempe et après recuit à  $400^\circ\text{C}$ , il ne sature pas à haut champ quelque soit la température de mesure. Après recuit à  $450^\circ\text{C}$ , son comportement se rapproche d'un comportement superparamagnétique, avec l'absence de saturation à température ambiante, et un comportement ferromagnétique à 5K. Après recuit à  $500^\circ\text{C}$ , l'échantillon devient de plus en plus ferromagnétique, et à  $600^\circ\text{C}$  il présente des caractéristiques ferromagnétiques à température ambiante et à basse température.

Cela est en accord avec les courbes ZFC/FC qui montrent que l'échantillon est composé de phases superparamagnétiques et ferromagnétiques.



**Figure III-32: Courbes d'aimantation mesurées à 300K (a) et 5K (b) de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  brut de trempe et recuit**

Dans le cas de l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ , à 300K, on observe une augmentation progressive de l'aimantation avec la température de recuit, sauf dans le cas de l'échantillon recuit à  $600^\circ\text{C}$ .

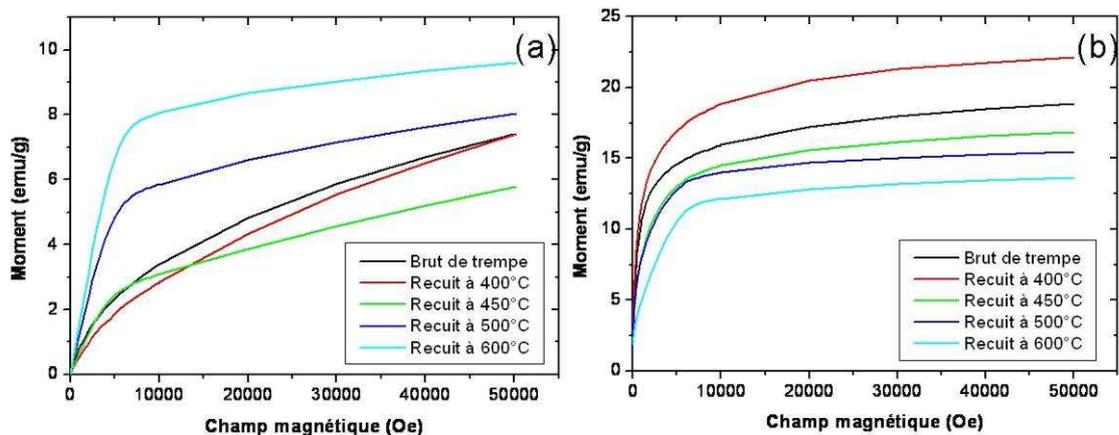
Hormis ce dernier, à température ambiante, il n'y a pas de saturation de l'aimantation à 50 kOe. L'échantillon recuit à  $600^\circ\text{C}$  présente un comportement ferromagnétique avec un champ coercitif de 140 Oe, et un moment rémanent de 3,5

emu/g. Le moment rémanent et le champ coercitif sont très faibles dans le cas des autres échantillons, et on peut considérer qu'ils sont complètement superparamagnétiques.

A basse température, pour tous les échantillons un hystérésis est présent et l'aimantation sature à haut champ. Le champ coercitif et le moment rémanent sont maxima pour l'échantillon recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 2h, ce qui montre que les échantillons ont un comportement ferromagnétique à basse température.

Ces résultats sont en accord avec les résultats de spectrométrie Mössbauer qui indique la présence de phases superparamagnétiques dans l'état brut de trempe et après recuit à  $400^\circ\text{C}$ , et la présence d'une phase ferromagnétique après recuit à  $600^\circ\text{C}$ .

Les courbes ZFC/FC montrent un changement progressif de la taille des particules et de la distribution de taille des précipités, ainsi qu'un changement de comportement magnétique au cours des recuits, d'un état superparamagnétique vers un état ferromagnétique. L'augmentation de la taille des particules peut expliquer l'augmentation du moment magnétique avec les températures de recuit, ainsi que le changement de comportement magnétique du superparamagnétisme vers un état ferromagnétique.



**Figure III-33 : Courbes d'aimantation mesurées à 300K (a) et 5K (b) de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  brut de trempe et recuit**

Les courbes d'aimantation de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  présentent un comportement superparamagnétique à température ambiante et ferromagnétique à basse température.

Dans le cas des échantillons brut de trempe et recuits à  $400^\circ\text{C}$ , il n'y a pas de saturation de l'aimantation à haut champ à basse température, et à température ambiante, il y a une augmentation rapide de l'aimantation en fonction du champ. Cela est en accord avec la spectrométrie Mössbauer qui indique la présence de phases

superparamagnétiques à température ambiante et ferromagnétiques à basse température.

Après recuit à 500°C et 600°C, les courbes d'aimantation présentent à température ambiante deux parties distinctes, avec tout d'abord une augmentation très rapide de l'aimantation jusqu'à environ 7kOe, suivie d'une augmentation toujours linéaire mais moins rapide. Cette forme de courbe a été attribuée à la présence simultanée de deux phases, l'une ferromagnétique, l'autre superparamagnétique. A basse température, les cycles présentent une saturation de l'aimantation à haut champ et un hystérésis, ce qui témoigne de la présence d'une phase ferromagnétique. On peut remarquer que l'aimantation augmente assez lentement à bas champ avant de s'approcher de la valeur de  $M_s$ .

La spectrométrie Mössbauer et les courbes ZFC/FC indiquent la présence d'une phase ferromagnétique proche du Fer- $\alpha$ , et d'une phase superparamagnétique dont les tailles diminuent avec la température de recuit. Cette diminution de la taille peut expliquer la diminution globale de l'aimantation avec les températures de recuit.

### 3 Propriétés de transport

Les mesures de magnéto-résistance ont été faites à basse température et à température ambiante à l'aide de la technique des 4 points, comme le montrent la Figure III-34, la Figure III-35 et la Figure III-36.

Globalement, la magnéto-résistance diminue après recuit à haute température (500°C et 600°C). Cela est dû à la formation de phases ferromagnétiques, qui 'tuent' la MRG. Pour toutes les compositions, lors des recuits, les courbes ont tendance à saturer à bas champ, ce qui est intéressant pour les applications. En effet, le but n'est pas de devoir appliquer des champs très importants pour avoir des valeurs de MRG intéressantes.

A 5K, l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  recuit 2h à 400°C présente le maximum de MRG avec environ 22% de MRG à 50kOe.

Globalement cet échantillon présente les meilleures caractéristiques pour la MRG, avec une saturation à bas champ et des valeurs maximales élevées pour les échantillons brut de trempe et recuits à 400°C et 450°C.

Les échantillons de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  et  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  présentent des maximums de MRG aux alentours de 15% à 5K et à 50kOe.

Il est intéressant de noter que pour tous les échantillons, les évolutions des maximums de MRG en fonction des températures de recuit ne sont pas les mêmes à 300K et à 5K.

Par exemple, dans le cas de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ , le maximum de MRG à température ambiante est obtenu avec l'échantillon recuit à 450°C alors que le maximum atteint à basse température est obtenu avec celui recuit à 400°C. La principale différence d'un point de vue structural et magnétique entre ces deux échantillons est que l'un présente des propriétés types 'verre de spin' (recuit à 400°C) et l'autre non (recuit à 450°C). Le même type d'observation peut être fait pour l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$ , à basse température, l'échantillon brut de trempe présente le maximum de MRG avec 15%, et à température ambiante, c'est l'échantillon recuit à 450°C qui obtient le maximum de MRG. Les courbes ZFC/FC indiquent les caractéristiques d'un comportement dit 'verre de spin' pour les échantillons brut de trempe et recuits à 400°C mais pas pour celui recuit à 450°C.

La présence de phases ferromagnétiques a tendance à tuer la MRG, il est donc préférable d'avoir une assemblée de particules superparamagnétiques. Cependant si ces particules sont distribuées en taille ou en composition, un comportement dit 'verre de spin' peut apparaître, qui diminuera la MRG à température ambiante.

Le maximum de MRG est obtenu sur l'échantillon contenant 10% de Fer, et c'est aussi celui qui apparaît le plus homogène d'un point de vue structural. Il est constitué dans son état brut de trempe de nanoparticules enrichies en fer et en nickel dans une matrice de cuivre, et les analyses magnétiques et Mössbauer indiquent que ces particules grossissent lors des recuits jusqu'à devenir ferromagnétiques. Il n'y a pas de transformations de phase (d'un point de vue structural) ou d'apparition de nouvelles phases.

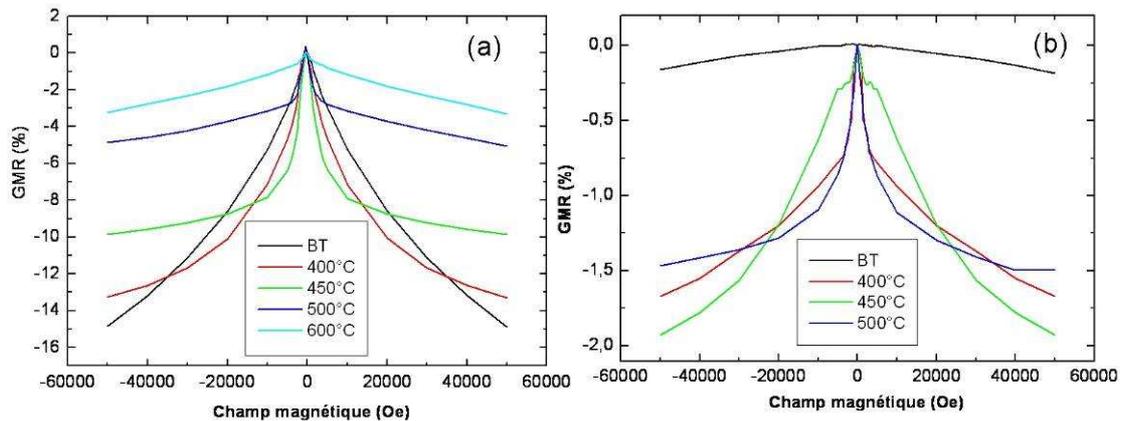


Figure III-34 : Courbes de MRG, mesurées à (a) 5K et (b) 300K de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  brut de trempe et recuit

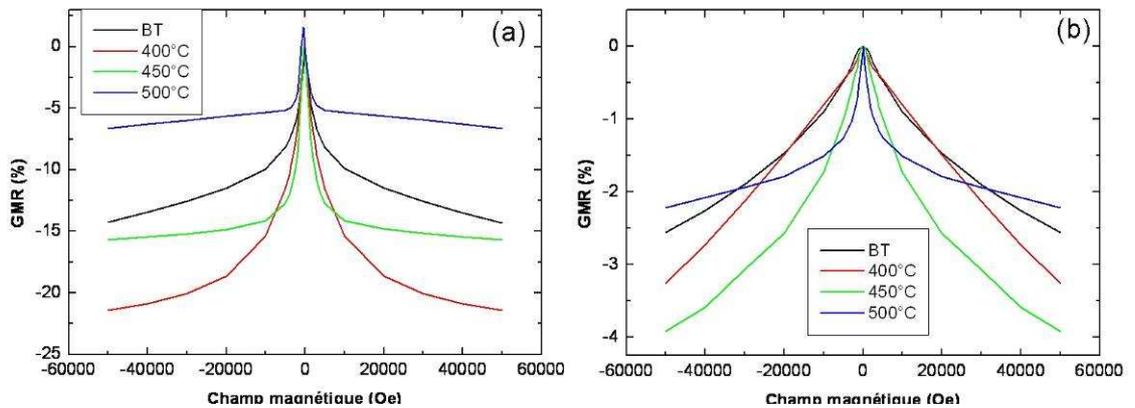


Figure III-35: Courbes de MRG, mesurées à (a) 5K et (b) 300K de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  brut de trempe et recuit

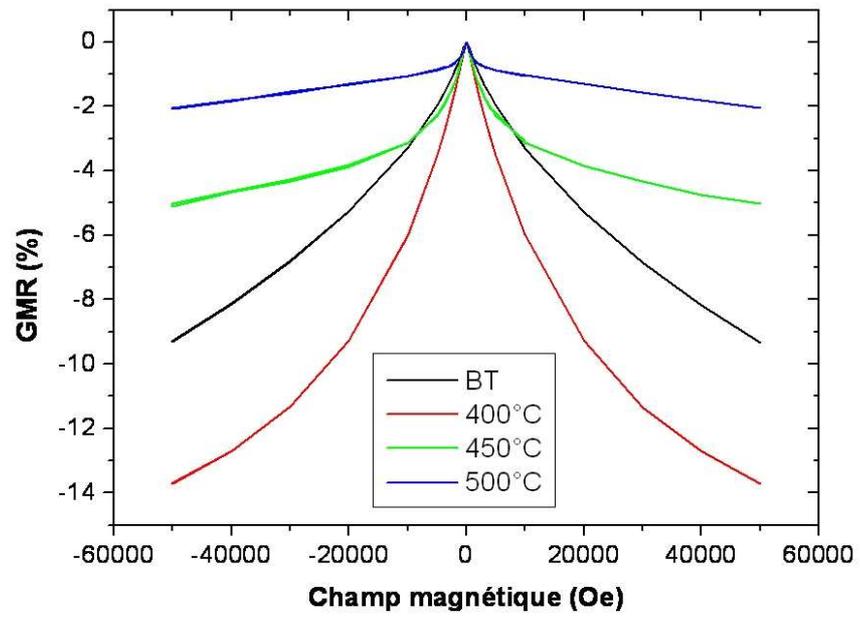


Figure III-36 : Courbes de MRG, mesurées à 5K de l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  brut de trempé et recuit

## 4 Interactions

Dans le cas de systèmes granulaires, il est fréquent que des interactions magnétiques apparaissent et diminuent la magnétorésistance géante.

Afin de savoir si des interactions sont présentes dans les rubans, la magnétorésistance a été tracée en fonction du ratio  $(M/M_s)^2$ . En effet, dans un système sans interactions, une droite doit être obtenue. La Figure III-37 et la Figure III-39 présentent ces courbes pour les échantillons de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  et  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  respectivement.

Nos échantillons sont composés de deux phases : une matrice non magnétique dans laquelle se trouvent quelques atomes magnétiques de fer et de nickel, et des particules magnétiques, de petite taille. Les interactions peuvent provenir des atomes magnétiques dilués dans la matrice ou du gel des spins des atomes situés à la surface des particules.

De plus, il est possible de déterminer quelle est l'interaction dominante entre ces deux types d'interactions à l'aide de deux informations: les courbes ZFC/FC et la dépendance de la susceptibilité à la température.

Une décroissance de la FC en dessous de la température de blocage indique la présence d'interactions de type RKKY, alors que dans un système superparamagnétique sans interactions, un plateau est observé. Une augmentation de la susceptibilité à haut champ lorsque la température diminue ce qui indique que ces interactions sont dues à la présence d'atomes magnétiques isolés dans la matrice.

Les interactions entre atomes dilués dans la matrice peuvent apparaître sur des plages de température très larges, alors que le gel des spins à la surface des précipités ne s'exerce que pour des faibles températures, proches des températures de blocage des particules. La décroissance des courbes FC, observées à des températures inférieures à la température de blocage sera plutôt reliée au gel des spins des atomes présents à la surface des nanoparticules, alors que l'évolution de la susceptibilité, mesurée sur des gammes de températures très importantes, sera plutôt un indicateur de la présence d'atomes magnétiques dilués dans la matrice.

Afin de déterminer quel phénomène prédomine en matière d'interactions dans ces échantillons, l'évolution de la susceptibilité à haut champ a été étudiée en fonction de la température. Elle a été mesurée sur les cycles d'aimantation réalisés à différentes températures comprises entre 5 et 300 K.

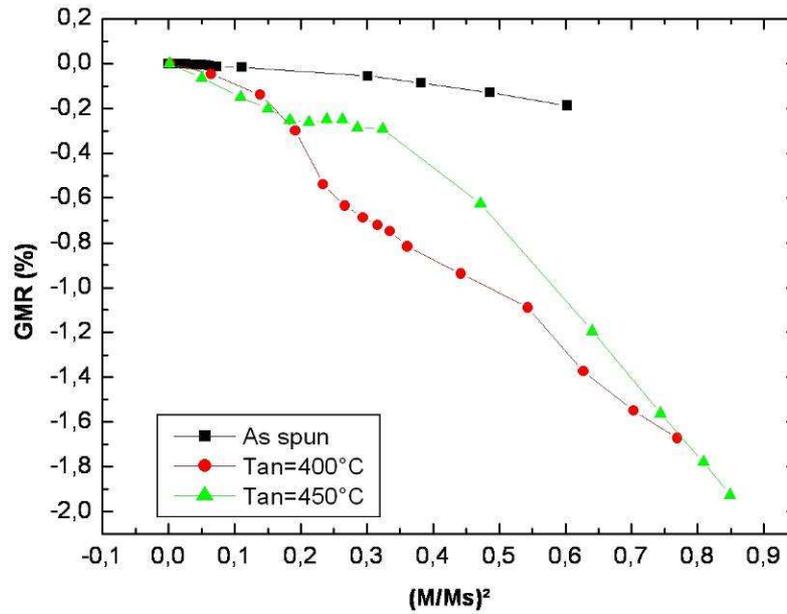


Figure III-37: MRG vs  $M/M_s$  pour l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  à 300K.

Dans le cas du ruban contenant 5% de fer, il y a une dépendance linéaire de la MRG à  $(M/M_s)^2$  à haut champ. Pour des champs faibles, la dépendance n'est pas linéaire. Il y a donc des interactions dans cet échantillon, et ce même dans l'échantillon brut de trempe. Dans ce dernier, qui est sous forme d'une solution solide, il ne peut y avoir que des interactions de type RKKY dans la matrice. Cela est en accord avec les courbes FC qui décroissent pour  $T < T_B$ , ce qui signifie que des frustrations magnétiques sont présentes dans les échantillons. Pour les échantillons recuits, les interactions peuvent être de plusieurs natures, interactions magnétiques entre particules (dipolaires ou de type RKKY), frustration magnétique créée par les atomes magnétiques dilués dans la matrice, ou gel des spins de la surface des atomes.

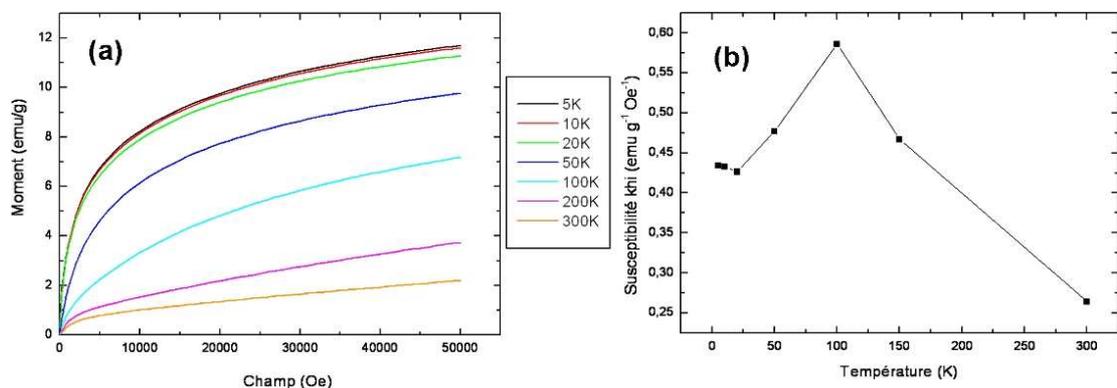


Figure III-38: (a) Courbes d'aimantation mesurées entre 5 et 300K et (b) susceptibilité mesurée à haut champ en fonction de la température pour l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  brut de trempe.

La Figure III-38 présente la susceptibilité en fonction de la température pour l'échantillon brut de trempe de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  (at %). Cette courbe augmente lorsque la température diminue de 300K à 100K, puis elle diminue. Les interactions créant la décroissance de la FC sont donc dues à la présence d'atomes magnétiques dilués dans la matrice. Cela est cohérent avec les données structurales qui ont montré qu'il n'y a pas de particules dans cet échantillon, ce type d'interactions est le seul envisageable, et c'est le regroupement d'atomes dilués en clusters magnétiques qui confèrent à cet échantillon ses propriétés magnétiques.

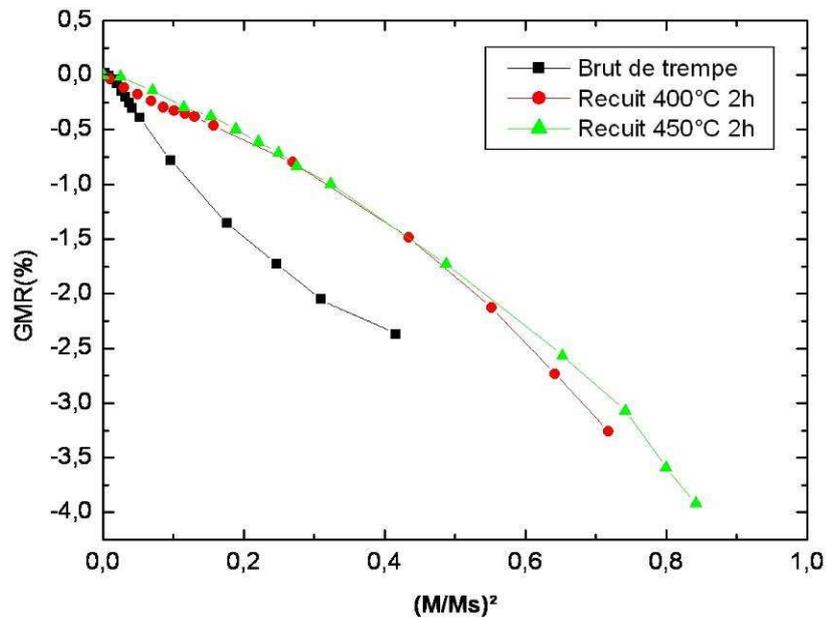
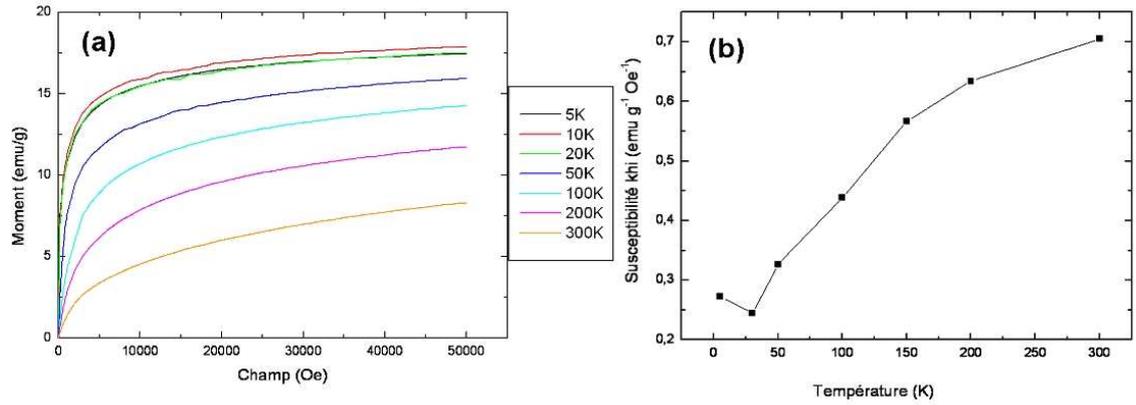


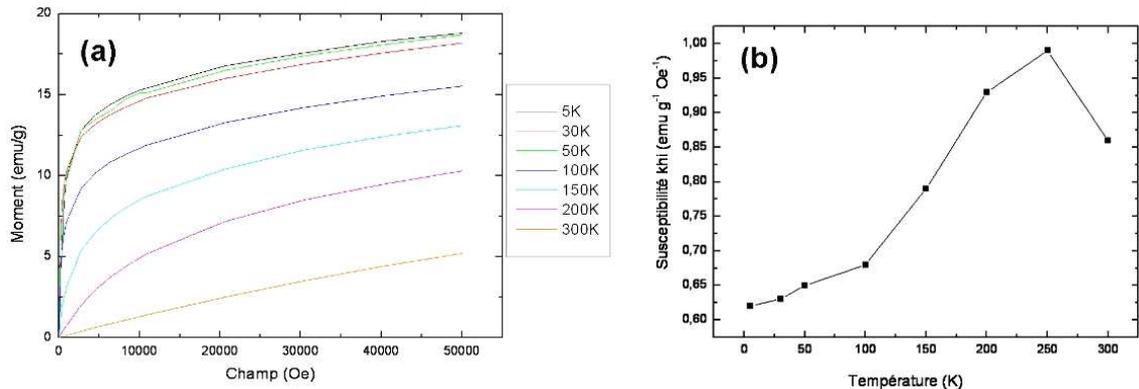
Figure III-39: MRG vs M/Ms pour l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  à 300K.

Dans le cas du ruban contenant 10% de fer, voir Figure III-39, même à haut champ, il est difficile d'ajuster les courbes avec des droites. Cela est assez surprenant. En effet si des interactions sont présentes, elles devraient disparaître à haut champ et l'on devrait observer un comportement linéaire lorsque le champ est assez important.



**Figure III-40: (a) Courbes d'aimantation mesurées entre 5K et 300K et (b) susceptibilité mesurée à haut champ pour l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  brut de trempe en fonction de la température.**

La Figure III-40 présente l'évolution de la susceptibilité à haut champ pour l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ . La susceptibilité diminue lorsque  $T$  diminue entre 300K et 5K, ce qui indique que les interactions observées à basse température sont créées par le gel des spins des atomes de surface des précipités.



**Figure III-41: (a) Courbes d'aimantation mesurées entre 5K et 300K et (b) Susceptibilité mesurée à haut champ pour l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  brut de trempe en fonction de la température.**

Le même type de courbe a été tracé pour l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  comme le montre la Figure III-41. Globalement, la susceptibilité diminue lorsque la température diminue, ce qui indique que les interactions présentes à basse température sont principalement de même nature que celles observées dans l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ , et sont créées par le gel des spins des atomes de surface des précipités. Il est important de noter que pour ces deux échantillons, cela ne signifie pas qu'il n'y a pas d'interactions de type frustration magnétique dans la matrice, mais que les interactions de surface sont plus importantes que les interactions de type frustration magnétique dans la matrice, si elles sont présentes.

## 5 Bilan

---

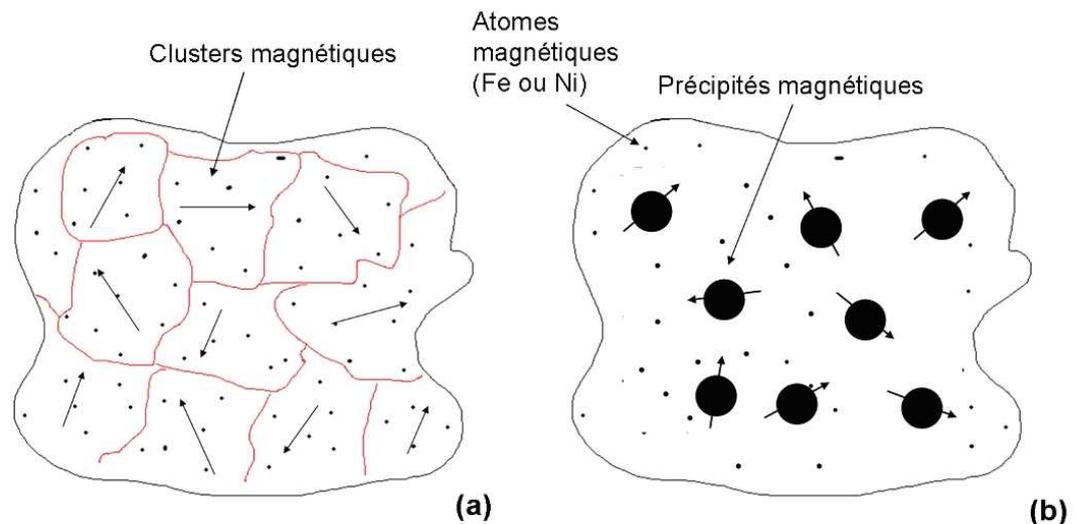
### 5.1 Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$

Les micrographies obtenues par TEM et EFTEM n'ont pas permis de conclure quand à la présence de nanoparticules dans l'état brut de trempe. Les mesures de SANS indiquent qu'il n'y a pas de précipités magnétiques dans cet échantillon. Cela doit être confirmé à l'aide de techniques d'analyses appropriées, telles que la Sonde Atomique par exemple. La trempe a donc permis de conserver la microstructure homogène de la phase présente à haute température. Cependant, les mesures magnétiques indiquent la présence de deux phases ayant des comportements magnétiques différents : une phase superparamagnétique et une phase paramagnétique. Des résultats similaires ont été obtenus sur des échantillons  $\text{Au}_{70}\text{Fe}_{30}$  et  $\text{Au}_{80}\text{Fe}_{20}$ , dont la microstructure est supposée être une solution solide [Allia 03]. Il a été montré que le magnétisme de ces échantillons est créé par des clusters, ayant un comportement ferromagnétique frustré en dessous de  $T_C$ . Il est probable que dans son état brut de trempe, cet échantillon ait le même type de comportement magnétique. Lors des recuits, les clusters s'enrichissent en fer et en nickel, et des particules ferromagnétiques, enrichies en fer apparaissent, comme l'indiquent les spectres Mössbauer. Ainsi, au delà de  $400^\circ\text{C}$ , l'échantillon est constitué de particules ferromagnétiques, et d'une phase paramagnétique (la matrice qui contient encore quelques atomes de fer et de nickel). Les courbes ZFC et FC de l'échantillon recuit à  $400^\circ\text{C}$  s'éloignent l'une de l'autre, ce qui témoigne de la présence de deux phases, et la température de blocage reste quasiment la même que celle de l'échantillon brut de trempe, ce qui indique que la taille des particules ferromagnétiques est proche de celle des clusters. De plus, on observe un changement des courbes d'aimantation, après recuit à  $400^\circ\text{C}$ , il y a une nette augmentation de l'aimantation à saturation. Lors des recuits,  $T_B$  augmente, ce qui indique que les particules ferromagnétiques grossissent. Les courbes d'aimantation mesurées à 300K indiquent que le comportement magnétique global de l'échantillon devient de plus en plus ferromagnétique au cours des recuits, ce qui est en accord avec les spectres Mössbauer, d'après lesquels les atomes de fer diffusent de la phase superparamagnétique vers la phase ferromagnétique.

La décroissance observée sur les courbes FC pour  $T < T_B$  peut être due au gel des spins des atomes situés à la surface des particules. Pour cet échantillon on observe

que la décroissance est marquée dans le cas de l'échantillon brut de trempe, puis elle diminue avec les recuits. Dans l'échantillon brut de trempe, il n'y a pas de particules magnétiques, et cette décroissance peut être attribuée à la présence d'atomes de fer et de nickel dilués dans la matrice de cuivre. En effet, la susceptibilité  $\chi=M/H$  de l'échantillon brut de trempe, augmente lorsque  $T$  diminue de 300K à 100K, puis diminue. Lors des recuits, ces atomes se regroupent pour former des particules ferromagnétiques et la décroissance peut alors être attribuée au gel des spins à basse température des atomes situés à la surface des particules. Lors des recuits, les particules grossissent et le ratio surface/volume diminue, ce qui a pour conséquence de diminuer cet effet.

Ces changements structuraux lors des recuits donnent lieu à une diminution progressive de la magnétorésistance géante des échantillons à 5K. Celle-ci peut s'expliquer par l'apparition de la phase ferromagnétique qui diminue la MRG. A température ambiante, l'évolution de la MRG est différente en fonction des recuits, puisqu'on observe une augmentation de la MRG après recuit à 400°C, puis à 450°C et une diminution après recuit à 500°C.



**Figure III-42: Représentation schématique des domaines magnétiques présents dans l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  (a) brut de trempe et (b) après recuit.**

## 5.2 Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$

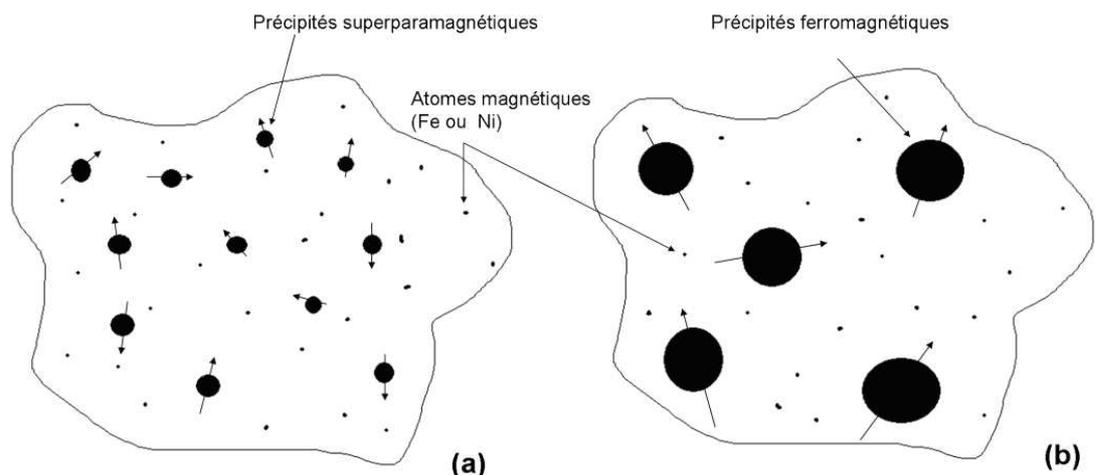
Les observations de microscopie électronique filtrée en énergie ont mis en évidence la présence de particules enrichies en fer et en nickel de très petite taille ( $D$

< 2nm) dans l'échantillon brut de trempe. Les mesures magnétiques indiquent que ces particules ont un comportement superparamagnétique.

Lors des recuits, les particules grossissent et leur distribution de taille s'élargit. La spectrométrie Mössbauer montre un enrichissement en fer des particules, et les courbes ZFC/FC présentent une augmentation de la température de blocage et de la température d'irréversibilité lors des recuits. L'aimantation à saturation des échantillons augmente de manière progressive avec la température de recuit. Les courbes d'aimantation ont des allures typiques de courbes de Langevin, elles indiquent que lors des recuits, le comportement magnétique des particules devient peu à peu ferromagnétique. Après recuit à 600°C pendant 2h, les particules sont ferromagnétiques.

Sur les courbes ZFC/FC, on observe une décroissance pour  $T < T_B$  de la courbe FC pour l'échantillon brut de trempe. Cette décroissance est toujours présente dans le cas de l'échantillon recuit à 400°C, mais de manière moins marquée, et tend à disparaître lorsque la température de recuit augmente. Après recuit à 500°C et 600°C, elle n'apparaît plus. De plus, la susceptibilité  $\chi = M/H$  décroît lorsque la température de recuit décroît, ce qui signifie que cette décroissance de la FC est plutôt due au gel des spins des atomes en surface des particules qu'à la présence de particules de fer et de nickel dans la matrice de cuivre.

La magnétorésistance géante est maximale à 5K dans le cas de l'échantillon recuit à 400°C et à 300K dans le cas de l'échantillon recuit à 450°C. On peut supposer que les interactions, qui sont plus importantes dans le cas de l'échantillon brut de trempe que dans le cas des échantillons recuits, diminuent la MRG.



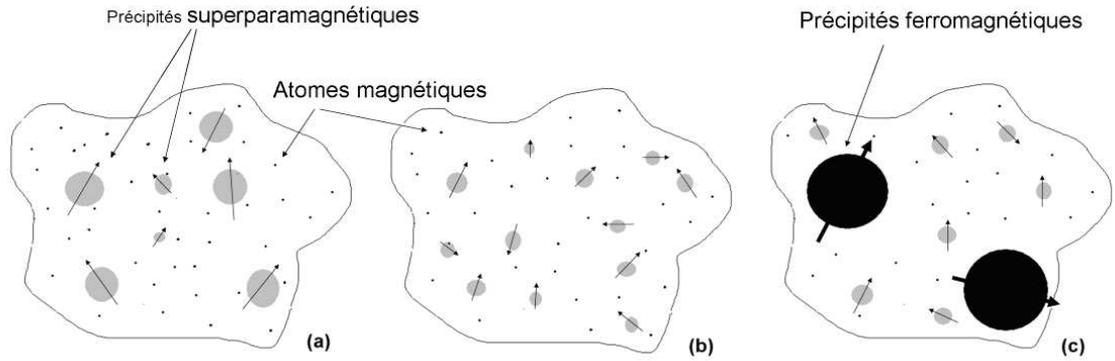
**Figure III-43: Représentation schématique des domaines magnétiques présents dans l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  (a) brut de trempe et (b) après recuit.**

### 5.3 Echantillon $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$

D'après les clichés de TEM, dans l'état brut de trempe, cet échantillon n'est pas homogène à l'échelle microscopique. Certaines zones sont dépourvues de fer et de nickel et d'autres sont composées de nanoparticules enrichies en fer et en nickel. Cet échantillon a un comportement superparamagnétique, les courbes ZFC/FC présentent une température de blocage assez élevée par rapport aux autres compositions et une température d'irréversibilité importante ce qui indique que la distribution de taille des particules est assez importante. On observe une décroissance de la FC pour  $T < T_B$  et la susceptibilité augmente lorsque la température augmente. Cela peut être dû au gel des spins des atomes présents à la surface des particules à basse température.

D'après les mesures de DRX et la spectrométrie Mössbauer, une phase fer alpha est formée lors des recuits. De plus, on observe une diminution du moment magnétique à 5K des échantillons lorsque la température de recuit augmente sur les cycles et sur les courbes ZFC/FC. De plus, la température de blocage des particules diminue ainsi que la température d'irréversibilité. Cela indique une dissolution des particules lors des recuits. Il est probable que lors des recuits, le nickel soit rejeté des nanoparticules, ce qui conduit à la formation d'une phase  $\alpha$ -Fe de taille inférieure à celle des particules présentes dans l'état brut de trempe. Le Mössbauer indique qu'après recuit à 600°C pendant 2h, 30% des atomes de fer se trouvent dans des particules de fer- $\alpha$ , 30% se trouvent dans une phase superparamagnétique et le reste se trouve dans la matrice enrichie en cuivre. Ainsi, lors des recuits, certaines particules s'enrichissent suffisamment en fer pour devenir cubique centrées et d'autres restent sous la forme cubiques à face centrées et contiennent une proportion non négligeable de nickel. Cette multitude de phases donne lieu à des courbes d'aimantation différentes de celles observées pour les autres compositions. Ces courbes sont la superposition des réponses magnétiques des différentes phases. Elles ne saturent pas à 300K, quelque soit la température de recuit et saturent à 5K pour des températures de recuit supérieures à 500°C. Après recuits, la diminution de la FC est toujours présente pour  $T < T_B$ , mais moins marquée que dans le cas de l'échantillon brut de trempe. Cela s'explique par le fait que les particules deviennent de plus en plus ferromagnétiques, il y a donc moins de place pour un gel des spins à la surface des particules.

La magnétorésistance des échantillons augmente à basse température après recuit à 400°C puis diminue. L'évolution de la MRG suit l'évolution du moment magnétique moyen des échantillons à 5K.



**Figure III-44: Représentation schématique des domaines magnétiques présents dans l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  (a) brut de trempe, (b) un recuit intermédiaire et (c) après recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant 2h.**

## Conclusions du chapitre III

Quelque soit la composition étudiée ( $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$ ,  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  et  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$ ) de la magnétorésistance est observée dans les rubans bruts de trempe et recuit. Selon leur teneur en fer, la microstructure des rubans est différente, le ruban de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  est constitué d'une solution solide dans son état brut de trempe, le ruban de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  est constitué de petits précipités magnétiques nanométriques, et la microstructure du rubans  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$  est très hétérogène, avec la présence de précipités cfc et de précipités cc. Dans tous les cas, de la magnétorésistance est observée. Elle est due à la présence de domaines superparamagnétiques qui peuvent être les précipités ou des clusters d'atomes magnétiques dans le cas où la microstructure est une solution solide. Des interactions magnétiques sont présentes dans les échantillons.

Pour mieux comprendre le comportement magnétique et magnétorésistif de ces échantillons, il est nécessaire de corrélér de manière précise les paramètres structuraux et les propriétés magnétiques. Cela nécessite avant tout une caractérisation fine de la microstructure, notamment avec des techniques telles que la Microscopie Ionique et la Sonde Atomique. Cependant, les rubans présentés dans ce chapitre ne sont pas suffisamment résistants (trop poreux) pour être analysés par Sonde Atomique ou par Microscopie Ionique.

Des rubans plus épais ont été préparés avec pour composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  (at%), puisque le maximum de MRG a été observé pour cette composition. Ces

rubans, plus résistants ont pu être analysés par SAT et leurs paramètres structuraux ont été corrélés à leurs propriétés magnétiques.



---

## IV Chapitre 4 : Corrélation entre la structure et les propriétés magnétiques d'un alliage de $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$

Le chapitre précédent, tout comme de précédentes études [Martins 98, Martins 99, Chen 94, Baricco 04, Chen 96, Chuang 85] ont montré que l'alliage de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  (at%) présente de bonnes propriétés de magnéto-résistance. Cette magnéto-résistance est attribuée à la présence de nanoprécipités enrichis en fer et en nickel contenus dans une matrice de cuivre. La MRG est directement reliée à des paramètres structuraux tels que la densité numérique de ces particules, leur taille, la distance les séparant et leur composition. Afin de comprendre quels sont les influences respectives de chacun de ces paramètres sur les propriétés magnétiques et sur les propriétés de magnéto-résistance, une caractérisation précise de la microstructure est nécessaire. La caractérisation structurale a été réalisée de manière macroscopique (avec la Diffraction des Rayons X), puis microscopique (MET) et enfin à fine échelle (FIM, SAT, et DNPA).

Les rubans étudiés dans le chapitre précédent n'ont pas une résistance mécanique suffisante pour être analysés par Microscopie Ionique et par Sonde Atomique Tomographique. Des échantillons plus épais et donc plus résistants, élaborés en Italie, par le PR. Baricco ont été utilisés dans l'étude suivante pour relier précisément leurs propriétés magnétiques, magnéto-résistives et structurales.

Chacune de ces techniques permet une détermination de certains paramètres structuraux, possède des avantages et des inconvénients, et donne lieu à des incertitudes de mesure. Afin de caractériser les rubans de manière la plus précise possible, les informations issues des différentes mesures ont été croisées et comparées ce qui a permis de mieux évaluer les incertitudes de mesure. Les propriétés magnétiques et de transport étant directement reliées à la microstructure, les données structurales ont été utilisées pour décrire et expliquer le comportement magnétique et de transport de ces échantillons.

De plus, il a été montré dans le chapitre précédent que des interactions magnétiques sont présentes dans les échantillons. Ces interactions seront décrites et étudiées plus en détails dans ce chapitre. Finalement, les données structurales ont été introduites dans les modèles théoriques décrivant le comportement magnétique de ces échantillons, et des courbes magnétiques ont été simulées puis comparées avec les courbes expérimentales. Ainsi, la validité de certains modèles a été discutée.

# 1 Caractérisation structurale

Dans le but de déterminer l'influence des paramètres structuraux sur les propriétés magnétiques et de transport de l'alliage de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ , une caractérisation précise de la microstructure des rubans est nécessaire. Il a en effet été montré que la MRG est directement liée à la taille des particules, à leur densité numérique, leur composition et la distance moyenne entre les particules. Une étude bibliographique montre que les caractéristiques de la précipitation [Chen 94, Martins 98, Martins 99] dépendent fortement des paramètres et des techniques d'élaboration. Dans des échantillons présentant la même composition, les courbes d'aimantation et les spectres Mössbauer ont révélé la présence de précipités de Fer- $\alpha$  avec un rayon légèrement supérieur à 1 nm [Martins 98]. Par ailleurs, des observations faites en Microscopie Electronique à Haute Résolution dans un rubans de composition  $\text{Cu}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$  (wt %) ont montré que des précipités enrichis en (Fe,Ni) ont été formés par décomposition spinodale [Chen 94]. D'autres études réalisées sur différentes compositions indiquent la présence de précipités de Fer- $\alpha$  ou de précipités de (Fe,Ni) de structure fcc [Martins 99, Barrico 04, Chuang 85 ].

Ces différentes microstructures s'expliquent par le fait que les rubans ne sont pas dans un état d'équilibre après la trempe, et que leur microstructure est très dépendante de la technique et des conditions d'élaboration. Au vu de la diversité des microstructures présentées dans la littérature, une caractérisation microstructurale de chaque ruban est nécessaire.

La caractérisation structurale a été faite à plusieurs échelles, en partant d'une échelle microscopique (DRX-MET) et en allant vers une caractérisation de plus en plus fine (FIM3D, SAT, DNPA). Ces techniques sont soit globales (DRX-DNPA) soit locales (MET, FIM3D, SAT), aussi les résultats ont été comparés dans le but de vérifier la pertinence de chacune des mesures.

Les résultats sont présentés sous la forme suivante : les caractérisations des différents paramètres structuraux sont présentées séparément, puis les résultats obtenus avec les différentes techniques sont comparés et enfin l'évolution des paramètres structuraux en fonction des recuits est discutée.

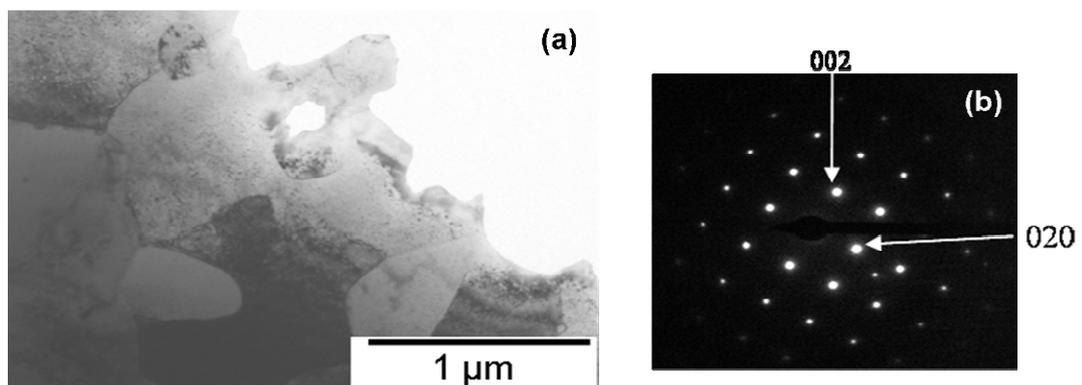
Les échantillons étudiés dans ce chapitre ont été élaborés par Mr Barrico de l'université de Turin, et sont plus épais que ceux étudiés dans le chapitre précédent (60  $\mu\text{m}$ , au lieu de 30  $\mu\text{m}$ ). Cela les rend plus résistants mécaniquement et facilite la fabrication des échantillons pour la Sonde Atomique ainsi que pour la Microscopie

Ionique. Cependant, les conditions d'élaborations n'étant pas les mêmes que celle des échantillons présentés dans le chapitre III, il est fort probable que leur microstructure soit différente, et il est donc nécessaire de les caractériser précisément. Le maximum de MRG étant observé après recuit à 400°C pendant 2h (voir Chapitre III), deux échantillons ont été recuits pendant 2h à 350°C et 400°C. De plus ; afin d'atteindre une microstructure stable et de la comparer à la microstructure prédite par Thermocalc, un autre échantillon a été recuit à 600°C pendant 24h. Cet échantillon pourra servir de référence pour les différentes techniques expérimentales utilisées.

## 1.1 Détermination des différentes phases présentes dans les rubans

### 1.1.1 Observations microscopiques (grains et joints de grains)

Les observations faites en Microscopie Electronique en Transmission sur l'échantillon brut de trempe ont montré que le ruban est constitué de grains de structure cubique faces centrées (cfc), dont la taille est comprise entre 0,5 et 1  $\mu\text{m}$ , comme l'indique la Figure IV-1. Le paramètre de maille, déterminé à l'aide des clichés de diffraction, est proche de celui du cuivre, soit  $a = 0,361 \pm 0,005 \text{ nm}$ . Aucune phase cubique centrée n'est observée dans cet échantillon. Lors des recuits à 350°C et 400°C pendant 2h et 600°C pendant 24h, il n'y a pas d'évolution visible à cette échelle, c'est-à-dire que ni la taille ni la structure des grains n'évoluent.

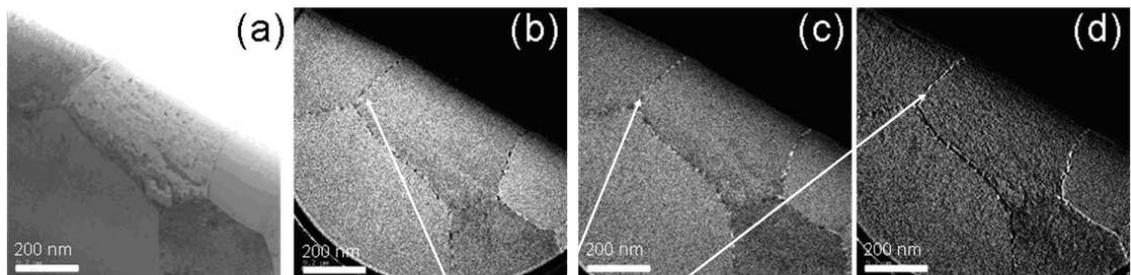


**Figure IV-1: (a) Micrographie de MET en champ clair du ruban brut de trempe, et (b) cliché de diffraction d'un grain orienté en axe de zone  $\langle 100 \rangle$**

Alors que plusieurs études [Chen 94, Chen 96, Martins 98, Martins 99, Barrico 04,] ont montré l'existence de deux phases à l'échelle nanométrique dans ce genre de systèmes, il n'est pas possible, avec un MET conventionnel, d'observer de seconde phase dans ces rubans. En fait, il n'y a pas de contrastes élastiques ou de diffraction

entre les deux phases attendues car elles ont la même structure cristallographique et des paramètres de maille très voisins. Pour mettre en évidence la présence ou non d'une deuxième phase, nous avons caractérisé les rubans par imagerie filtrée (EFTEM), c'est-à-dire, en créant des cartes élémentaires des éléments du cuivre, du fer et du nickel.

Alors qu'aucun contraste n'est visible en champ clair (Figure IV-2 (a)), on voit apparaître, au niveau des joints de grains, des contrastes (noir et brillants) sur les cartes élémentaires (Figure IV-2 (b), (c) et (d)), témoignant de la présence de précipités intergranulaires ayant la même structure cristallographique, mais pas la même composition chimique. Sur ces images, des contrastes apparaissent au niveau des joints de grains, blancs sur les cartes du fer et de nickel, et noirs sur la carte du cuivre. Cela indique que ces zones sont enrichies en fer et en nickel et contiennent peu de cuivre. Leur taille est comprise entre 20 et 40 nm. Il y a donc une précipitation hétérogène au niveau des joints de grains. Ces précipités intergranulaires sont présents dans tous les échantillons, aux joints de grains et tendent à grossir lors des recuits.



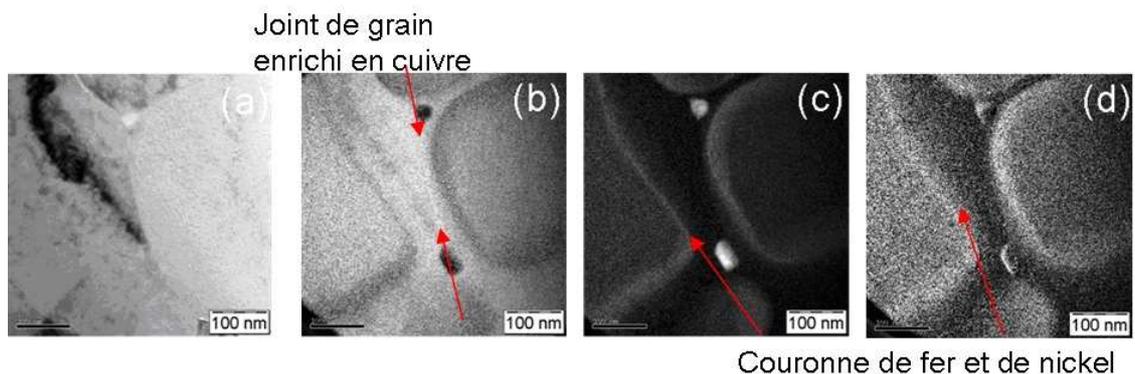
**Précipité enrichi en fer et en nickel aux joints de grain**

**Figure IV-2: Images filtrées en énergie montrant la présence de précipités enrichis en fer et en nickel aux joints de grains, dans l'échantillon brut de trempe. (a) image 0 loss, (b) carte du cuivre, (c) carte du fer, (d) carte du nickel.**

Après recuit à 350°C pendant 2h, on voit apparaître de larges bandes noires aux joints de grains sur les cartes de fer et de nickel, qui indiquent un enrichissement en cuivre, voir Figure IV-3. Les précipités intergranulaires sont beaucoup moins nombreux, leur taille n'a pas beaucoup évolué et ils se trouvent préférentiellement aux joints triples. De plus, on observe une couronne enrichie en fer et en nickel, sur le bord des grains. Cela indique que le fer et le nickel sont rejetés du joint de grain vers l'intérieur des grains. Ce phénomène semble plus marqué pour le fer que pour le nickel. Sur l'image EFTEM, la couronne de fer est nette, alors que celle de nickel est plus diffuse. Cela s'explique par le fait que le fer diffuse plus vite que le nickel. Un rapide calcul de la distance parcourue par les atomes de fer et de nickel, en utilisant

la formule  $L = \sqrt{6Dt}$ , et  $D = D_0 \exp(-E_A/kT)$  (avec  $L$  la longueur de diffusion,  $D_0$  le coefficient d'autodiffusion de l'élément dans le cuivre,  $E_A$  l'énergie d'activation de cet élément dans le cuivre,  $D$  le coefficient de diffusion de l'élément dans le cuivre à la température de recuit, et  $t$  le temps de recuit) indique qu'après recuit à 350°C pendant 2h, le fer parcourt 7,5 nm et le nickel 3 nm, et après recuit à 400°C, le fer parcourt 45 nm et le nickel 20 nm. Le fer diffuse à peu près deux fois plus vite que le nickel dans le cuivre. Sur les cartes, le contraste s'étend sur environ 30 nm, ce qui signifie que  $D_0$  est sous estimé, il y a probablement une surconcentration de lacunes au joints de grains qui favorise la diffusion. Les valeurs de  $D_0$  et  $E_A$  utilisées sont présentées dans le Chapitre I.

Ce phénomène s'apparente à une déplétion en FeNi aux joints de grain plus qu'à un phénomène de précipitation. Le cuivre diffuse vers joints de grain et chasse le fer et le nickel vers l'intérieur des grains. On peut donc s'attendre à ce qu'à l'intérieur des grains il y ait plus de fer et de nickel (ou peu de cuivre) par rapport à la composition nominale de l'alliage. Le phénomène observé aux joints de grains semble contrôlé par la cinétique.

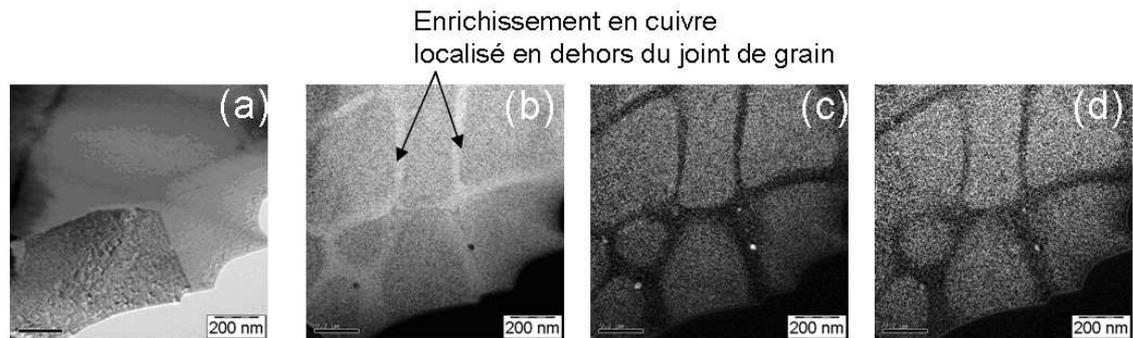


**Figure IV-3: ZONES DE DÉPLÉTION EN FER ET EN NICKEL AUX JOINTS DE GRAIN, OBSERVÉES SUR L'ÉCHANTILLON RECUIT À 350°C. (a) image 0 loss (b) carte du cuivre (c) carte du fer (d) carte du nickel.**

Après recuit à 400°C, voir Figure IV-4, cette couronne enrichie en fer disparaît ce qui indique que le fer et le nickel ont eu le temps de diffuser vers l'intérieur des grains. On observe toujours des précipités au niveau des joints triples, et les grains semblent fractionnés, comme s'ils subissaient un enrichissement en cuivre en leur milieu, le long de plans qui ne sont pas les joints de grains. Le cuivre diffuse probablement sur des défauts structuraux tels que des joints de macles, des lignes de dislocation, ou des sous joints.

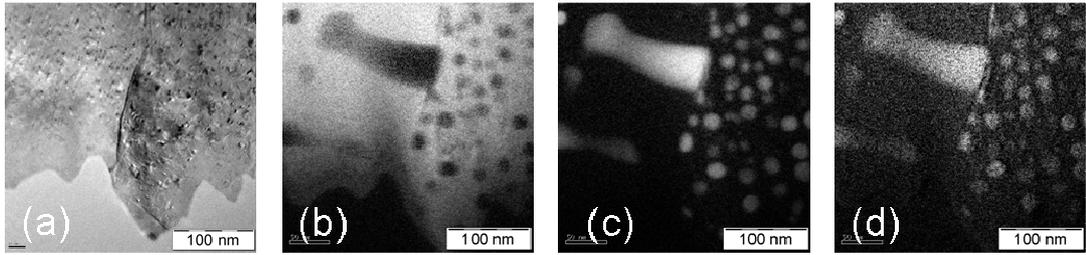
L'apparition de ces zones enrichies en cuivre à l'intérieur des grains n'est pas expliquée à ce jour. Il pourrait s'agir de croissance anormale des grains, c'est-à-dire

que lors des traitements thermiques, les grains les plus gros se sont développés à l'instar des plus petits. Le cuivre diffuserait alors sur d'anciens joints de grains. Pour le vérifier, il faudrait étudier l'évolution de la distribution de taille des grains. Cependant, le but de cette étude étant de caractériser précisément les fines particules magnétiques, peu de micrographies à faible grandissement permettant de déterminer la distribution de taille des grains ont été réalisées. Des observations supplémentaires sont nécessaires pour comprendre les phénomènes apparaissant au niveau des joints de grains.



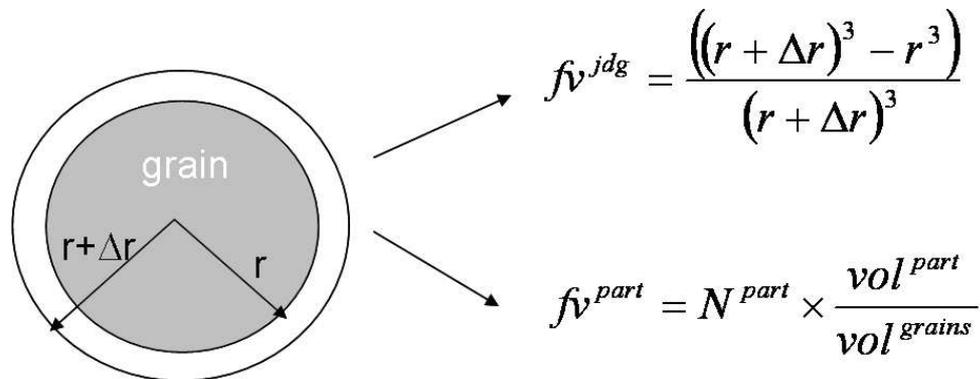
**Figure IV-4: Zones de déplétion en fer et en nickel aux joints de grain, et à l'intérieur des grains observées sur l'échantillon recuit à 400°C. (a) image 0 loss (b) carte du cuivre (c) carte du fer (d) carte du nickel.**

Après recuit à 600°C, voir Figure IV-5, de gros précipités allongés apparaissent, perpendiculaires aux joints de grains. Ces précipités intergranulaires semblent avoir crû à partir du joint de grain, ce qui laisserait penser à un mode de croissance à l'équilibre, contrôlé par la thermodynamique, contrairement aux transformations hors équilibres observées dans les échantillons précédents. Dans ce cas, il ne devrait pas y avoir d'enrichissement en fer et nickel de l'intérieur des grains. Dans cet échantillon, les précipités sont devenus suffisamment grands pour être analysés par EDX. La composition des précipités intergranulaires est  $\text{Cu}_{11}\text{Fe}_{53}\text{Ni}_{36}$  (at%), et celle des joints de grains est  $\text{Cu}_{91}\text{Fe}_2\text{Ni}_7$ . Ces valeurs sont proches des valeurs d'équilibre pour un état stable à 600°C, voir Tableau I-2, chapitre I. Afin de comprendre ce qui se passe dans le cas de cet échantillon, il serait intéressant de faire d'autres recuits à 600°C, mais avec des temps de maintien différents, et de regarder l'évolution de ces précipités intergranulaires en fonction du temps de recuit.



**Figure IV-5: Précipités allongées aux joints de grains, observés sur l'échantillon recuit à 600°C pendant 24h. (a) image 0 loss (b) carte du cuivre (c) carte du fer (d) carte du nickel.**

En faisant l'hypothèse que les grains de cuivre ont une forme sphérique, il est possible de calculer la fraction volumique des zones de déplétions en FeNi. Les hypothèses du calcul sont schématisées dans la Figure IV-6 et les valeurs numériques choisies sont présentées dans le Tableau IV-1.



**Figure IV-6: Schéma simplifié de la microstructure permettant d'estimer la fraction volumique des zones appauvries en fer et en nickel.  $r$  est la taille des grains et  $\Delta r$  est la largeur des joints de grains,  $F_v^{jdg}$  est la fraction volumique des zones enrichies en cuivre,  $N^{part}$  est le nombre de précipités intergranulaires par grain,  $vol^{part}$  est le volume de ces précipités et  $vol^{grains}$  est le volume d'un grain.**

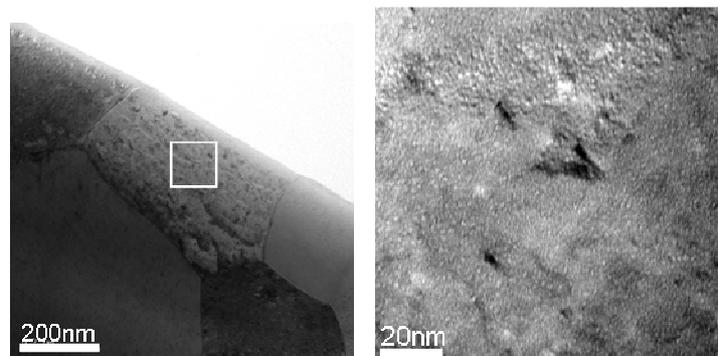
	r(nm)	□r (nm)	N <sub>part/grain</sub>	R <sub>part</sub>
Brut de trempe	500	3	5	15
Tr=350°C2h	500	10	0,5	30
Tr=400°C 2h	300	10	0,5	30
Tr=600°C 24h	500	40	4	80

**Tableau IV-1: Valeurs numériques choisies pour la détermination de la fraction volumique des zones enrichies en cuivre et celle des précipités intergranulaires.**

La fraction volumique est respectivement de 2%, 6%, 10% et 25% pour les échantillons brut de trempe et les recuits à 350°C, 400°C et 600°C. La fraction volumique des précipités intergranulaires de FeNi a elle aussi été estimée, en comptant le nombre de précipités observés le long des joints de grains et en supposant que l'épaisseur de la lame mince est de 30 nm. Elle est inférieure à 0,05% dans le cas des échantillons brut de trempe, et recuits à 350°C et 400°C. Après recuit à 600°C pendant 24h, elle atteint 1,5%. La détermination des fractions volumiques des précipités aux joints de grains est importante pour l'explication des propriétés magnétiques du ruban. En effet, il est attendu qu'une particule enrichie en FeNi et ayant une taille supérieure à 20 nm soit ferromagnétique [Martins 98]. Cependant, ces précipités sont éloignés les uns des autres et leurs fractions volumiques sont faibles. Leur influence sur les propriétés magnétiques globales du ruban sera donc considérée comme négligeable par la suite. De même, les zones de déplétion en fer et en nickel n'auront que peu d'influence sur les propriétés magnétiques globale des échantillons, même si leur fraction volumique est importante. En effet, elles contiennent très peu de fer et de nickel, il est donc fort probable qu'elles soient paramagnétiques. Considérant que les joints de grains et les précipités intergranulaires n'auront pas ou peu d'effets directs sur les propriétés magnétiques et de transport des rubans, ils n'ont pas été étudiés plus en détails.

### 1.1.2 Observations à l'échelle nanoscopique

Une étude bibliographique a indiqué la présence de nanoprecipités à l'intérieur des grains de cuivre. Des observations ont été faites par EFTEM dans ces zones, afin de les mettre en évidence. La Figure IV-7 présente l'échelle des observations présentées dans ce paragraphe, en comparaison avec les observations du paragraphe précédent.



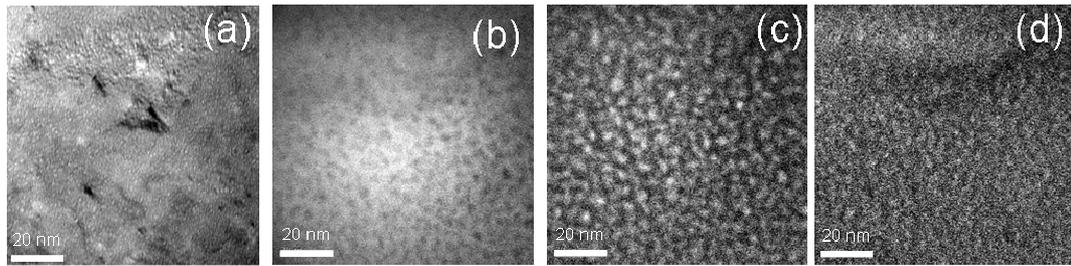
**Figure IV-7: Zones d'observations des nanoprecipités, dans l'échantillon brut de trempe. Le carré blanc indique la taille de la surface de la figure de droite.**

### 1.1.2.1 Echantillon brut de trempe

L'EFTEM a montré la présence de nanoprécipités enrichis en fer et en nickel à l'intérieur des grains, comme le montre la Figure IV-8. Alors qu'aucune précipitation n'est visible en champ clair, les nanoprécipités apparaissent clairs sur les cartes de fer et de nickel et sombres sur les cartes de cuivre, ce qui indique qu'ils sont enrichis en fer et en nickel. Sur les cartes de nickel, le contraste est moins marqué, ce qui signifie que le nickel est mieux réparti dans les deux phases que le cuivre et le fer. Ceci est prévisible puisque le nickel est miscible à la fois dans le cuivre et dans le fer. Ces précipités semblent sphériques, leur densité numérique est importante et leur diamètre varie entre 2 et 4 nm. Il est certain que lors de la trempe, le taux de refroidissement n'a pas été suffisamment élevé pour produire une solution homogène, et des précipités se sont formés.

Il n'a pas été possible d'augmenter le grandissement sans trous l'échantillon. En effet lorsque l'on augmente le grandissement, on focalise le faisceau sur une zone plus petite, en gardant la même énergie, ce qui crée des dommages d'irradiation et des modifications structurales sur l'échantillon. Dans le pire des cas, on peut créer des trous dans l'échantillon. Du fait de la petite taille des précipités, le signal récolté par EFTEM est très faible et le ratio signal sur bruit est assez important. Ainsi l'interface entre les précipités et la matrice n'est pas très nette sur les micrographies et il n'est pas possible de caractériser de manière plus précise les précipités à l'aide de cette technique. De plus, comme aucun contraste n'est visible en champ clair, les mesures de composition par EDX sont impossibles, puisqu'il n'est pas possible de déterminer si l'on fait une mesure de composition au niveau de la matrice ou d'un précipité.

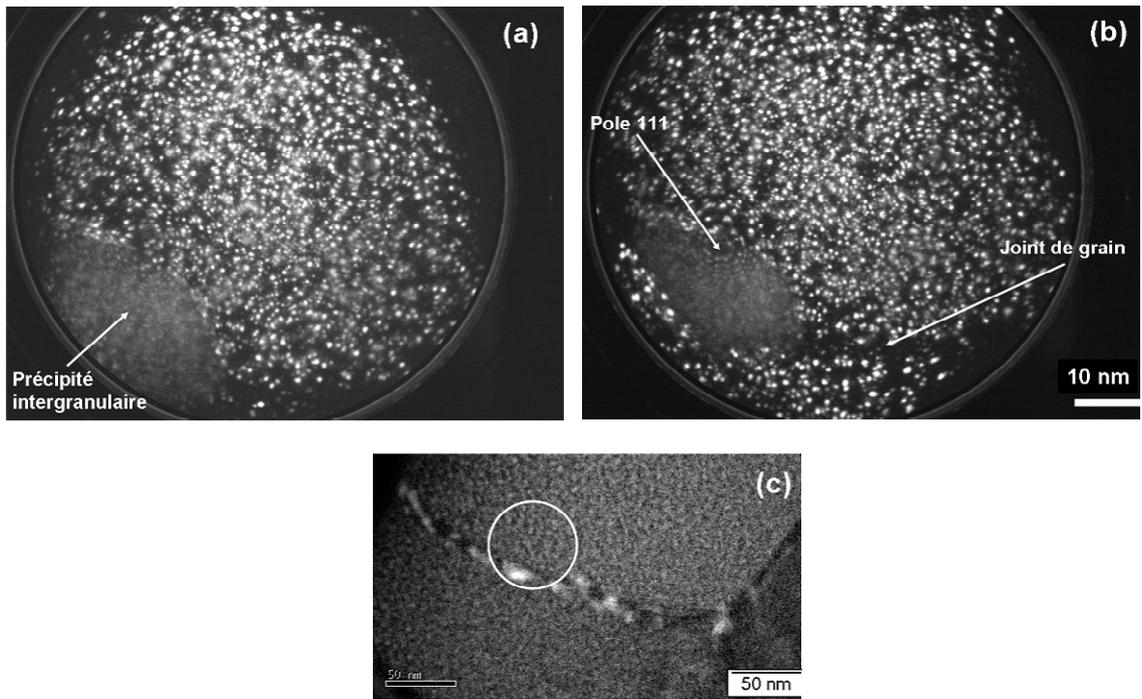
Les contrastes visibles en champ clair, de taille variant entre 10 et 20 nm ne correspondent à aucun contraste sur les cartes élémentaires. Des observations supplémentaires ont permis de montrer que ces précipités ne sont pas des oxydes. Ces contrastes s'apparentent plutôt à des défauts orientés qui peuvent avoir été créés lors de l'amincissement par PIPS.



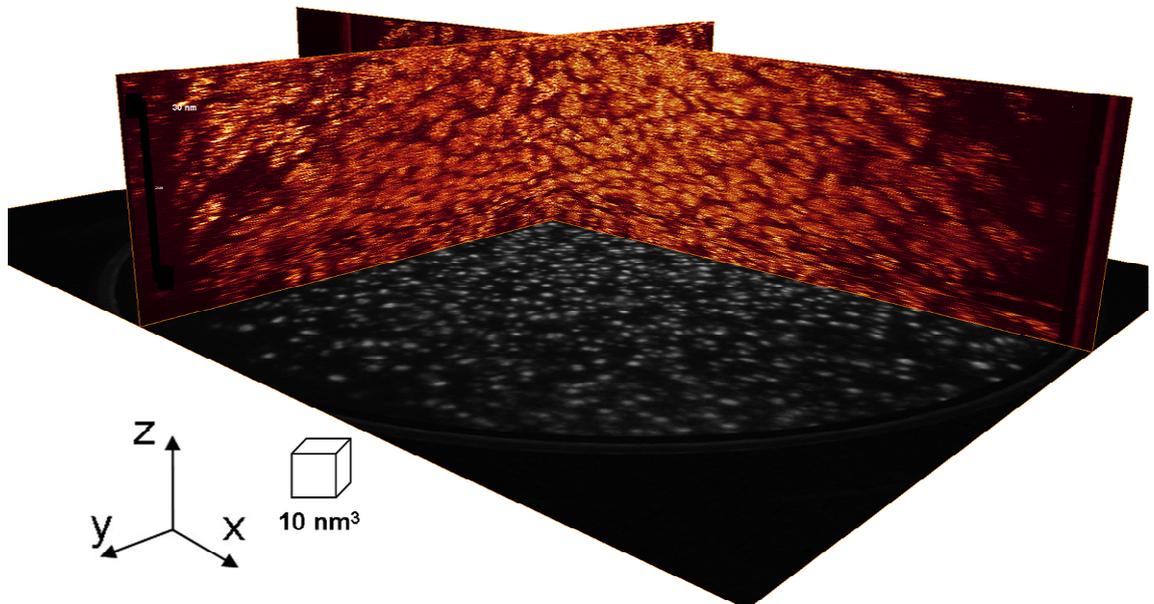
**Figure IV-8: Images filtrées montrant la présence de nanoprécipités enrichies en fer et en nickel dans l'échantillon brut de trempe. (a) image zéro loss, (b) carte du cuivre, (c) carte du fer, (d) carte du nickel.**

Afin de caractériser de manière quantitative les précipités présents dans nos rubans, des observations ont été faites par Microscopie Ionique (FIM), Microscopie Ionique en 3 Dimensions (FIM 3D) et Sonde Atomique Tomographique (SAT).

La Figure IV-9 présente des images de Microscopie Ionique obtenue sur le ruban brut de trempe. La pointe a été observée à une température de 95K, dans un mélange d'hydrogène et de néon, avec les pressions suivantes :  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar d'hydrogène, et  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar de néon. Une grosse particule de (Fe,Ni) se trouve en bas à gauche des images, Figure IV-9.a et Figure IV-9.b. Cette particule est située sur un joint de grain, et correspond aux précipités intergranulaires observés précédemment par EFTEM, voir Figure IV-9.c. Sur la Figure IV-9.b, à la limite entre ce précipité et la matrice, un pôle (111) est visible. Comme les cercles concentriques, (au niveau du pôle sur la figure) sont continus entre les deux phases, la structure cristallographique est continue entre la phase riche en cuivre et les précipités intergranulaires. Cela montre que ces précipités sont cohérents ou semi cohérents avec la matrice. Ceci est en accord avec les observations de MET et de DRX qui n'ont relevé qu'une structure cfc.

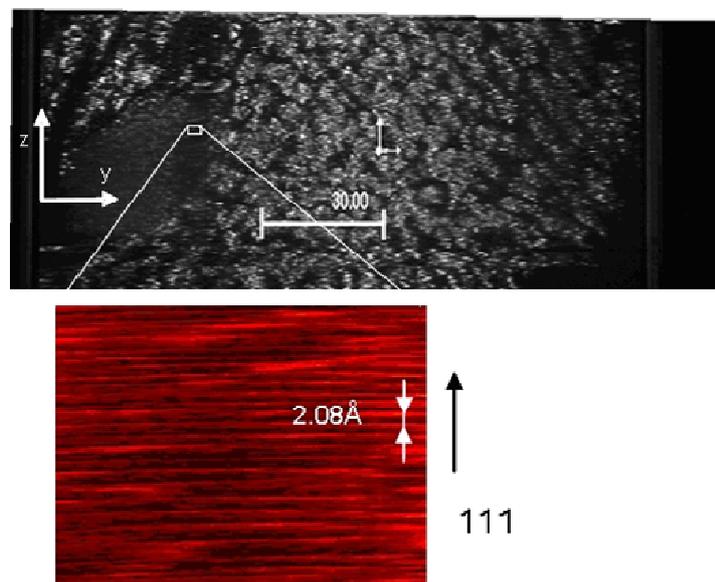


**Figure IV-9: (a) et (b) Images de Microscopie Ionique de l'échantillon brut de trempe. Un précipité intergranulaire est visible au niveau du joint de grain, sur le coin gauche en bas, mais les petits précipités sont très difficilement visibles à l'intérieur des grains. (c) Précipité de même type observé par EFTEM. Le cercle blanc donne une indication de la taille de la zone observée par Microscopie Ionique.**



**Figure IV-10: Coupes du volume reconstruit par FIM 3D de l'échantillon brut de trempe. La ligne blanche représente 30nm. Les images originales se trouvent dans le plan (x,y) en noir et blanc et le volume a été reconstruit le long de l'axe z, en couleur.**

La Figure IV-10 présente une reconstruction en trois dimensions du volume analysé obtenue en utilisant la méthode présentée dans le chapitre II. Alors que les précipités n'étaient pas (ou peu) visibles en 2D, ils apparaissent en contraste brillant dans le volume reconstruit. C'est l'avantage principal du FIM 3D, la possibilité de révéler des objets tridimensionnels qui n'apparaissent pas ou peu en 2D. Un deuxième avantage est la précision de la mesure. Sur la Figure IV-11, des plans atomiques sont visibles à l'intérieur du précipité intergranulaire. Les mesures faites sur les images d'EFTEM sont des longueurs projetées en 2D, alors que le FIM 3D permet une observation directe, précise et en volume des longueurs caractéristiques de la microstructure.



**Figure IV-11 : Coupe transverse du volume reconstruit de l'échantillon brut de trempe. La ligne blanche représente 30 nm, l'image du dessous est un zoom qui montre la présence de plans atomiques. La distance entre les plans atomiques n'est pas déduite du FIM, mais de la connaissance de l'orientation de l'échantillon. Elle sert à étalonner en profondeur les reconstructions 3D.**

Dans l'état brut de trempe, les précipités ont l'air quasiment sphérique, avec un diamètre moyen de l'ordre de 3-5 nm. Les précipités situés sur le bord du volume sont allongés, mais cela est dû à la courbure de la pointe (voir chap II). Après avoir exploré le volume dans toutes ses directions, il est possible d'affirmer que les précipités ne sont pas interconnectés, même si leur densité numérique est importante et qu'il semble que certaines d'entre eux se touchent. A l'intérieur des grains, on observe une distribution homogène des précipités, ce qui montre que l'échantillon est bien homogène. Ceci confirme les observations faites par EFTEM, où des précipités ont été observés de manière homogène à l'intérieur des grains.

Les histogrammes représentant les diamètres mesurés expérimentalement sont présentés dans la partie III.1.2.1. Cette distribution n'est pas symétrique et elle a été ajustée sur une distribution lognormale :

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp\left(-\frac{\ln^2(D/D_0)}{2\sigma^2}\right)$$

La distribution est centrée en  $D_0$  et  $\sigma$  la largeur de cette distribution. Le diamètre moyen  $\langle D \rangle$  se calcule en à l'aide de la relation suivante :

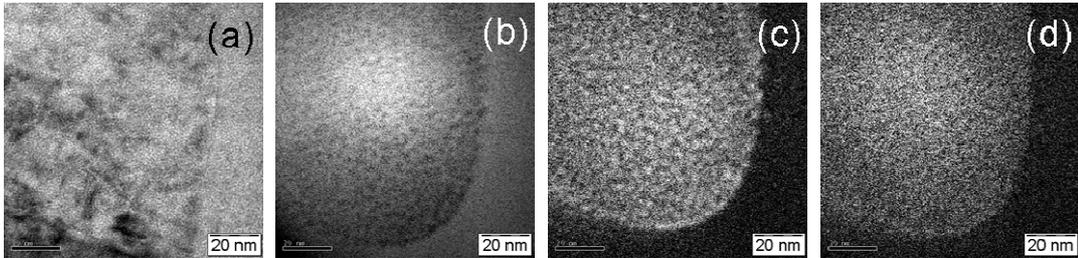
$$\langle D \rangle = D_0 \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right)$$

Dans le cas de l'échantillon brut de trempe, le diamètre moyen des précipités est de 4,1 nm, et la largeur de la distribution est de 0,3. Ce diamètre est très certainement sur estimé, puisqu'il y a une différence de champ d'évaporation entre le fer, le nickel et le cuivre. Les précipités apparaissant brillants sur un fond sombre, il y a un effet de loupe, ou grandissement local, et les précipités apparaissent plus gros que réellement [Miller 91]. Malgré cette surestimation du diamètre des précipités, le FIM 3D permet de déterminer de manière assez précise et sans ambiguïté la densité numérique des précipités. Elle est de  $3,7 \times 10^{18}$  part/cm<sup>3</sup> et la distance interprécipités,  $d = 1/N^{1/3} = 6,4$  nm. On peut en déduire une fraction volumique des précipités de  $f_v = (\pi D^3 / 6) \cdot N = 13,5\%$ . Le diamètre des précipités étant surestimé, il en est de même de la valeur de la fraction volumique, qui devra donc être interprétée comme une estimation maximale.

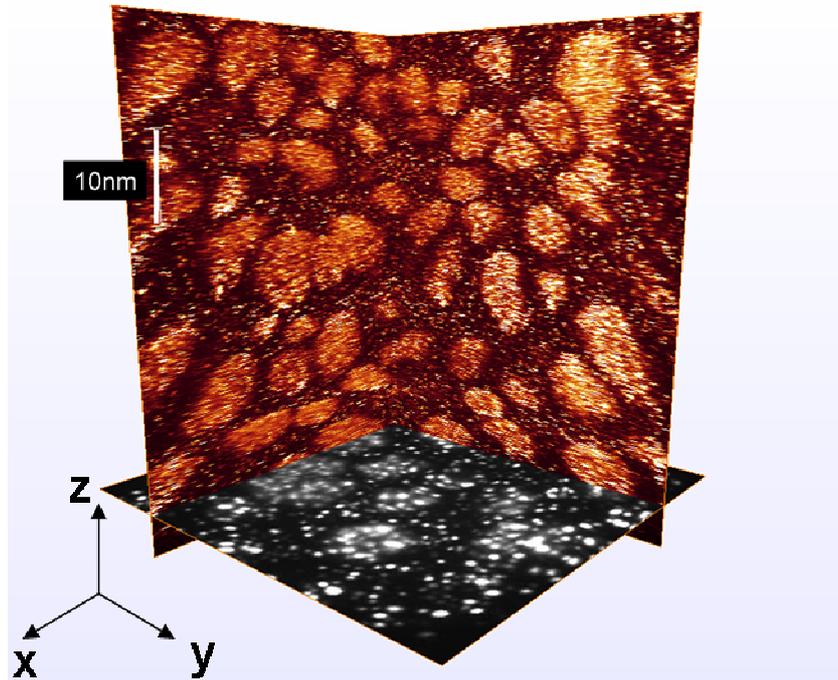
### 1.1.2.2 Echantillon recuit à 350°C pendant 2h

D'après les résultats d'EFTEM, il n'y a pas d'évolution significative de la taille des nanoprécipités après recuit de 2h à 350°C comme le montre la Figure IV-12.

Une caractérisation plus fine, notamment à l'aide du FIM 3D, est nécessaire pour quantifier l'évolution de la microstructure des précipités lors des recuits.



**Figure IV-12: Images filtrées montrant la présence de nanoprécipités enrichies en Fer et en Nickel dans l'échantillon recuit à 350°C pendant 2h. (a) image zéro loss, (b) carte du cuivre, (c) carte du fer, (d) carte du nickel.**

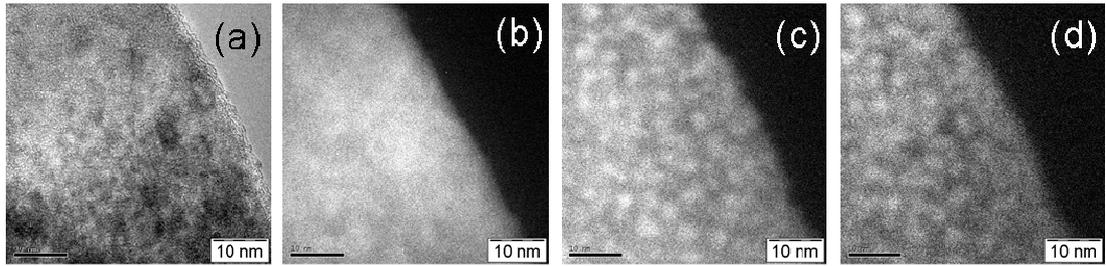


**Figure IV-13: Coupes du volume reconstruit pour l'échantillon recuit à 350°C pendant 2h. La ligne blanche représente 10 nm. Les images originales se trouvent dans le plan (x,y) en noir et blanc et le volume a été reconstruit le long de l'axe z.**

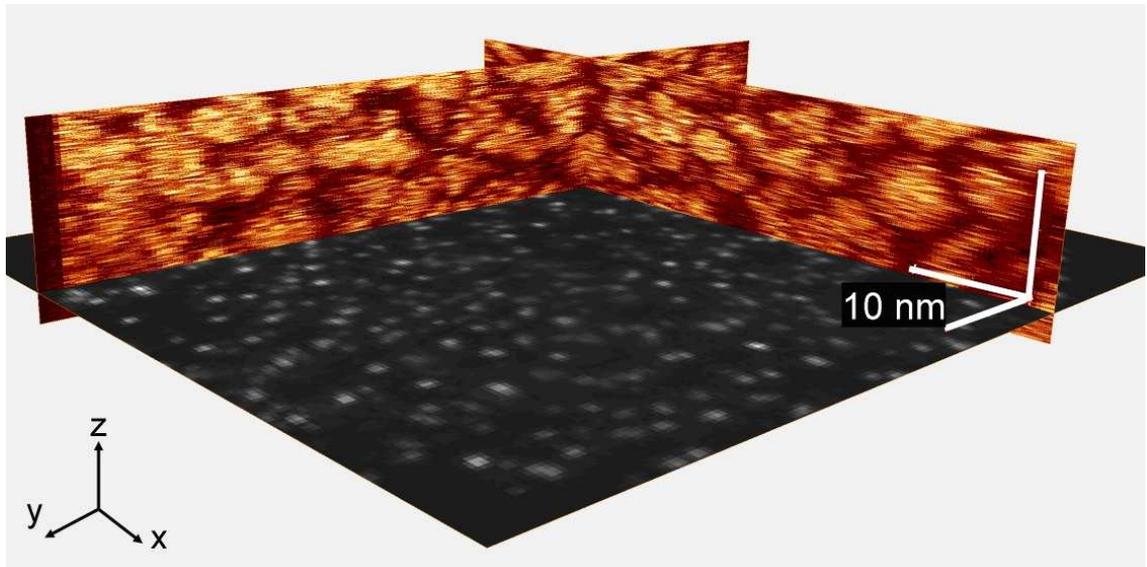
La Figure IV-13 montre un volume analysé par FIM 3D, où l'on voit clairement la présence de nanoprécipités. Leur densité numérique semble légèrement plus faible

que dans le cas de l'échantillon brut de trempe. Le même protocole que pour l'échantillon brut de trempe a été utilisé pour déterminer les caractéristiques des précipités. Leur diamètre est plus grand,  $\langle D \rangle = 4,9$  nm. La densité numérique des précipités est de  $1,7 \times 10^{18}$  part/cm<sup>3</sup> ce qui donne une distance interprécipités de 8,4 nm et une fraction volumique de 10,5%.

### 1.1.2.3 Echantillon recuit à 400°C pendant 2h



**Figure IV-14: Images filtrées montrant la présence de nanoprecipités enrichis en Fer et en Nickel dans l'échantillon recuit à 400°C pendant 2h. (a) image 0 loss, (b) carte du cuivre, (c) carte du fer, (d) carte du nickel.**



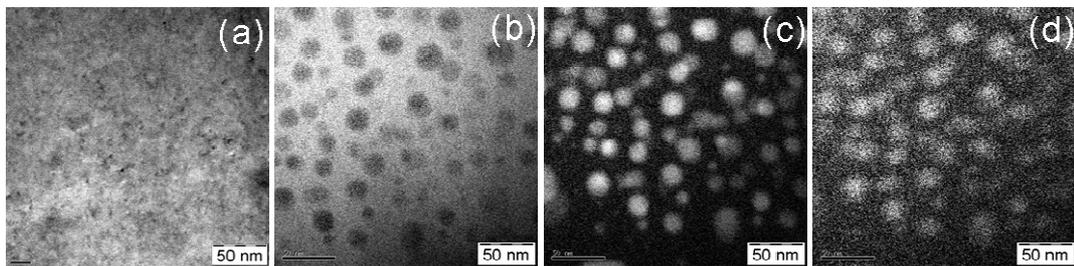
**Figure IV-15: Coupes du volume reconstruit pour l'échantillon recuit à 350°C pendant 2h. La ligne blanche représente 10nm. Les images originales se trouvent dans le plan (x,y) en noir et blanc et le volume a été reconstruit le long de l'axe z.**

Tout comme dans le cas de l'échantillon recuit à 350°C, l'EFTEM ne permet pas de caractériser l'évolution des précipités après recuit à 400°C pendant 2h, voir Figure IV-14. Le FIM 3D a montré que leur diamètre moyen est de 4,2 nm, voir Figure IV-15. La densité numérique est de  $5,92 \times 10^{18}$  part/cm<sup>3</sup>, ce qui donne une fraction volumique de 23 % et une distance interprécipités de 5,5 nm. .

#### 1.1.2.4 Echantillon recuit à 600°C pendant 24h

Après recuit à 600°C pendant 24h, il y a un changement très net de la morphologie des précipités. Ils sont beaucoup plus gros et concentrés en fer et en nickel comme le montre la Figure IV-16. Le contraste est en effet proportionnel à la concentration des précipités. Leur diamètre varie entre 15 et 25 nm.

Une analyse d'image à l'aide du logiciel Analysis® a permis de mesurer un diamètre moyen de 21 nm. Ce logiciel identifie automatiquement les contrastes dans ce type d'image et détermine la distribution de taille des précipités. La fraction volumique des précipités est de l'ordre 19%. Ces valeurs ont été calculées en utilisant ces images de microscopie, qui sont des projections en 2D d'un volume en 3D. Dans le cas où l'épaisseur de la lame mince est inconnue, comme ici par exemple, cela donne lieu à une erreur systématique sur la fraction volumique et une sous-estimation de la taille des précipités du fait de la troncature des particules par la surface. En effet, l'épaisseur typique d'une lame mince est de 30 à 50 nm, et le diamètre de ces particules est d'environ 20 nm, il y a de fortes chances que certaines particules soient coupées.



**Figure IV-16 : Cartes élémentaires montrant la présence de précipités de (Fe,Ni) dans l'échantillon recuit à 600°C pendant 24h, ayant un diamètre moyen proche de 20nm. (a) image 0 loss, (b) carte du cuivre, (c) carte du fer, (d) carte du nickel.**

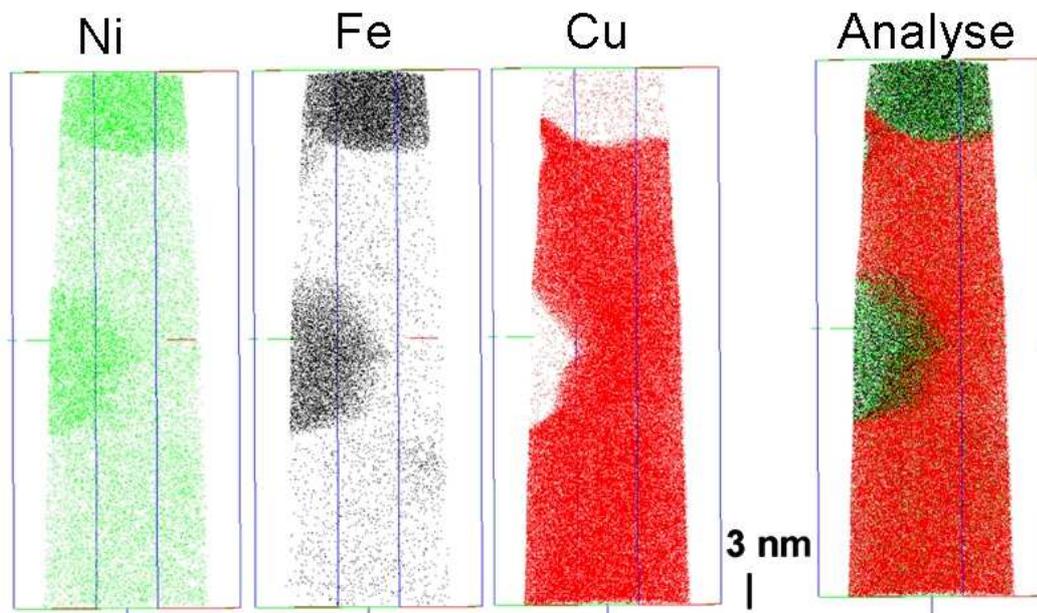
Le contour des précipités est très net sur les cartes de fer et de cuivre. Cela signifie que la différence de composition en cuivre et en fer entre la matrice et les précipités est importante et que les interfaces sont abruptes (en termes de concentration). Cela est aussi visible sur les cartes de nickel, mais moins clairement, le nickel étant soluble dans les deux phases, le contraste est moins important. Il y a donc, au cours des recuits, un enrichissement net de la matrice en cuivre et des précipités en fer alors que l'enrichissement des précipités en nickel semble moins marqué.

La densité numérique des précipités des particules a été calculée à l'aide de la fraction volumique des précipités déterminé par Diffraction des Rayons X, et de leur diamètre moyen. Les résultats sont présentés dans la partie III.1.2.1.

### 1.1.3 Détermination de la composition des précipités

La composition des précipités a été mesurée à l'aide de la Sonde Atomique Tomographique (SAT) pour chaque état.

L'échantillon recuit à 600°C présente des précipités ayant la plus grande taille, avec un diamètre moyen de 21 nm (voir partie 1.1.2.4). L'EFTEM a aussi montré qu'ils sont les plus enrichis en fer et en nickel. Les précipités doivent donc être facilement discernables par SAT. La procédure de traitement des données a donc été facilement discernables par SAT. La procédure de traitement des données a donc été calibrée sur cet échantillon, c'est pourquoi ce traitement sera présenté en premier.



**Figure IV-17 : Distribution des atomes de Ni, Fe et Cu dans l'échantillon recuit à 600°C pendant 24h, et mise en évidence de la présence de précipités**

La Figure IV-17 présente la reconstruction du volume analysé pour l'échantillon recuit à 600°C pendant 24h. Les atomes de nickel sont représentés en vert, ceux de fer en noir, et ceux de cuivre en rouge. La longueur du volume analysé est d'environ 44 nm. La composition globale de l'analyse est  $\text{Cu}_{77}\text{Fe}_{11}\text{Ni}_{12}$ , ce qui est en accord avec la composition attendue ( $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ ). On observe tout de même un léger

enrichissement global en fer et en nickel. L'explication de cet enrichissement sera donnée par la suite. Environ 190 000 atomes sont représentés sur ce volume.

Différentes méthodes permettent de déterminer la composition de différents objets sur ce genre de volume, selon leur taille et leur composition. Dans le cas présent, les précipités sont assez gros, et il est facile de déterminer leur composition, en utilisant ces différentes méthodes. De plus, ce traitement thermique (600°C pendant 24h) a été choisi de manière à tendre vers un état d'équilibre. Si la composition des différentes phases est proche de celle prévue par Thermocalc, alors nous considérerons que la méthode de mesure donne une composition juste.

La première méthode est une méthode automatisée intégrée dans le Logiciel TAP 3D Data développé au laboratoire. C'est la méthode d'identification d'amas [De Gueuser 05]. Elle consiste à choisir, pour une espèce donnée, un seuil minimal de concentration, la taille du volume d'échantillonnage, ainsi que la manière de le calculer (en volume ou en nombres d'atomes). Le logiciel sélectionne, à partir de ces données, les zones ayant une concentration supérieure à la valeur seuil et identifie les amas constitués sélectionnés. Chaque amas est numéroté, le logiciel en donne la taille, le nombre d'atomes et la concentration moyenne. Il est aussi possible, dans le cas où la concentration n'est pas homogène à l'intérieur des amas, d'avoir recours au 'profil d'érosion' qui consiste à éroder l'amas depuis sa surface et à tracer sa composition en fonction de la distance à l'interface amas/matrice.

La deuxième méthode utilisée est la suivante : on mesure la composition de chaque particule en utilisant des boîtes que l'on vient placer manuellement au cœur de chaque particule. La boîte doit contenir un nombre maximum d'atomes de manière à avoir une bonne statistique sur les valeurs de composition, mais ne doit pas être plus grande que le précipité, auquel cas des atomes seront comptabilisés alors qu'il ne font pas partie du précipité. L'erreur statistique  $\sigma$  faite sur la mesure de la composition en un élément  $i$   $C_i$  dans une boîte contenant  $n$  atomes est [Danoix 07] :

$$\sigma = (1-Q) \times \sqrt{\frac{c(1-c)}{n}}$$

Avec  $Q$  le rendement de détection de l'analyse (environ 50%).

La composition de la matrice peut être déterminée en plaçant une boîte dans la matrice, hors des précipités. La fraction volumique peut ensuite être calculée à l'aide de la règle du levier :

$$f_V^X = \frac{C_X^0 - C_X^m}{C_X^p - C_X^m}$$

Avec  $C_X^0$  la concentration globale de la pointe en l'élément X,  $C_X^p$  la concentration des précipités en l'élément X et  $C_X^m$  la concentration de la matrice en l'élément X.

Les résultats obtenus avec cette méthode sur l'échantillon recuit à 600°C pendant 24h sont présentés dans le

Tableau IV-2.

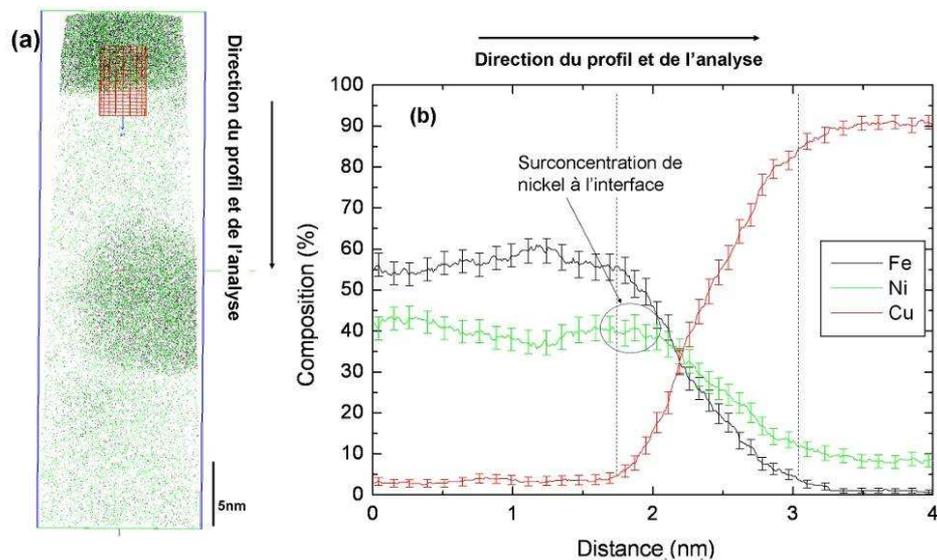
Ces valeurs de composition et de fraction volumique sont assez proches des prévisions de Thermocalc®, présentées dans le chapitre I. Thermocalc® prévoit une composition de  $Cu_{95}Fe_1Ni_4$  pour la matrice et de  $Cu_9Fe_{55}Ni_{36}$  pour les précipités, avec une fraction volumique de 18% pour les précipités. Après recuit de 24h à 600°C, l'échantillon est supposé être à l'équilibre. Comme la concentration mesurée à l'aide de la méthode d'indentification d'amas est en bon accord avec les prévisions Thermocalc, on peut penser que cette technique de mesure donne des mesures de composition assez précises.

	Composition de la matrice (%)	Précision de la mesure $\sigma$	Composition du précipité (%)	Précision de la mesure $\sigma$	Composition globale de l'analyse (%)	$f_v$
Taille de la boite	8 x 8 x 10 nm <sup>3</sup>	16699at	6 x 6 x 5 nm <sup>3</sup>	5015 at		
Cu	91,24	0,11	3,13	0,13	77,2	0,159
Fe	1,64	0,05	58,84	0,35	10,6	0,156
Ni	7,10	0,10	38,03	0,34	12,2	0,180

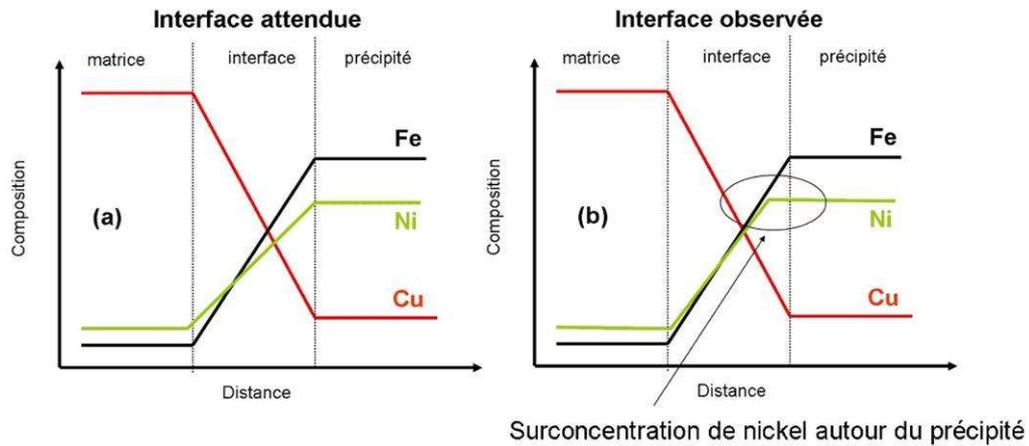
**Tableau IV-2: Mesure de composition avec des boîtes positionnées au cœur des précipités et de la matrice.**

On peut remarquer que la fraction volumique déduite des concentrations en fer est similaire à celle obtenue à partir des concentrations en cuivre, et inférieure à celle du nickel. Tout se passe comme si l'on perd du fer au dépend du nickel. Ce phénomène est aussi visible sur les profils de concentration à l'interface. La Figure IV-18 présente un profil où le volume de sélection est représenté en rouge (le cylindre), et est perpendiculairement à la direction d'analyse. L'interface n'est pas rigoureusement plane et le volume de sélection n'est pas rigoureusement perpendiculaire à l'interface en tous points. Cela crée une augmentation artificielle de la largeur de l'épaisseur sur le profil de concentration. On observe sur le profil de concentration un plateau qui donne une idée de la concentration moyenne de cette

particule, de l'ordre de  $\text{Cu}_3\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{42}$ , et la composition de la matrice,  $\text{Cu}_{91}\text{Fe}_1\text{Ni}_8$ . La composition de ce précipité est différente de celle présentée dans le Tableau IV-2. En fait, le plateau présentant la composition du précipité n'est pas rigoureusement plat, il y a de très légères fluctuations de composition dans le volume de sélection (le cylindre rouge sur la figure). La composition moyenne du précipité est celle présentée dans le Tableau IV-1. On peut remarquer que les interfaces sont assez diffuse, plusieurs nm. De plus, il semble que l'interface est plus abrupte pour le nickel que pour le fer et le cuivre, ce qui signifierait que le nickel se retrouve en dehors de la particule. La Figure IV-19 présente schématiquement l'interface attendue, et l'interface observée, où le nickel présent dans les précipités déborde sur l'interface. Des études ont montré que pour certaines sortes de précipités, les atomes constituant les précipités ne s'évaporent pas de la même manière suivant leur nature chimique [Marquis 08]. Cet artefact d'évaporation pourrait être la cause de la présence de nickel aux interfaces. La composition du précipité, si mesurée au cœur de la particule est inchangée, mais lorsque l'on calcule les fractions volumiques à partir de ces compositions, des atomes de nickel ne sont pas comptés, puisqu'ils sont dans les interfaces et les fractions volumiques sont différentes pour les trois éléments.



**Figure IV-18: Profil de concentration mesuré à l'interface entre le précipité et la matrice, dans une direction parallèle à la direction d'analyse.**



**Figure IV-19: Schéma représentant des profils de concentration (a) théorique dans le cas d'une interface diffuse mais identique pour les 3 éléments et (b) l'interface observée expérimentalement.**

Il y a donc une surconcentration de nickel à l'interface, due à un artéfact d'évaporation. Dans la suite, la composition sera mesurée en utilisant des boîtes de taille variable positionnées au centre des précipités. La fraction volumique utilisée comme point de comparaison avec les autres techniques d'analyse sera celle calculée à partir des compositions de cuivre, qui est la moins affectée par cette surconcentration de nickel aux interfaces.

Composition globale des analyses, homogénéité des échantillons analysés, représentativité des analyses.

Dans le cas de l'échantillon recuit à 600°C, les précipités sont assez gros par rapport à la taille des volumes analysés. En analysant un précipité de plus ou de moins, la composition globale mesurée peut être significativement modifiée, et différente de la composition nominale de l'alliage. Ainsi il n'est pas surprenant de ne pas retrouver exactement la stœchiométrie de l'alliage dans le cas des analyses faites sur cet échantillon.

Cependant, dans le cas des échantillons où les particules sont plus petites, le nombre de particules analysées est important et la composition globale des volumes analysés devrait être proche de la composition nominale de l'alliage. Ce n'est pas le cas, plus la température de recuit est importante, et plus la concentration en fer des analyses est importante, comme le montre le Tableau IV-3.

	Composition de l'analyse		
	Cu	Fe	Ni
Echantillon brut de trempe	81 ±0,5	7 ±1	12 ±1
Echantillon recuit à 350°C pendant 2h	77 ±0,5	13 ±1	10 ±1
Echantillon recuit à 400°C pendant 2h	73 ±0,5	16 ±1	11 ±1
Echantillon recuit à 600°C pendant 24h	77 ±0,5	11 ±1	12 ±1

**Tableau IV-3: Compositions globales des analyses des différents échantillons**

Les images d'EFTEM ont montré que le fer et le nickel sont rejetés des joints de grains vers le cœur des grains. On peut donc s'attendre à un enrichissement des grains en fer et en nickel après recuit. Cependant, à 350°C et 400°C, après 2h, les longueurs de diffusion du fer et du nickel sont faibles devant la taille des grains (typiquement quelques dizaines de nm, alors que la taille des grains est voisine de 500nm). Les phénomènes apparaissant aux joints de grains ne peuvent donc pas expliquer à eux seuls cet enrichissement en fer.

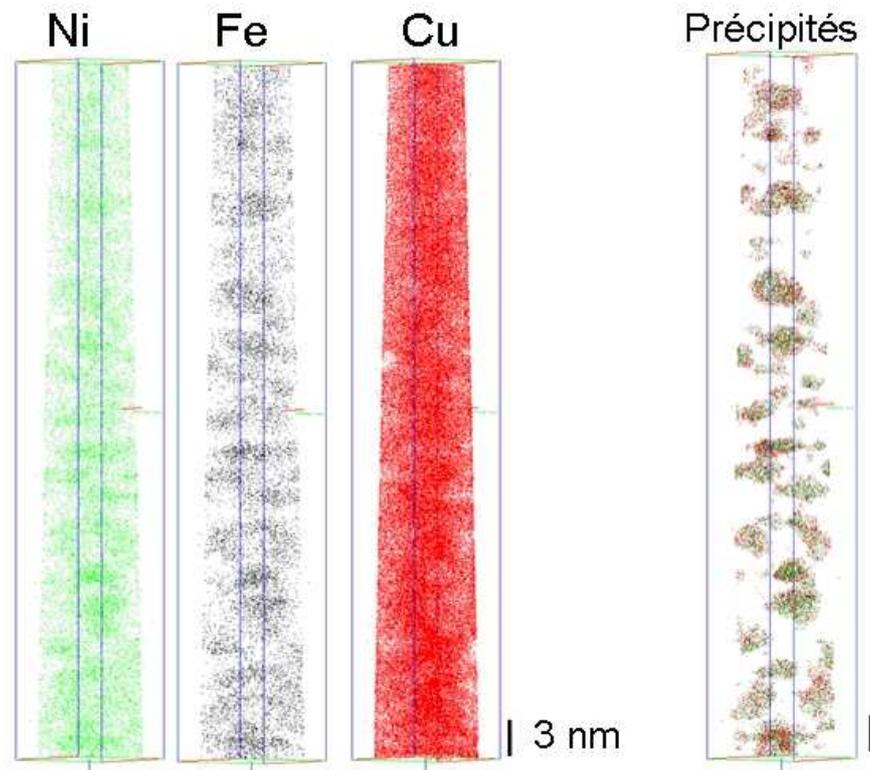
Une autre hypothèse est qu'une évaporation préférentielle du cuivre a lieu lors des analyses. Cependant, le ratio  $C_{Fe}/C_{Ni}$  diffère en fonction des analyses, ce qui montre qu'une évaporation préférentielle du cuivre n'est pas la raison de cet enrichissement en fer et en nickel.

Une autre hypothèse, plus vraisemblable est que les rubans ne sont pas complètement homogènes en termes de concentration. Il a été montré que, lors de la trempe, la surface du ruban en contact avec l'air et celle en contact avec la roue ne subissent pas la même vitesse de refroidissement, et ne possèdent pas tout à fait la même microstructure [Dalle 00].

Cependant, dans les échantillons bruts de trempe et recuit à 350°C et 400°C pendant 2h, les précipités sont beaucoup plus petits, et nous verrons par la suite que la méthode d'identification d'amas ne donne pas de résultats satisfaisants pour les mesures de composition.

### 1.1.3.1 Echantillon brut de trempe

La Figure IV-20 présente une analyse de SAT effectuée sur l'échantillon brut de trempe. Les précipités ont une taille comprise entre 3 et 5 nm ce qui est en accord avec les observations de FIM3D. A la fois la matrice et les précipités sont composés de fer, de nickel et de cuivre.

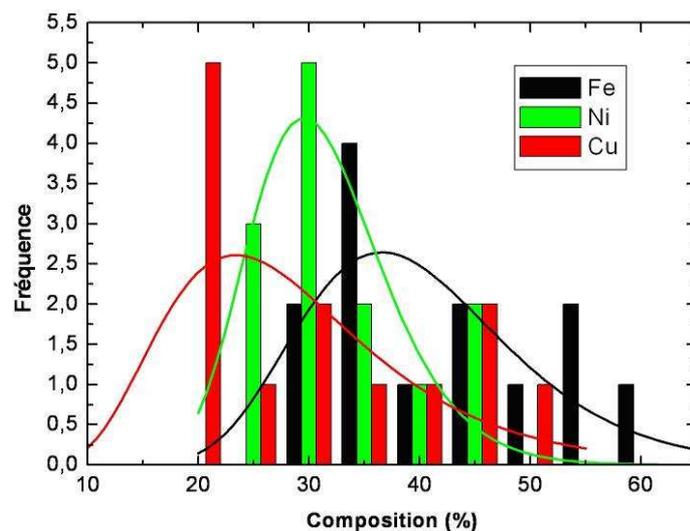


**Figure IV-20: Distribution des atomes de Ni, Fe et Cu dans l'échantillon brut de trempe, et mise en évidence de la présence de précipités.**

La composition des précipités, mesurée à l'aide de la méthode des boîtes, est très distribuée comme le montre la Figure IV-21 qui présente les compositions mesurées sur plusieurs précipités. La distribution a été ajustée à l'aide d'une distribution lognormale, comme pour les distributions de taille, afin de voir si un lien existe entre la distribution de composition et la distribution de taille. Cela a permis de déterminer la composition moyenne des précipités. Les précipités sont dans un état hors équilibre, c'est pourquoi leur concentration est distribuée.

Cette distribution de composition est due au procédé d'élaboration, qui n'a pas figé la microstructure présente à haute température, et pendant laquelle de la précipitation hors équilibre a eu lieu. Ainsi on observe une distribution assez large de la composition des précipités mais aussi de leur taille. Ces distributions jouent un rôle important sur les propriétés magnétiques des matériaux, comme nous le verrons par la suite. La composition de chaque précipité n'est pas une caractéristique

importante pour la suite de cette étude. Seule la concentration moyenne des précipités, et l'écart type de la distribution ont une signification physique. La distribution log normale, est centrée en  $C_0$ , et cette valeur est purement mathématique, ce qui explique le fait que la somme des  $C_0$  n'est pas exactement 100%, mais est toujours inférieure à 100%. La valeur moyenne est donnée par  $\langle C \rangle = C_0 \exp(\sigma^2/2)$ . C'est cette valeur de  $\langle C \rangle$  qui est intéressante d'un point de vue physique et qui sera utilisée par la suite. Les ajustements de ces distributions ont été faites à l'aide de logiciel de calcul tels que Matlab® qui possèdent des options permettant d'ajuster des distributions expérimentales de manière plus ou moins automatiques. La précision de l'ajustement dépend principalement du nombre de points expérimentaux, et du choix des classes. Dans le cas des ajustements des compositions présentés par la suite, la précision du fit, et la précision de la statistique de mesure de la concentration au niveau des précipités donne une précision sur la composition de l'ordre de 1%, voir Tableau IV-4.



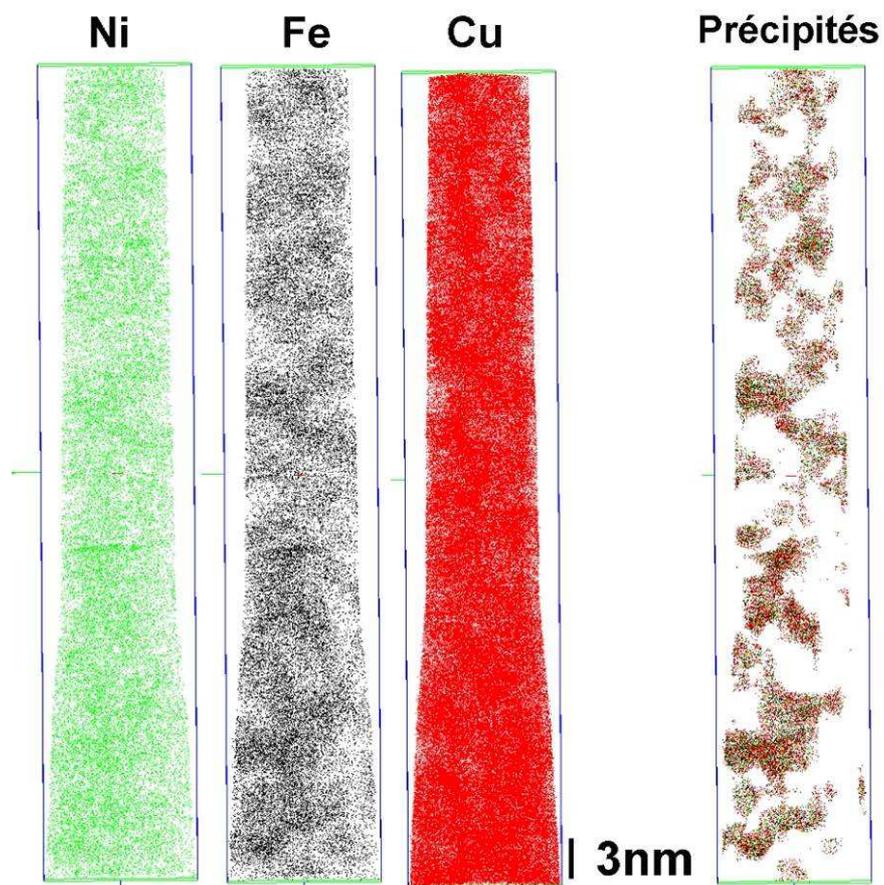
**Figure IV-21: Distribution expérimentale (barres) et ajustée (lignes) de la composition des précipités de l'échantillon brut de trempe.**

Les compositions moyennes de la matrice et des précipités sont respectivement les suivantes :  $\text{Cu}_{89}\text{Fe}_3\text{Ni}_8$  et  $\text{Cu}_{29}\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{31}$ . En utilisant la règle du levier, la fraction volumique des précipités a pu être calculée, elle est de 13,6% ce qui est en bon accord avec les résultats de FIM 3D (13,5%).

	$C_0$	$\sigma$ $\pm 0,01$	$\langle C \rangle$ $\pm 1$
Fe	38,9	0,25	40
Ni	30,7	0,20	31
Cu	27	0,38	29

**Tableau IV-4: Paramètres d'ajustement de la distribution de concentration de l'échantillon brut de trempe.**

*1.1.3.2 Echantillon recuit à 350°C*



**Figure IV-22: Distribution des atomes de Ni, Fe et Cu dans l'échantillon recuit à 350°C pendant 2h, et mise en évidence de la présence de précipités.**

La Figure IV-22 présente une des analyses obtenues pour l'échantillon recuit à 350°C pendant 2h. Les précipités sont légèrement plus gros que dans le cas de l'échantillon brut de trempe, ce qui est en accord avec les analyses de FIM 3D. Comme dans le cas de l'échantillon brut de trempe, la composition des précipités est très distribuée, voir la Figure IV-23, un recuit de 2h à 350°C n'a pas suffi à homogénéiser la composition des précipités, ils sont probablement toujours hors

équilibre. La procédure de détermination de la composition des précipités utilisée est la même que celle utilisée dans le cas de l'échantillon brut de trempe. La valeur moyenne de la composition des précipités est  $Cu_{31}Fe_{48}Ni_{21}$  et celle de la matrice est  $Cu_{84}Fe_8Ni_8$  voir Tableau IV-5. Sur cette analyse, la composition globale de la pointe est de  $Cu_{78}Fe_{12}Ni_{10}$ . Ce qui donne une fraction volumique de 12,4%, alors que celle déterminée par FIM3D est de 10,4% Globalement, la pointe est enrichie en fer et appauvrie en nickel.

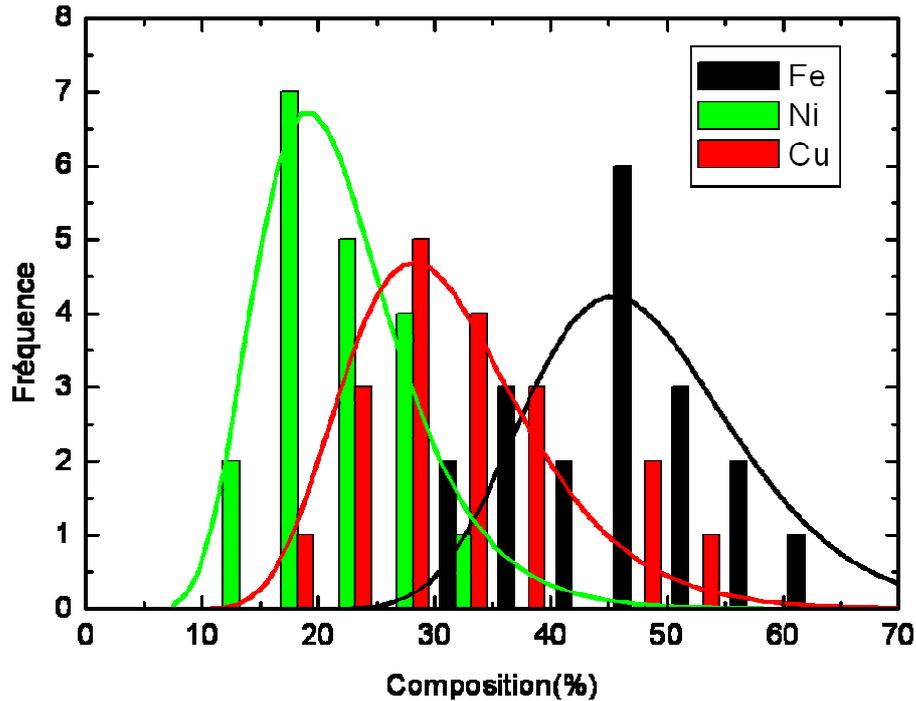


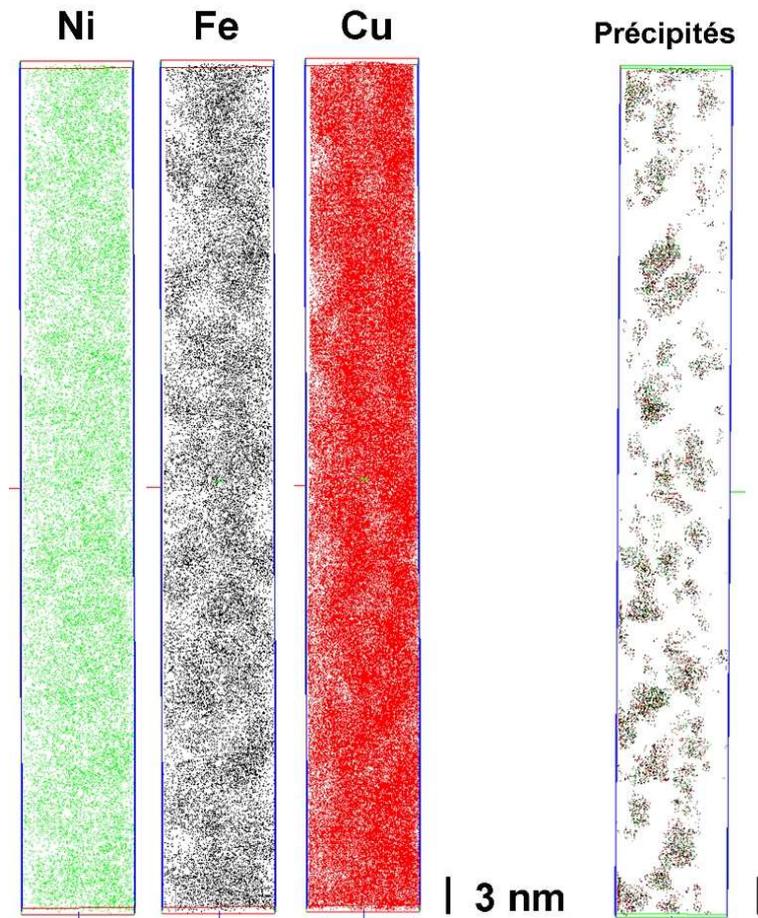
Figure IV-23: Distribution expérimentale (barres) et ajustée (lignes) de la composition des précipités de l'échantillon recuit à 350°C

	$C_0$	$\sigma$ $\pm 0,01$	$\langle C \rangle$ $\pm 1$
Fe	47,1	0,19	48
Ni	20,7	0,28	21
Cu	30,3	0,26	31

Tableau IV-5: Paramètres d'ajustement de la distribution de concentration de l'échantillon recuit à 350°C.

### 1.1.3.3 Echantillon recuit à 400°C

Un exemple de volume analysé dans le cas de l'échantillon recuit à 400°C pendant 2h est présenté sur la Figure IV-24. La procédure de détermination de la composition des précipités utilisée est la même que celle utilisée dans le cas de l'échantillon brut de trempe. Comme dans les échantillons précédents, la composition globale de la pointe présente un déficit de cuivre, elle est de  $\text{Cu}_{73}\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{11}$  pour cette analyse. L'écart à la stœchiométrie est encore plus marqué que dans l'échantillon recuit à 350°C Ici on observe une légère augmentation de la concentration en Ni, ce qui n'était pas le cas de l'échantillon précédent.



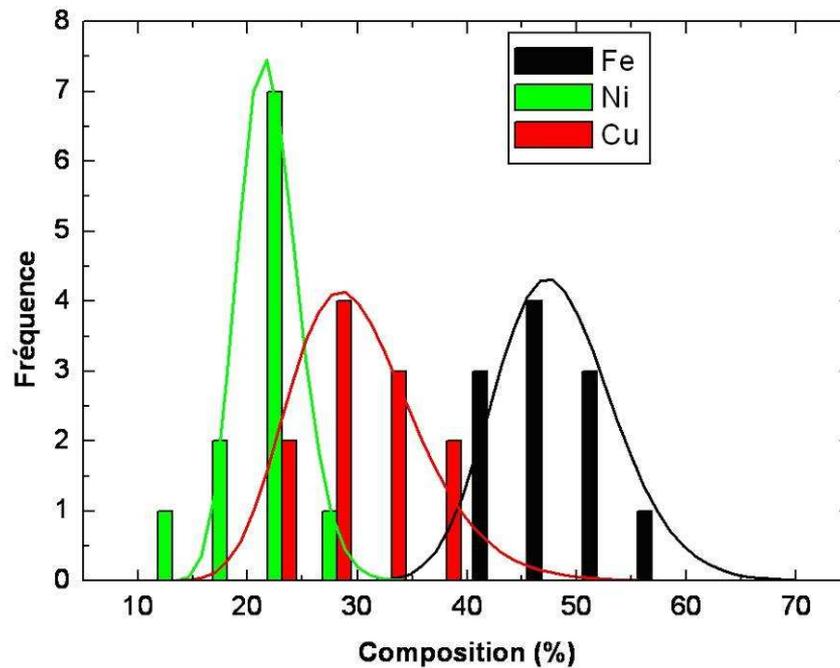
**Figure IV-24: Distribution des atomes de Ni, Fe et Cu dans l'échantillon recuit à 400°C pendant 2h, et mise en évidence de la présence de précipités**

L'analyse de cet échantillon a montré que les précipités sont légèrement plus petits que ceux de l'échantillon recuit à 350°C, en accord avec les analyses de FIM3D. Les compositions de la matrice et des précipités sont respectivement les suivantes :  $\text{Cu}_{85}\text{Fe}_8\text{Ni}_7$  et  $\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{48}\text{Ni}_{22}$  voir Tableau IV-6. La fraction volumique est de 21,3% alors que celle déterminée en FIM 3D est de 20,4%. La composition des précipités est toujours distribuée comme le montre la Figure IV-25, seulement la

distribution semble beaucoup moins large que dans les autres échantillons. De plus la concentration moyenne des précipités est la même que celle de l'échantillon recuit à 350°C. Cette composition est sûrement proche de la composition d'équilibre pour des températures proches de 400°C. Lors des recuits, les précipités tendent à homogénéiser leur composition.

	C	$\sigma$	$\langle C \rangle$
		$\pm 0,01$	$\pm 1$
Fe	47,93	0,11	48
Ni	21,83	0,12	22
Cu	29,55	0,19	30

**Tableau IV-6: Paramètres d'ajustement de la distribution de concentration dans l'échantillon recuit à 400°C.**

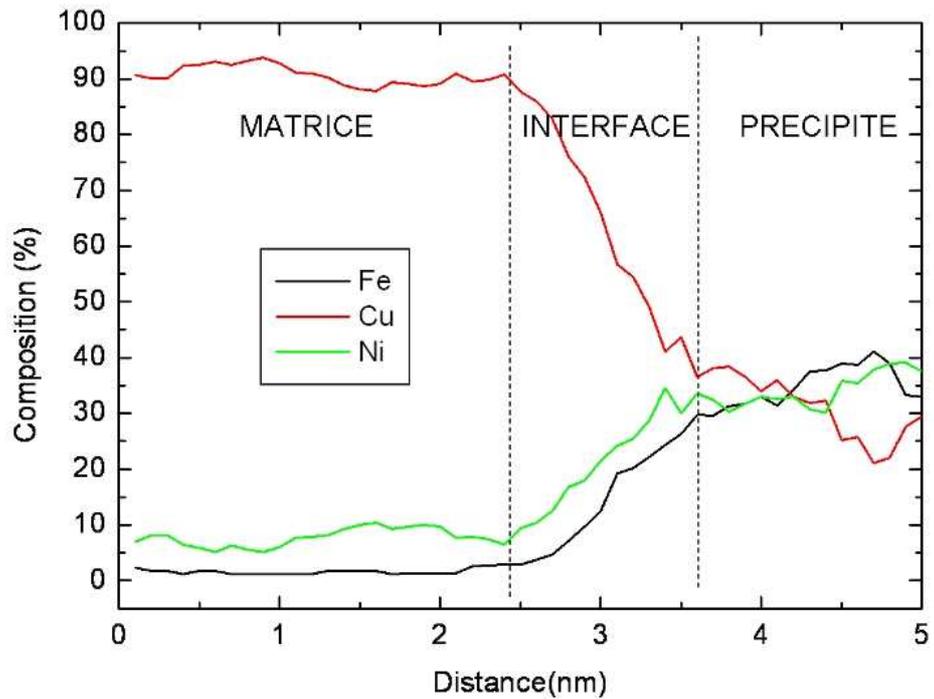


**Figure IV-25: Distribution expérimentale (barres) et ajustée (lignes) de la composition des précipités de l'échantillon recuit à 400°C.**

### 1.1.4 Détermination de la largeur des interfaces matrice/précipités

---

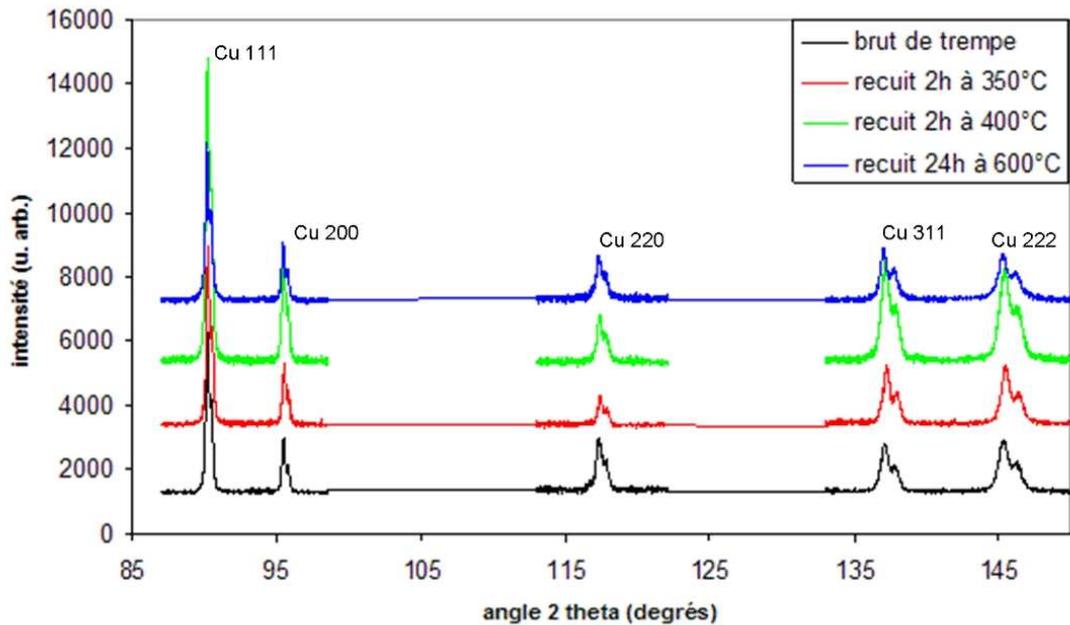
Stender *et al* [Stender 08] ont observé une décroissance de la MRG dans des multicouches magnétiques due à une augmentation de la résistivité du matériau. Ils ont mis en évidence une relation entre l'augmentation de la résistivité et l'augmentation de la largeur des interfaces entre les différentes couches, mesurées par SAT. Grâce à la SAT, il est possible d'avoir une résolution atomique dans la direction d'analyse. Il est donc possible de déterminer avec précision la largeur des interfaces à l'aide de profils de concentration mesurés dans la direction d'analyse. Les largeurs des interfaces ont été déterminées à l'aide de profils de composition mesurés au travers des précipités, voir Figure IV-26. Le volume de mesure choisi est un cylindre de 1 nm de rayon et de 0,1 nm d'épaisseur. Une taille de volume de 1 nm est suffisamment petit pour réduire les convolutions matrice/précipités et suffisamment grand pour garder une statistique de mesure acceptable [Danoix 91]. Les interfaces ne sont pas très abruptes. La largeur déterminée à l'aide de cette méthode est peut être surestimée car les boîtes utilisées pour la sélection du profil ne peuvent pas toujours être exactement perpendiculaires à l'interface, du fait de la petite taille des précipités. Cependant la taille des précipités n'évolue pas de manière significative au cours de recuits, et la taille de la boîte de mesure reste toujours la même pour la mesure. Ainsi, le biais de mesure introduit reste identique pour les trois échantillons. L'évolution observée sera donc significative. Dans le cas de l'échantillon brut de trempe, cette largeur d'interface est de 1,4 nm, elle augmente jusqu'à 1,5 nm après recuit à 350°C et diminue jusqu'à 1,2 nm après recuit à 400°C. L'évolution de la largeur des interfaces est comparée à l'évolution de la résistivité des échantillons plus tard dans le texte, dans la partie IV.3.2.4, (Corrélation structure propriétés magnétiques).



**Figure IV-26: Exemple de profil mesuré perpendiculairement à l'interface matrice/précipité dans l'échantillon brut de trempe, permettant de déterminer la largeur des interfaces.**

### 1.1.5 Détermination du paramètre de maille des différentes phases

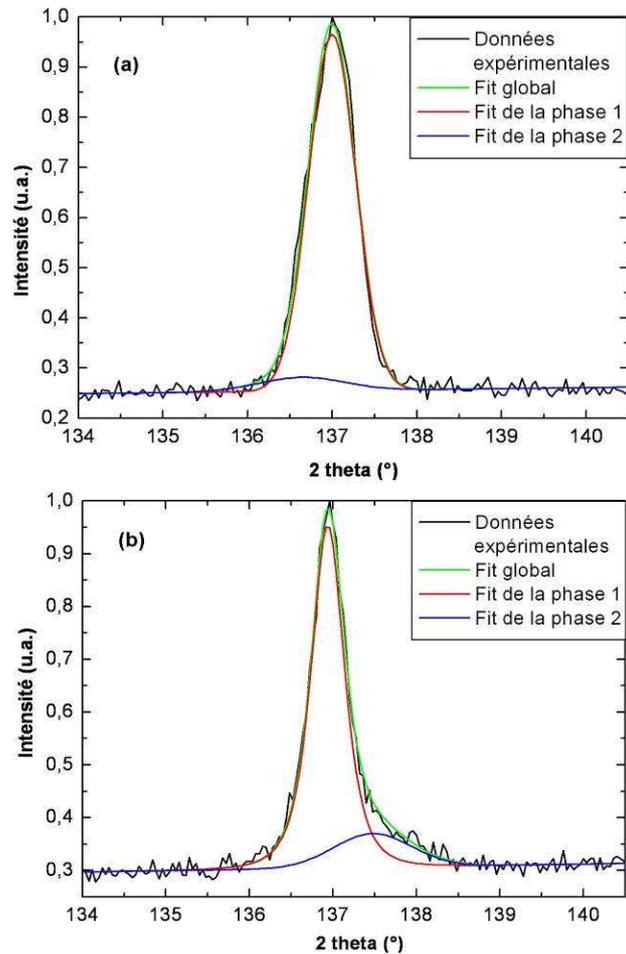
Dans le but de déterminer les paramètres de maille des deux phases, les échantillons ont été analysés par Diffraction des Rayons X (DRX), comme le montre la Figure IV-27. Afin d'éviter le recouvrement des pics de Bragg, une première série de mesures a été faite à grand angle (pour  $2\theta$  allant de  $86^\circ$  à  $148^\circ$ ), à l'aide d'un diffractomètre 2 cercles Brucker D5005, en utilisant une source de cuivre délivrant les deux longueurs d'ondes  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ . Sur ces diffractogrammes, une seule phase cubique à faces centrées est observée, et aucune phase cubique centrée n'est présente, ce qui est en accord avec les clichés de diffraction obtenus par MET. La faible précision des mesures ne permet pas de conclure quand à la présence de deux phases avec des paramètres de maille différents. En effet, tous les pics peuvent être indexés selon une phase cfc avec un paramètre de maille de 0,3607 nm, ce qui est proche du paramètre de maille du cuivre pur ( $a = 0,3615$  nm).



**Figure IV-27 : Diffractogramme de Rayons X obtenus pour les échantillons bruts de trempes et recuits.**

Pour pouvoir détecter la présence d'une deuxième phase, une seconde série de mesures a été réalisée sur un diffractomètre plus précis, un 4 cercles Seifert 3000 équipé d'un monochromateur, qui permet de ne pas avoir la longueur d'onde  $K\alpha_2$  et de diminuer le bruit de fond. La longueur d'onde utilisée est celle du  $CuK_{\alpha 1}$  ( $\lambda=0,15406$  nm) avec un monochromateur Bartels. La Figure IV-28 présente les pics 311 des échantillons brut de trempe et recuits. Les pics ne sont pas symétriques, et la dissymétrie évolue lors des recuits. Comme la présence de deux phases a été montrée par EFTEM, FIM 3D et SAT, tous les pics ont été ajustés comme étant la somme de deux pics. Les ajustements se sont révélés satisfaisants en utilisant une fonction symétrique de Pearson VII, ajustée à l'aide d'un algorithme basé sur la méthode des moindres carrés. Les ajustements choisis ont été validés lorsque l'écart entre les courbes expérimentales et ajustées étaient les plus faibles. L'aire et la position des pics sont respectivement une indication de la fraction volumique et du paramètre de maille de chaque phase. En utilisant les données structurales obtenues par SAT, par FIM 3D et par EFTEM, les fractions volumiques, soit les aires, ont été fixées au départ pour faciliter l'ajustement. Celui ci a été réalisé en premier sur l'échantillon recuit à 600 °C puisque pour cet échantillon, la fraction volumique des précipités est la plus grande, que les précipités sont les plus enrichis en fer et en nickel. Ainsi, si le paramètre de maille suit la loi de Vegard, l'écart entre les paramètres de maille des deux phases sera le plus grand. Pour rappel, la loi de Vegard est la suivante :

$a = a_{Cu} \times C_{Cu} + a_{Fe} \times C_{Fe} + a_{Ni} \times C_{Ni}$ , avec  $a_{Cu} = 0,3615$  nm ,  $a_{Fe} = 0,3646$  nm et  $a_{Ni} = 0,3524$  nm.



**Figure IV-28 : Exemple d'extraction réalisé sur le pic 331 du cuivre pour (a) l'échantillon brut de trempe et (b) l'échantillon recuit à 600°C pendant 24h, montrant la présence de deux phases dans les rubans. La phase 1 est la matrice enrichie en cuivre, la phase 2 est enrichie en fer et en nickel, ce sont les précipités.**

Dans le cas de l'échantillon recuit à 600°C pendant 24h, le premier pic a une grande intensité, avec une petite largeur à mi hauteur (FWHM), alors que le deuxième pic est moins intense avec une FWHM plus importante. La FWHM est habituellement reliée à la taille des zones diffractantes, ici les précipités, aux micro-contraintes dans l'échantillon, et aux conditions expérimentales d'analyse [Cheary 04]. Après un recuit de 24h à 600°C, on peut supposer que les micro-contraintes ont disparu dans les rubans et que la largeur du pic témoigne principalement de la taille des cristallites. Théoriquement, plus la FWHM est grande, plus les précipités sont petits. Ainsi, le plus grand pic est attribué à la phase riche en cuivre et le pic plus petit, et plus large est attribué aux précipités enrichies en (Fe,Ni). La même méthode d'ajustement a été utilisée pour les échantillons brut de trempe et les recuits de 2h à 350°C et 400°C. Les résultats sont présentés dans la partie 1.2.1. Les fractions volumiques obtenues par Sonde Atomique ont été imposées dans l'ajustement.

Cependant, afin d'ajuster au mieux les courbes, ces valeurs ont été parfois modifiées, de manière à diminuer l'écart entre les courbes expérimentales et théoriques. Les principaux résultats de ces ajustements sont la position des pics et donc le paramètre de maille de chaque phase. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-7.

	paramètre de maille de la matrice (nm)	FWHM matricie	paramètre de maille des précipités (nm)	FWHM précipité s.	<i>fv</i> part. (imposé dans l'ajustement)
Brut de trempe	0,36096 ± 2.10 <sup>-5</sup>	0,64 ±0.01	0,3613 ± 2x10 <sup>-4</sup>	1,2 ± 0.1	0,12
Recuit 350°C 2h	0,36089 ± 2.10 <sup>-5</sup>	0,55 ±0.01	0,3614 ± 2x10 <sup>-4</sup>	1.2 ± 0.1	0,10
Recuit 400°C 2h	0,36082 ± 2.10 <sup>-5</sup>	0,59 ±0.01	0,3611 ± 2x10 <sup>-4</sup>	1.2 ± 0.1	0,21
Recuit 600°C 24h	0,36103 ± 2.10 <sup>-5</sup>	0,47 ±0.01	0,36038 ± 6x10 <sup>-5</sup>	1,1 ± 0.1	0,17

**Tableau IV-7 : Paramètres des ajustements des spectres de DRX.**

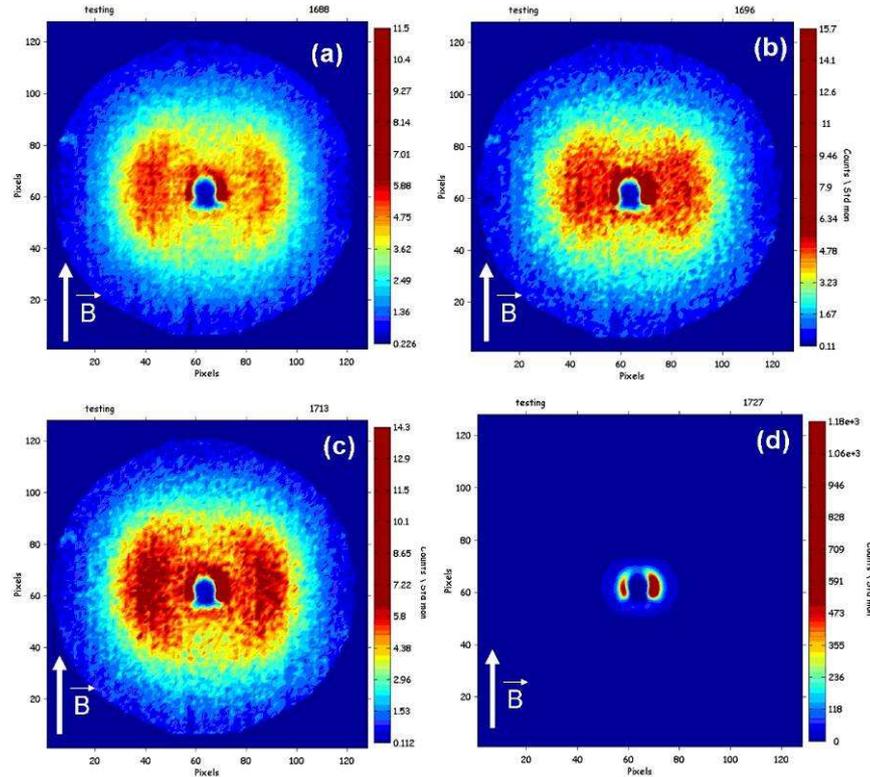
### Mesure globale de la taille et de la distance interprécipités

Les mesures faites par FIM3D et SAT permettent de mesurer et quantifier l'évolution de la taille des précipités. Cependant ces mesures sont très locales et il est intéressant de confirmer ces évolutions à l'aide de techniques globales telles que la DRX. Si théoriquement il est possible avec la DRX d'accéder à la taille des précipités (grâce à l'évolution de la FWHM), les valeurs obtenue sur nos spectres ne permettent pas de le faire. L'évolution, telle qu'observée par FIM3D et SAT est trop faible pour conclure à une variation significative et mesurable de la FWHM. Ainsi, une autre technique de mesure, plus précise doit être utilisée, telle que la diffusion des neutrons aux petits angles par exemple (DNPA).

La DNPA permet de déterminer la distance moyenne entre les particules ainsi que leur diamètre moyen. Cette technique permet de mesurer des contrastes qui peuvent être des contrastes nucléaires (reliés aux facteur de diffusion nucléaire des éléments en présence) ou magnétique si la matrice et les précipités ont un contraste

magnétique différent. Ces deux contrastes peuvent être observés simultanément lorsque l'échantillon est placé dans un champ magnétique intense et que les moments magnétiques sont alignés selon la direction du champ.

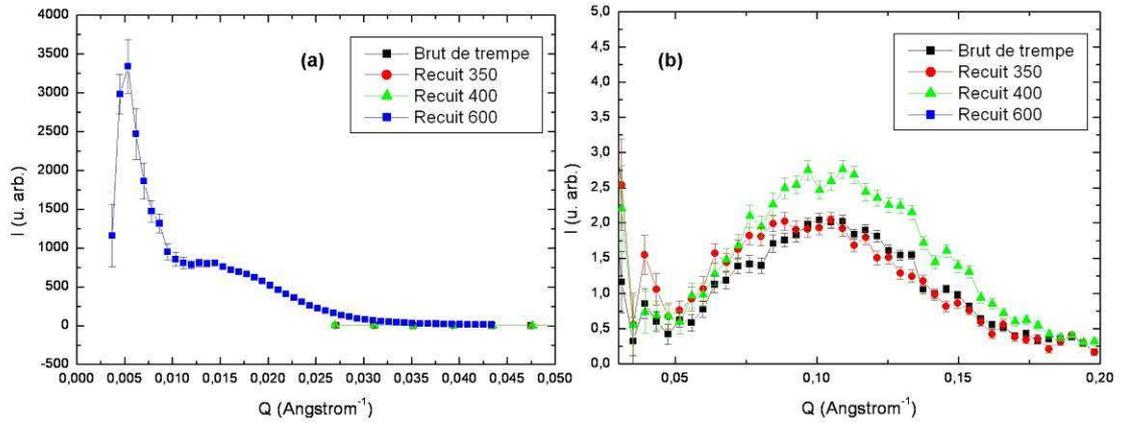
Les mesures ont été réalisées avec un champ magnétique de 1T, et sans champ magnétique appliqué, comme le montre la Figure IV-29. Les données ont été traitées à l'aide du Logiciel GRASP [GRASP], qui trace automatiquement l'intensité en fonction du vecteur de diffusion,  $I=f(Q)$ , voir Figure IV-30.



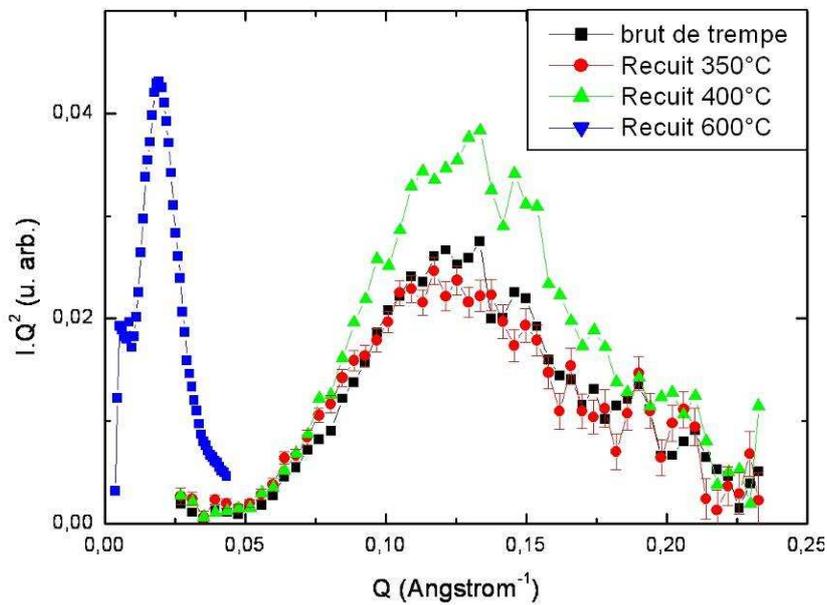
**Figure IV-29: Figures de diffusion de neutrons aux petits angles, (a) échantillon brut de trempé, (b) échantillon recuit à 350°C, (c) échantillon recuit à 400°C et (d) échantillon recuit à 600°C.**

Le maximum de la courbe  $I=f(Q)$  permet d'estimer la distance moyenne entre les particules que l'on calcule avec la relation suivante [Perrard 06, Perrard 04]:

$$d = \frac{\max(I(Q))}{2\pi}$$



**Figure IV-30: Courbes expérimentales  $I=f(Q)$  pour (a) l'échantillon recuit à 600°C et (b) les autres échantillons.**



**Figure IV-31: Courbes expérimentales  $IQ^2=f(Q)$  pour (a) l'échantillon recuit à 600°C et (b) les autres échantillons.**

Le rayon de Guinier  $R_g$  des particules se calcule à partir du maximum de la courbe  $IQ^2=f(Q)$ , voir Figure IV-31, grâce à la relation suivante :

$$R_g = \frac{\sqrt{3}}{I \cdot Q_{\max}^2} \text{ et } R_0 = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g, \text{ et } D_g = 2 \cdot R_g, D_0 = 2 \cdot R_0$$

Afin de pouvoir comparer ces résultats à ceux obtenus par FIM3D, les diamètres seront utilisés et non les rayons. Le diamètre  $D_0$  sera comparé au diamètre moyen  $\langle D \rangle$  Obtenu par FIM3D. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV-8.

	$\max IQ^2=f(Q)$ (Å)	$Dg$ (nm)	$D_0$ (nm)	Max $I=f(Q)$ (Å)	$d$ (nm)
Brut de trempe	0,131	2,6	3,4	0,105	6,0
Recuit 350°C 2h	0,1245	2,8	3,6	0,097	6,5
Recuit 400°C 2h	0,1307	2,6	3,4	0,107	5,9
Recuit 600°C 24h	0,018	17,2	22,2	0,0154	40,8

**Tableau IV-8: Taille moyenne et distance moyenne entre les précipités déterminés par diffusion de neutrons.**

## 1.2 Bilan, discussion

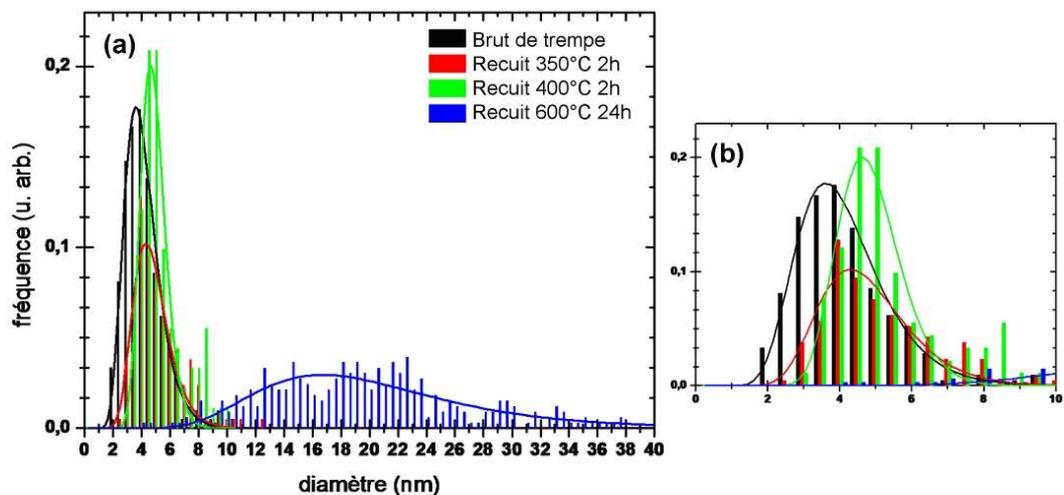
Les différentes méthodes de traitement utilisées et les résultats obtenus ont été présentés dans la première partie de ce chapitre. La suite du chapitre présente un bilan des résultats et une comparaison des différentes techniques expérimentales.

### 1.2.1 Distributions de taille

Les distributions de taille déterminées par FIM 3D ont été ajustées à l'aide de distributions lognormales, voir partie III. 1.1.2.1. Comme pour les distributions de composition, la distribution est centrée en  $D_0$  et  $\langle D \rangle$  est le diamètre moyen des précipités.  $D_0$  est une donnée purement mathématique, et seul  $\langle D \rangle$  a un sens physique. Le diamètre moyen est donné avec une précision de 0,5 nm et l'écart type avec une précision de 0,01. Dans le cas de l'échantillon brut de trempe, le diamètre moyen est de 4,1 nm, avec un  $\sigma$  de 0,3. Après recuit à 350°C pendant 2h, on observe une légère croissance de la taille des précipités, le diamètre moyen devient 4,9 nm, et  $\sigma = 0,27$ . Après recuit à 400°C pendant 2h, on observe une légère dissolution des précipités avec un diamètre moyen de 4,2 nm et une largeur de distribution égale à 0,22. Après un recuit de 24h à 600°C, le diamètre des précipités atteint 21,1nm, et le  $\sigma$  vaut 0,39. La Figure IV-32 présente les distributions expérimentales et ajustées pour tous les échantillons dont les paramètres des ajustements sont présentés dans le Tableau IV-9.

	$D_0$ (nm)	$\langle D \rangle$ (nm)	$\sigma$
	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,05$
Brut de trempe	3,9	4,1	0,30
Recuit à 350°C 2h	4,7	4,9	0,27
Recuit à 400°C 2h	4,1	4,2	0,22
Recuit à 600°C 24h	19,6	21	0,39

**Tableau IV-9 : Paramètres des distributions de taille des nanoprécipités enrichies en (Fe,Ni) en fonction des traitements thermiques obtenu par FIM3D.**



**Figure IV-32 : (a) Distributions de taille expérimentales obtenues par FIM3D (barres) et ajustées (ligne) pour l'échantillon brut de trempe et les recuits. (b) Zoom sur les 3 premières distributions.**

### 1.2.2 Comparaison des différentes techniques

La caractérisation structurale des rubans a été réalisée à l'aide de plusieurs techniques indépendantes. Chacune de ces techniques possède ses avantages et ses inconvénients, ce qui donne lieu à des incertitudes de mesure plus ou moins importantes sur les résultats. De plus, le FIM 3D et la Sonde Atomique permettent d'obtenir des résultats précis, mais sont des techniques d'analyse locales, et il convient de se demander si les résultats obtenus sont représentatifs de l'ensemble du matériau. Une comparaison des résultats obtenus grâce aux différentes techniques

(locales et globales) permet donc de valider ou non les expériences et de quantifier de manière plus précise les résultats obtenus.

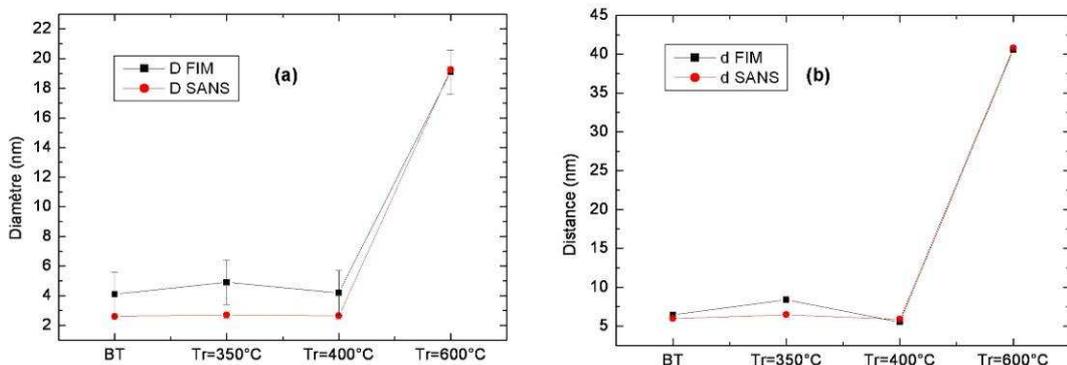
Les informations structurales déduites directement des différentes techniques sont :

- La distribution de taille des précipités par FIM 3D
- Le diamètre moyen  $D$  des précipités par FIM 3D et DNPA
- La densité numérique  $N$  des précipités par FIM 3D
- La distance moyenne  $d$  entre les précipités par DNPA
- La fraction volumique  $f_V$  des précipités par SAT

Remarque : Il est important de noter que la distribution de taille, le diamètre moyen et la densité numérique des précipités auraient pu être déterminés à l'aide des mesures de SAT, mais cela n'a pas été fait, car le nombre de précipités contenus dans les volumes analysés est faible et qu'une majorité d'entre eux sont coupés par le volume d'analyse. Ainsi, compte tenu des largeurs de distributions observées en FIM 3D, il aurait été difficile d'obtenir des résultats probants sans multiplier le nombre d'analyse.

Les résultats obtenus à l'aide des différentes techniques sont de natures différentes et ne peuvent pas être comparés directement. Ils sont cependant liés par différentes relations qui permettent de les comparer entre eux.

La distance entre les précipités est reliée à la densité numérique par la formule  $d = 1/N^{1/3}$ , et la fraction volumique, la densité numérique et le diamètre des précipités sont reliés par la formule  $f_V = \frac{\pi D^3}{6} \times N$ .



**Figure IV-33: (a) Diamètres expérimentaux et (b) distance interparticules déterminés par FIM3D et DNPA.**

Echantillon	$D$ FIM3D (nm)	$d$ FIM3D (nm)	$D$ DNPA (nm)	$d$ DNPA (nm)
Brut de trempe	4,1 $\pm$ 0,5	6,4 $\pm$ 0,2	3,4 $\pm$ 0,5	5,9 $\pm$ 0,5
Tr=350°C	4,9 $\pm$ 0,5	8,4 $\pm$ 0,2	3,6 $\pm$ 0,5	6,5 $\pm$ 0,5
Tr=400°C	4,2 $\pm$ 0,5	5,5 $\pm$ 0,2	3,4 $\pm$ 0,5	5,9 $\pm$ 0,5
Tr=600°C	19,1 $\pm$ 0,5	40,5 $\pm$ 0,2	22,2 $\pm$ 0,5	40,8 $\pm$ 0,5

**Tableau IV-10: Diamètres et distance interprécipités déterminés par FIM et DNPA.**

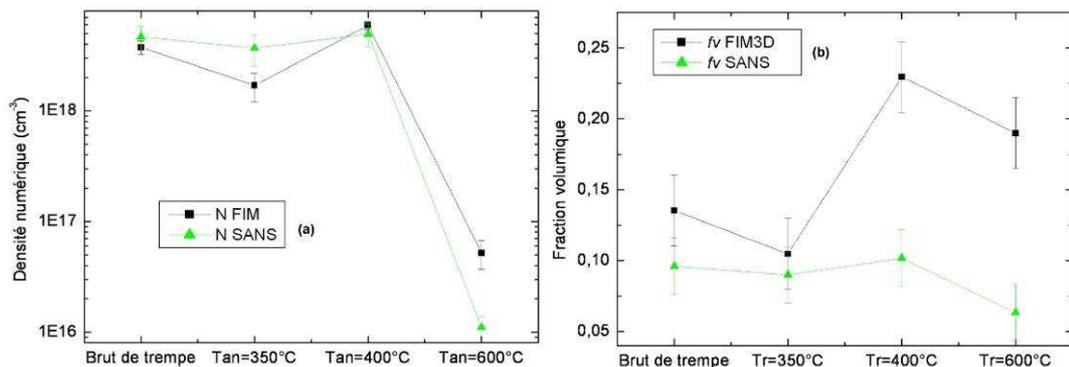
La Figure IV-33 présente les diamètres et les distances interprécipités déterminés par DNPA et FIM3D en fonction des recuits, hormis l'échantillon recuit à 600°C dans lequel les mesures ont été faites non pas par FIM3D mais par EFTEM. Les valeurs numériques sont indiquées dans le Tableau IV-10.

Il y a un écart d'environ 0,5 à 1 nm entre les diamètres déterminés par FIM3D et ceux déterminés par DNPA et les diamètres mesurés par FIM3D sont toujours supérieurs à ceux déterminés par DNPA. Cet écart est toutefois attendu, car les tailles de précipités ont été surestimées lors de leur mesure par FIM3D, du fait de l'effet de loupe. De plus, la Microscopie Ionique a été réalisée en utilisant de l'hydrogène comme gaz image, qui augmente le contraste et l'effet de loupe. Un écart de 1 nm en diamètre est acceptable. Ceci étant, les deux techniques montrent qu'il y a une augmentation de la taille des précipités après recuit à 350°C pendant 2h. C'est donc un résultat qui peut être considéré comme établi. Dans le cas de l'échantillon recuit à 600°C, Le diamètre des précipités n'a pas été mesuré à l'aide des données de FIM3D, mais à partir des données d'EFTEM. Celui-ci est de 19,1 nm, et le diamètre mesuré par DNPA est de 22,2 nm. Or, les diamètres mesurés par EFTEM sont sous estimés (voir partie III.1.1.2.4), c'est pourquoi, pour cet échantillon, le diamètre mesuré par DNPA est supérieur au diamètre mesuré par EFTEM.

Si la taille des particules est surestimée en FIM3D, la densité numérique des particules et donc la distance entre les précipités sont déterminées avec une très grande précision et à priori sans biais. En effet, les précipités sont observables en 3D, donc leur identification est précise. Ainsi, la Figure IV-33 (b) indique un très bon accord entre les deux techniques. Hormis dans le cas de l'échantillon recuit à 350°C où l'écart entre les mesures est de 2 nm, les différences sont inférieures à 0,5nm pour tous les autres échantillons. Cela indique que les mesures de FIM3D et celles de

DNPA sont cohérentes et que les calibrations des différentes analyses sont correcte. Le SANS indique que le diamètre des précipités et la distance entre les précipités est la même dans les échantillons brut de trempe et recuits pendant 2h à 400°C. Or le FIM3D révèle un diamètre légèrement plus grand dans l'échantillon recuit à 400°C et une distance interprécipité plus faible. Cela montre que le FIM 3D permet d'avoir une résolution plus grande, mais aussi que ces mesures sont locales. Soit cet écart entre les deux résultats est dû à la moins bonne résolution du SANS, soit cela indique que l'échantillon n'est pas homogène, et que des mesures locales ne sont pas forcément représentatives de l'ensemble du matériau. Dans tous les cas, les résultats obtenus à l'aide de ces deux techniques sont en accord, avec des diamètres mesurés par FIM3D légèrement surestimés.

Il est aussi possible de comparer les densités numériques et fractions volumiques obtenues par FIM3D et DNPA.



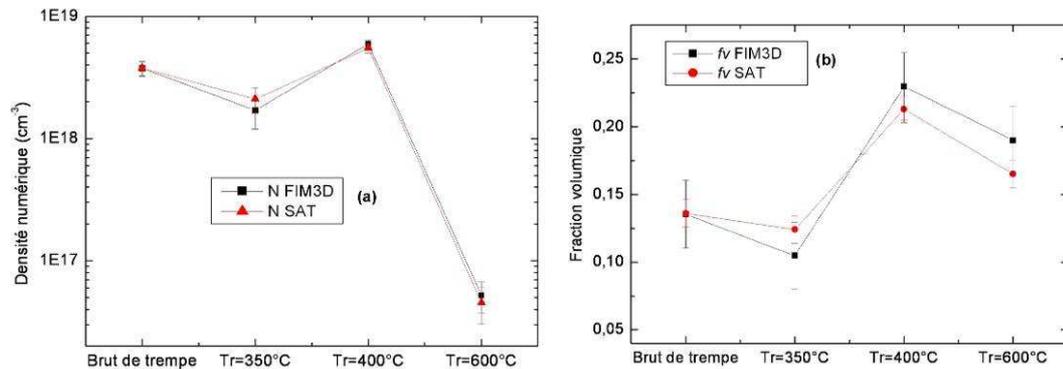
**Figure IV-34: (a) Densités numériques et (b) fractions volumiques déterminés par FIM3D et DNPA.**

La Figure IV-34 (a) présente l'évolution des densités numériques déterminées par FIM3D et DNPA. On remarque qu'il y a un assez bon accord entre les deux techniques dans le cas des échantillons brut de trempe et recuits à 400°C, un léger écart dans le cas de l'échantillon recuits à 350°C et un écart plus important dans le cas de l'échantillon recuit à 600°C. Les densités numériques obtenues à l'aide des deux techniques suivent la même évolution, et sont du même ordre de grandeur.

Cependant, les fractions volumiques déterminées par DNPA sont largement plus faibles que celles déterminées par FIM3D. Cela s'explique par le fait que les tailles des précipités déterminées par DNPA sont plus faibles que celles déterminées par FIM3D. L'évolution observée est similaire. L'écart le plus surprenant est celui obtenu dans le cas de l'échantillon recuit à 600°C. La DNPA permet de calculer une fraction volumique de 6,3 % , alors qu'elle est de 19 % avec le FIM3D. Si l'on utilise

la règle des leviers avec la fraction volumique déterminée par DNPA, la composition nominale des pointes et la composition de la matrice, alors la composition des précipités après recuit à 600°C pendant 24h est de  $\text{Cu}_{34}\text{Fe}_{44}\text{Ni}_{22}$ . Ce qui est loin de la composition d'équilibre prévue par Thermocalc,  $\text{Cu}_9\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{36}$ . Or, d'après les constantes de diffusion du fer et du nickel, lors d'un recuit à 600°C pendant 24h, le fer peut diffuser sur des distances supérieures à la dizaine de  $\mu\text{m}$ , soit des distances largement supérieures à la taille moyenne des grains. Il est donc réaliste de supposer que cet échantillon se trouve dans un état proche de l'état d'équilibre. Dans ce cas, les fractions volumiques obtenues par FIM3D sont plus réalistes que celles calculées à partir des données de DNPA.

Il est aussi possible de comparer  $N_{FIM3D}$  et  $f_{V_{FIM3D}}$  avec la densité numérique issue des données de SAT et la fraction volumique issue des données de SAT,  $f_{V_{SAT}}$  issue des compositions de la SAT et de la règle du levier, voir Figure IV-35.



**Figure IV-35: (a) Densité numériques et (b) fractions volumiques déterminées par FIM3D et SAT**

$N_{SAT}$  a été déterminé en utilisant la fraction volumique calculée à partir de la règle des leviers et la taille des précipités déterminés par FIM3D. En effet, les précipités apparaissent grossis sur les analyses de SAT comme de FIM3D, et l'on peut supposer que ce grossissement sera d'un même ordre de grandeur sur les deux types de reconstructions. On observe un très bon accord entre  $N_{SAT}$  et  $N_{FIM3D}$  et un assez bon accord entre  $f_{V_{SAT}}$  et  $f_{V_{FIM3D}}$ .

Dans la suite de ce travail, la fraction volumique utilisée sera celle déduite par SAT, et les tailles de particules seront celles mesurées par FIM 3D, tout en sachant que cette taille est surestimée. Il n'y a pas de problèmes de cohérence dans le cas des distances entre particules, celle utilisée sera celle mesurée en FIM3D.

### 1.2.3 Taille, distance entre les précipités, fractions volumiques et densité numériques

Tableau IV-11 présente les paramètres structuraux utilisés par la suite pour décrire les propriétés magnétiques.

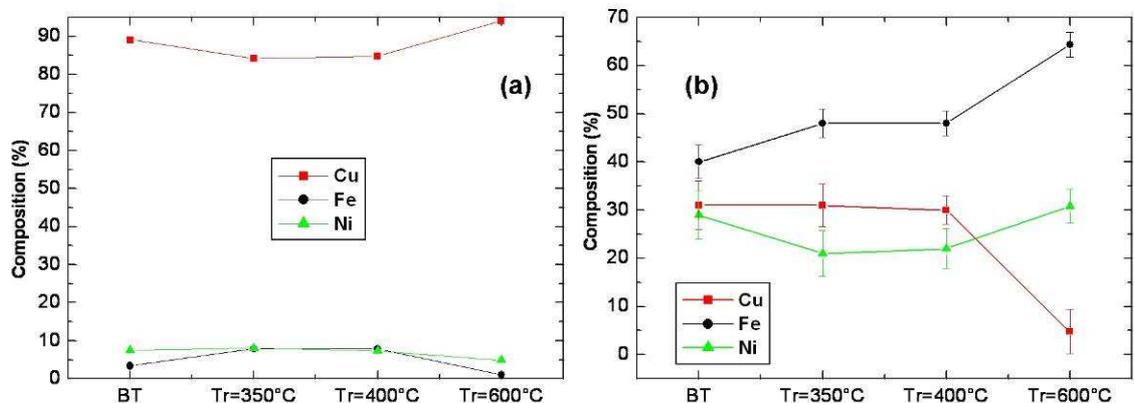
Le diamètre  $\langle D \rangle$ , la densité numérique  $N$ , et la distance interparticules  $d$  ont été déterminés par FIM3D, alors que la fraction volumique a été déterminée par SAT.

Echantillon	$\langle D \rangle$ (nm) ±0.5	$N$ (cm <sup>-3</sup> ) ±0.5	$f_v$ % ±0.5	$d$ (nm) ±0.2
Brut de trempe	4,1	$3,75 \times 10^{18}$	13,6	6,4
Recuit 2h à 350°C	4,9	$1,70 \times 10^{18}$	12,4	8,4
Recuit 2h à 400°C	4,2	$5,92 \times 10^{18}$	21,3	5,5
Recuit 24h à 600°C	19,1	$5,21 \times 10^{16}$	16,5	40,5

**Tableau IV-11: Paramètres structuraux utilisés dans la suite de cette étude.**

### 1.2.4 Compositions

La Figure IV-36 présente l'évolution de la composition de la matrice et des précipités lors des recuits. Les valeurs numériques sont présentées dans le Tableau IV-12.



**Figure IV-36: Evolution de la composition de (a) la matrice et (b) les précipités en fonction des recuits.**

Il est tout d'abord intéressant de regarder l'évolution de la composition de la matrice, afin de pouvoir par la suite expliquer l'évolution de la composition des précipités.

	Matrice	Précipités
Brut de trempe	$\text{Cu}_{89}\text{Fe}_3\text{Ni}_8$	$\text{Cu}_{29}\text{Ni}_{31}\text{Fe}_{40}$
Recuit 350°C 2h	$\text{Cu}_{84}\text{Fe}_8\text{Ni}_8$	$\text{Cu}_{31}\text{Ni}_{21}\text{Fe}_{48}$
Recuit 400°C 2h	$\text{Cu}_{85}\text{Fe}_8\text{Ni}_7$	$\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{22}\text{Fe}_{48}$
Recuit 600°C 24h	$\text{Cu}_{95}\text{Fe}_1\text{Ni}_5$	$\text{Cu}_5\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{31}$

**Tableau IV-12: Compositions de la matrice et des précipités pour les échantillons brut de trempe et recuits.**

Cette évolution est présentée sur la figure Figure IV-36(a). Dans l'état brut de trempe, la composition de la matrice est  $\text{Cu}_{89}\text{Fe}_3\text{Ni}_8$  ; la matrice contient plus de nickel que de fer. Cela peut être attribué au fait que le nickel est plus miscible dans le cuivre que le fer, et que la séparation de phases a déjà commencé comme l'on montré les caractérisations d'EFTEM, De FIM 3D et de SAT.

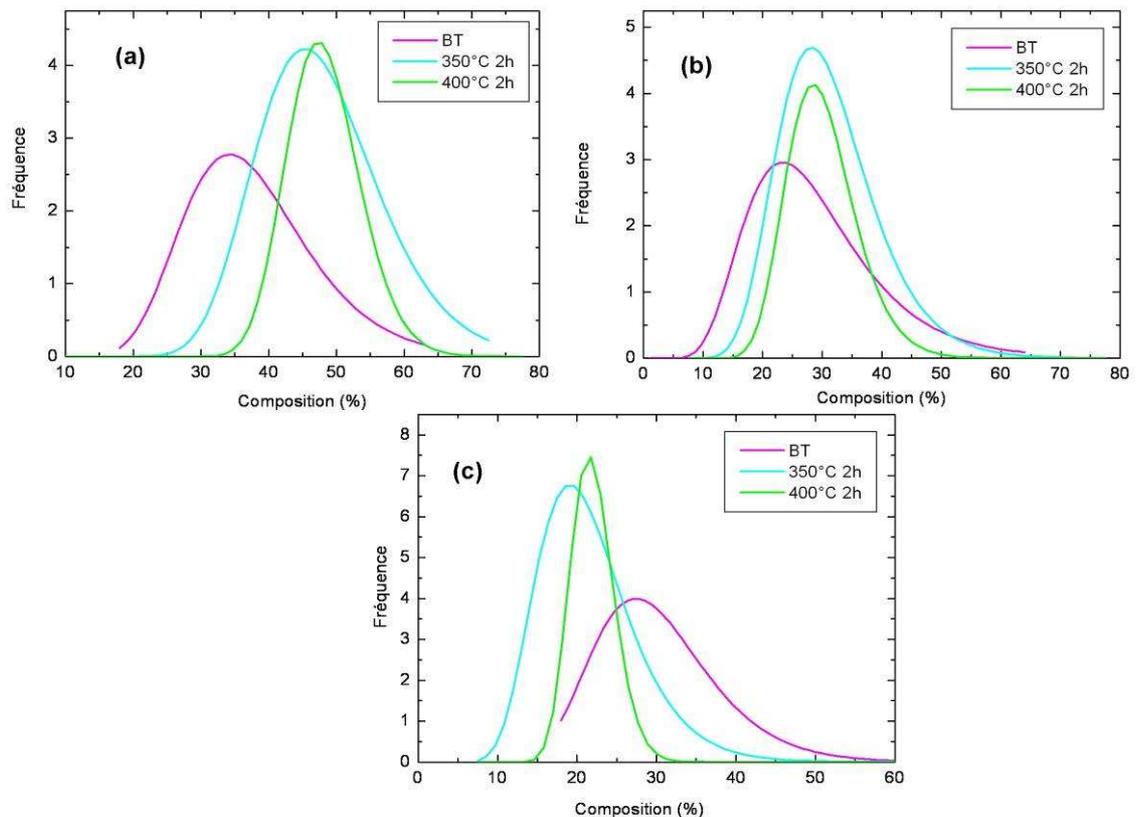
Après recuit à 350°C, la composition de la matrice est  $\text{Cu}_{84}\text{Fe}_8\text{Ni}_8$  et après recuit à 400°C elle est de  $\text{Cu}_{85}\text{Fe}_8\text{Ni}_7$ . Il est assez surprenant d'observer une augmentation de la teneur en fer dans la matrice. L'EFTEM a montré que le fer et le nickel sont rejetés des joints de grains vers le cœur des grains, mais, les longueurs de diffusion du fer et du nickel dans le cuivre indiquent que ces atomes rejetés des joints de grains ne peuvent pas parcourir les centaines de nm les séparant des cœurs des grains. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cet augmentation de la teneur en fer dans les échantillon recuits à 350°C et 400°C. Tout d'abord, la Sonde Atomique Tomographique est une technique locale, si le ruban n'est pas complètement homogène alors, il est possible que certaines zones contiennent plus de fer que d'autres ce qui augmente localement la teneur en fer de la matrice. L'autre explication est la suivante. Après recuit à 350°C, certains précipités se sont dissous, la densité de précipités  $N$  et la fraction volumique ont diminué. Si tel est le cas, du fer a été rejeté dans la matrice, et le Ni n'est pas affecté. Cependant, après recuit à 400°C, la fraction volumique de précipités augmente, tout comme la densité de précipité, ce qui induirait une diminution de la teneur en fer dans la matrice. Or cela n'est pas observé.

Après recuit à 600°C pendant 24h, la composition de la matrice est proche de la composition d'équilibre prévue par Thermocalc®,  $\text{Cu}_{95}\text{Fe}_1\text{Ni}_5$ . Le fer et le nickel présent dans la matrice ont été absorbés par les précipités.

L'évolution de la composition des précipités est présentée dans la Figure IV-36 (b). D'après Thermocalc, les phases stables à 350°C sont une phase cubique centrée

de composition  $\text{Fe}_{96,3}\text{Ni}_{3,6}\text{Cu}_{0,4}$  dont la fraction volumique est de 2%, une première phase fcc de composition  $\text{Ni}_{47}\text{Fe}_{45}\text{Cu}_8$  de fraction volumique 17% et une deuxième de composition  $\text{Cu}_{97}\text{Ni}_2\text{Fe}_1$ . A  $400^\circ\text{C}$  la phase bcc n'apparaît plus dans le diagramme de phase. Les compositions et fractions volumiques des deux phases fcc stables sont respectivement  $\text{Cu}_{97}\text{Ni}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}$  (81%) et  $\text{Fe}_{51}\text{Ni}_{41}\text{Cu}_8$  (19%).

La composition des précipités dans l'état brut de trempe est  $\text{Cu}_{29}\text{Ni}_{31}\text{Fe}_{40}$ . On peut alors s'attendre à ce que lors des recuits, le fer et le nickel soient absorbés par les précipités et le cuivre rejeté des précipités vers la matrice. Après recuit à  $350^\circ\text{C}$ , il y a bien une augmentation de la concentration en fer dans les particules, au détriment de celle de nickel, mais le taux de cuivre reste constant (ce qui est surprenant), avec une composition de  $\text{Cu}_{31}\text{Ni}_{21}\text{Fe}_{48}$ . D'après les mesures de DNPA et de FIM 3D, ce phénomène s'accompagne d'une légère augmentation de la taille des particules. Les précipités absorbent le fer autour d'eux afin de tendre vers la composition d'équilibre mais pas le nickel (le fer diffuse plus vite et est moins soluble dans le cuivre). Il n'y a pas d'évolution significative de la composition des particules après recuit à  $400^\circ\text{C}$ , avec  $\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{22}\text{Fe}_{48}$  on peut noter une très légère augmentation du pourcentage de nickel. La taille des particules diminue légèrement.



**Figure IV-37: Evolution de la composition et de la distribution de composition des précipités au cours des recuits. (a) Fer (b) Nickel (c) Cuivre.**

Après recuit à 600°C pendant 24h, les compositions de la matrice et des précipités sont proches de celles de l'état d'équilibre prévues par Thermocalc. Les précipités ont rejetés le cuivre et se sont enrichies en fer et en nickel, ce qui a eu pour conséquence d'appauvrir la matrice en fer et en nickel et de l'enrichir en cuivre.

Un deuxième point intéressant est l'évolution de la distribution de composition des précipités, qui est présenté sur la Figure IV-37. Pour les trois éléments, la distribution s'affine lors des recuits. Or, la distribution de taille s'élargit. Il n'y a donc pas de lien direct entre la taille des particules et leur composition. Il est possible que lors de la trempe les précipités aient été piégés dans la matrice avec une certaine taille et une certaine composition et que lors des recuits ils tentent de rejoindre une composition d'équilibre. Il faut noter de plus que le fer est l'élément qui diffuse le plus vite dans ce système et le cuivre le moins vite. Il est possible que les transformations de phases à 350°C et 400°C soient contrôlées par des facteurs cinétiques et pas thermodynamiques. Cela explique l'évolution du pourcentage de fer dans les particules, qui est le seul à se rapprocher de l'état d'équilibre. Ce qui n'est pas le cas de la transformation de phase observée à 600°C, où les atomes possèdent suffisamment d'énergie et de temps pour diffuser et permettre au système de rejoindre un état d'équilibre.

### 1.2.5 Paramètres de maille

---

Les paramètres de maille ont été déduit de la méthode présentée dans la sous partie 1.1.4 pour les quatre échantillons, brut de trempe et recuits à 350°C, 400°C, et 600°C. Les résultats sont reportés sur la Figure IV-38.

Dans l'état brut de trempe, le paramètre de maille de la matrice est de 0,3609 nm et celui des précipités est de 0,3614 nm. Après recuit à 350°C, il y a une légère augmentation du paramètre de maille des précipités, suivi par une diminution après recuit à 400°C. Dans le même temps, le paramètre de maille de la matrice diminue après recuit à 350°C et 400°C. Il est possible que le paramètre de maille de la matrice diminue après recuit à 350°C et 400°C pour accommoder les contraintes liées à la différence de paramètre de maille entre les précipités et la matrice. L'évolution du paramètre de maille des précipité peut être relié à l'évolution de leur concentration, en utilisant la loi de Vegard ( voir plus loin dans le texte).

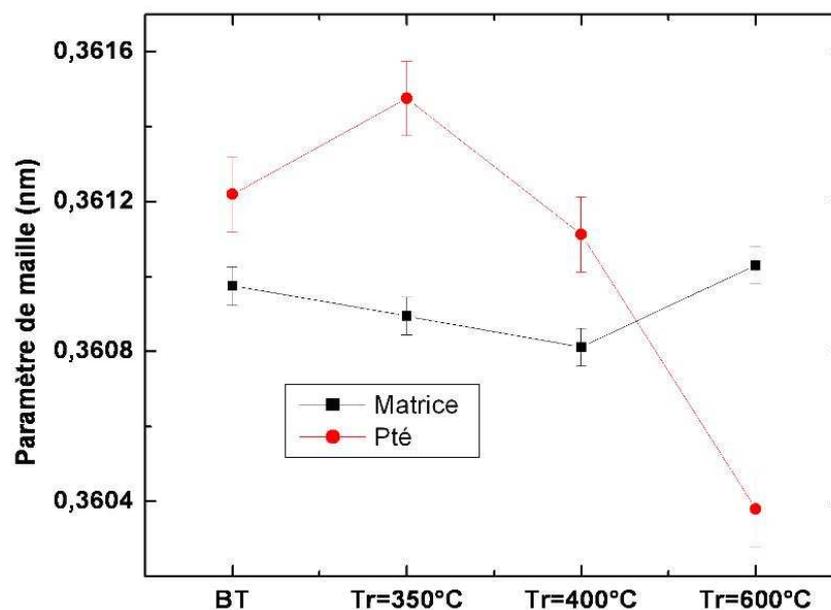
Après recuit à 600°C pendant 24h, on observe une évolution significative du paramètre de maille, et un changement de l'asymétrie du pic de diffraction. Le paramètre de maille des précipités décroît jusqu'à 0,3604 nm, et celui de la matrice

augmente jusqu'à 0,3610 nm. Le paramètre de maille des précipités se rapproche des valeurs données dans la littérature pour des phases FeNi [Mishin 05] alors que celui de la matrice se rapproche du paramètre de maille du cuivre pur. Pour cet échantillon, la différence de paramètre de maille entre les deux phases est telle que la matrice ne peut plus accommoder les changements de paramètres de maille, les précipités deviennent semi cohérents ( ce qui explique aussi le fait que pour cet échantillon certains précipités sont visibles en champ clair sur les images de MET), et le misfit entre la matrice et les précipités est accommodé par des dislocations d'accommodation. Ce changement très net de paramètre de maille peut aussi être attribué à l'enrichissement en fer et en nickel des précipités, et à l'enrichissement en cuivre de la matrice observé par SAT.

Il est possible, grâce à la loi de Vegard, de calculer un paramètre de maille à partir des compositions mesurées par SAT. Les compositions et les paramètres de maille sont reliés par la relation suivante :

$$a = a_{Cu} \times x_{Cu} + a_{Fe} \times x_{Fe} + a_{Ni} \times x_{Ni}$$

avec  $a_{Cu}=0,3615\text{nm}$ ,  $a_{Fe}=0,365\text{ nm}$  et  $a_{Ni}=0,3524\text{ nm}$ .



**Figure IV-38 : Evolution du paramètre de maille de la matrice et des précipités au cours des recuits**

Cette relation s'applique pour la matrice et pour les précipités. La Figure IV-39 présente les paramètres de maille expérimentaux et les paramètres de maille calculés à partir des données de SAT et de la loi de Vegard. L'écart entre les deux courbes est assez important. L'écart le plus important entre ces courbes est observé pour

l'échantillon brut de trempe. Dans le cas des échantillons recuit à 400°C et 600°C, les paramètres de maille expérimentaux et calculés sont assez proches. Sachant que les concentrations déduites de la SAT ont une incertitude de  $\pm 1\%$  et que l'écart entre les courbes est tout de même assez faible (moins de 0,012 nm d'écart entre le paramètre de maille expérimental et celui calculé pour l'échantillon brut de trempe), il est possible de trouver des compositions respectant l'incertitude de mesure, pour lesquelles le paramètre de maille est très proche du paramètre de maille expérimental.

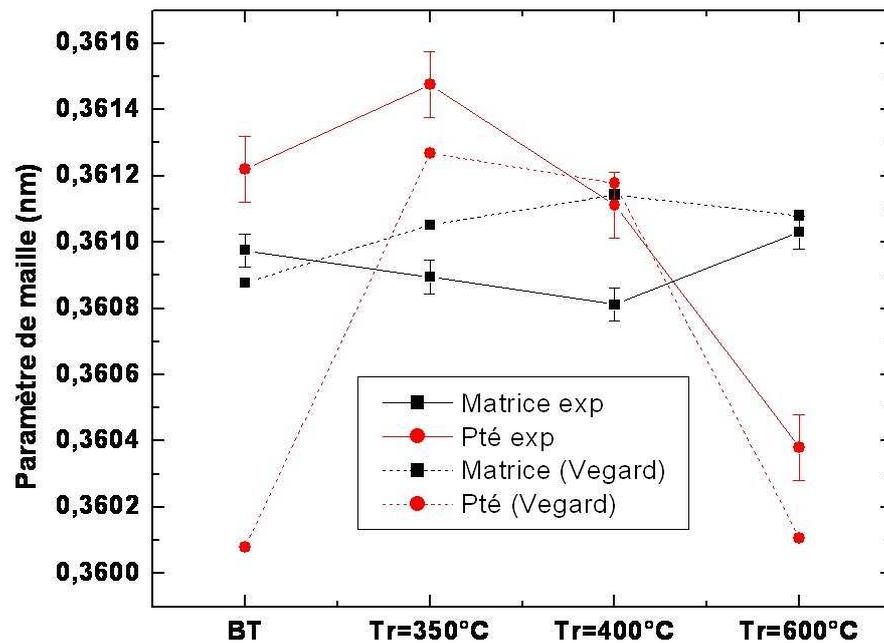
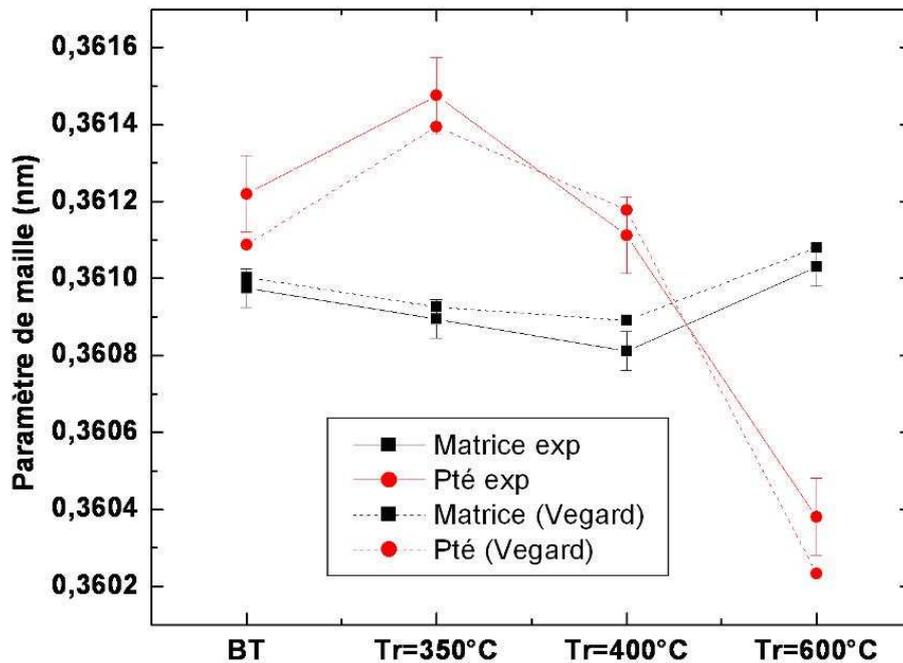


Figure IV-39: Paramètres expérimentaux (lignes) et paramètres calculés avec la loi de Vegard à partir des compositions mesurées en SAT.

La Figure IV-40 présente les paramètres de maille calculés à partir des compositions de SAT modifiées, qui sont proches des paramètres de maille expérimentaux. Les compositions expérimentales de SAT et les compositions modifiées sont présentées dans le Tableau IV-13. Mis à part pour l'échantillon brut de trempe, les compositions modifiées respectent l'incertitude de mesure de SAT et sont en accord avec les mesures de DRX. Il est donc raisonnable de penser que les compositions de SAT sont correctes, ainsi que les fractions volumiques déduites de ces mesures.

	Compositions expérimentales						Compositions modifiées					
	Matrice			Précipité			Matrice			Précipité		
	Cu	Fe	Ni	Cu	Fe	Ni	Cu	Fe	Ni	Cu	Fe	Ni
Brut de trempe	89	3	8	29	31	40	89	7	4	29	23	48
Recuit 350°C 2h	84	8	8	31	21	48	84	9	7	31	20	49
Recuit 400°C 2h	85	8	7	30	22	48	85	9	6	30	22	48
Recuit 600°C 24h	94	1	5	3	38	59	94	1	5	3	37	60

**Tableau IV-13: Compositions expérimentales et modifiées utilisées pour le calcul des paramètres de maille.**



**Figure IV-40 : Paramètres expérimentaux (lignes) et paramètres calculés avec la loi de Vegard à partir des compositions mesurées en SAT et modifiées.**

### 1.3 Mode de croissance des précipités et évolution de la microstructure

La caractérisation structurale a permis de montrer que la trempe sur roue n'a pas réussi, puisque le but était d'obtenir une solution solide, de manière à faire croître de manière contrôlée la précipitation. Des précipités sont apparus lors de la trempe, ils sont hors équilibre, leur concentration et leur taille sont distribuées. Lors des recuits,

les rubans vont essayer d'atteindre un état d'équilibre. Après 2h de recuit à 350°C et 400°C, les précipités sont toujours hors équilibre, et après 24h de recuit à 600°C, les phases en présence dans les rubans sont proches des phases d'équilibre prévues par Thermocal®.

Aucune étude thermodynamique n'a été faite dans cette étude, car les caractéristiques de l'échantillon brut de trempe sont différentes de ce qui avait été attendu au départ, et car le nombre de traitements thermiques effectués n'est pas suffisant pour faire une étude thermodynamique rigoureuse. Cette étude a été concentrée sur la corrélation de la microstructure et des propriétés magnétiques

## **2 Caractérisation des propriétés magnétiques et de transport**

Le but de cette partie est de caractériser les propriétés magnétiques des rubans et de relier les phénomènes observés à la microstructure telle qu'observée dans la partie III.1. Tout d'abord, la température de Curie de l'échantillon brut de trempe a été déterminée, puis les courbes Zéro Field Cooled / Field Cooled (ZFC/FC) ont apporté des informations sur l'évolution de l'aimantation de ces échantillons en fonction de la température. Ensuite, la spectrométrie Mössbauer a permis de faire le lien entre les données structurales et le comportement magnétique, et a permis d'identifier la contribution de chaque phase au comportement magnétique global observé. Cela a ensuite été utilisé pour décrire l'évolution de l'aimantation de l'échantillon en fonction du champ appliqué, et ce pour différentes températures de mesure.

Finalement, ces données magnétiques ont permis de décrire les propriétés magnéto-résistives des échantillons.

## 2.1 Comportement magnétique

### 2.1.1 Mesure de la température de Curie

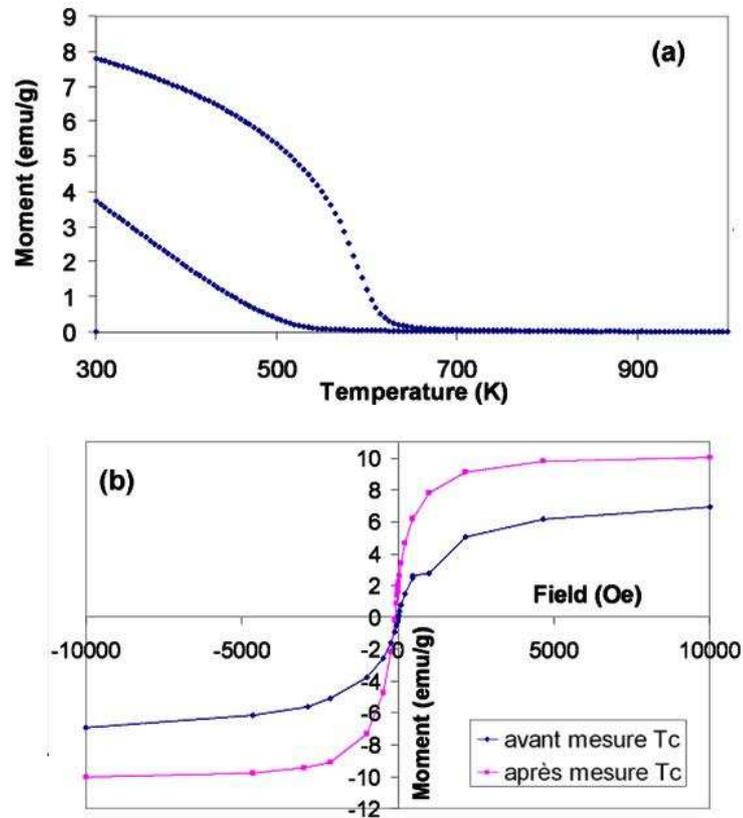


Figure IV-41 : (a) Détermination de  $T_c$  pour l'échantillon brut de trempe et (b) cycles mesuré à 300K avant et après la mesure.

La Figure IV-41 (a) présente l'évolution de l'aimantation mesurée en fonction de la température. La mesure a été faite avec un champ appliqué de 1 kOe. Un premier cycle a été tracé avant la montée en température, entre -10 kOe et +10 kOe voir Figure IV-41 (b) (cycle avant mesure  $T_c$ ), puis l'aimantation a été mesurée en fonction de la température, lors de la montée puis de la descente en température entre 300K et 1000K, et enfin un deuxième cycle a été tracé, voir Figure IV-41 (b) (cycle après mesure  $T_c$ ).

La courbe  $M=f(T)$  permet de déterminer la température de Curie du matériau. Pour  $T=T_c$ , l'aimantation devient nulle lors de la montée en température, soit graphiquement,  $T_c=620K$ .

Les cycles mesurés avant et après la mesure de  $T_c$  ont des allures différentes. Avant la montée en température, le moment magnétique de l'échantillon n'est pas saturé à 10 kOe, il présente un comportement superparamagnétique, le champ coercitif est nul ainsi que l'aimantation rémanente. Après la montée en température à 1000K, le cycle présente un comportement ferromagnétique, il commence à saturer vers 10 kOe, un hystérésis apparaît avec  $M_r = 1.78$  emu/g et  $H_c = 90$  Oe.

La montée en température lors de la mesure de  $T_c$  a suffi à modifier le comportement magnétique de l'échantillon. On peut en déduire qu'il y a eu un changement de microstructure lors de la mesure, et que les cinétiques de changement de phases sont assez rapides pour ce type de matériau. La vitesse de montée en température est de 0,08 K/s.

### 2.1.2 Courbes ZFC/FC

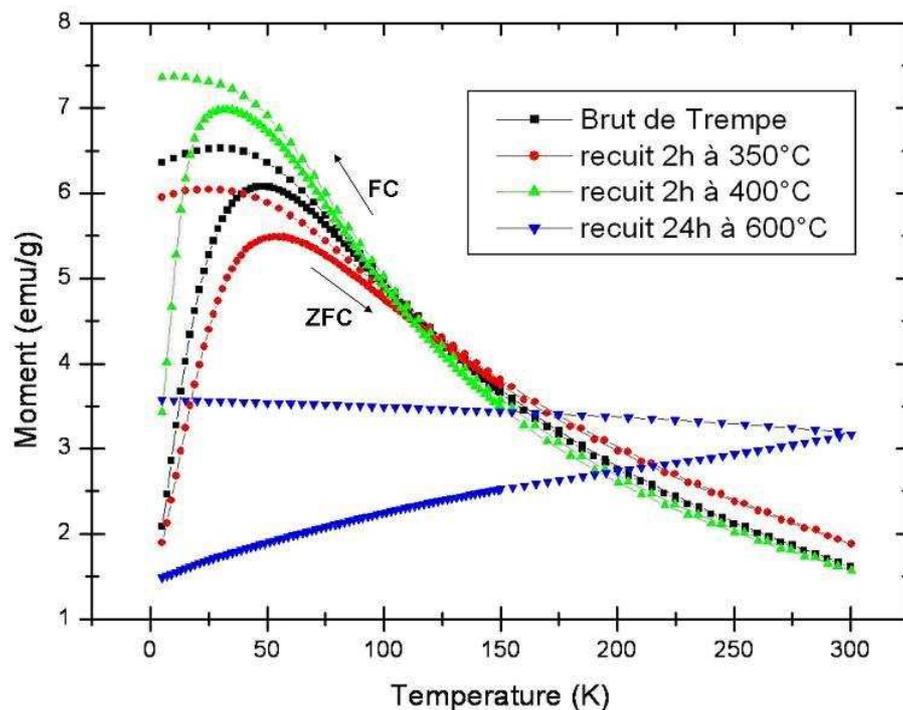


Figure IV-42: Courbes ZFC/FC des échantillons brut de trempe et recuits.

La Figure IV-42 présente les courbes Zéro Field Cooled / Field Cooled (ZFC/FC) des échantillons brut de trempe et recuits. Elles ont été mesurées sous un champ appliqué de 100 Oe.

Dans le cas de l'échantillon brut de trempe, la courbe ZFC présente un maximum à  $T_{max}=50$ K. Lorsque la température diminue, la courbe FC présente un maximum à

47K. A haute température, les courbes ZFC et FC sont confondues et la température d'irréversibilité est de l'ordre de 100K. Le maximum observé sur la courbe FC peut être attribué à un comportement verre de spin [Zysler 01] ou à des particules en interactions.

Après recuit à 350°C pendant 2h, on observe un déplacement du pic de la courbe ZFC vers des plus hautes températures.  $T_{max}$  devient 53K et la température d'irréversibilité augmente légèrement. Cela traduit l'augmentation de la taille des précipités magnétiques, et de la largeur de la distribution de taille des particules. De plus, à 300K, l'aimantation est supérieure à celle de l'échantillon brut de trempe, ce qui indique que la température de Curie de cet échantillon a légèrement augmenté.

Après recuit à 400 °C pendant 2h, on observe une diminution de  $T_{max}$  (31K), ainsi que de la température d'irréversibilité. De plus, l'aimantation de la FC atteinte à 5K est plus grande que pour les deux échantillons précédents. Il est intéressant de noter que pour cet échantillon, il n'y a pas de diminution de la courbe FC en dessous de  $T_{max}$ , ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas de phénomène de verre de spins dans cet échantillon.

Dans le cas de l'échantillon recuit à 600°C pendant 24h, il y a un comportement dit massif c'est-à-dire que la température de blocage n'a pas été atteinte à 300K, et qu'il faudrait chauffer à plus haute température pour observer un blocage des particules et une température d'irréversibilité. Cela indique que les particules ont une taille plutôt grande, ce qui est en accord avec la taille observée par EFTEM.

Remarque importante: Le comportement verre de spin est un comportement collectif des particules créé par des interactions magnétiques entre les particules [Binder 86]. Des mesures dynamiques sont nécessaires pour caractériser ce phénomène. Nous n'avons pas réalisé de mesures dynamiques, et nous ne sommes donc pas en mesure d'affirmer si la décroissance de la FC à bas champ présente pour les échantillons brut de trempe et recuit à 350°C traduit un comportement verre de spin ou de l'interaction entre les particules. Nous nous contenterons dans toute la suite de cette étude de parler de particules superparamagnétiques en interaction, tout en sachant que des analyses supplémentaires sont nécessaires pour clarifier ce point.

### 2.1.3 Spectroscopie Mössbauer

Dans le but de déterminer les environnements des atomes de fer dans les rubans, les échantillons ont été caractérisés par Spectrométrie Mössbauer à 300K, comme le montre la Figure IV-43. Les paramètres d'ajustement sont présentés dans le Tableau IV-14. Les ajustements ont été réalisés en prenant en compte la présence de deux phases : la matrice enrichie en cuivre, et les précipités enrichis en fer et en nickel. Dans le cas de l'échantillon brut de trempe, le spectre indique la présence de deux phases paramagnétiques qui ont pu être identifiées précisément avec le spectre à basse vitesse. Le spectre est un doublet asymétrique qui a été ajusté, en accord avec les données structurales, comme étant la somme d'un doublet symétrique (attribué à la matrice riche en Cu [Navarro 95]) et d'un singulet (attribué aux précipités riches en FeNi [Crespo 98]). Le déplacement isomérique (DI) du doublet est de  $0,22 \text{ mm/s}^{-1}$  et la séparation quadrupolaire (SQ) de  $0,122 \text{ mm/s}^{-1}$ . Le singulet présente un DI de  $-0,096 \text{ mm/s}^{-1}$ . L'ajustement nous indique que 52% du fer est dans la matrice et 47% est dans les particules.

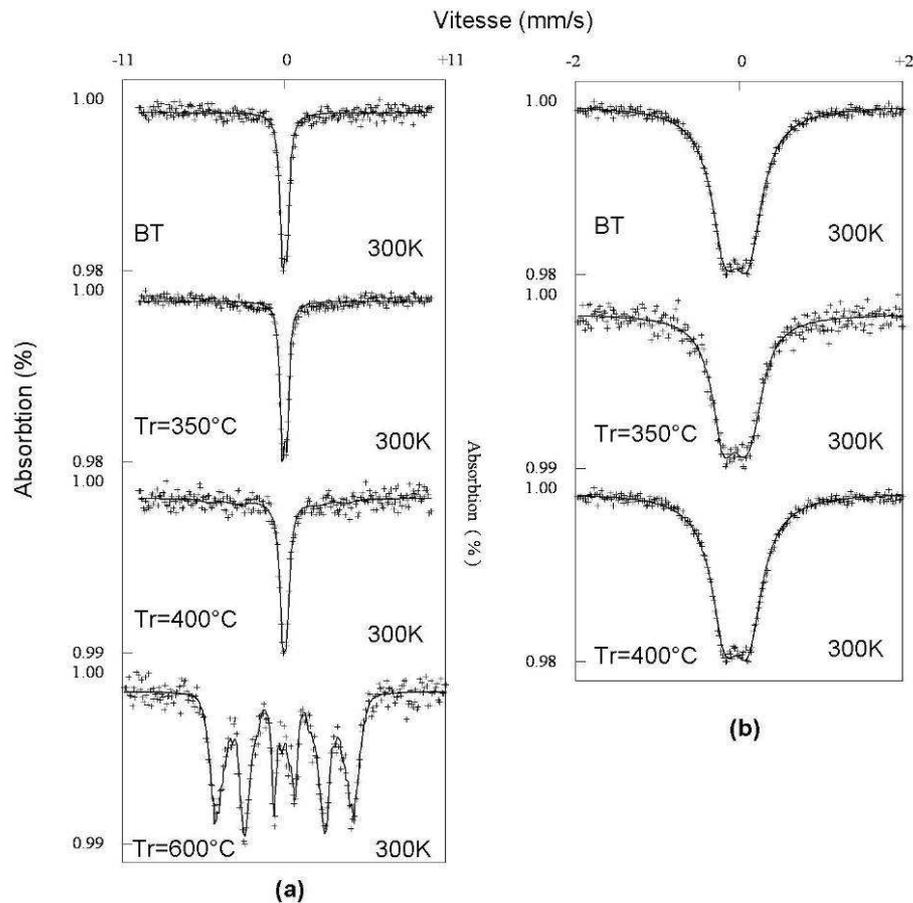


Figure IV-43 : Spectres Mössbauer de l'échantillon brut de trempe et des recuits (a) entre +et-10mm/s et (b) entre + et-2mm/s.

Après recuit à 350°C, les spectres sont similaires à celui de l'échantillon brut de trempe, ce qui confirme le fait qu'il n'a pas d'évolution majeure de la microstructure, conformément aux observations structurales. Il n'y a pas d'évolution significative des valeurs de déplacement isomériques et de séparation quadrupolaire des deux phases. Après recuit à 350°C, 45% du fer se trouve dans les précipités et 55% dans la matrice.

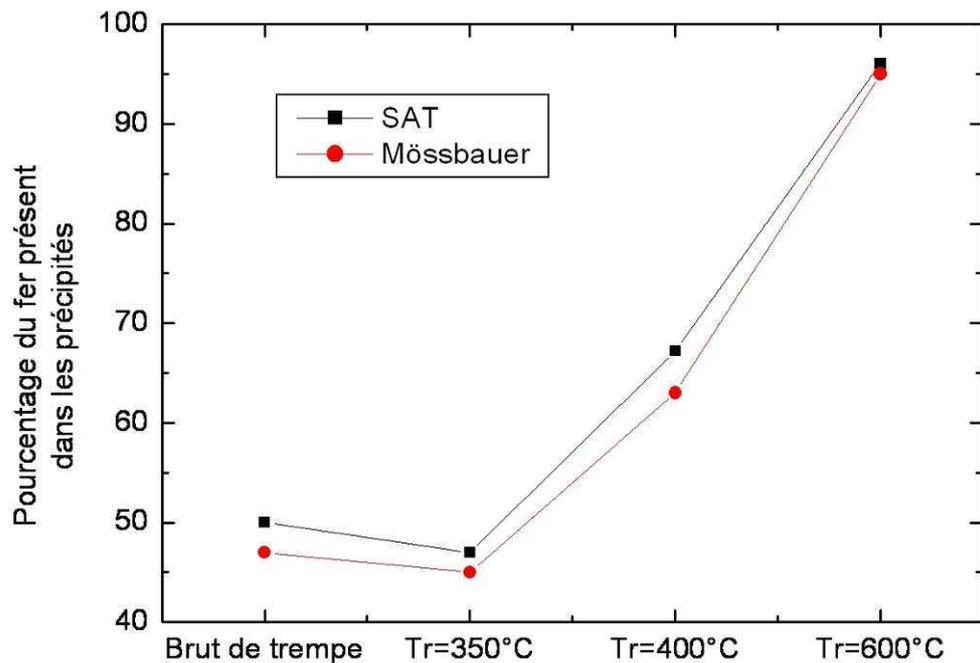
Après recuit à 400°C, une contribution ferromagnétique apparaît, en plus des contributions paramagnétiques. Le spectre a été ajusté comme étant la somme d'un doublet, d'un singulet et d'un sextuplet avec une aire relative de 33%, 36% et 31% respectivement. Le champ hyperfin du sextuplet est de 18,9 kOe. Ce dernier est faible par rapport aux champs hyperfins de phases FeNi [Kaloshkin 01, Johnson 63] ce qui est accord avec les mesures de SAT. En effet, il y a du cuivre dans les précipités, et la présence du cuivre diminue le champ hyperfin de cette phase. Une partie des précipités est devenue ferromagnétique après recuit à 400°C, et le reste est resté superparamagnétique. Cela peut être expliqué par le taux de fer présent dans les précipités, qui est de 48%.

	Phase	DI $\pm 0,005$ (mm/s)	SQ $\pm 0,005$ (mm/s)	$B_{hf} \pm 0,5$ (kOe)	Aire relative (%)
Brut de trempe	FeNi (SP)	-0,096	0		47
	Cu (P)	0,222	0,122		52
Recuit 350°C 2h	FeNi (SP)	-0,100	0		45
	Cu (P)	0,203	0,132		55
Recuit 400°C 2h	FeNi (SP)	0,096	0		33
	Cu (P)	0,197	0,130		36
	FeNi (FM)	0,143	0	18,9	31
Recuit 600°C 2h	FeNi (FM)	0,060	0	29,2	95
	Cu (P)	0,090	0,55		5

**Tableau IV-14: Paramètres d'ajustement des spectres Mössbauer.**

Après recuit à 600°C, il y a un changement très net des spectres. Une contribution ferromagnétique apparaît, en plus de la contribution non magnétique observée précédemment. Le spectre a pu être ajusté comme étant la somme d'une distribution de champ hyperfin (soit un sextuplet étant la somme de plusieurs sextuplets ayant différents paramètres) et d'un doublet. Le doublet est attribué à la

matrice non magnétique riche en cuivre, il a un DI de  $0,09\text{mm/s}^{-1}$  et un SQ de  $0,55\text{mm/s}^{-1}$ . Le singulet présent dans les autres spectres a disparu et a été remplacé par la distribution de champ hyperfin. Cette distribution traduit la distribution de taille des particules, observée par EFTEM (voir précédemment). Le sextuplet a été ajusté avec une distribution de champ hyperfin centrée à  $29,2\text{ kOe}$ , et avec un déplacement isomérique de  $0,06\text{ mm/s}$ . Des études ont montré qu'une telle valeur de  $B_{hf}$  a été obtenue pour des échantillons massifs de  $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ [Kaloshkin 01]. Cette composition est proche de la composition des particules mesurée par Sonde Atomique,  $\text{Cu}_5\text{Fe}_{57}\text{Ni}_{38}$ . Ainsi, ce sextuplet est attribué aux particules enrichies en FeNi, qui ont grossi suffisamment pour devenir ferromagnétiques à température ambiante. Les rapports des aires nous indiquent que 5 % du fer se trouve dans la matrice et 95 % dans les précipités.



**Figure IV-44 : Comparaison de la répartition du fer dans les deux phases déterminées à l'aide de la spectroscopie Mössbauer et de la Sonde Atomique, avec le % de fer qui est dans les précipités en fonction des recuits.**

Il est possible, à partir des compositions et des fractions volumiques déterminées par SAT de calculer la quantité de fer se trouvant dans les précipités.

Les concentrations en fer des précipités et de l'échantillon, déterminées par SAT peuvent s'exprimer en fonction du nombre d'atomes de Fer dans les précipités,  $N_{Fe}^{pté}$ , du nombre d'atomes de fer dans l'échantillon,  $N_{Fe}^{tot}$ , du nombre total d'atomes dans les précipités,  $N_{Fe,Ni,Cu}^{pté}$ , et du nombre total d'atomes dans l'échantillon  $N_{Fe,Ni,Cu}^{tot}$

$$C_{Fe}^{pté} = \frac{N_{Fe}^{pté}}{N_{Fe,Ni,Cu}^{pté}} \text{ et } C_{Fe}^{tot} = \frac{N_{Fe}^{tot}}{N_{Fe,Ni,Cu}^{tot}}$$

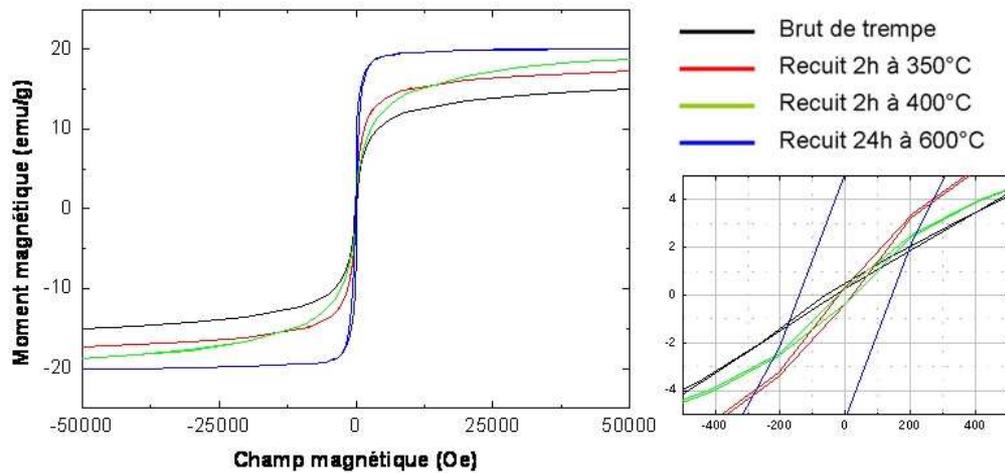
La fraction volume  $f_v$  est égale à :  $f_v = \frac{N_{Fe,Ni,Cu}^{pté}}{N_{Fe,Ni,Cu}^{tot}}$

Ainsi le pourcentage de fer dans les précipités s'exprime en fonction des données de SAT :

$$\% Fe = \frac{N_{Fe}^{pté}}{N_{Fe}^{tot}} = \frac{C_{Fe}^{pté} \times N_{Fe,Ni,Cu}^{pté}}{C_{Fe}^{tot} \times N_{Fe,Ni,Cu}^{tot}} = \frac{C_{Fe}^{pté}}{C_{Fe}^{tot}} \times f_v.$$

La Figure IV-44 présente une comparaison de la répartition du fer dans les deux phases obtenue par SAT et par spectrométrie Mössbauer. On observe que dans le cas de l'échantillon recuit à 600°C il y a un bon accord entre les résultats obtenus par les deux techniques. Pour les autres échantillons, les résultats obtenus par SAT sont légèrement supérieurs à ceux obtenus à l'aide de la spectrométrie Mössbauer. Cependant l'écart n'est que de 3 à 4% ce qui est tout à fait acceptable

### 2.1.4 Cycles d'aimantation



**Figure IV-45: Courbes d'aimantation mesurées à 300K pour les échantillons brut de trempe et recuits. La figure de droite présente un zoom autour de l'origine.**

Les cycles d'aimantation ont été mesurés à température ambiante comme le montre la Figure IV-45. Les rubans bruts de trempe et recuits à 350°C et 400°C ne saturent pas sous un champ de 50 kOe et leur hystérésis est très faible. Après recuit à

600°C pendant 24h, l'aimantation augmente très rapidement, puis sature et un champ coercitif plus important apparaît. Le moment à saturation a été calculé à l'aide de la formule suivante :  $M = M_S (1 - a/H)$  [Martins 98] avec  $a$  une constante. Les résultats sont présentés dans le

Tableau IV-15. On observe une augmentation du moment à saturation avec les températures de recuit, ce qui est en accord avec l'enrichissement en fer et des particules observé par SAT. Le champ coercitif, très faible dans le cas de l'échantillon brut de trempe, augmente après recuit à 350°C et diminue après recuit à 400°C. D'après Allia *et al* [Allia 95] la présence d'un champ coercitif dans ces échantillons superparamagnétiques témoigne de la présence d'interactions entre les particules. Les cycles d'aimantation, comme la spectrométrie Mössbauer et les courbes ZFC/FC indiquent que les échantillons ont un comportement superparamagnétique dans l'état brut de trempe et après recuit à 350°C et 400°C, et deviennent ferromagnétiques après recuit à 600°C pendant 24h.

De plus, l'allure des courbes d'aimantation des échantillons brut de trempe et recuit à 350°C est très similaire, si ce n'est que le moment à saturation de l'échantillon recuit à 350°C est supérieur à celui de l'échantillon brut de trempe. L'aimantation de ces deux échantillons augmente très rapidement lorsque le champ appliqué augmente jusqu'à une valeur de 10 kOe. Au delà, on observe une augmentation beaucoup plus lente. Il y a clairement un changement de pente vers 10 kOe. Cela témoigne de la présence d'interactions entre les particules. A bas champ, les spins des particules sont complètement désalignés et l'aimantation globale du matériau est nulle. Sans interactions, si l'on applique un champ magnétique on va aligner petit à petit les spins des particules et l'aimantation globale va augmenter de manière progressive, comme décrit par une courbe de Langevin. Dans le cas où il y a des interactions entre particules, lorsque l'on applique un champ magnétique, même faible, il va être très facile de commencer à orienter les spins des particules dans la direction du champ car elles sont en interaction. Lorsqu'un spin s'aligne, il interagit avec les spins des particules voisines, et les aide à s'orienter. Ainsi le moment magnétique augmente très rapidement même pour des faibles valeurs de champ appliqué. Ensuite, lorsque le champ devient plus important, il prend le dessus sur les interactions, et les spins des particules s'orientent de manière très progressive avec le champ sans toutefois atteindre la saturation comme dans le cas d'un échantillon sans interaction. Pour pouvoir rigoureusement aligner les spins des précipités le long de la direction du champ, il faudrait appliquer des champs magnétiques énormes, ce qui ne

peut pas être fait dans notre laboratoire. L'effet des interactions magnétiques se fait surtout sentir à bas champ.

Le changement de pente est surtout présent dans le cas des échantillons brut de trempe et recuits à 350°C. Cela vient confirmer les allures des cycles de ZFC/FC où l'on observe une décroissance de la FC pour des températures inférieures à  $T_{max}$  dans le cas de ces deux échantillons. Ce phénomène n'est pas présent dans le cas de l'échantillon recuit à 400°C, où l'augmentation de l'aimantation se fait de manière plus continue, il n'y a pas de changement de pente à proprement parler sur la courbe d'aimantation et en accord avec la courbe FC qui ne présente pas de diminution en dessous de  $T_{max}$ .

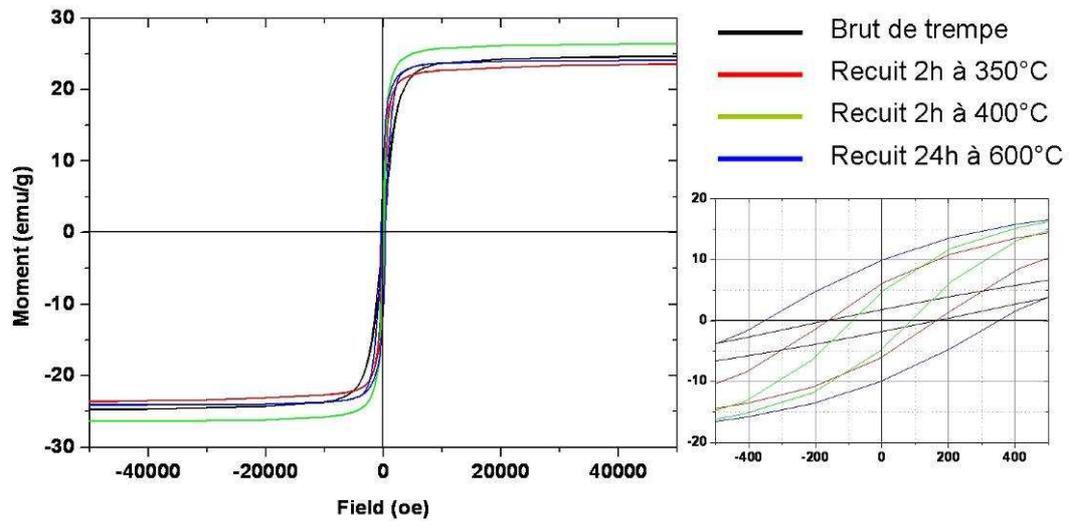
Ce phénomène d'interactions peut avoir plusieurs causes :

Tout d'abord, la Sonde Atomique Tomographique a montré que la composition des particules est assez distribuée dans le cas des échantillons bruts de trempe et recuits à 350°C, mais moins dans le cas de l'échantillon recuit à 400°C pendant 2h. Sur ces deux échantillons, où la composition est distribuée, on observe une décroissance de la FC à basse température. Il a été montré que ce phénomène peut être relié à l'inhomogénéité de l'assemblée de nanoparticules [Zysler 01]. Cette décroissance peut donc être attribuée tout ou partie à la distribution de composition des précipités.

De plus, le Mössbauer et la Sonde Atomique ont montré qu'il reste une quantité non négligeable d'atomes magnétiques dilués dans la matrice pour les échantillons brut de trempe et recuits à 350°C et 400°C. Ces atomes magnétiques dilués peuvent être la cause des interactions observées sur les cycles d'aimantation et les courbes ZFC/FC. Cependant, la quantité d'atomes isolés dans la matrice est similaire pour les échantillons brut de trempe et recuits à 350 et 400°C. Cela ne peut donc pas expliquer l'évolution des courbes FC.

En outre, la densité numérique de précipités est assez grande et la distance les séparant est comparable au diamètre moyen des précipités. Les précipités sont donc très proches les uns des autres, et il est fort probable que des interactions magnétiques soient présentes entre eux.

Enfin, de nombreuses études [Goya 03] traitent de l'interaction entre la matrice et les précipités qui apparaît au niveau de l'interface matrice/précipite dans ce type d'échantillons. Ce phénomène est relié au rapport surface/volume des précipités.



**Figure IV-46 : Courbes d'aimantation mesurées à 5K pour les échantillons brut de trempe et recuits. La figure de droite présente un zoom autour de l'origine.**

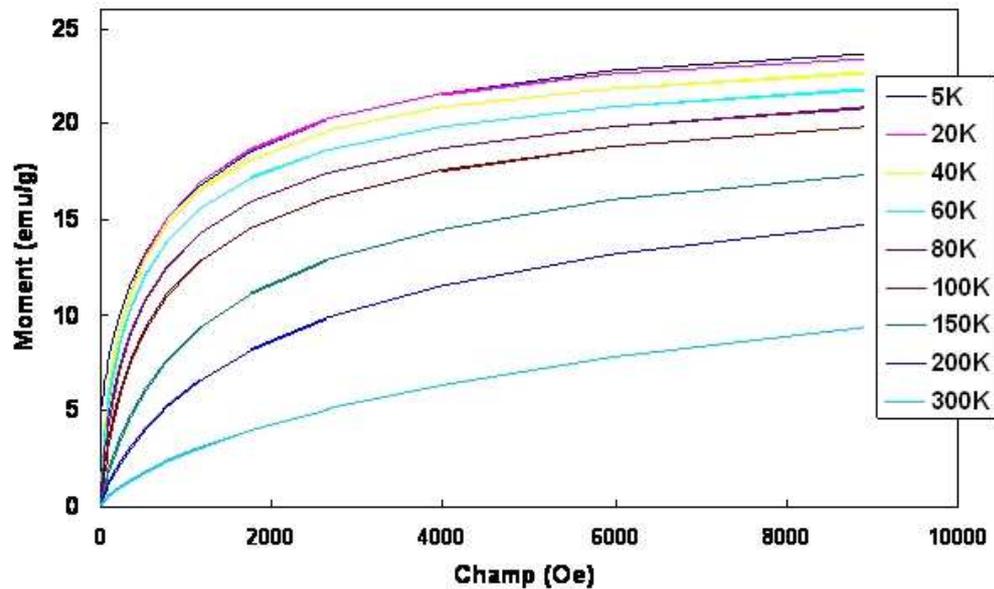
A 5K, les rubans ont un comportement ferromagnétique, comme le montre la Figure IV-46. On observe une saturation très rapide de l'aimantation, et un champ coercitif non négligeable. Les résultats sont présentés dans le

Tableau IV-15. Cela confirme que les rubans ont un comportement superparamagnétique. Il est intéressant de noter que le champ coercitif à 5K évolue de manière semblable à la taille des particules, avec une augmentation de  $H_c$  après recuit à 350°C, suivie d'une diminution après recuit à 400°C, et une augmentation importante après recuit à 600°C. Dans le même temps, le moment à saturation ne suit pas cette évolution puisqu'il est pratiquement le même pour les échantillons brut de trempe, recuit à 350°C et recuit à 600°C et il est plus important dans le cas de l'échantillon recuit à 400°C.

	$M_s$ (300K) (emu/g)	$M_s$ (5K) (emu/g)	$H_c$ (5K) (emu/g)	$H_c$ (300K) (emu/g)
Brut de trempe	16,1	24	170	20
Recuit à 350°C	18,1	23,5	170	25
Recuit à 400°C	20,5	26,5	90	22
Recuit à 600°C	20,3	24	360	145

**Tableau IV-15 : Moments à saturation et champ coercitifs observés à 5K et 300K.**

### Mesures de cycles en fonction de la température



**Figure IV-47: Cycles d'aimantation en fonction mesurés à différentes températures pour l'échantillon brut de trempe.**

Sur l'échantillon brut de trempe, des cycles ont été mesurés à différentes températures comprises entre 5 et 300K, voir Figure IV-47. Ces cycles ont été mesurés dans le but d'étudier la dépendance de la susceptibilité  $\chi=M/H$  en fonction de la température (voir paragraphe III.3.1.1. La susceptibilité permet de caractériser les interactions. L'étude de la susceptibilité est présentée plus loin dans le manuscrit.

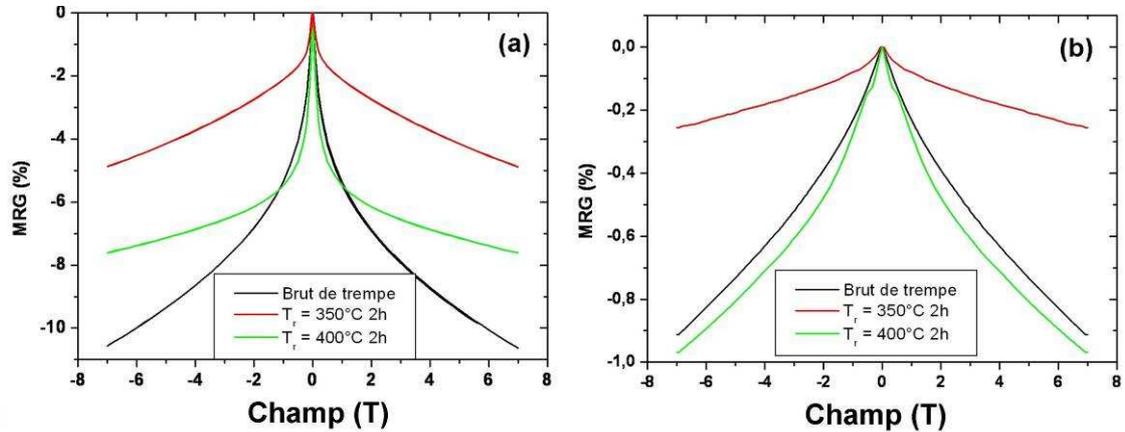
On observe une diminution progressive de l'aimantation avec l'augmentation de la température. Lorsque la température diminue, l'allure des courbes change, partant d'une allure typiquement superparamagnétique, elle devient de plus en plus ferromagnétique.

## 2.2 Propriétés de transport

La magnétorésistance géante (MRG) a été mesurée à 5K et 300K, comme le montre la Figure IV-48, jusqu'à un champ de 70 kOe. La magnétorésistance est calculée à l'aide de la formule suivante:  $MR=[\rho(H)-\rho(H=0)]/\rho(H=0)$

A 5K, un maximum a été atteint dans le cas de l'échantillon brut de trempe avec une valeur de -10%. Après recuit à 350°C, il y a une diminution de la MRG, suivie

d'une augmentation après recuit à 400°C. Les valeurs sont présentées dans le Tableau IV-16. Après recuit à 600°C pendant 24h, la magnétorésistance devient quasi nulle, et les résultats ne sont pas présentés ici. A 300K, une évolution similaire est observable, mais le maximum de MRG est atteint pour l'échantillon recuit à 400°C pendant 2h.



**Figure IV-48 : Courbes de magnétorésistance obtenue à 5K (gauche) et 300K (droite).**

Dans un premier temps, les données structurales peuvent aider à expliquer de manière qualitative l'évolution de la MRG lors des différents traitements thermiques. Dans un matériau granulaire, la magnétorésistance dépend de plusieurs facteurs structuraux, notamment de la pureté de la matrice non magnétique, de la composition des particules, de leur taille et de la distance interparticules mais aussi de la qualité des interfaces. Si la pureté de la matrice a tendance à améliorer la MRG, les relations entre les tailles de particules, la distance moyenne qui les sépare et leur composition n'ont pas un effet aussi trivial sur la MRG. En effet, pour que la MRG soit maximale, il est nécessaire que les particules aient un moment magnétique important, mais que la distance les séparant soit assez grande pour éviter les interactions. De plus il est préférable d'avoir une forte densité de particules ( et donc une distance entre précipité pas trop grande) afin de multiplier les sites de diffusion des électrons. Il y a donc une valeur théorique optimum de la densité numérique pour laquelle la MRG est maximale.

	5K		300K
	MRG (50 kOe) (%)	MRG (10kOe) (%)	MRG (10kOe) (%)
Brut de trempe	10,6	5,4	0,37
Recuit 350°C 2h	4,8	2,1	0,20
Recuit 400°C 2h	7,6	5,4	0,40

**Tableau IV-16: MRG mesurée a 5K et 300K pour les échantillons brut de trempe et recuits à 350°C et 400°C.**

Dans le cas de l'échantillon brut de trempe, les cycles d'aimantation ont montré qu'à 5T l'échantillon n'a pas encore saturé, ce qui explique le fait qu'il n'y a pas de plateau observable sur les courbes de MRG, mais que la MRG a tendance à augmenter de manière linéaire avec le champ appliqué.

Après recuit à 350°C, la taille des particules augmente, ainsi que leur teneur en fer. Comme dans le cas de l'échantillon brut de trempe, aucune saturation n'est présente à haut champ sur les cycles d'aimantation et sur les courbes de MRG. Dans le même temps, la matrice s'est enrichie en fer, et appauvrie en cuivre, ce qui l'a rendue moins 'pure'. La diminution de la MRG à 5K et 300K observée pour cet échantillon peut être liée à l'augmentation de la taille des particules, et à la présence d'atomes magnétiques de fer et de nickel isolés dans la matrice qui tout deux augmentent les interactions magnétiques entre particules.

Après recuit à 400°C, on observe une très légère diminution de la taille des particules, et une augmentation de leur composition en fer. De plus, la matrice continue à s'enrichir en fer et en nickel. Il n'y a pas de différences notables entre les microstructures observées dans les échantillons recuits à 350°C et 400°C. Cependant, les courbes FC indiquent qu'il n'y a pas de phénomène de verre de spin dans cet échantillon. Or, la MRG augmente fortement pour cet échantillon. Il semble donc que les interactions RKKY dues au phénomène de verre de spins, soient un facteur prépondérant pour la MRG, et prennent le dessus sur la pureté de la matrice et la taille des particules. La diminution des interactions RKKY peut expliquer l'augmentation de la MRG à 5K et 300K. De plus, la MRG à température ambiante est maximale à 7 kOe pour cet échantillon alors que ce n'est pas le cas à 5K.

Il est intéressant de noter qu'à 7 kOe, l'évolution de la MRG en fonction de la température de recuit n'est pas la même à 300K et 5K, alors que pour un champ

appliqué inférieur à 1T, on a toujours  $MRG_{(\text{recuit } 400^{\circ}\text{C})} > MRG_{(\text{brut de trempe})} > MRG_{(\text{recuit à } 350^{\circ}\text{C})}$ , quelque soit la température. Cela peut être attribué à la présence d'interactions entre les particules dont la nature diffère en fonction du champ appliqué et de la température.

Nous allons par la suite nous intéresser à ces interactions, essayer de les caractériser, et de voir quelles en sont les causes et dans quelles proportions.

### 3 Corrélation structure/comportement magnétique

Les caractérisations structurales et magnétiques ont permis de déterminer les différentes phases en présence et de comprendre leurs influences respectives sur le comportement magnétique global des échantillons. Cependant, il a été montré que des interactions sont présentes dans ces rubans, et qu'elles diminuent la magnétorésistance globale de ces échantillons. Le but de cette partie est de caractériser les interactions, de déterminer, si possible, leur nature, et de modéliser leur influence.

L'apport général de ce travail est d'associer une caractérisation structurale précise à une étude des comportements magnétiques de ces échantillons. Dans les systèmes granulaires, sous certaines hypothèses, l'aimantation est directement reliée à la MRG. Ainsi, l'influence des paramètres structuraux sur les propriétés magnétiques et de magnétorésistance est étudiée au travers de leur influence sur l'aimantation. A l'aide de fonctions de Langevin, les paramètres structuraux peuvent être directement reliés à l'aimantation. Ainsi, de nombreuses études ont déterminé des paramètres structuraux tels que la taille moyenne des précipités, leur moment magnétique moyen et la densité numérique de précipités à l'aide de ce modèle. Cependant, lorsque ces paramètres ont été déterminés expérimentalement à l'aide de techniques de caractérisation structurales, des écarts sont observés entre les données expérimentales et les données déduites des modèles utilisant les courbes de Langevin. Ces écarts sont souvent attribués à la présence d'interactions qui modifient l'aimantation globale et ne sont pas pris en compte dans ce modèle. Récemment, un modèle décrivant la contribution des interactions à l'aimantation a été développé. Ce modèle permet de calculer des données structurales telles que le moment magnétique des particules ou la densité numérique des particules.

Les données structurales expérimentales seront comparées aux données déterminées à l'aide de ces deux modèles. Puis la pertinence de ces modèles sera discutée.

---

## 3.1 Etude des interactions

Dans les matériaux granulaires, on dénombre plusieurs sources d'interactions magnétiques. Les trois principales présentes dans ces échantillons sont :

les atomes magnétiques noyés dans la matrice non magnétiques qui créent une frustration magnétique et des interactions de type RKKY. Ces interactions sont surtout présentes à bas champ.

Le gel des spins des atomes situés à la surface des précipités, qui se manifestent par un comportement type verre de spin, et que l'on observe pour des températures proches de la température de blocage des particules.

Les interactions magnétiques entre précipités qui peuvent être dues dans le cas d'une matrice conductrice à des interactions de type RKKY, c'est-à-dire des frustrations magnétiques entre les particules ou des interactions de type dipolaire. Il est difficile de différencier ces deux interactions, puisqu'elles modifient de la même manière le comportement magnétique. Si les deux sont présentes, les interactions de type RKKY sont supposées avoir une intensité plus importante que les interactions de type dipolaire. Ces interactions sont proportionnelles au rapport  $\mu^2/d^3$  avec  $\mu$  le moment magnétique moyen des précipités et  $d$  la distance les séparant. Il a été montré que les interactions dipolaires diminuent la pente des courbes d'aimantation à bas champ [Allia 01].

### 3.1.1 Comportement type verre de spin

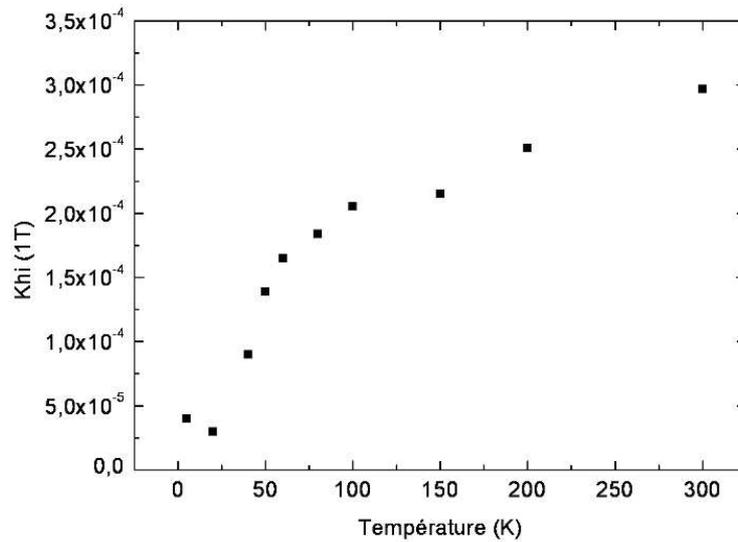
---

Nos échantillons sont composés de deux phases : une matrice non magnétique dans laquelle se trouvent quelques atomes magnétiques de fer et de nickel dilués, des particules magnétiques, de petite taille et des interfaces matrice/précipité assez larges. Les interactions peuvent provenir des atomes magnétiques dilués dans la matrice ou du gel des spins des atomes situés à la surface des particules.

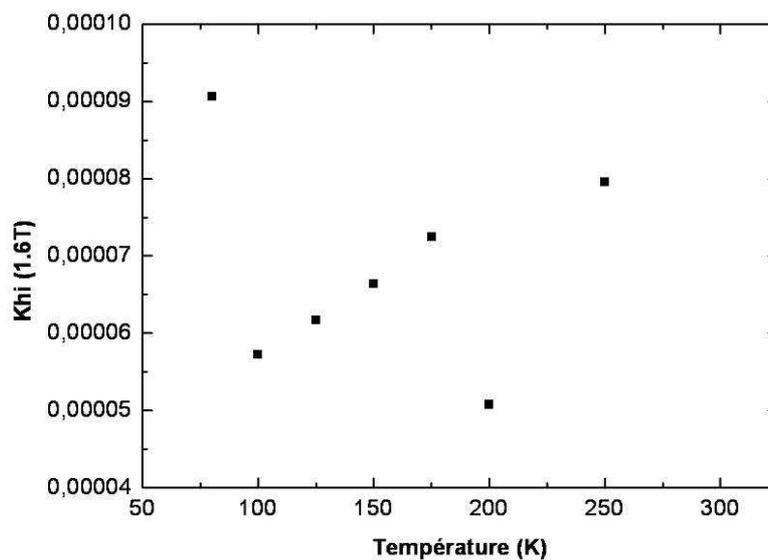
Les courbes FC présentent une décroissance pour  $T < T_{max}$  dans le cas de tous les échantillons brut de trempe. Comme indiqué au chapitre précédent, cette décroissance peut être due à deux types d'interactions : le gel des atomes de surface des particules ou des interactions de type RKKY créées par les atomes magnétiques dilués dans la matrice. Il est possible de discriminer entre ces deux types d'interactions en traçant la susceptibilité à haut champ en fonction de la température. Si elle augmente lorsque la température diminue, alors les interactions sont créées par les atomes magnétiques dilués dans la matrice et si elle diminue lorsque la température diminue, alors la

cause des interactions est plus probablement le gel des spins des atomes situés à la surface des particules (voir Chapitre III).

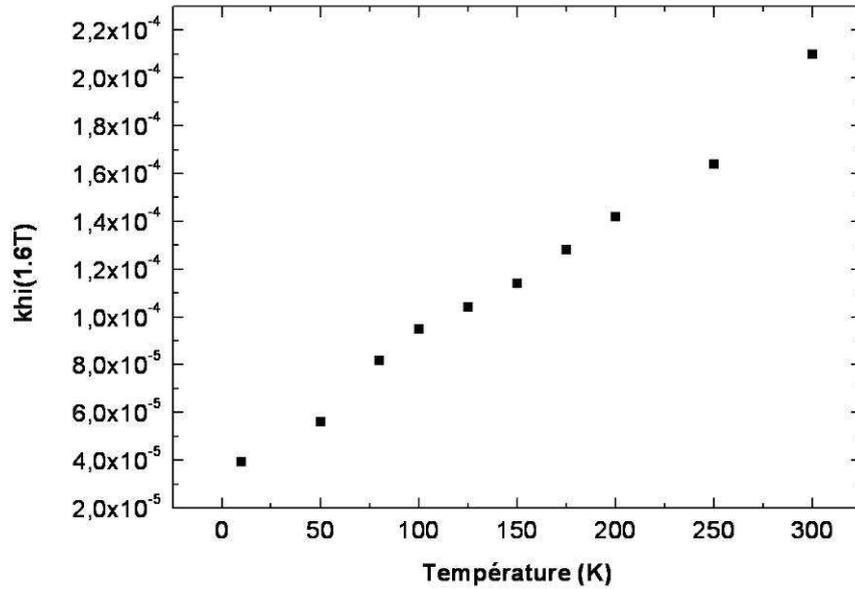
Afin de déterminer quel phénomène prédomine en matière d'interactions dans ces échantillons, l'évolution de la susceptibilité à haut champ a été étudiée en fonction de la température. Elle a été mesurée sur les cycles d'aimantation réalisés à différentes températures comprises entre 5 et 300 K. L'évolution de la susceptibilité est présentée sur les Figure IV-49, Figure IV-50 et Figure IV-51, pour les échantillons BT, recuits à 350°C et 400°C respectivement.



**Figure IV-49: Evolution de  $\chi$  à haut champ en fonction de la température pour l'échantillon brut de trempe**

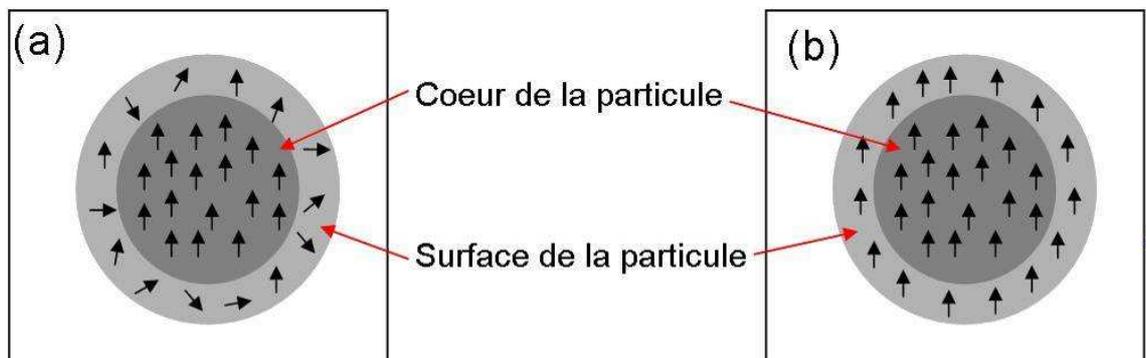


**Figure IV-50: Evolution de  $\chi$  à haut champ en fonction de la température pour l'échantillon recuit à 350°C pendant 2h**



**Figure IV-51: Evolution de  $\chi$  à haut champ en fonction de la température pour l'échantillon recuit à 400°C pendant 2h**

Dans tous les cas, on observe une décroissance de  $\chi$  lorsque la température diminue. Cependant, les courbes FC de ces deux échantillons diminuent en dessous de  $T_{max}$ , voir Figure IV-42. Cela indique que la cause principale des interactions est le gel des spins présents à la surface des particules [Komada 97, Goya 03, Del Bianco 98] et non pas la présence d'atomes magnétiques isolés à l'intérieur de la matrice. Cela est cohérent avec les analyses de SAT qui ont montré que la composition de la matrice est similaire dans les échantillons brut de trempe et recuits à 350°C et 400°C. Ainsi, si les interactions étaient dues à la présence des atomes magnétiques dans la matrice, elles auraient été du même type pour ces trois échantillons.

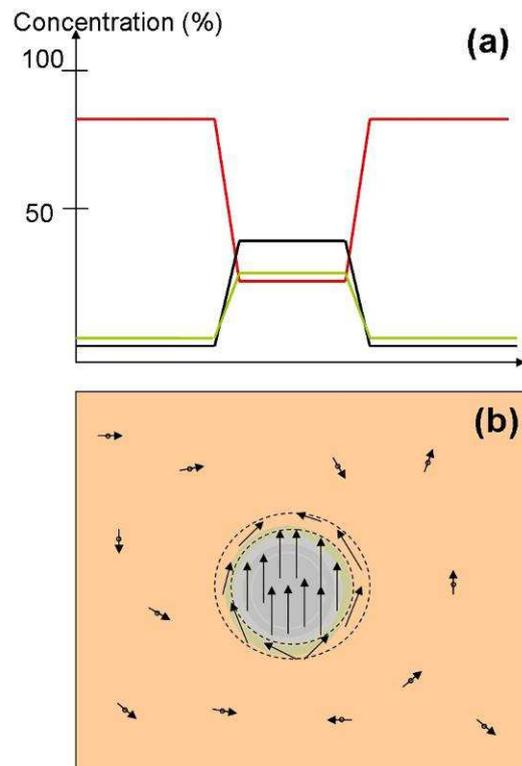


**Figure IV-52: Surface et cœur de la particule (a) en interaction (b) alignés.**

Tout a lieu comme si, magnétiquement, la particule est constituée d'un cœur et d'une coquille. A basse température les spins des atomes situés sur la coquille ne sont

pas alignés comme les spins situés dans le cœur de la particule, voir Figure IV-52 (a). Il existe des interactions fortes entre les spins des atomes de cœur et ceux situés sur la surface des particules. Lorsque T augmente, les spins des atomes de surface ont suffisamment d'énergie pour s'aligner avec les spins des atomes du cœur, il n'y a plus d'interactions à la surface des particules, voir Figure IV-52 (b).

Ce phénomène a été relié à la taille des précipités, et à leur rapport surface/volume [Goya 03]. Cependant, dans nos rubans, il apparaît pour l'échantillon brut de trempe ( $D = 4,1 \text{ nm}$ ) et l'échantillon recuit à  $350^\circ\text{C}$  ( $D = 4,9 \text{ nm}$ ) mais pas dans le cas de l'échantillon recuit à  $400^\circ\text{C}$  ( $D = 4,2\text{nm}$ ). Il n'y a dans nos échantillons aucune relation entre la taille des précipités et l'apparition de ce type d'interactions. Cependant, ce phénomène semble être relié à la largeur des interfaces matrice/précipité.



**Figure IV-53: (a) profil de concentration d'un précipité et (b) représentation schématique de l'aimantation correspondante.**

Les analyses de SAT ont montré que les interfaces ne sont pas abruptes mais diffuses. Cela signifie qu'il existe un gradient de concentration entre la matrice et les précipités, voir Figure IV-53 (a). Au niveau des interfaces, les interactions entre les spins des atomes sont sûrement moins fortes que celles entre les spins des atomes situés dans le cœur des précipités. Or, dans la matrice, les spins des atomes

magnétiques sont aléatoirement désalignés. Cela peut expliquer le fait que les spins de surface se désalignent, ce qui crée ces effets de surface, voir Figure IV-53 (b). Ce phénomène se traduit par une diminution de la FC pour  $T < T_{\max}$ . Cela apparaît dans le cas des échantillons brut de trempe et recuits à 350°C, mais pas dans le cas de l'échantillon recuit à 400°C. En accord avec les analyses de SAT ont montré que la largeur des interfaces est minimale dans le cas de l'échantillon recuit à 400°C.

Il existe un autre type d'interactions, présentes quelque soit la température. Les matériaux granulaires sont constitués de petites particules magnétiques qui agissent chacune comme un dipôle. Ces particules, si elles sont assez proches peuvent interagir entre elles, et diminuer fortement, et surtout à bas champ, la magnéto-résistance du matériau.

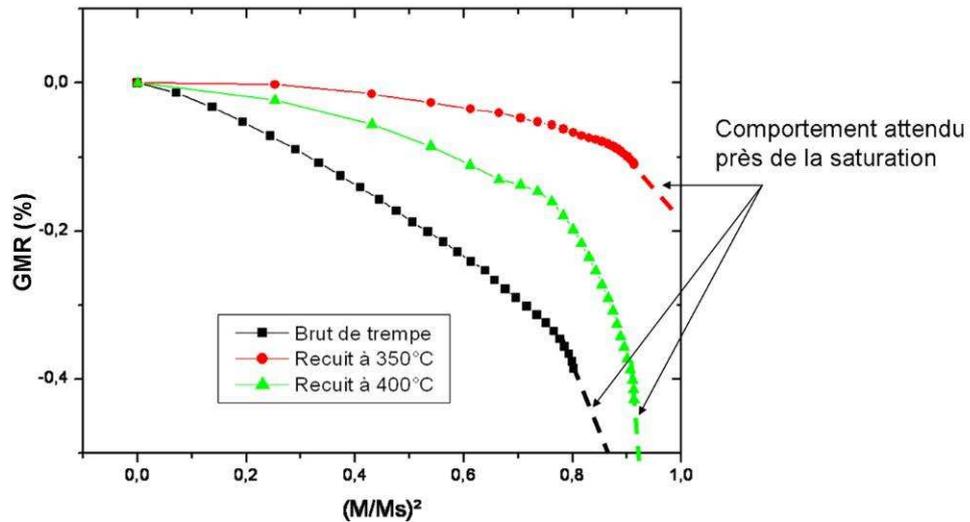
Il convient donc de déterminer s'il y a des interactions entre particules et si oui, de calculer la longueur de corrélation entre les particules et de la comparer à la distance interparticules, déterminée par 3D FIM.

### 3.1.2 Interactions entre particules

---

Une bonne manière de mettre en évidence la présence d'interactions entre les particules est de tracer la MRG en fonction de l'aimantation réduite  $M/M_s$ . Si les particules n'interagissent pas entre elles, cette courbe a une allure parabolique [Allia 03]. Dans le cas contraire, les particules sont en interaction.

La Figure IV-54 présente la MRG en fonction de  $(M/M_s)^2$ . Les courbes ne sont pas des droites, il y a donc des interactions entre les particules pour tous les échantillons. Ces courbes ont été tracées à partir de cycles et de mesures de MRG faites entre -2 et +2T. Ainsi, la saturation n'a pas été atteinte. Cependant, les courbes d'aimantation présentées sur la Figure IV-45 et la Figure IV-46 ont montré que les interactions sont surtout présentes à bas champ. En supposant que les interactions sont négligeables à haut champ, le comportement à haut champ de la courbe MRG en fonction de  $(M/M_s)^2$  sera linéaire. Les pointillés présents sur la Figure IV-54 indiquent l'évolution attendue de cette courbe pour une champ appliqué important. On peut observer sur les 3 courbes que les derniers points sont alignés ce qui est le signe d'un début de comportement linéaire.



**Figure IV-54 : MRG en fonction de  $(M/MS)^2$  pour les échantillons brut de trempe et recuits à 300K. En pointillé est représenté le comportement attendu proche de la saturation.**

Allia *et al* ont développé une procédure permettant de déterminer la longueur de corrélation magnétique [Allia 03].

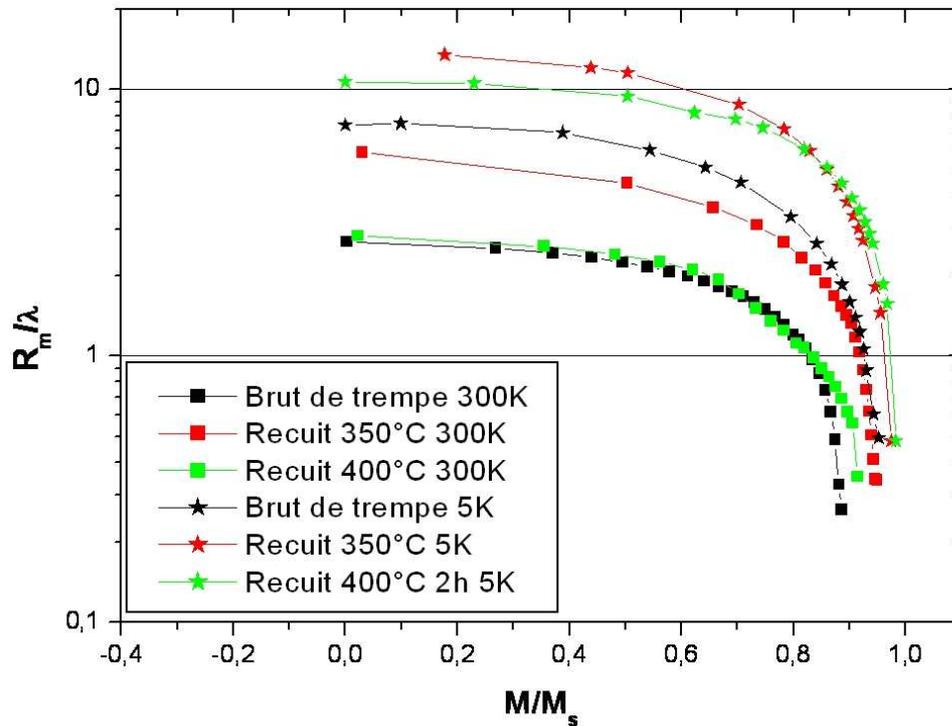
Si l'on considère deux précipités qui interagissent entre eux, et dont l'angle entre les deux spins est  $\theta_{ij}$ , il existe un lien entre la longueur de corrélation entre ces deux spins  $R_m$ , le libre parcours moyen des électrons. La corrélation magnétique entre ces deux spins diminue la résistance du matériau en fonction du champ appliqué. On peut montrer [Allia 03] que la relation liant ces paramètres s'écrit :

$$R^* - R_0 = \alpha \left[ \langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2 \right] \exp\left(-\frac{\lambda_m}{R_m}\right) + (1 - \langle u^2 \rangle) \exp\left(-\frac{2\lambda_m}{R_m}\right)$$

Avec  $R^*$  la résistance électrique de l'échantillon en fonction du champ, déterminée par un fit des courbes de MRG à haut champ (lorsque les interactions sont négligeables et que la MRG a un comportement linéaire en fonction l'aimantation réduite),  $R_0$  représente l'ensemble des contributions non magnétiques à la résistance électrique mesurée,  $\alpha$  est une constante qui ne dépend pas du champ magnétique appliqué,  $R_m$  est la longueur de corrélation magnétique et  $\lambda$  le libre parcours moyen des électrons.  $u$  est l'aimantation réduite,  $M/MS$ . Le comportement à 5 K et 300K du rapport  $R_m / \lambda$  est présenté sur la Figure IV-55 pour l'échantillon brut de trempe et les recuits.

Le rapport  $R_m / \lambda$  est toujours plus grand pour les échantillons recuits que pour l'échantillon brut de trempe, à 5K et à 300K. Ceci est en accord avec les caractérisations structurales qui ont montré qu'il y a une augmentation de la taille

après recuit. Plus les particules seront grandes, plus les interactions seront importantes.



**Figure IV-55 :  $R_m/\lambda$  en fonction de  $M/M_s$  montrant la présence d'interactions pour les échantillons brut de trempe et recuits.**

On peut remarquer que, comme dans les cas de l'évolution de la taille des particules, il y a une augmentation de la longueur de corrélation après recuit à 350°C, suivi d'une diminution.

A 5K, l'échantillon brut de trempe a une longueur de corrélation inférieure à 10, alors qu'elle devient supérieure à 10 après recuit. Cela signifie que les interactions sont devenues tellement importantes qu'elles se propagent à une distance plus grande que le libre parcours moyen des électrons, ce qui change le comportement superparamagnétique des particules en un comportement presque ferromagnétique. Cela est en accord avec les cycles d'aimantation mesurés à 5K, où le champ coercitif augmente lors des recuits alors qu'il est petit pour l'échantillon brut de trempe.

De plus, à 5K et pour tous les échantillons, le rapport  $R_m/\lambda$  est supérieur à celui mesuré à 300K. Il est attendu que ce rapport décroisse lors d'une augmentation de la température [Allia 03] car la taille des domaines corrélés est réduite.

L'évolution du rapport  $R_m/\lambda$  permet d'expliquer la forme des courbes MRG en fonction de  $M/M_s$ . Lorsque le champ est suffisamment important, et que la MRG est proportionnelle à  $(M/M_s)^2$ ,  $R_m/\lambda < 1$  ce qui signifie que les particules ne sont pas en interactions et se comportent comme des aimants superparamagnétiques. Pour des

champs intermédiaires,  $Rm / \lambda$  est compris entre 1 et 10, ce qui est caractéristique du régime superparamagnétique en interaction (SPI). Cela signifie que les particules interagissent, et que ces interactions réduisent la MRG et créent un léger hystérésis sur les courbes d'aimantation. Lorsque le champ diminue encore, on observe une sorte de plateau sur les courbes  $Rm / \lambda$ . Ce plateau indique la valeur de la corrélation magnétique lorsque aucun champ n'est appliqué, qui est appelée  $Rm (H=0)/\lambda$ . Cette valeur permet de calculer la longueur de corrélation magnétique  $Rm (H=0)$ .

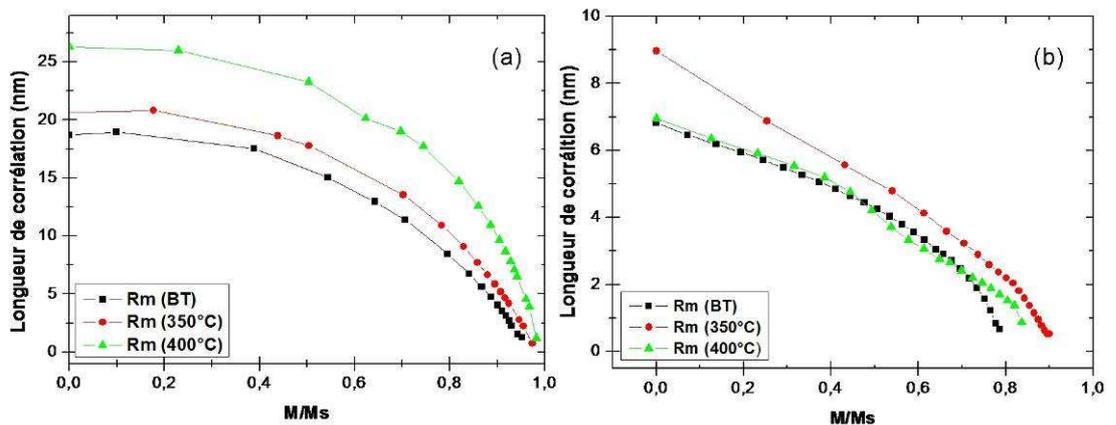
La formule de Drude permet de calculer  $\lambda$  en cm :

$$\lambda = \frac{9 \times 10^{11} \times m_e \times v_{Fermi}}{N_e \times e^2 \times \rho}$$

Avec  $m_e$  la masse de l'électron en unités CGS ( $9,11 \times 10^{-28}$  g),  $v_{Fermi}$  est la vitesse des électrons dans l'alliage ( $1,38 \times 10^8$  cm/s)  $N_e$  est le nombre d'électrons libres sur la bande de conduction par unité de volume ( $1,7 \times 10^{23}$  cm<sup>-3</sup> pour notre échantillon), et  $\rho$  est la résistivité du matériau, qui peut être déterminée à l'aide des mesures de MRG à champ nul et de la géométrie de l'échantillon. Le coefficient  $9 \times 10^{11}$  permet d'effectuer la conversion de  $\rho$  en unités CGS .

Ainsi le libre parcours moyen des électrons vaut respectivement 2,54 nm, 1,54 nm et 2,46 nm pour les échantillons brut de trempe et recuits à 350°C et 400°C.

La longueur de corrélation peut ensuite être déterminée en fonction de  $M/M_S$  comme le montre la Figure IV-56.



**Figure IV-56: Longueur de corrélation en fonction de l'aimantation réduite à (a) 5K et (b) 300K.**

On peut remarquer que l'évolution de la longueur de corrélation suit celle du rapport  $Rm / \lambda$ , ce qui est prévisible puisque  $\lambda$  est fixe pour tous les échantillons.

Pour tous les échantillons, quelque soit la température de mesure, la longueur de corrélation augmente lorsque le champ diminue. A basse température, la longueur de

corrélacion est la plus petite pour l'échantillon brut de trempe, alors qu'à température ambiante, elle est minimale dans le cas de l'échantillon recuit à 400°C.

Cela pourrait expliquer le fait que le maximum de magnérorésistance géante n'apparaît pas sur le même échantillon si elle est mesurée à 5K ou à 300K. En effet, à basse température c'est l'échantillon brut de trempe qui donne lieu à un maximum de MRG alors qu'à température ambiante, c'est l'échantillon recuit à 400°C qui donne le maximum de MRG. On peut voir sur les courbes  $Rm$  en fonction de  $(M/M_s)$  que ce phénomène est dû aux interactions. A basse température, il y a beaucoup d'interactions dipolaires dans l'échantillon recuit à 400°C, ce qui a pour effet de diminuer la MRG, alors qu'à température ambiante, les interactions dans cet échantillon ont le même ordre de grandeur que celle présente dans les autres échantillons, ce qui permet d'obtenir le maximum de MRG.

La présence d'interactions au sein de nos rubans est établie. Cela joue un rôle important sur les propriétés de magnérorésistance et sur l'aimantation des échantillons. De nombreuses études utilisent un ajustement de leurs cycles d'aimantation pour déterminer le moment magnétique moyen et donc la taille moyenne des précipités magnétiques. Notre caractérisation structurale nous a permis de déterminer la taille des particules magnétique et leur composition, ce qui permet de calculer leur moment magnétique moyen.

Ainsi, nous pouvons insérer les données structurales dans les modèles décrivant l'aimantation des échantillons. La dernière partie de ce chapitre montrera les avantages et limites de certains modèles présentés dans la littérature pour le calcul des moments magnétiques moyen des particules.

---

### 3.2 Influence des paramètres structuraux sur les propriétés magnétiques

Les différents paramètres structuraux influençant les propriétés magnétiques et de transport sont :

- La densité numériques des précipités et la distance moyenne les séparant. Si la densité numérique est trop faible, il y aura peu d'évènements de diffusion d'électrons et la MRG sera diminuée, mais si elle est trop importante, la distance entre les précipités sera faible et des interactions magnétiques pourront apparaître entre les précipités, ce qui diminue la MRG.

- La composition et la taille des précipités, qui déterminent leur moment magnétique. Plus le moment magnétique est important et plus l'aimantation et donc la MRG est importante.
- Les distributions de taille et de composition jouent aussi un rôle, puisque si elles existent, elles créent une distribution de moment magnétique, qui modifie les propriétés magnétiques des échantillons.

- La composition de la matrice, si elle contient des atomes magnétiques des phénomènes de frustrations magnétiques sont susceptibles d'apparaître, et de modifier les courbes d'aimantation ainsi que les propriétés de MRG

- Les largeurs des interfaces, qui ont un rôle sur la résistivité du matériau. Pour une même microstructure, plus la résistivité est importante, et plus la MRG sera diminuée.

L'ensemble des paramètres structuraux évoluent entre les différents recuits. Il est donc difficile de déterminer l'influence relative de chaque paramètre sur les propriétés magnétiques. De plus, le nombre d'échantillons analysés est faible, et il est difficile de conclure avec si peu d'analyses. Cependant, en utilisant l'ensemble des données magnétique, il est possible de discuter les tendances et l'influence relative de chaque paramètre structural.

### 3.2.1 Composition de la matrice

---

Il a été montré, grâce aux analyses de SAT que la composition de la matrice varie peu en fonction des différentes températures de recuits. Pour les échantillons brut de trempe, recuit à 350°C et 400°C, la matrice contient environ 8% de fer et 8% de nickel. Il y a légèrement moins de fer dans le cas de l'échantillon brut de trempe. La présence d'atomes magnétiques dilués dans la matrice conduit à la présence de frustration magnétique à l'intérieur de la matrice. Dans l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  brut de trempe dont l'étude est présentée dans le chapitre précédent, les atomes magnétiques sont tous dilués dans la matrice, il n'y a pas de précipités magnétiques. Or, cet échantillon présente une aimantation qui suit une courbe de Langevin, avec un moment à saturation de l'ordre de 10 emu/g et une MRG non nulle, avec une valeur maximale à 5T et à 5K de 15%. La concentration de la matrice en fer est de 5% et en nickel de 15% dans cet échantillon. Il est donc possible que les atomes magnétiques présents dans la surface dans l'échantillon  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  dont la concentration est de 8% pour le fer et le nickel aient une influence non négligeable sur l'aimantation mais aussi sur la magnéto-résistance.

Plusieurs questions peuvent alors être posées :

- Si les précipités et les atomes magnétiques dilués dans la matrice ont une influence sur l'aimantation, quelle est leur influence relative et est-il vraiment réaliste de négliger la contribution des atomes dilués ?
- Les atomes magnétiques dilués et les précipités se trouvent proches les uns des autres, existe-t-il des interactions magnétiques entre eux?

### 3.2.2 Densité numérique des particules et distance entre les précipités

La Figure IV-57 présente l'évolution de la MRG à 300K et 5K en fonction de la distance entre les précipités, et de la densité numérique. Il n'y a pas de tendance vraiment claire dans l'évolution de la MRG à 5K, alors que la MRG mesurée à température ambiante diminue lorsque la distance interprécipités augmente ou que la densité numérique diminue. Il a été montré que des interactions magnétiques sont présentes dans ces rubans et que la nature de ces interactions n'est pas la même à température ambiante et à basse température. A basse température, le gel des spins des atomes de surface des précipités conduit à une diminution de la MRG. Alors qu'à température ambiante, il semble qu'il y ait un lien entre la densité numérique et la MRG, la disparition de ce lien à basse température peut être attribuée à la présence des interactions de type RKKY, qui apparaissent principalement à basse température.

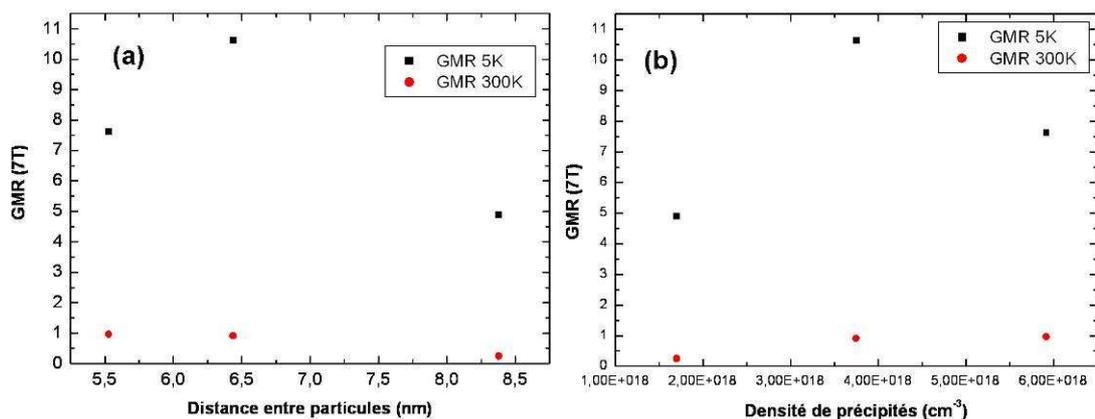


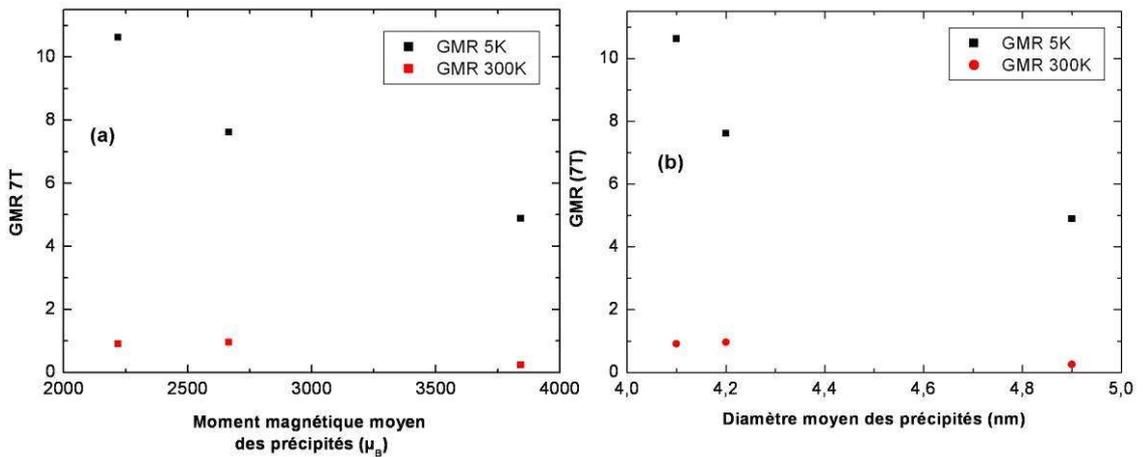
Figure IV-57: MRG en fonction de la densité numérique des précipités.

### 3.2.3 Composition et taille des précipités

Un autre paramètre important est la taille des précipités et leur moment magnétique moyen  $\mu$ , soit, indirectement, leur composition. La Figure IV-58 présente l'évolution de la MRG en fonction du moment magnétique moyen et du diamètre moyen des précipités. On peut remarquer que plus le diamètre des précipités diminue plus la MGR à augmente. Plus les précipités sont petits, plus leur rapport surface/volume est grand. Les électrons diffusant sur la surface des précipités, le nombre de sites de diffusion disponibles pour les électrons augmente donc quand la taille des précipités diminue. On observe donc une augmentation de la MRG avec la diminution de la taille des précipités.

De plus, lorsque le précipité est plus petit, son rapport surface/volume augmente et la probabilité d'avoir des phénomènes de frustration magnétiques à la surface des précipités augmente, ce qui devrait diminuer la MGR à basse température. Or, la MRG à basse température augmente lorsque la taille des précipités diminue. Cela indique que la taille des précipités a plus d'influence que les phénomènes de surfaces observés sur les petits précipités.

L'évolution de la MRG en fonction du moment magnétique est similaire à celle de la MRG en fonction du diamètre des précipités, ce qui est logique puisque le moment magnétique des précipités et leur taille sont directement reliés.



**Figure IV-58: Evolution de la MRG en fonction (a) du moment magnétique des précipités, et (b) de leur diamètre moyen.**

Nous avons montré que des interactions magnétiques sont présentes entre les précipités. Que ces interactions soient de type dipolaire ou de type RKKY, leur intensité est proportionnelle au rapport  $\mu^2/d^3$ . Plus les précipités sont proches et/ou plus leur aimantation est importante et plus l'intensité des interactions est élevée

donc plus la MRG se retrouve diminuée. Or, l'évolution de la MRG diminue puis augmente lorsque le rapport  $\mu^2/d^3$  augmente, ce qui signifie que les interactions ne sont pas les causes premières de l'évolution de la MRG.

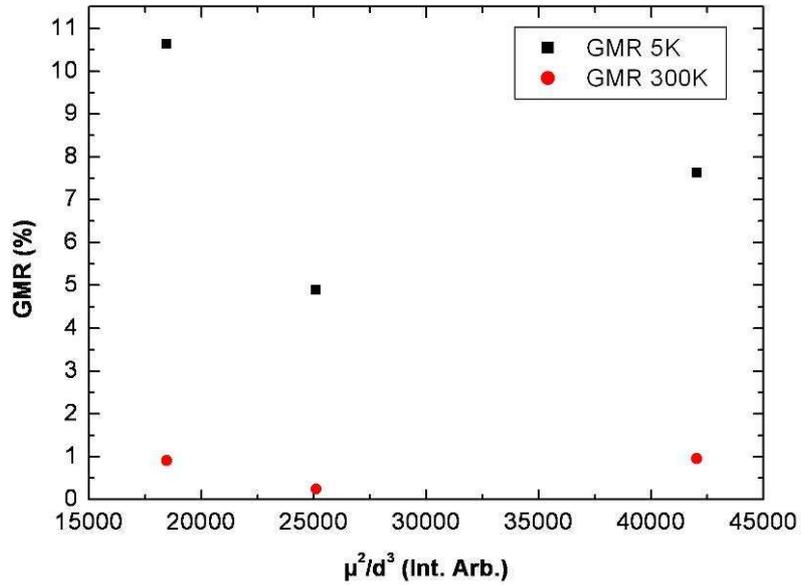
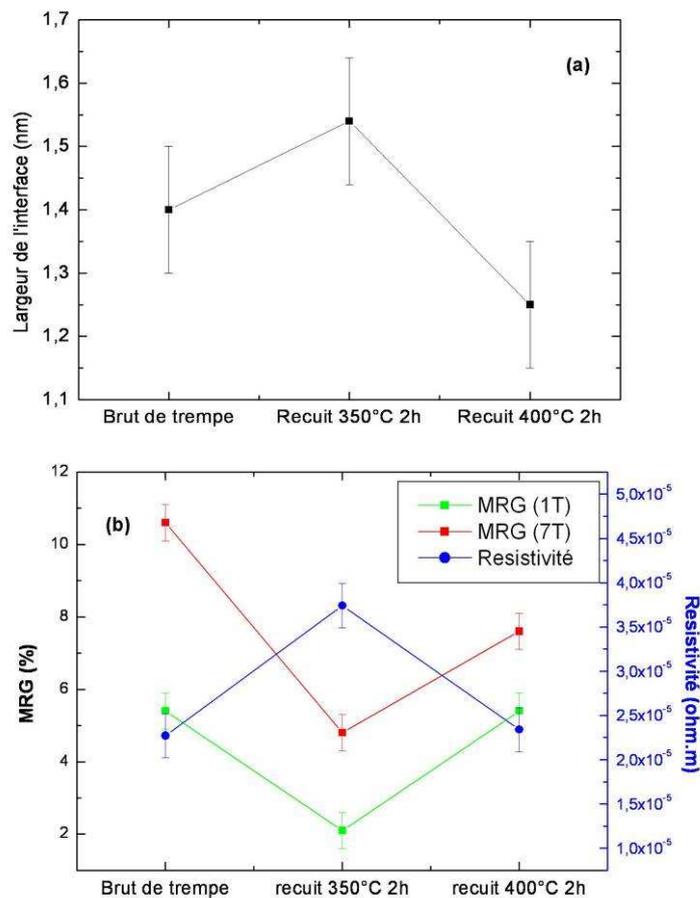


Figure IV-59: Evolution de la MRG en fonction du rapport  $\mu^2/d^3$ .

De plus, l'influence de la distribution de composition des précipités n'a pas été étudiée dans les systèmes granulaires.

### 3.2.4 Largeur des interfaces

La Figure IV-60 présente l'évolution de la largeur des interfaces ainsi que de la résistivité et de la MRG en fonction des recuits. La résistivité suit la même évolution que la largeur des interfaces. Ce phénomène a été observé dans le cas de multicouches de Cu/Py (Py est le Permalloy,  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ) [Stender 08]. Or la résistivité est dépendante des évènements de diffusion électronique de nature non magnétique. Si la résistivité augmente, alors, pour une même structure, la MRG diminue. Dans le cas des échantillons présentés dans cette étude l'évolution de la MRG ne peut pas être due uniquement à l'évolution de la résistivité car l'ensemble des paramètres structuraux évolue lors des recuits. Cependant, il est certain que la hausse de la résistivité observée dans le cas de l'échantillon recuit à 350°C a un impact sur la MRG. Mais il n'est pas possible de déterminer si il est l'élément affectant le plus la MRG ou si l'évolution des autres paramètres structuraux sont les principaux responsables de l'évolution de la MRG. Il serait intéressant de préparer des échantillons modèles dans lesquels la largeur de l'interface serait le seul paramètre évoluant, et d'étudier son influence sur la MRG.



**Figure IV-60: (a) Evolution de la largeur des interfaces et (b) de la MRG et de la résistivité.**

### 3.3 Modélisation des cycles d'aimantation

#### 3.3.1 Calcul du moment magnétique des particules

	$\mu$ ( $\mu_B$ ) Moment magnétique par atome des précipités	D (nm)	M ( $\mu_B$ ) Moment magnétique moyen des précipités
Brut de trempe	0,725	4,1	2218
Recuit 350°C 2h	0,736	4,9	3842
Recuit 400°C 2h	0,808	4,3	2664

**Tableau IV-17: Moment magnétique par atome et moment magnétique moyen par précipité calculé à l'aide des données structurales (3D-FIM et SAT)**

Le moment magnétique des précipités peut être déterminé à l'aide des données structurales obtenues par 3D-FIM et par SAT. En effet, on peut exprimer le moment magnétique par atome de précipité en fonction de la composition de la particule et le moment magnétique moyen d'un précipité se calcule en multipliant le moment magnétique par atomes par le nombre d'atomes moyen contenus dans le précipité, c'est-à-dire en fonction de son volume et de sa densité atomique.

Ainsi, le moment magnétique moyen par atomes  $\mu$  se calcule à l'aide de la formule suivante:

$$\mu = x^{Fe} \mu^{Fe} + x^{Ni} \mu^{Ni} + x^{Cu} \mu^{Cu}$$

Avec  $x^i$  la composition du précipité en l'élément  $i$  et  $\mu^i$  le moment magnétique théorique par atome de l'élément  $i$ , lorsqu'il est pur. Dans notre cas,  $\mu^{Fe} = 1,34 \mu_B$ ,  $\mu^{Ni} = 0,63 \mu_B$  et  $\mu^{Cu} = 0 \mu_B$  [Mishin 05]. Le moment magnétique moyen par précipités  $M$  se calcule à l'aide de la formule suivante :

$M = \mu \times V \times \rho$  avec  $V$  le volume moyen des précipités et  $\rho$  leur densité atomique des précipités.  $\rho$  est calculé à partir du paramètre de maille déterminé par DRX. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-17. Le moment magnétique moyen par précipité est respectivement  $2218 \mu_B$ ,  $3842 \mu_B$  and  $2664 \mu_B$  pour l'échantillon brut de trempe, le recuit à  $350^\circ\text{C}$  et le recuit à  $400^\circ\text{C}$ . Ces valeurs sont plus élevées que celles calculées par Martins *et al* [Martins 98] dans leur alliage  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ , qui ont trouvé une valeur moyenne de  $693 \mu_B$  pour leur échantillon recuit à  $400^\circ\text{C}$  pendant 2h. Une première explication est que leurs particules sont plus petites, ils trouvent un

diamètre moyen de 1,6nm. Ce diamètre a été calculée sous l'hypothèse que les particules sont constituées de Fer- $\alpha$ , ce qui semble peut probable dans le cas de cette composition, ce qui donne une sous estimation du diamètre des particules car le moment atomique du Fer- $\alpha$  ( $2,2 \mu_B$ ) est plus important que le moment atomique d'une phase CuFeNi fcc. De plus, leur moment magnétique et leur taille de particules a été déterminés à partir d'ajustements de cycles d'aimantation, qui ne prennent pas en compte la présence d'interactions dans les rubans. Si il y a des interactions, alors les ajustements donneront des valeurs de moment magnétique et donc de taille sous estimées [Allia 01], ce qui peut expliquer le fait que Martins *et al* observent des moments magnétiques plus faibles que ceux déterminés à partir de nos caractérisations structurales.

### 3.3.2 Modélisation des courbes d'aimantation

#### 3.3.2.1 Ajustement à l'aide d'une fonction de Langevin classique

Les cycles d'aimantation, mesurés à température ambiante, des échantillons brut de tremp et recuits à 350°C et 400°C ont été ajustés à l'aide d'une fonction de Langevin, et les résultats ont été comparés aux données structurales. Le modèle a été bien expliqué par Ferrari *et al* ainsi que par Allia *et al* [Ferrari 97, Allia 95]. Il consiste à décrire le cycle d'aimantation comme étant la somme de courbes de Langevin.

$$M(H, T) = M_s^{SP} \int_0^{\infty} \mu L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) f(\mu) d\mu$$

Avec  $L(x)$  la fonction de Langevin  $L(x) = \cot(x) - 1/x$ ,  $\mu$  est le moment magnétique des particules et. Ce moment magnétique est distribué selon la fonction  $f(\mu)$ , cette fonction de distribution est souvent choisie comme une fonction lognormale :

$$f(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma\mu}} \exp\left(-\frac{\ln^2(\mu/\mu_0)}{2\sigma^2}\right)$$

avec  $\mu_0$  le moment magnétique moyen des particules

L'ajustement entre la courbe expérimentale et la courbe théorique peut ensuite être réalisée à l'aide de la méthode des moindres carrés.

Les courbes d'aimantation peuvent être modélisées par une courbe da Langevin dans le cas où :

- Le matériau est constitué d'une matrice ne contenant aucun atome magnétique (matrice diamagnétique)
- Le moment magnétique est distribué
- Il n'existe pas d'interactions magnétiques entre les précipités
- Il n'y a pas d'interactions de surface au niveau des précipités.

Or, les caractérisations structurales ont montré que

- Il reste une quantité importante de fer et de nickel dans la matrice
- Les tailles et composition des précipités sont distribuées ce qui crée une distribution de moment magnétique
- Des interactions de surface sont présentes à basse température
- Il existe des corrélations magnétiques entre les précipités.

De nombreuses études présentent la détermination des moments magnétiques moyens et taille moyenne des particules à l'aide d'ajustements des courbes d'aimantation. Si ces ajustements se révèlent corrects dans le cas où les particules ne sont pas en interactions, d'importantes déviations sont observées lorsque les particules interagissent. Cette déviation a été simulée par Allia *et al*, qui ont montré que l'on pouvait avoir des erreurs allant jusqu'à un facteur trois dans le cas de la détermination du moment magnétique de particules en interactions. Allia *et al* ont simulé la courbe d'aimantation d'une assemblée de particules monodisperses de particules de Co dans une matrice de cuivre, dont le moment magnétique moyen est de  $1,58 \times 10^4 \mu_B$ . Un ajustement a été réalisé sur cette courbe à l'aide d'un modèle ne prenant pas en compte les interactions, et le moment magnétique déterminé par ajustement est de  $4 \times 10^3 \mu_B$ , ce qui est quasiment quatre fois inférieur à la valeur réelle. Afin de prendre en compte la présence d'interactions, Allia *et al* ont inséré un terme  $T^*$  dans l'expression de l'aimantation. Ce  $T^*$  est une température fictive qui permet de modéliser la contribution des interactions à l'aimantation. En effet, les interactions magnétiques entre particules ont habituellement été modélisées par une modification du champ appliqué, et l'apparition d'un champ effectif. Cette description revient à dire que l'ordre magnétique est augmenté dans le matériau. Or, les interactions dipolaires entre particules augmentent le désordre magnétique apparent du matériau. Il convient donc de modéliser la modification de l'aimantation non pas par un champ effectif mais par une modification de la température appliquée au matériau. Ce qui revient à dire que le matériau sera soumis à une température apparente notée  $T_a$ , avec  $T_a = T + T^*$ .

$T^*$  peut être relié à l'énergie dipolaire  $\epsilon_D$ , avec

$$\varepsilon_D = kT^* = \alpha \frac{\mu^2}{d^3}$$

$d$  est la distance moyenne entre particules, et  $\alpha$  est une constante [Allia 95].

En utilisant  $Nd^3=1$  et  $M_S=N\mu$ , on obtient

$$T^* = \frac{\alpha \mu^2}{k d^3} = \frac{\alpha}{k} N\mu^2 = \frac{\alpha M_S}{kN}$$

Et l'aimantation du matériau peut s'écrire sous la forme

$$M(H, T) = N\mu L\left(\frac{\mu H}{k(T + T^*)}\right)$$

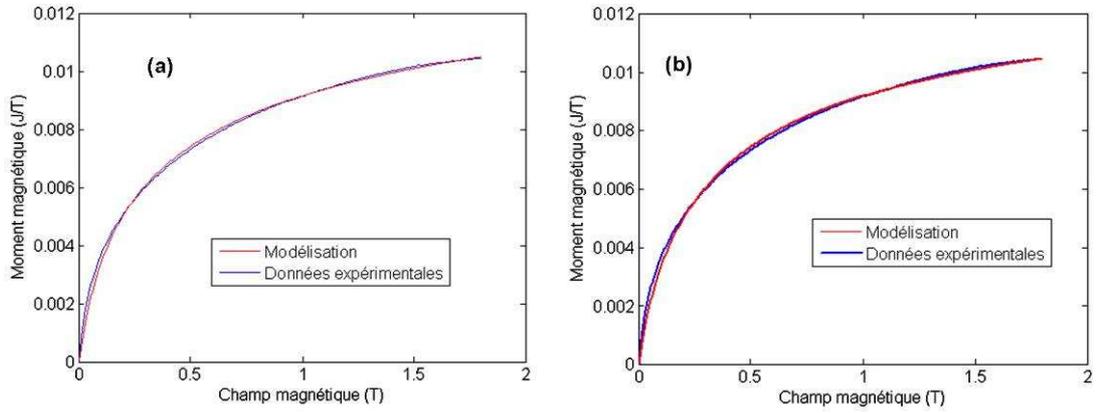
Dans notre cas, des interactions magnétiques sont présentes dans l'échantillon ainsi que des atomes magnétiques dans la matrice.

Les courbes d'aimantation ont d'abord été ajustées à l'aide d'une courbe de Langevin classique ne prenant en compte ni les interactions entre précipités ni la présence d'atomes magnétiques dans la matrice. Puis, afin d'améliorer le modèle utilisé, les ajustements ont été réalisés en prenant en compte la présence d'interactions magnétiques entre les précipités à l'aide de la variable  $T^*$ .

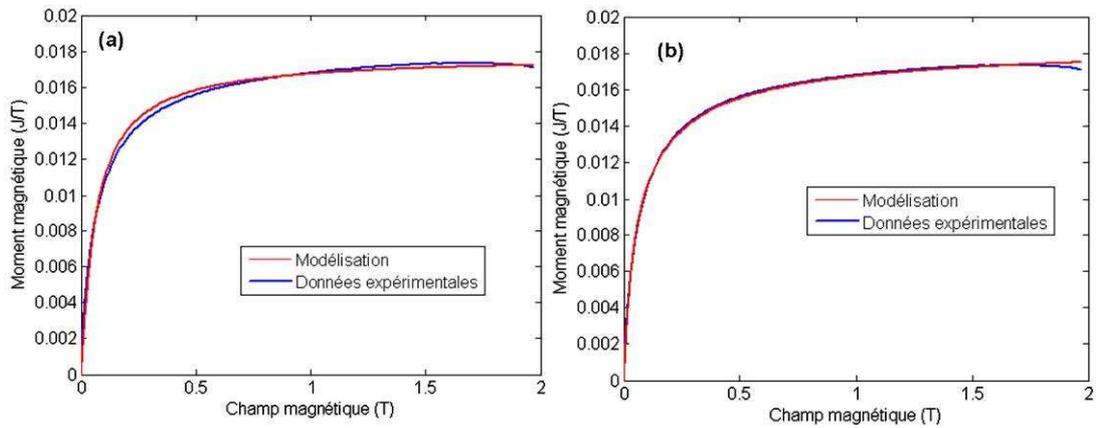
Si l'on considère les approximations faites lors de l'utilisation de ce modèle, on peut s'attendre à ce que les données résultant de ces ajustements ( $N$  densité numérique,  $M$  moment magnétique moyen des précipités et  $\sigma$  la largeur de la distribution du moment magnétique) soient éloignées de celles déterminées par caractérisation structurale.

Le but de ces ajustements est de quantifier les erreurs commises sur la détermination des différents paramètres structuraux lors de l'utilisation de ce genre de modèle, si les hypothèses de départ ne sont pas vérifiées.

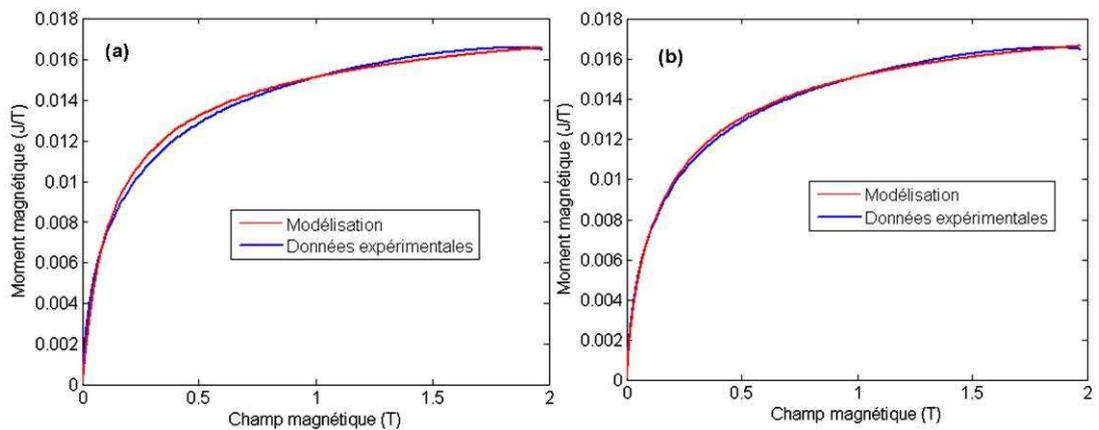
Les Figure IV-61, Figure IV-62 et Figure IV-63 présentent les ajustements réalisés sur les courbes expérimentales avec un modèle ne prenant pas en compte les interactions et un modèle prenant en compte les interactions magnétiques entre précipités. Les résultats de ces ajustements sont présentés dans le Tableau IV-18.



**Figure IV-61: Courbe expérimentale et ajustée pour l'échantillon brut de trempe. (a) Courbe de Langevin classique (b) courbe corrigée en prenant en compte les interactions magnétiques entre précipités.**



**Figure IV-62: Courbe expérimentale et ajustée pour l'échantillon recuit 2h à 350°C. (a) Courbe de Langevin classique (b) courbe corrigée en prenant en compte les interactions magnétiques entre précipités.**



**Figure IV-63: Courbe expérimentale et ajustée pour l'échantillon recuit 2h à 400°C. (a) Courbe de Langevin classique (b) courbe corrigée en prenant en compte les interactions magnétiques entre précipités.**

		T*	$\sigma$	N	M
Brut de trempe	Données structurales		0,9	$3,75 \times 10^{18}$	2218
	Fit sans interactions		2,15	$8,2 \times 10^{18}$	223
	Fit avec interaction	-86	1,64	$3,8 \times 10^{18}$	409
Recuit 350°C 2h	Données structurales		0,9	$1,70 \times 10^{18}$	3842
	Fit sans interactions		2	$3,9 \times 10^{17}$	7920
	Fit avec interaction	-150	2	$1,29 \times 10^{18}$	2798
Recuit 400°C 2h	Données structurales		0,9	$5,92 \times 10^{18}$	2664
	Fit sans interactions		3,37	$1,33 \times 10^{19}$	538
	Fit avec interaction	-264	1,659	$1,76 \times 10^{19}$	120

**Tableau IV-18: Paramètres d'ajustement des cycles d'aimantation.**

Pour les trois températures de recuits ; on observe des différences assez larges entre les données issues des fits et les données expérimentales. Par exemple, dans le cas de l'échantillon brut de trempe, il y a un facteur 10 entre le moment magnétique expérimental et celui déterminé à l'aide du fit sans interactions. Lorsque l'on prend en compte la présence d'interactions, les données expérimentales et ajustées sont plus proches, mais il y a tout de même un facteur 5 entre les deux valeurs. De plus, pour pouvoir ajuster les courbes, les ajustements nécessitent des largeurs de distributions ( $\sigma$ ) supérieures à 1. Cette solution permet mathématiquement de trouver une fonction qui ajuste les courbes, mais physiquement une distribution lognormale dont la largeur est supérieure à 1 est une distribution divergente, près de zéro. Cela signifie qu'il est nécessaire d'incorporer des précipités dont le moment magnétique est proche de zéro pour ajuster les courbes avec ce modèle. Ces 'précipités' ayant un moment presque nul peuvent être les atomes magnétiques dilués dans la matrice. Aussi, si la densité numérique de précipités ajustée  $N$  est du même ordre de grandeur que la densité numérique expérimentale, il est difficile de comparer ces deux valeurs. Si l'ajustement prend en compte les atomes dilués dans la matrice alors la densité numérique n'est plus celle des précipités mais celle des précipités plus celle des atomes magnétiques.

Ces ajustements montrent les limites du modèle de Langevin s'il est appliqué à un système où les interactions magnétiques ne sont pas négligeables. La caractérisation structurale a montré que la microstructure de ces échantillons est différente de celle décrite par les modèles avec une distribution de taille et de composition des précipités, des interfaces matrice/précipités assez diffuses et la présence d'atomes de fer et de nickel dans la matrice. Ces phénomènes ne sont pas

pris en compte dans la modélisation même s'ils ont un effet non négligeable sur les propriétés magnétiques. Il serait préférable d'utiliser un modèle qui décrive l'ensemble de ces phénomènes structuraux.

### 3.3.2.2 Amélioration du modèle à l'aide des données structurales

Les caractérisations structurales ont montré que la matrice riche en cuivre contient une quantité non négligeable d'atomes magnétiques, avec une concentration de  $\text{Cu}_{82}\text{Fe}_8\text{Ni}_{10}$  dans l'état brut de trempe. Ainsi, environ la moitié des atomes de fer se trouvent dans la matrice. Le modèle de Langevin utilisé précédemment considère que ces atomes dilués dans la matrice ne jouent aucun rôle sur l'aimantation globale du matériau. Or, dans le cas de l'échantillon de concentration  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$ , dont l'étude est présentée dans le chapitre III, il a été montré que l'échantillon brut de trempe, sous forme de solution solide, est magnétique et de la magnétorésistance apparaît à basse température (15% de MRG à 5T). La concentration de cet échantillon est proche de la concentration de la matrice de l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  brut de trempe, ce qui laisse supposer que dans ce dernier échantillon le rôle magnétique de la matrice n'est pas négligeable. Il serait donc plus judicieux de prendre en compte la présence de cette deuxième phase magnétique lors des ajustements des cycles d'aimantation.

Si l'on considère que la matrice a un comportement paramagnétique et que les précipités ont un comportement superparamagnétique alors on peut écrire :

$$M(H,T) = f_V^{mat} \cdot M^P + f_V^{pte} \cdot M^{SP}$$

avec  $f_V^{mat}$  et  $f_V^{pte}$  les fractions volumiques de matrice et de précipités respectivement,  $M^P$  l'aimantation due à la matrice paramagnétique et  $M^{SP}$  l'aimantation due aux précipités superparamagnétiques.

En première approximation, on va considérer que les précipités sont superparamagnétiques et sans interactions, et donc  $M^{SP} = \int_0^\infty \mu L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) f(\mu) d\mu$ , avec

$f(\mu) d\mu$  la distribution de moments magnétiques des précipités.

L'aimantation de la matrice paramagnétique est de la forme  $M^P = \chi \cdot H$  avec  $\chi$  la susceptibilité du matériau et  $H$  le champ magnétique appliqué. La susceptibilité dépend de la structure de la matrice, et il n'existe pas de données sur la susceptibilité d'une phase cfc de composition  $\text{Cu}_{82}\text{Fe}_8\text{Ni}_{10}$ . Afin de minimiser le nombre de

variables dans l'ajustement,  $\chi$  sera fixée. La valeur choisie est la valeur de la susceptibilité à haut champ mesurée à 300K dans l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$ , sous forme de solution solide. Celle-ci vaut  $0,06 \times 10^{-2} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ . Les fractions volumiques ont été imposées lors de l'ajustement, en prenant les valeurs déterminées par SAT, c'est-à-dire  $f_v^{pie}=0,13$  et  $f_v^{mat}=0,87$ . De manière à ne pas obtenir de solutions divergentes, la valeur de  $\sigma$  sera fixée à 0,6. Les variables  $N$  et  $\langle \mu \rangle$  seront laissées libres lors de l'ajustement.

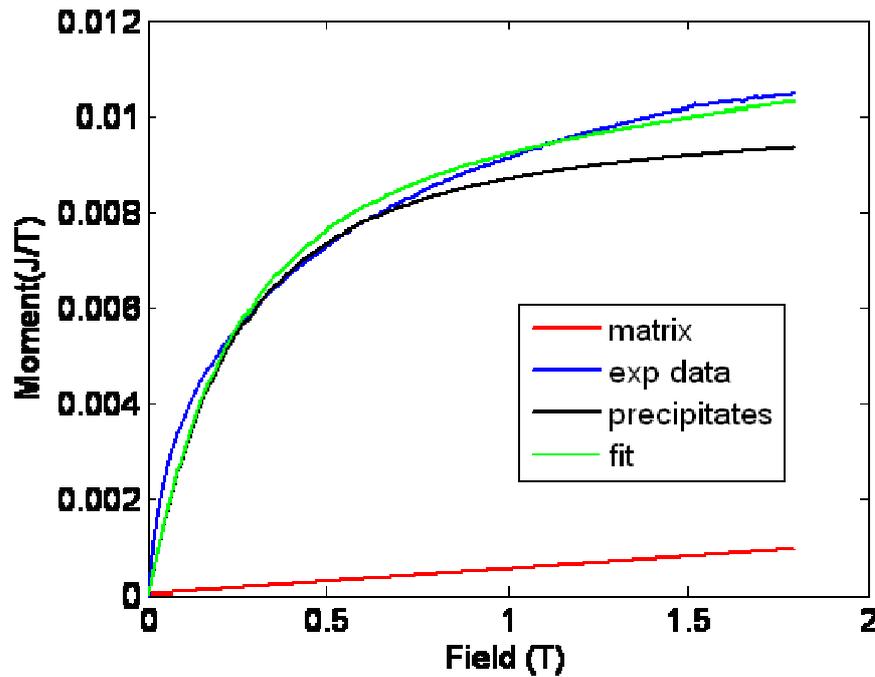


Figure IV-64: Ajustement de la courbe d'aimantation de l'échantillon brut de trempe en prenant en compte la contribution de la matrice mais pas les interactions.

L'ajustement est présenté sur la Figure IV-64. Les données expérimentales sont représentées en bleu, la contribution de la matrice en rouge, celle des précipités en noir et la réponse du matériau en vert. On remarque que l'ajustement est assez bon à haut champ, mais à bas champ, les courbes expérimentales et ajustées ne sont pas tout à fait superposées. Cet écart peut s'expliquer par le fait que des interactions magnétiques sont présentes à bas champ (entre les précipités, mais aussi dans la matrice et à la surface des précipités), qui n'ont pas été prises en compte dans le modèle utilisé. Les valeurs de  $N$  et de  $\langle \mu \rangle$  obtenues sont respectivement les suivantes :  $3,08 \times 10^{18} \text{ part/cm}^3$  et  $2969 \mu_B$ . Ces valeurs sont assez proches de celles obtenues par caractérisation structurales ( $N=3,75 \times 10^{18} \text{ part/cm}^3$  et  $\langle \mu \rangle=2218 \mu_B$ ). Un ajustement prenant en compte la contribution de la matrice conduit à des résultats beaucoup plus proches de ceux obtenus par caractérisation structurales que ceux obtenus avec le modèle de Langevin simple, ce qui montre que la matrice joue un

rôle sur les propriétés magnétiques et ne peut être considérée comme non magnétique.

Pour réaliser ce type d'ajustement, une caractérisation structurale est nécessaire, puisque les fractions volumiques sont des données d'entrées du programme, et que la mesure de la concentration de la matrice a permis de déterminer de manière approximative sa susceptibilité. Sans les données structurales ces paramètres auraient été laissés libres, plusieurs solutions auraient été trouvées et il aurait été difficile de déterminer la plus réaliste d'entre elle.

Afin d'améliorer l'ajustement, surtout à bas champ, le modèle peut prendre en compte les interactions entre particules en introduisant une température fictive  $T^*$  [Allia 95]. Le modèle devient alors

$$M(H, T) = f_v^{mat} \cdot M^P + f_v^{pte} \cdot M^{SP},$$

$$\text{avec } M^P = \chi \cdot H \text{ et } M^{SP} = \int_0^\infty \mu L \left( \frac{\mu H}{k_B (T + T^*)} \right) f(\mu) d\mu.$$

L'ajustement a été réalisé de la même manière que le précédent, avec une variable supplémentaire laissée libre,  $T^*$ . Les résultats sont présentés sur la Figure IV-65. On peut remarquer que l'ajustement n'est pas amélioré par rapport au modèle sans interactions, dans le sens où les écarts entre la courbe ajustée et la courbe expérimentale sont similaires. Cependant, les valeurs de  $N$  et  $\langle \mu \rangle$  obtenue sont sensiblement plus proches de celles obtenues par caractérisations structurales, voir Tableau IV-19. Il est donc préférable de prendre en compte les interactions magnétiques entre précipités, même si l'on peut voir graphiquement que ce modèle n'est pas complètement satisfaisant. En effet, afin de pouvoir ajuster parfaitement la courbe calculée à la courbe expérimentale, il faudrait ajouter une contribution qui tiendrait compte des interactions dans la matrice mais aussi des interactions de surface.

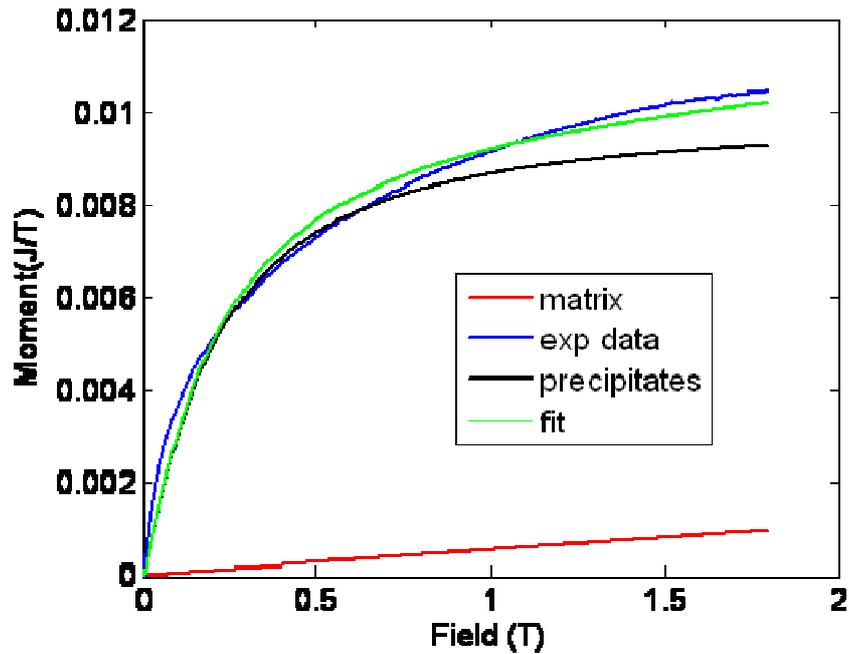


Figure IV-65: Ajustement de la courbe d'aimantation de l'échantillon brut de trempe en prenant en compte la contribution de la matrice et les interactions.

	Fit without T*	Fit with T*	FIM SAT
N 10 <sup>18</sup> (cm-3)	3,08	3,70	3,75
μ (μB)	2968	2442	2218
T*	0	-70	

Tableau IV-19: Paramètres d'ajustements avec les modèles sans et avec interactions et paramètres expérimentaux.

### 3.3.3 Calcul de la taille des particules à l'aide de la susceptibilité

Dans le cas où des interactions existent entre les particules, un ajustement des courbes d'aimantations avec une fonction de Langevin usuelle s'avère incorrect, puisque les effets d'interaction ne sont pas pris en compte alors qu'ils diminuent l'aimantation des particules. Allia *et al* [Allia 95] ont élaboré une procédure permettant de déterminer la taille des particules et leur moment magnétique à l'aide de la dépendance des courbes d'aimantation à la température.

La courbe expérimentale peut être ajustée à l'aide d'une fonction de Langevin, dont les paramètres sont  $\mu_a$  et  $N_a$

$$M(H,T) = N_a \mu_a L\left(\frac{\mu_a H}{kT}\right)$$

Avec  $N_a$  et  $\mu_a$  la densité apparente et le moment magnétique apparent respectivement. Ils peuvent être exprimés en fonction de  $T^*$  et des vrais moments et densité numérique :

$$\mu_a = \frac{1}{1 + \frac{T}{T^*}} \mu \text{ et } N_a = \left(1 + \frac{T}{T^*}\right) N$$

$T^*$ ,  $N$  et  $\mu$  peuvent être déterminés à l'aide des courbes de susceptibilité. En effet, la susceptibilité à bas champ peut être exprimée sous la forme :

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3k(T + T^*)}$$

Si l'on trace la susceptibilité mesurée sur les courbes expérimentales en fonction de  $T/M_s^2$ , on obtient une droite dont l'équation s'écrit  $\frac{1}{\chi} = 3kN \left(\frac{T}{M_s^2}\right) + 3\alpha$

Cela permet de déterminer  $N$ , puis  $\mu$ , et enfin  $T^*$ . Dans le cas de particules dont le moment magnétique est distribué, des calculs supplémentaires sont nécessaires. Dans un premier temps, les calculs seront faits avec l'approximation (assez grossière) que les moments magnétiques des particules ne sont pas distribués pour mener à bien ces calculs.

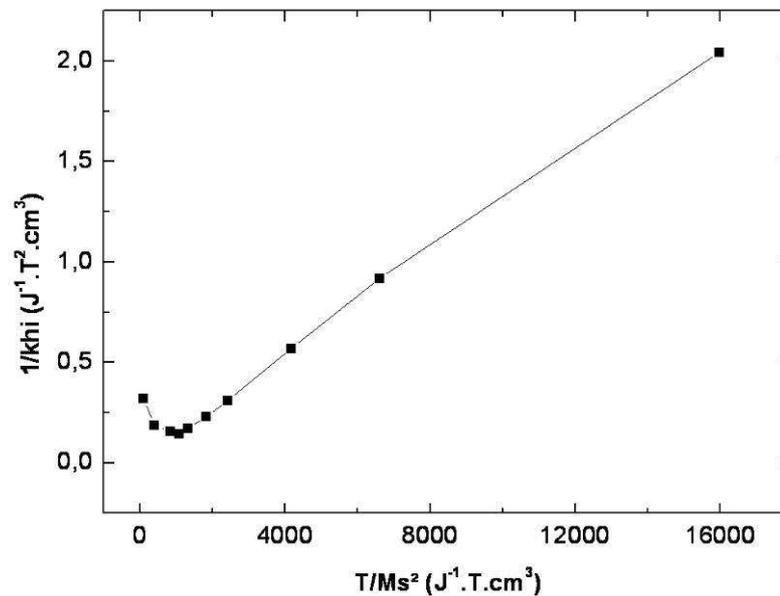


Figure IV-66: Tracé expérimental de la quantité  $1/\chi$  en fonction de  $T/M_s^2$

Une régression linéaire de cette courbe expérimentale a permis de déterminer  $N = 3,09 \times 10^{18}$  part/cm<sup>3</sup> et  $\mu = 4780\mu_B$ . La valeur de  $N$  est très proche de celle obtenue par Sonde Atomique Tomographique ( $N = 3,7 \times 10^{18}$  part/cm<sup>3</sup>) mais le moment

magnétique obtenu est plus que deux fois supérieur à celui déterminé grâce aux données structurales ( $\mu=2218\mu_B$ ). Cela est assez déconcertant, puisque les diamètres expérimentaux ont été légèrement surestimés par Microscopie Ionique et les conclusions de la mesure de la concentration des précipités par Sonde Atomique étaient que le pourcentage de fer était surestimé devant celui du Ni. Tout indique donc que le moment magnétique calculé à partir des données de structure devrait être surévalué, contrairement à ce qui est observé.

En gardant la même composition, le moment magnétique obtenu à partir des courbes de susceptibilité indique un diamètre de 5,3 nm (au lieu de 4,1 nm déterminé par étude structurale). Cependant, il faut noter que l'exploitation des courbes a été réalisée avec l'hypothèse que le moment magnétique n'est pas distribué, ce qui n'est pas correct puisque à la fois la taille des particules et leur concentration est distribué, ce qui crée une distribution de moment magnétique. L'exploitation des courbes en tenant compte d'une distribution de moment magnétique est néanmoins assez lourde et n'a pas été réalisé.

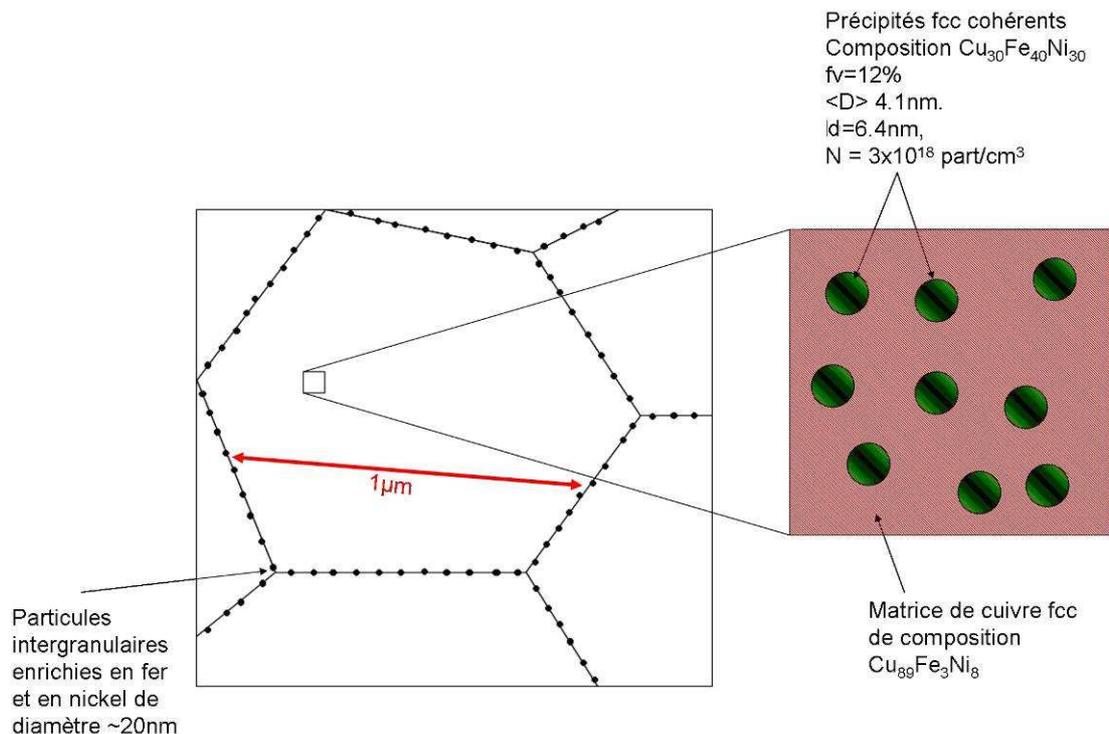
De plus, la contribution des atomes magnétiques présents dans la matrice n'a pas été prise en compte. Or dans le cas de l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  brut de trempe, de la magnéto-résistance a été observé et l'échantillon se trouve sous la forme d'une solution solide. Ainsi, la contribution des atomes magnétiques présents dans la matrice peut être significative, et conduire à des écarts entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques, si elle n'a pas été prise en compte.

Enfin, la Sonde Atomique a montré que les interfaces matrice/précipités sont diffuses, ce qui crée des phénomènes d'interactions de surface. Ces phénomènes n'ont pas été pris en compte dans la modélisation.

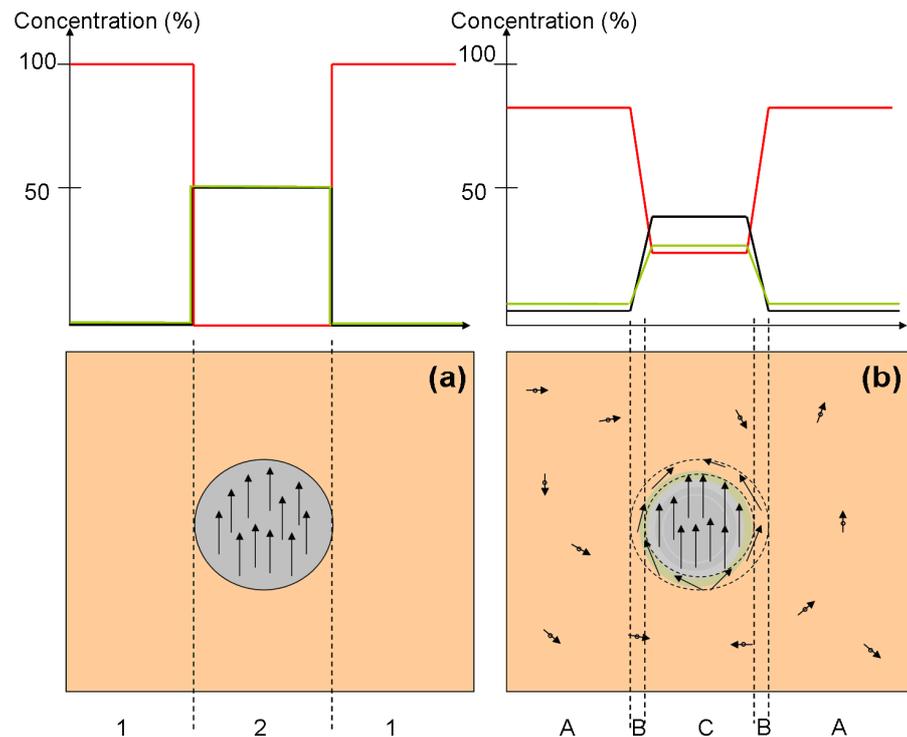
## Conclusions du chapitre IV

La Figure IV-67 présente d'une manière schématisée la microstructure de l'échantillon brut de trempe. L'échantillon est constitué de grains de cuivre cfc dont le paramètre de maille est proche de celui du cuivre pur. Sur les joints de grains se trouvent des particules enrichies en fer et en nickel dont le diamètre est d'environ 20 nm. A l'intérieur des grains se trouvent des nanoprécipités fcc cohérents, ayant un paramètre de maille très proche de celui de la matrice. Ainsi, ces précipités ne sont pas visibles en champ clair par MET, et des mesures chimiques sont nécessaires pour les mettre en évidence. La taille et la composition des particules sont distribuées. La distribution de taille suit une loi log normale et la taille moyenne est de 4,1nm. La composition moyenne des précipités est de  $\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{30}$ , et celle de la matrice est de  $\text{Cu}_{89}\text{Fe}_3\text{Ni}_8$ . La fraction volumique  $f_v$ , la densité numérique et la distance interparticules sont présentées sur la Figure IV-67.

Les mesures magnétiques ont montré que ces particules ont un comportement superparamagnétique, et que des interactions sont présentes dans cet échantillon qui en diminuent la magnétorésistance et l'aimantation. La magnétorésistance maximale a été mesurée pour une température de 5K, avec une valeur de 10,6 % à 7T.



**Figure IV-67: Représentation schématique de la microstructure de l'échantillon brut de trempe (les échelles ne sont pas respectées).**



**Figure IV-68: Représentation schématique du profil de la microstructure et de l'aimantation de (a) un matériau modèle et (b) le matériau réel**

La Figure IV-68 représente la microstructure et l'aimantation des matériaux utilisés dans les modèles magnétiques et des matériaux réels. Les microstructures utilisées par les modèles sont constituées de :

- (1) Une matrice non magnétique pure. Cette phase ne contenant aucuns atomes magnétiques est diamagnétique.
- (2) Des précipités magnétiques, purs en atomes magnétiques. L'interface entre la matrice et les précipités est abrupte, il n'existe pas d'interactions magnétiques entre les différents précipités.

Cependant, les mesures de Sonde Atomique ont permis de montrer que la microstructure réelle est différente. En effet, elle est constituée de :

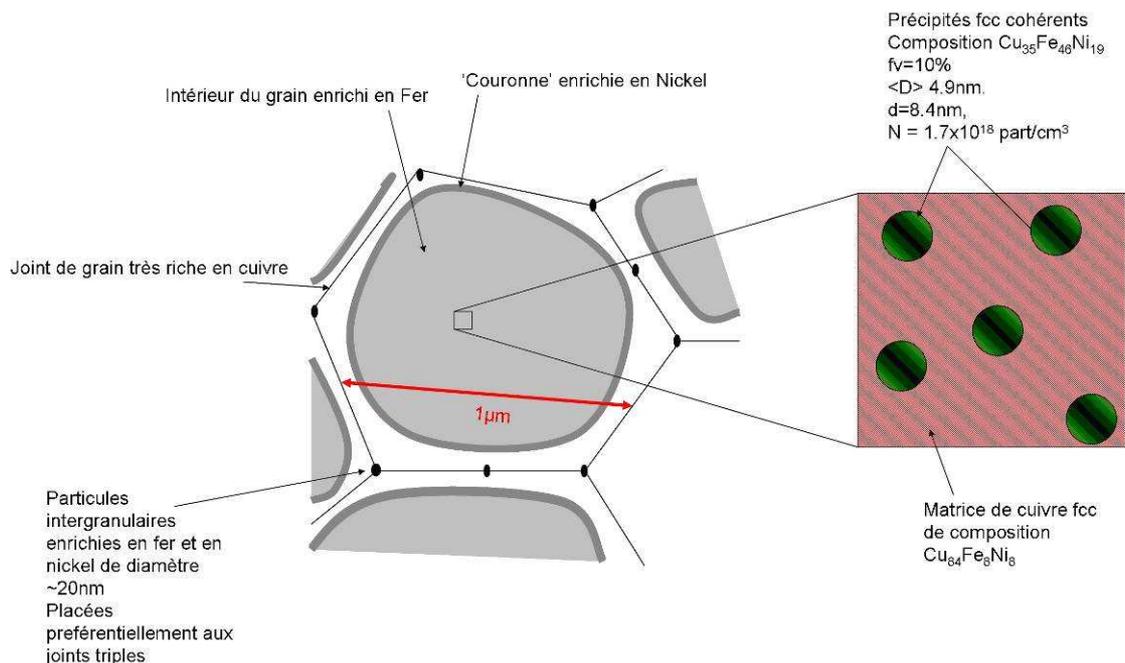
- (A) Une matrice contenant une quantité non négligeable d'atomes magnétiques. Ces atomes sont aléatoirement distribués dans la matrice et des interactions magnétiques de type frustration magnétique peuvent apparaitre. Il a été montré que si la concentration de ces atomes est suffisante, ces atomes interagissent, et des domaines magnétiques appelés « clusters magnétiques » se forment, qui ont un comportement superparamagnétique. Ainsi, cette matrice peut avoir une influence sur l'aimantation globale mais aussi sur la MRG.

(B) Une interface plus ou moins diffuse entre les précipités et la matrice. La largeur de cette interface a une influence directe sur la résistivité. De plus, à basse température, les spins des atomes de l'interface se gèlent, ce qui crée des interactions entre ces atomes et ceux du cœur de la matrice.

(C) Des précipités contenant des atomes non magnétiques. Cela a pour effet de diminuer le moment magnétique moyen des précipités.

En plus de ces phénomènes, la densité de précipités étant importante, des interactions magnétiques de type RKKY ou dipolaire apparaissent à bas champ entre les précipités.

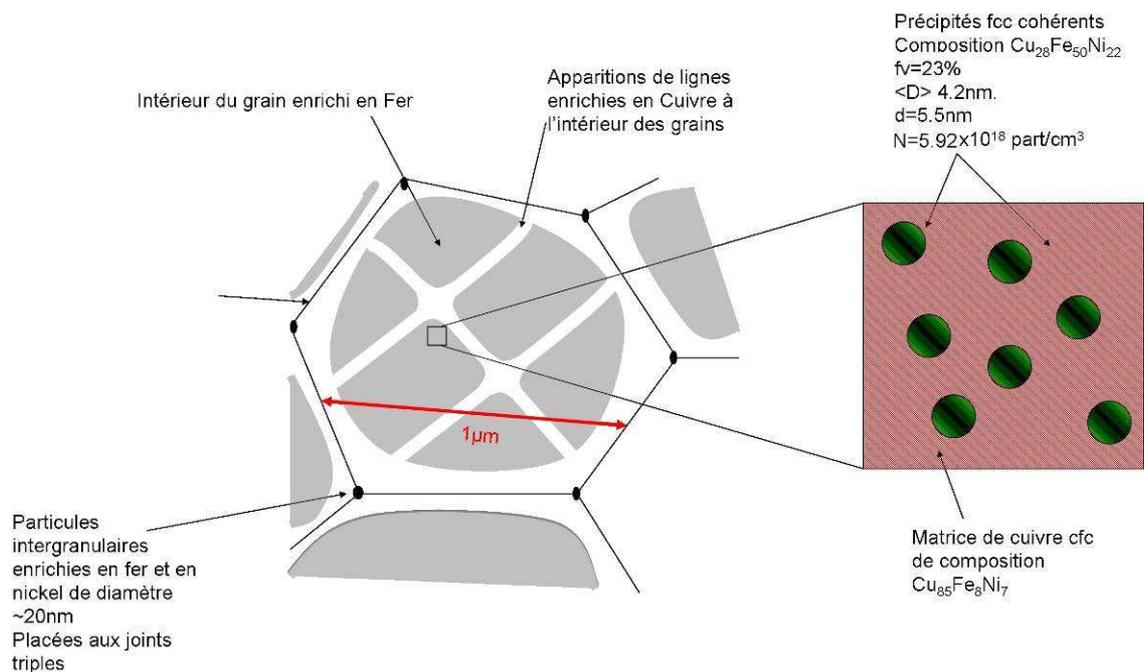
En présence d'interactions, il n'est pas possible de déterminer les caractéristiques structurales de l'échantillon tels que la taille des particules, leur densité numérique, leur moment magnétique (et donc leur concentration) à partir des modèles communément utilisés de type ajustement des courbes d'aimantation à l'aide de fonction de Langevin. Afin de caractériser de manière précise ces paramètres structuraux, les modèles devraient prendre en compte une microstructure similaire à celle représentée sur la Figure IV-68 (b).



**Figure IV-69: Représentation schématique de la microstructure de l'échantillon recuit 2h à 350°C (les échelles ne sont pas respectées)**

Après recuit à 350°C pendant 2h, un phénomène de diffusion du cuivre vers les joints de grains apparaît. Le cuivre, diffusant aux joints de grains, rejette le fer et le nickel à la périphérie du joint. Cependant, le nickel diffuse moins vite que le fer et se retrouve bloqué près des joints de grains, formant une sorte de coquille ou barrière

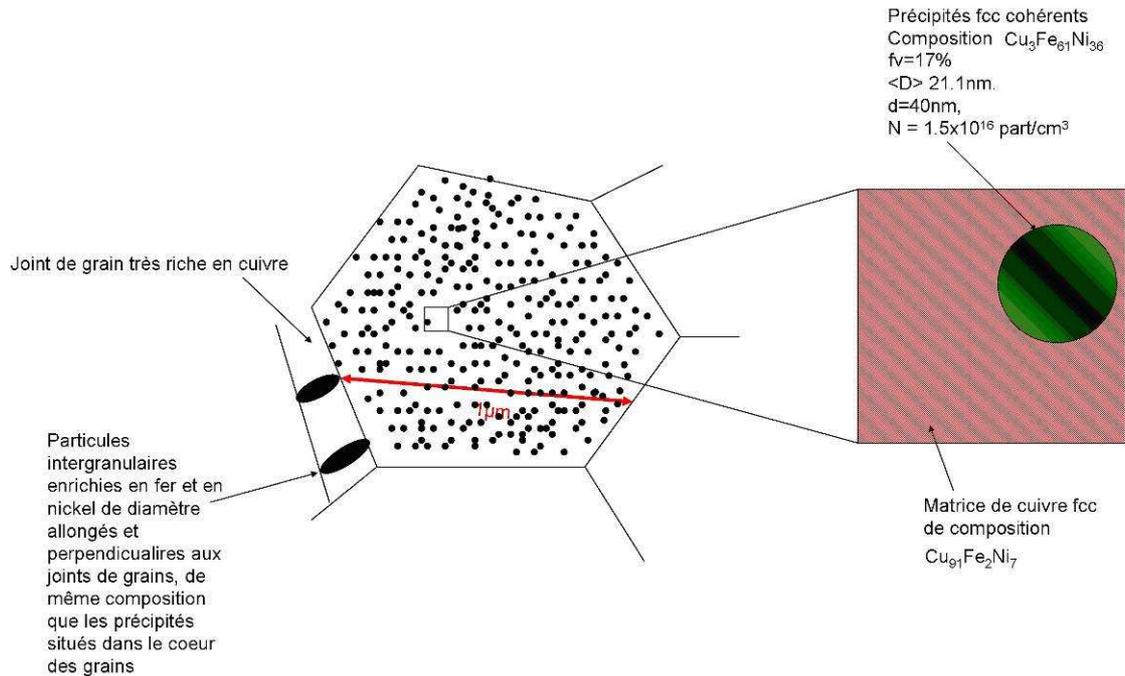
entre les grains et les joints de grains. La composition de la matrice est  $\text{Cu}_{84}\text{Fe}_8\text{Ni}_8$ . Dans le même temps, les précipités s'enrichissent en fer, leur composition devient  $\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{46}\text{Ni}_{19}$ . Les précipités grossissent, leur diamètre moyen atteint 4,9 nm, et leur fraction volumique diminue. La distance moyenne interparticules devient 8,4 nm. Dans cet échantillon, la magnétorésistance est très faible, comparée à celle de l'échantillon brut de trempe. La première raison est que la densité numérique des particules est plus faible, ce qui diminue le nombre de sites où la diffusion des électrons peut avoir lieu, et donc diminue la MRG. De plus, il a été montré que les interactions dipolaires entre particules sont les plus importantes dans cet échantillon.



**Figure IV-70: Représentation schématique de la microstructure de l'échantillon recuit 2h à 400°C (les échelles ne sont pas respectées)**

Après recuit à 400°C, la couronne de nickel près des joints de grains n'est plus présente, suffisamment d'énergie a été donnée au nickel pour qu'il puisse diffuser vers le cœur des grains. Des zones enrichies en cuivre apparaissent à l'intérieur des grains, probablement localisées sur des joints de macles. Le diamètre moyen des précipités devient 4,2 nm, voir Figure IV-70. Leur densité numérique augmente, ce qui signifie qu'il y a eu un phénomène de germination lors du recuit à 400°C. Les particules se sont enrichies en fer et en nickel lors du recuit, leur composition est de  $\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{22}$ , et celle de la matrice est de  $\text{Cu}_{85}\text{Fe}_8\text{Ni}_7$ . A 7T, cet échantillon présente le maximum de magnétorésistance à 300K mais pas à 5K. Il a été montré qu'à 5K, la longueur de corrélation magnétique entre les particules est la plus importante dans cet

échantillon, mais pas à 300K. Cela peut être expliqué par la teneur en fer importante des particules.



**Figure IV-71: Représentation schématique de la microstructure de l'échantillon recuit 24h à 600°C (les échelles ne sont pas respectées)**

Après recuit à 600°C, le diamètre moyen des particules atteint 21 nm, la densité numérique des particules est de  $1,5 \times 10^{16}$  part/cm<sup>3</sup>. La composition des deux phases est proche de la composition d'équilibre avec Cu<sub>3</sub>Fe<sub>61</sub>Ni<sub>36</sub> pour les particules et Cu<sub>91</sub>Fe<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> pour les précipités (respectivement Cu<sub>9</sub>Fe<sub>55</sub>Ni<sub>36</sub> et Cu<sub>95</sub>Fe<sub>1</sub>Ni<sub>4</sub> pour les prévisions de Thermocalc). La fraction volumique des précipités et elle aussi proche de la fraction volumique d'équilibre, avec  $fv = 17\%$  pour les précipités (16% pour les prédictions de Thermocalc). Les précipités deviennent ferromagnétiques et il n'y a plus de phénomènes de MRG dans cet échantillon.

---

# Bibliographie

- [Allia 01] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Vinai, M. Knobel, M. A. Novak, W. C. Nunes, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 144420
- [Allia 03] P. Allia, M. Coisson, J. Moya, V. Selvaggini, P. Tiberto, F. Vinai, *Phys. Rev. B*. **67** (2003) 174412
- [Allia 95] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto, F. Vinai, *Phys Rev. B.*, **52** (1995) 15398
- [Bacon 62] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Oxford University Press, 1962.
- [Baibich 08] M.N. Baibich, G. Martínez, M.G.M. Miranda, A.T. da Rosa, J. González, A. Zhukov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320** (2008) e29
- [Baibich 88] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) n°21 2472
- [Barrico 04] M. Barrico, E. Bosco, G. Acconciaioco, P. Rizzi, M. Coisson, *Materials Science Engineering A* 375- 377 (2004) 1019
- [Bas 95] P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, D. Blavette , *Appl. Surf. Sci.*, **87/88** (1995) 298
- [Berkowitz 92] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, (1992) 3745
- [Binder 86] K. Binder, A.P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, (1986) 801
- [Blavette 00] D. Blavette, F. Vurpillot, P. Pareige, A. Menand, *Ultramicroscopy*, **89** (2001)145

## Bibliographie

- [Blavette 93] D. Blavette, A. Bostel, J.M. Sarrau, B. Deconihout, A. Menand, *Nature* **363** (1993) 432.
- [Cazottes 08] S. Cazottes, G. Y. Wang, A. Fnidiki, D. Lemarchand, P.O. Renault, F. Danoix, *Philos. Mag*, **88** (2008) 1357.
- [Cerezo 92] A. Cerezo, M.G. Hetherington, J.M. Hyde, M.K.Miller, G.D.W. Smith, J.S. Underkoffler, *J. S. Surf. Sci*, **266** (1992) 47.
- [Cezar 01] J. C. Cezar, H. C. N. Tolentino, M. Knobel, *J. Magn. Magn. Mater.*, **233** (2001) 103
- [Cheary 04] R. W. Cheary, A. A. Coelho, J. P. Cline, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **109** 1 (2004)
- [Chen 94] L.H. Chen, S. Jin, T.H. Tiefel, S.H. Chang, M. Eibschütz, *Phys. Rev.B*, **49** (1994) 9194.
- [Chen 96] L.H. Chen, S. Jin, T.H. Tiefel, S.H. Chang, M. Eibschütz, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 5599
- [Chien 93] C. L. Chien, John Q. Xiao, J. Samuel Jiang, *J. Appl. Phys.* **73** (10) (1993) 5309
- [Chuang 85] Y-Y Chuang, R. Schmid, Y. Austin Chang, *Acta Met.* **33** (1985) 1369
- [Crespo 98] P. Crespo, N. Nemendez, J.D. Tornero, M.J. Barro, J.M. Barandiaran, A. Garcia Escorial, A. Hernando, *Acta Mater.* **45** (1998) 4161
- [Dalle 00] F. Dalle, A. Pasko, P. Vermaut, V. Kolomytsev, P. Ochin, R. Portier, *Scripta Mater.* **43** (2000) 331
- [Danoix 07] F. Danoix, G. Grancher, A. Bostel, D. Blavette, *Ultramicroscopy* **107** (2007) 734

## Bibliographie

- [De Gueuser 05] Thèse de doctorat de Frédéric De Gueuser, 2005, Université de Rouen, Interprétation et traitement des données de Sonde Atomique Tomographique : Application à la précipitation dans les Al-Mg-Si
- [Del Bianco 98] L. Del Bianco, A. Hernando, M. Multigner, C. Prados, J. C. Sanchez-Lopez, A. Fernandez, C. F. Conde, A. Conde, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 2189
- [Ferrari 97] E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, M. Knobel, *Phys Rev. B.* **56** (1997) 6086
- [Galdeano 01] Thèse de doctorat de Sophie Galdéano, 2001, Université de Paris VII, Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules (Fe,Co) dans une matrice de cuivre
- [Gault 06] B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, B. Deconihout, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, (2006) 043705
- [Ge 97] S.-H Ge, Y-Y Lu, Z-Z Zhang, C.-X Li, T Xu, J.-Z Zhao, *J. Magn. Magn. Mater.*, **168** (1997) 35
- [Glatter 82] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-Ray scattering*. London, Academic Press, (1982)
- [Goya 03] G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca, M. P. Morales, *J. Appl. Phys.*, **94** (2003), n° 5, 3520
- [Grasp] [http://www.ill.eu/sites/grasp/grasp\\_main.html](http://www.ill.eu/sites/grasp/grasp_main.html)
- [Hansen 99] M.F. Hansen, S. Mørup, *J. Magn. Magn. Mater.* **203** (1999) 214
- [Heinrich 03] A. Heinrich, T. Al-Kassab, R. Kirchheim, *Mater. Science and Engineering A*, **353** (2003) 92
- [Hono 02] K.Hono, *Progress in Materials Science* **47** (2002) 621-729

## Bibliographie

- [Hono 06] D. Nagahama, T. Ohkubo, T. Miyoshi, S. Hirose, K. Hono, *Acta Mater.* **54** (2006) 4871
- [Hütten 03] A. Hütten, D. Sudfeld, K. Wojczykowski, P. Jutzi, G. Reiss, *J. Magn. Magn. Mater.* **262** (2003) 23
- [Jessner 08] P. Jessner, R. Danoix, B. Hannoyer, F. Danoix, M. Gouné, *Ultramicroscopy*, (2008) submitted
- [Johnson 63] C.E. Johnson, M.S. Ridout, T.E. Cranshaw, *Proc. Phys. Soc.* **81** (1963) 1079
- [Kaloshkin 01] S.D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, Y.V. Baldokhin, I.A. Tomilin, E.V. Shelekhov, *J. Non Cryst. Sol.* **287** (2001) 329
- [Kasuya 56] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* **16**, (1956) 45.
- [Kodama 97] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr. and S. Foner, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) n°8, 5552
- [Kostorz 79] G. Kostorz, *Treatise on materials science and technology, vol 15 Neutron Scattering*, Academic Press (1979)
- [Lardé 05] Thèse de doctorat de Rodrigue Lardé, Université de Rouen, 2005, Étude d'alliages granulaires Cu-Fe-Co : corrélation microstructure-comportements magnétiques propriétés magnéto-résistives
- [Lopez 93] V.M. Lopez, N. Sano, T. Sakurai, K. Hirano, *Acta Metall Mater* **41** (1993) 265
- [Marquis 08] E.A. Marquis, F. Vurpillot, *Microscopy Microanalysis*, submitted (2008)
- [Martins 00] C. S. Martins, F. P. Missell, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) n°9 4840
- [Martins 95] C.S. Martins, F.P. Missell, *J. Magn. Magn. Mater* **205** (1999) 275

## Bibliographie

- [Martins 98] C. S. Martins, H. R. Rechenberg, F. P. Missell, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) n°11 7001
- [Martins 99] C.S. Martins, F.P. Missell, *J. Magn. Magn. Mater* **205** (1999) 275
- [Micha 02] Thèse de doctorat de Jean Sébastien Micha, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2002, Etude structurale et morphologique de multicouches discontinues Métal-Oxyde.
- [Micha 04] J.S. Micha, B. Dieny, J.R. R!egnard, J.F. Jacquot, J. Sort, *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276** (2004) e967–e968
- [Miller 91] M. K. Miller ,M. G. Hetherington, *Surface Science*, **246** (1991) 442
- [Miller 96] M.K. Miller, A.Cerezo, M.G.Hetherington, G.D.W. Smith, Atom Probe Field Ion Microscopy, Oxford Science Publications 1996.
- [Miranda 04] M.G.M. Miranda A.T. da Rosa, M.N. Baibich, E. Estevez-Rams, G. Martinez, *Physica B*, **354** (2004) 88
- [Mishin 05] Y. Mishin, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, *Acta Mat.* **53** 4029 (2005)
- [msm.cam.ac.uk] [www-hrem.msm.cam.ac.uk/research/EFTEM/EFTEM.html](http://www-hrem.msm.cam.ac.uk/research/EFTEM/EFTEM.html)
- [Müller 60] E.W. Müller, *Adv. Electron. Electron. Phys.* **13** (1960) 83
- [Navarro 95] I. Navarro, M. El Ghannami, C.Gomez Polo, M. Vasquez, A.Hernando, *J. Magn. Magn. Mater.***140** (1995) 361
- [Ohnuma 97] M. Ohnuma, K. Hono, E. Abe, H. Onodera,S. Mitani, H. Fujimori *J. Appl. Phys.* **82** (1997) 5646

## Bibliographie

- [Perrard 04] Thèse de doctorat de Fabien Perrard, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2004, Caractérisation et modélisation de la précipitation du carbure de niobium et du cuivre dans les aciers bas carbone.
- [Perrard 06] F. Perrard, A. Deschamps, F. Bley, P. Donnadieu, P. Maugis , *J. Appl. Cryst.* **39** (2006), 473
- [Pogorelov 98] Yu. G. Pogorelov, M. M. P. de Azevedo, J. B. Sousa, *Phys. Rev.B.* **58** (1998) 425
- [Ruderman 54] M.A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, (1954) 99
- [Schuhl 95] A. Schuhl, D. Lacour, *C. R. Physique* **6** (2005) 945–955, Spintronics/ Spintronique
- [Servant 01] Servant , B. Sundman, O. Lyon, *Calphad* **25** (2001) 79
- [Sköld 87] Krut Sköld, David L. Price, *Methods of experimental physics*, vol 23, Neutron Scattering, Academic Press (1987)
- [Stender 08] P. Stender, C. Buzau Ene, H. Galinski, G. Schmitz, *Int. J. Mat. Res. (anciennement Z. Metallkd.)* **99** (2008) 5
- [Sun 00] H.P. Sun, Z.Zhang, W.D. Wang, H.W. Jiang, W.Y.Lai, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 2835
- [Thomas 01] P.J. Thomas, P.A. Midgley, *Ultramicroscopy* **88** 179 (2001).
- [Tsymbal 01] E. Y. Tsymbal, D. G. Pettifor, *Perspectives of Giant Magnetoresistance Solid State Physics*, ed. by H. Ehrenreich and F. Spaepen, **56** (Academic Press, 2001) 113
- [Varret 72] F. Varret, *Principe et notions de bases de l'effet Mössbauer* Ecole thématique de spectrométrie Mössbauer, Rouen (2001), C Janot, Ed (1972)

## Bibliographie

- [Vaumousse 03] D. Vaumousse, A. Cerezo, P.J. Warren, *Ultramicroscopy*, **95** (2003) 215
- [Villars 95] P.Villars, A. Prince, H. Okamoto, *ASM international*, vol **7** (1995)
- [Vurpillot 00] F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 3127
- [Vurpillot 01] Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2001
- [Vurpillot 07] F. Vurpillot, M. Gilbert, B. Deconihout, *Surf. Interface Anal.* **39** (2007) 273
- [Wang 94] J.Q. Wang, G. Xiao, *Phys. Rev. B*, **49**, (1994) 3982 – 3996
- [Xiao 92] John Q. Xiao, J. Samuel Jiang, C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, (1992), 3749
- [Yang 98] Y.K. Yang, L.H. Chen, Y.H. Chang, Y.D. Yao, *J. Magn. Magn Mater.* **189** (1998) 195
- [Yosida 57] K. Yosida, *Phys. Rev.* **106**, (1957) 893
- [Zhang 93] S. Zhang, P.M. Levy, *J.Appl. Phys.* **73** (1993) 5315
- [Zysler 01] R.D. Zysler, D. Fiorani, A.M. Testa *J. Magn. Magn. Mater.* **224** (2001) 5

---

# Conclusions générales, Perspectives

Ce travail est consacré à l'étude des phénomènes de magnétorésistance dans des rubans de  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_x\text{Ni}_{20-x}$  ( $x=5,10,15$  at%). La magnétorésistance est directement reliée à la microstructure et aux propriétés magnétiques. Ainsi le but de ce travail a été de corréler la microstructure de ces rubans avec leur propriétés magnétiques et magnétorésistives.

Cette partie présente les principaux résultats obtenus puis les perspectives de cette étude.

Tout d'abord, des échantillons de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_x\text{Ni}_{20-x}$  ( $x=5,10,15$  at%) ont été élaborés à Vitry sur Seine. Ces rubans sont assez fins (épaisseur 30  $\mu\text{m}$ ) et assez fragiles. Les différentes phases présentes dans les rubans brut de trempe ont été identifiées, leur comportement magnétique a été caractérisé ainsi que leur comportement magnétorésistif. De plus, les échantillons ont été recuits à 400°C, 450°C, 500°C et 600°C pendant 2h de manière à faire évoluer leur microstructure et donc leur propriétés magnétiques.

Les caractérisations structurales ont permis de montrer, que dans l'état brut de trempe, le ruban de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$  est très probablement constitué d'une solution solide, c'est à dire que la trempe a permis de geler la structure présente à haute température. Dans le cas du ruban de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ , des précipités, enrichis en fer et en nickel, et dont le diamètre n'excède pas 2 nm sont visibles. Ces précipités ont une structure cristallographique proche de celle de la matrice riche en cuivre, c'est à dire une structure cubique faces centrées avec un paramètre de maille proche du cuivre pur. Quant à l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$ , sa microstructure est assez inhomogène dans l'état brut de trempe. Certaines zones, dont la taille est proche de la taille des grains, c'est à dire quelques centaines de nm, sont riches en cuivre et homogènes et sur d'autres, des précipités riches en fer sont présents.

Après recuit, des précipités riches en fer et en nickel sont formés dans l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$ , et pour les autres échantillons, les précipités déjà présents dans l'état brut de trempe grossissent.

Les mesures magnétiques ont montré que les rubans bruts de trempe ont un comportement superparamagnétique qui peut être attribué aux précipités riches en fer et en nickel dans le cas des échantillons de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  et  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_5$ ,

ou à des clusters magnétiques ayant le même comportement que des précipités dans le cas de l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_5\text{Ni}_{15}$ . Lors des recuits, les précipités superparamagnétiques deviennent peu à peu ferromagnétiques, puisqu'ils grossissent.

Il a été montré que des interactions magnétiques sont présentes dans ces rubans, qui peuvent être attribuées à la présence d'atomes magnétiques dans la matrice, qui créent de la frustration magnétique, ou à des interactions de surface dues à la petite taille des précipités.

Tous les échantillons présentent de la magnétorésistance géante (MRG), même si ces interactions sont supposées la réduire.

Afin de pouvoir mieux comprendre les phénomènes de MRG, et de pouvoir les prévoir, il est nécessaire de connaître les relations entre microstructure et propriétés magnétiques et magnétorésistives. Pour ce faire, la microstructure des échantillons doit être caractérisée de manière précise. Sur ces échantillons, il n'a pas été possible de déterminer de manière précise l'ensemble des paramètres structuraux jouant un rôle dans la MRG car ces échantillons se sont révélés être trop fragiles pour être analysés en Sonde Atomique.

Ainsi, une autre série de ruban a été élaborée à nTurin, de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ , plus épais et donc moins fragile, sur lesquels une caractérisation fine des paramètres structuraux, des propriétés magnétiques et des interactions magnétiques a été réalisée.

Les caractérisations structurales ont montré que la microstructure des échantillons brut de trempe est constituée de précipités riches en fer et en nickel dilués dans une matrice riche en cuivre. Ces deux phases ont des structures cristallographiques très similaires, une structure cfc avec un paramètre de maille proche de celui du cuivre pur. Le diamètre des précipités dans l'état brut de trempe est de 4,1 nm. Ces rubans sont plus épais que ceux de la série précédente, donc le taux de refroidissement a été plus faible, ce qui explique le fait que les précipités sont plus gros dans les rubans préparés à Turin que ceux des rubans préparés à Vitry sur Seine. De manière à faire évoluer les propriétés magnétiques, les rubans ont subi des traitements thermiques à 350°C et 400°C pendant 2h, et un échantillon a été recuit pendant 24h à 600°C de manière à atteindre un état stable thermodynamiquement et à le comparer aux prévisions de Thermocalc®. Ce dernier échantillon a aussi été utilisé pour la calibration des techniques d'analyse. Les mêmes procédures de caractérisation structurales ont été réalisées sur les échantillons recuits.

Grâce à l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation, la structure des rubans a été observée à plusieurs échelles, de l'échelle microscopique à l'échelle atomique. Cela a permis de déterminer précisément, pour la première fois dans ce type d'alliages, la densité numérique des précipités, leur fraction volumique, la distance moyenne les séparant, les compositions des deux phases ainsi que leur paramètre de maille, et la largeur des interfaces entre les précipités et la matrice. De plus, il a été montré que pour les échantillons brut de trempe et recuits à 350°C et 400°C, les précipités contiennent environ 30% de cuivre, que du fer et du nickel sont présents dans la matrice en quantité non négligeable (7 à 8% de fer et de nickel), et que les interfaces entre la matrice et les précipités sont diffuses (et non négligeable compte tenu de la taille de ces précipités). La densité numérique de précipités et assez élevée pour ces trois échantillons, ils sont donc assez proche, la distance moyenne les séparant est du même ordre de grandeur que leur diamètre. Après recuit à 600°C, les précipités sont plus gros, avec un diamètre moyen de 21nm. Il ne reste que très peu de fer et de nickel dans la matrice, et les précipités sont très enrichis en fer et nickel.

L'étude des propriétés magnétiques a permis de montrer que les échantillons ont un comportement superparamagnétique dans l'état brut de trempe et après recuit à 350°C et 400°C. Si la microstructure évolue peu lors de ces recuits, les changements de comportements magnétiques sont plus significatifs. Cela indique qu'il est important de caractériser la microstructure précisément. Après recuit à 600°C, les échantillons deviennent ferromagnétiques

A 5K, l'échantillon brut de trempe présente le maximum de MRG avec 11% , et à 300K, c'est l'échantillon recuit à 400°C qui présente le maximum de MRG.

Il a été montré que des interactions magnétiques sont présente dans ce ruban, qui sont attribuées à des effets de surface, liées aux interfaces diffuses, à de la frustration magnétique dans la matrice causée par la présence d'atomes magnétiques de fer et de nickel dans la matrice, et à des interactions entre précipités, car la distance moyenne les séparant est plus faible que la longueur de corrélation magnétique.

De plus, les modèles magnétiques décrivant la MRG dans les alliages granulaires, ont été utilisés pour ajuster les courbes d'aimantation. Les résultats des ajustements sont en désaccord avec les résultats expérimentaux. Cela a été expliqué par le fait que la microstructure assumée dans ces modèles ne correspond pas à la microstructure réelle. Ainsi des phénomènes tels que les interactions magnétiques ne sont pas pris en compte lors des ajustements. Afin d'améliorer ces modèles il faut déterminer l'influence relative de chaque paramètre structural. Cependant, lors de cette étude nous avons remarqué que l'ensemble des paramètres structuraux évolue

simultanément et il n'a pas été possible de déterminer l'influence de chaque paramètre sur les propriétés magnétiques.

### Perspectives

Lors des recuits, la microstructure des rubans a évolué, notamment dans l'échantillon de composition  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  (at%). A la fois la densité numérique, la taille et la composition des précipités a changé, mais l'évolution de ces paramètres, en fonction de la température de recuit n'a pas été bien comprise. De plus, le phénomène observé aux joints de grains est assez intrigant, et reste incompris. Le nombre de traitements thermiques étudiés n'est pas suffisant pour révéler l'évolution de la microstructure lors des recuits. Il serait intéressant, de faire des traitements thermiques supplémentaires, isothermes, avec plus de recuits intermédiaires (traitements thermiques par paliers de 30 min par exemple) afin de suivre la cinétique d'évolution de la microstructure de ces échantillons. Si cette évolution pouvait être modélisée, alors il serait plus facile de cibler les traitements thermiques utiles pour l'étude de la magnétorésistance et des comportements magnétiques de ces rubans. De plus, les modèles cinétiques pourraient être appliqués à des échantillons de compositions légèrement différentes. Cela permettrait de modéliser leur structure et de déterminer si une étude de leur propriétés magnétiques est intéressante ou non. Par exemple, si l'on veut supprimer les interactions magnétiques entre les précipités, il est nécessaire d'augmenter la distance moyenne les séparant, c'est-à-dire de diminuer la densité numérique de précipités. A l'aide d'un modèle cinétique, il serait intéressant de modéliser l'évolution d'alliages de composition  $\text{Cu}_{80+2x}\text{Fe}_{10-x}\text{Ni}_{10-x}$ , afin de voir si en rajoutant du cuivre, on diminue la densité numérique de précipités ou non. Le même type de procédure peut être utilisé pour modéliser l'effet de la composition nominale de l'alliage sur la pureté de la matrice ou sur la taille des précipités magnétiques et leur composition.

Il n'a pas été possible de déterminer l'influence relative de chaque paramètre structural sur la MRG. En effet, pour les microstructures étudiées, l'ensemble de paramètres structuraux évolue lors des recuits. Afin de pouvoir déterminer leur influence relative, des alliages modèles doivent être élaborés.

La première chose à faire serait de supprimer les interactions, en diminuant la densité numérique de précipités, en ayant une matrice pure en cuivre, et en augmentant légèrement la taille des précipités. Il est bien évident que ce type de

microstructure modèle ne peut pas être obtenu par trempe sur roue, car, pour ce type d'alliages, la microstructure des rubans est trop différente des conditions d'élaboration pour pouvoir être contrôlée précisément lors de l'élaboration. Il serait intéressant d'utiliser une technique telle que la pulvérisation d'agrégats préformés. Cette technique permet de former des systèmes contenant des agrégats de taille et de concentration déterminés. Il est donc possible de contrôler précisément la microstructure des échantillons.

Cela permettrait de faire varier seulement un paramètre structural à la fois, et d'étudier son influence sur les propriétés magnétiques et magnéto-résistives. Par exemple, il serait intéressant d'étudier l'influence, pour une taille fixée, de la concentration des précipités. Quel est réellement l'effet du cuivre présent dans les précipités sur la MRG ? Se borne-t-il à diminuer le moment magnétique des précipités et donc la MRG ou favorise-t-il la MRG ? De plus, en fixant une taille de précipités au départ et en effectuant des traitements thermiques, il devrait être possible de ne faire évoluer que la largeur des interfaces dans un premier temps, et donc de quantifier leur rôle dans l'évolution de la résistivité, et donc sur la MRG. Un autre paramètre intéressant est la densité numérique de précipités, qui si il est trop faible diminue la MRG, car le nombre de site de diffusion est faible mais si il est trop grand diminue la MRG car les précipités sont trop proches et interagissent entre eux. Théoriquement, il devrait y avoir une densité numérique optimum pour laquelle la MRG est maximale.

Etudier séparément l'influence de chaque paramètre structural à l'aide de technique d'élaboration et d'analyse de pointe devrait permettre une meilleure compréhension des relations microstructure/propriétés magnétiques et permettre l'amélioration des modèles théoriques existants. Ainsi, les conditions favorables pour obtenir un maximum de MRG pourraient être déterminées.

---

## Résumé

Un matériau magnéto-résistif voit sa résistance électrique varier lorsqu'un champ magnétique lui est appliqué. Le but de cette étude est de relier les différents paramètres structuraux aux propriétés magnétiques et de magnéto-résistance de systèmes granulaires de  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_x\text{Ni}_{20-x}$  (at%) élaborés sous forme de rubans. L'influence de la composition de l'alliage est d'abord présentée. Puis, la microstructure d'un ruban de  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ (at%), présentant le maximum de magnéto-résistance, a été précisément caractérisée de l'échelle microscopique à l'échelle atomique. Cet échantillon est constitué de précipités fcc riches en fer et en nickel cohérents avec la matrice riche en cuivre. L'étude des propriétés magnétiques de ce ruban a permis de montrer que des interactions magnétiques sont présentes qui diminuent la MRG. Les paramètres structuraux (distributions de taille et de composition, fraction volumique et densité de précipités, largeur des interfaces...) ont été corrélés aux propriétés magnétiques.

*Mots-clés* : Magnéto-résistance Géante – Alliages granulaires – Système CuFeNi Superparamagnétisme – Imagerie Filtrée en Energie - Microscopie Electronique en Transmission – Sonde Atomique Tomographique — Microscopie Ionique – Spectrométrie Mössbauer – Aimantation – Interactions magnétiques.

---

# Abstract

A magnetoresistive material is a material whose electrical resistance varies when a magnetic field is applied. The aim of this study is to link the different structural parameters with magnetic and giant magnetoresistance properties of granular  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_x\text{Ni}_{20-x}$  (at%) ribbons. First part, the effect of the composition is presented. Then, the microstructure of a  $\text{Cu}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$  (at%) ribbon, presenting the highest magnetoresistance, was characterized precisely from a micrometer scale down to an atomic scale. The sample consists of fcc (Fe,Ni)-rich precipitates coherent with the matrix rich in copper. The study of the magnetic properties of this ribbon has shown that magnetic interactions are present that reduce MRG. Structural data (size and composition distributions, precipitates volume fractions and density, interface width...) were correlated with magnetic properties.

**Keywords** : Giant Magnetoresistance – Granular systems – CuFeNi Superparamagnetism – Energy Filtered Transmission Electron Microscopy – Tomographic Atom Probe — Field Ion Microscopy – Mössbauer Spectrometry- Magnetization- Magnetic Interactions.