



UNIVERSITÉ SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques
Béni-Mellal



Centre d'Études Doctorales « Sciences et Techniques »
Formation doctorale « Mathématiques et Physique Appliquées »
Laboratoire de Physique des Matériaux

THÈSE

Présentée par

Abdelhamid EL BOUBEKRI

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Discipline : Physique

Spécialité : Physique des matériaux et énergie

Thème :

**ETUDE STRUCTURALE ET MAGNETIQUE D'ALLIAGES AMORPHES
ET NANOCRISTALLINS $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8$ et 10) POUR LA
REFREGIRATION MAGNETIQUE**

Soutenue le 29/05/2021 devant le jury composé de :

Mustapha Mabrouki	PES	Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal	Président
Adel Bouajaj	PES	Université Abdelmalek Essaâdi, Tanger	Rapporteur
Ahmed Liba	PES	Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal	Rapporteur
Hassan Grimech	PES	Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal	Rapporteur
Hassan Lassri	PES	Université Hassan II, Casablanca	Examineur
Mohammed Sahlaoui	PES	Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal	Co-encadrant
Mohammed Sajieddine	PES	Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal	Encadrant

*« All achievements, all earned riches,
have their beginning in an idea! »*

- Napoleon Hill -

Je dédie cette thèse de doctorat...

Aux

Plus chères personnes du monde

Mes Parents

*Parce que votre rôle dans ma vie est indiscutable,
quoique je dise, quoique je fasse, quoique j'écrive, je ne saurais vous
exprimer l'étendue de l'amour et de l'affection que j'ai pour vous.
Sans votre aide, je n'aurais jamais pu atteindre le niveau que j'ai
atteint aujourd'hui.*

Ma joie est de vous voir heureux en ce jour.

Veillez trouver dans ce modeste travail ma sincère reconnaissance.

A

Mes frères et mes sœurs

Vous êtes pour moi la source de joie.

*Que ce travail soit l'expression d'une fraternité sincère et
éternelle, de mon grand amour et de mon attachement
indéfectible.*

*Que dieu vous bénisse et vous prête une vie pleine de santé, de
succès et de bonheur.*

Que la vie ne puisse jamais nous séparer.

A

Mes Amis

Pour tous les soucis et les bonheurs que nous avons partagés,

Vous êtes pour moi des amis, des frères et des confrères.

*Je vous dois une profonde reconnaissance et je vous assure de mes
sincères sentiments.*

Que dieu protège notre amitié éternellement.

Remerciements

Louange à Allah pour m'avoir permis de mener à terme ce travail de thèse qui a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Sultane Moulay Slimane de Béni Mellal sous la direction du Professeur Mohammed Sajieddine. Je tiens à le remercier de m'avoir confié ce sujet de cette thèse et de l'avoir dirigé. Je lui exprime toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée, ses conseils et encouragements au cours de ces années de thèse. Je le remercie aussi pour sa disponibilité, pour les discussions très intéressantes que nous avons pu avoir. Du fond du cœur, un grand merci !

Je remercie aussi mon co-encadrant le Professeur Mohammed SAHLAOUI de m'avoir accordé de son temps et pour sa contribution à l'analyse des résultats et aussi pour la relecture de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent aussi aux :

- Professeur E.K. Hlil de l'Université Grenoble Alpes en France pour les mesures magnétiques et les discussions que nous avons eu ensemble.*
- Professeure B.F.O. Costa de l'Université de Coimbra au Portugal pour les mesures magnétiques.*
- Professeur Hassan Lassri de l'Université Hassan II de Casablanca pour la préparation des échantillons et pour son aide pour ce qui est de l'interprétation des résultats magnétiques et aussi pour m'avoir fait l'honneur de siéger dans le jury.*

Mes remerciements s'adressent, en particulier, au Professeur Mustapha Mabrouki de l'Université Sultane Moulay Slimane de Béni Mellal pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma thèse.

Que les professeurs Adel Bouajaj de l' Université de Abdelmalek Essaâdi, Tanger, Ahmed Liba et Hassan Grimech de l' Université Sultane Moulay Slimane de Béni Mellal trouvent ici ma gratitude et mes remerciements pour avoir évalué mon travail en tant que rapporteurs et aussi de m'avoir fait l'honneur de siéger dans le jury de ma thèse.

Enfin, ma reconnaissance va par-dessus tout à mes parents, mes sœurs, mes frères et mes amis qui m'ont toujours encouragé durant mes études.

À tous, merci!

Abstract

This thesis focuses on the characterization of structural, magnetic and magnetocaloric properties of soft amorphous Fe-Cr-Si-B based alloy in the form of ribbons. The samples are initially prepared in the amorphous state in the form of thin ribbons by rapid-quenching technique (melt spinning) and subsequently annealed. Detailed study of amorphous phase and the crystallization behavior of $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8$ and 10) ribbons has been carried out using differential thermal analysis (*DTA*), X-ray diffraction (*XRD*) measurements, Scanning electronic Spectrometry (*SEM*) and Mössbauer spectrometry (*MS*). Magnetic properties have been measured using Vibrating Sample Magnetometer (*VSM*). The magnetization and the Curie temperature of the amorphous alloys increase linearly with the decrease of Cr content for the entire composition range due to condensation of Fe magnetic moment and increasing of exchange interaction between magnetic atoms. Temperature dependence of magnetization of the amorphous alloys in the temperature range $0.6 \leq T/T_C \leq 0.8$, follows the Bloch's spin wave theory. The spin-wave stiffness constant, D increases monotonically together with the T_C with the decrease of Cr content. The smaller value of D in the studied system compared with the crystalline ferromagnet indicates that the range of exchange interaction is shorter in these amorphous alloys as expected. The magnetocaloric properties of $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ribbons ($x=0, 4$ and 10) was investigated. The relative change in magnetic entropy ($-\Delta S_m^{max}$) is equal to 1.06, 1.37, and 2.26 $\text{J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ under a field change of 2T, whereas ($-\Delta S_m^{max}$) is equal to 2.19, 2.65, and 4.30 $\text{J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ under a field change of 5T for $x=0, 4$ and 10 , respectively. The relative cooling power (*RCP*) values obtained for $x=0, 4$, and 10 under a field change of 2T are 122.26, 131.14, and 131.89 J.kg^{-1} , and 310.05, 370.00 and 368.20 J.kg^{-1} under a field change of 5T. The critical behavior was investigated using modified Arrott plots, the Kouvel-Fisher plot and the critical isotherm technique; the critical exponents were found to correspond to the short-range order 3D Heisenberg model. Further, we also report a theoretical investigation of the magnetocaloric effect using a phenomenological model. The best model parameters and their variation with temperature and the magnetic field were determined. The theoretical predictions are found to agree closely with experimental measurements. $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0, 4$ and 10) amorphous alloys upon annealing undergoes phase transformation due to primary crystallization of $\alpha\text{-Fe(Si)}$ and secondary crystallization of Fe-B phases respectively revealed by *DTA* and confirmed by X-ray diffraction. In the first stage of crystallization, all samples still remained in the amorphous phase. In the second stage, the amorphous phase was converted to the crystalline phase. The crystal structures were determined by *XRD*, the

morphology by *SEM*. In the first stage, the amorphous ribbons $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0, 4$ and 10) was annealed at $575, 675, 725$ and 775 K for 2 hours in a furnace under vacuum. The *XRD* patterns showed one broad peak and their hyperfine fields measured by Mössbauer spectrometry indicated, except for some reorientation of local magnetization, that the samples were still in the amorphous phase. The direction of the local magnetization was out of the ribbons plane when the annealing temperature has raised. In the second stage, both Mössbauer spectra and *XRD* of annealed samples at $800, 825, 850$ and 875 K could be interpreted as consisting of amorphous and crystalline phases. The crystal phases were composed of $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$, Fe_2B , Fe_{23}B_6 . The average nanograin size increased with the annealing temperature.

Keywords: Amorphous alloys, Ribbons, Spin waves, crystallization, Mössbauer spectrometry, Curie temperature, Magnetocaloric effect, second order transition, Magnetic entropy.

Résumé

Cette thèse portant sur la caractérisation des propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques d'un alliage amorphe doux à base de Fe-Cr-Si-B sous forme de rubans. Les échantillons sont initialement préparés à l'état amorphe sous forme de rubans fins par la technique de trempe rapide (trempe sur roue) suivie par des recuits. Une étude détaillée de la phase amorphe et du comportement de cristallisation des rubans $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$ et 10) a été réalisée en utilisant l'analyse thermique différentielle (*ATD*), la diffraction des rayons X (*DRX*), la microscopie électronique à balayage (*MEB*) et la spectrométrie Mössbauer (*SM*). Les propriétés magnétiques ont été mesurées à l'aide d'un magnétomètre. L'aimantation et la température de Curie de l'alliage augmentent linéairement avec la diminution de la teneur en Cr pour toute la gamme de composition en raison de l'augmentation du nombre des moments magnétiques du Fe et de l'augmentation de l'interaction d'échange entre eux. La dépendance à la température de l'aimantation des rubans amorphes dans la plage de température de $0,6 \leq T/T_C \leq 0,8$, suit la théorie des ondes de spin de Bloch. La constante de rigidité des ondes de spin, D augmente de façon monotone avec la température de Curie T_C , au fur et à mesure que le taux de Cr diminue. La petite valeur de D dans le système étudié par rapport au ferromagnétique cristallin indique que la plage d'interaction d'échange est plus courte dans ces alliages amorphes. Aussi, les propriétés magnétocaloriques des rubans $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x = 0, 4$ et 10) ont été étudiées. La variation d'entropie maximale $-\Delta S_m^{\max}$ est égal à 1,06, 1,37 et 2,26 $\text{J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ sous un champ de 2T, tandis que $-\Delta S_m^{\max}$ est égal à 2,19, 2,65 et 4,30 $\text{J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ sous un champ de 5T pour $x = 0, 4$ et 10 , respectivement. Les valeurs RCP obtenues pour $x = 0, 4$ et 10 sous un champ de 2T sont 122,26, 131,14 et 131,89 J.kg^{-1} , et 310,05, 370,00 et 368,20 J.kg^{-1} sous un champ de 5T. Le comportement critique a été étudié en utilisant des tracées d'Arrott modifiées, la méthode de Kouvel-Fisher et la technique d'isotherme critique, les exposants critiques correspondent au modèle *3D-Heisenberg*. De plus, nous reportons également une étude théorique de l'effet magnétocalorique à l'aide d'un modèle phénoménologique. Les meilleurs paramètres du modèle et leur variation avec la température et le champ magnétique ont été déterminés. Les résultats théoriques concordent étroitement avec les mesures expérimentales.

Les alliages amorphes $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x = 0, 4$ et 10) obtenus lors du recuit subissent une transformation de phase due à la cristallisation primaire du α -Fe (Si) et à la cristallisation secondaire des phases Fe-B révélées respectivement par *ATD* et confirmées par diffraction des

rayons X. Au premier stade de cristallisation, tous les échantillons sont restés en phase amorphe. Dans la deuxième étape, la phase amorphe a été convertie en phase cristalline. Les structures cristallines ont été déterminées par *DRX* et la morphologie par *MEB*. Dans une première étape, les rubans amorphes $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x = 0, 4$ et 10) ont été recuits à $575, 675, 725$ et 775 K pendant 2 heures dans un four sous vide. Les diffractogrammes *DRX* montrent un large pic et leurs champs hyperfins mesurés par spectrométrie Mössbauer indiquent, à l'exception d'une certaine réorientation de l'aimantation locale, que les échantillons sont encore en phase amorphe. La direction de l'aimantation locale est déterminée hors du plan des rubans lorsque la température de recuit a augmenté. Dans une seconde étape, les spectres Mössbauer et les diffractogrammes *DRX* d'échantillons recuits à $800, 825, 850$ et 875 K ont été interprétés comme étant constitués de phases amorphes et cristallines. Les phases cristallines sont composées de $\alpha\text{-Fe (Si)}$, Fe_2B , Fe_{23}B_6 . La taille moyenne des nanograins augmente avec la température de recuit.

Mots clés : Alliages amorphes, Rubans, Cristallisation, Onde de spins, Spectrométrie Mössbauer, Température de Curie, Effet magnétocalorique, Transition du second ordre, Entropie magnétique.

Acronymes

EMC : Effet magnétocalorique

S_e : Entropie électronique

S_r : Entropie du réseau

S_M : entropie magnétique

RC : Capacité de Réfrigération

RCP : Relative Cooling Power

DRX : Diffraction des Rayons X

ATD : Analyse Thermique Différentiel

VSM : Magnétomètre à échantillon Vibrant

MEB : Microscope Electronique à Balayage

SM : Spectrométrie Mössbauer

GCE : Gradient de Champ Electrique

T_C : Température de Curie

M_S : Magnétisation à Saturation

M_r : Magnétisation rémanente

K_L : Anisotropie magnétique aléatoire

Abréviations

ΔT_{ad} : Variation de température

ΔS_{iso} : Variation d'entropie isotherme

ΔH : Variation du champ magnétique

Ferro : Ferromagnétique

Ferri : Ferrimagnétique

Para : Paramagnétique

IS : Déplacement isomérique

ΔE_Q : Séparation quadripolaire

H_{hyp} : champ hyperfin

H_{eff} : Induction magnétique effective

V_{max} : Vitesse maximale

P : Probabilité

M : Aimantation

D : Constante de rigidité d'onde de spin

Liste des publications et des communications

Publications :

- **A. El Boubekri**, S. Tillaoui, M. Sajieddine, M. Sahlaoui, H. Lassri, E.K. Hlil, E. Agouriane, A. Razouk, Magnetic and magnetocaloric properties of $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ribbons, *J. Magn. Magn. Mater.* 507 (2020) 166819.
- **A.El Boubekri**, S. Tillaoui, M. Sajeddine, M. Sahlaoui, H. Lassri, E.H. Agouriane, Prediction of magnetocaloric and thermomagnetic properties of amorphous alloy $Fe_{68}Cr_{12}Si_8B_{12}$, in: *2020 IEEE 6th Int. Conf. Optim. Appl.*, 2020: pp. 1–5.
- **A. El Boubekri**, M. Ounacer, M. Sajieddine, M. Sahlaoui, H. Lassri, R. Moubah, E.K. Hlil, A. Razouk, E. Agouriane, Effects of Cr substitution on the low temperature magnetization behavior in amorphous $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ribbons, *J. Non. Cryst. Solids.* 551 (2021) 120437.

J'ai coigné deux publications avec Sara Tillaoui dans le cadre de son sujet de thèse :

- S. Tillaoui, **A. El Boubekri**, M. Sajieddine, H. Lassri, R. Moubah, A. Essoumhi, E.K. Hlil, M. Sahlaoui, A. Razouk, Magnetic properties and magnetocaloric effect in amorphous $FeNiCr(SiB)$ ribbons, *J. Magn. Magn. Mater.* (2020) 167660.
- S. Tillaoui, **A. El Boubekri**, A. Essoumhi, M. Sajieddine, E.K. Hlil, R. Moubah, M. Sahlaoui, A. Razouk, H. Lassri, Structural, magnetic, magnetocaloric properties and critical behavior of $La_{0.62}Nd_{0.05}Ba_{0.33}MnO_3$ elaborated by co-precipitation process, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 266 (2021) 115052.

Communications :

- **A. El Boubekri**, M. Sajieddine, H. Lassri, M. Sahlaoui and A. Razouk. *Study of the crystallization of annealed $Fe_{72}Ni_4Cr_4Si_8B_{12}$ amorphous ribbons*. The International Meeting on Materials for Electronic Applications (IMMEA) (9-12 september 2015) Marrakech, Morocco.
- **A. El Boubekri**, M. Sajieddine, H. Lassri, M. Sahlaoui, E. Agouriane and A. Razouk. *Effect of annealing treatment on structural and magnetic properties of $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ ribbon: a Mössbauer study*. The first International Conference on Solar Energy and Materials (ICSEMA) 21-23 mars 2016 Marrakech, Morocco.
- **A. El Boubekri**, M. Sajieddine, H. Lassri, M. Sahlaoui, A. Essoumhi and A. Razouk. *Profils structural et magnétique d'alliages amorphes à base de fer*. Université de Printemps sur Efficacité Énergétique (UP2E), 11-15 avril 2016 Béni Mellal, Morocco.
- **A. El Boubekri**, M. Sajieddine, H. Lassri, M. Sahlaoui A. Essoumhi, A. Razouk, E. Agouriane. *Effet du recuit sur les propriétés structurales et magnétiques de ruban $FeCrSiB$* . The 38^{ème} Journées du Groupe Francophone de Spectrométrie Mössbauer (GFSM), 19-20 mai 2016 le Mans, France.
- **A. El Boubekri**, M. Sajieddine, H. Lassri, A. Razouk et M. Sahlaoui. *Alliages amorphes $FeCrSiB$ pour l'énergie propre*. The Forum international sur les changements climatiques, 18-19 octobre 2016, Béni-Mellal, Morocco.

- **A. El Boubekri**, A. Razouk, M. Sahlaoui, E. Agouriane, M.A. Valente, H. Lassri, M. Sajieddine. *Effet du recuit sur les propriétés structurales et magnétiques de ruban $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$* . The 39^{èmes} journées annuelles du Groupe Francophone de Spectrométrie Mössbauer GFSM, 18-19 Mai 2017, Faculty of Sciences and Technology, Béni-Mellal, Morocco.
- **A. El Boubekri**, M. Sajieddine, H. Lassri, M. Sahlaoui, A. Essoumhi, A. Razouk, E. Agouriane. *Etude par diffraction des rayons X et par spectrométrie Mössbauer des alliages $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($0 \leq x \leq 10$)*. The XII^{ème} colloque Rayons X et Matière-RX2017, 14-17 novembre 2017 Lille, France.
- **A. El Boubekri**, M. Sajieddine, M. Sahlaoui, H. Lassri, M.A. Valente, A. Razouk, E. Agouriane. *Structural analysis and magnetic properties of $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($0 \leq x \leq 10$) alloys*. The 6^{ème} Edition de la conférence Franco-Maghrébines des Nanosciences (6^eECFMN), Faculté des Sciences Ben M'sik, 19 - 22 Mars 2018, Casablanca, Morocco.
- **A. El Boubekri**, M. Sajieddine, E.K. Hlil, M. Sahlaoui, A. Razouk, E. Agouriane, M.A. Valente, H. Lassri. *Magnetic properties and magnetocaloric effect of $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ amorphous Alloy*. The Congrès International Matériaux Appliqués à l'Environnement, 5-7 december 2018 Agadir, Morocco.
- S.Tillaoui, **A. El Boubekri**, M. Sajieddine, H. Lassri, M. Sahlaoui, E.K.Hlil, A.Essoumhi, A.Boutahar. *Magnetic and magnetocaloric properties of $FeCrSiB$ and $FeNiCrSiB$* . The 5th Mediterranean Conference on the applications of the Mössbauer Effect and 41st Workshop of the French speaking Group of Mössbauer Spectroscopy, 19 - 23 May 2019 Montpellier, France.
- **A. El Boubekri**, M. Sajieddine, M. Sahlaoui, H. Lassri, A. Essoumhi, M.A. Valente, A. Razouk, E. Agouriane. *Characterization of a Fe-based soft magnetic alloy system with high saturation magnetization*. The Advances in Physics International Online Conference, 11-12 April 2020.
- A.El Boubekri, S. Tillaoui, M. Sajieddine, M. Sahlaoui, H. Lassri, E.H. Agouriane. *Prediction of magnetocaloric and thermomagnetic properties of amorphous alloy $Fe_{68}Cr_{12}Si_8B_{12}$* . The 6TH International Conference on Optimization and Applications, 20-21 April 2020 Beni Mellal, Morocco.

Table des matières

Résumé	vii
Acronymes	viii
Abréviations	viii
Liste des publications et des communications	x
Liste des figures	1
Liste des tableaux	6
Introduction générale.....	7

Chapitre I : Etat de l'art

I. Introduction.....	11
II. Alliages ferromagnétiques doux	11
II.1 Classification des alliages magnétiques doux	12
II.1.1 Aciers Fe-Si :.....	12
II.1.2 Alliages amorphes :.....	12
II.1.3 Alliages magnétiques nanocristallins :.....	13
III. Rappels sur le magnétisme	14
III.1 Le magnétisme d'un point de vue microscopique	14
III.1.1 Comportement magnétique d'un atome	14
III.1.2 Du microscopique au macroscopique	15
III.1.3 Comportement magnétique d'un matériau	16
III.2 Classification magnétique des matériaux	16
III.2.1 Matériaux magnétiques non ordonnés.....	16
III.2.2 Matériaux magnétiques ordonnés.....	17
III.3 Cycle d'hystérésis.....	18
III.4 Classification des matériaux magnétiques.....	19
III.4.1 Matériaux magnétiques doux	19
III.4.2 Matériaux magnétiques durs	19
III.5 Processus d'aimantation	20
III.6 Influence d'un champ magnétique extérieur	22
IV. L'effet magnétocalorique et son application pour la réfrigération magnétique	23
IV.1 Principe de l'effet magnétocalorique.....	23

IV.2	Approche thermodynamique	25
IV.3	Application de l'effet magnéto-calorique pour la production du froid.....	28
IV.4	Les matériaux magnéto-caloriques	29
IV.4.1	Evaluation et sélection des matériaux magnéto-caloriques.....	30
V.	Références.....	32

Chapitre II : Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisations des échantillons

I.	Introduction.....	35
II.	Préparation des échantillons	35
II.1	Préparation de l'alliage maître	35
II.2	Préparation du ruban par trempe rapide	36
III.	Analyse thermique différentielle	37
IV.	Diffraction des rayons X	39
V.	Microscopie électronique à balayage.....	41
V.1	Principe de fonctionnement	41
V.2	Appareillage.....	42
VI.	Spectrométrie Mössbauer.....	43
VI.1	Principe.....	43
VI.2	Interactions hyperfines	44
VI.2.1	Interaction monopolaire électrique.....	45
VI.2.2	Séparation quadripolaire ou effet de forme.....	45
VI.2.3	Interaction dipolaire magnétique.....	46
VI.3	Dispositif expérimental.....	47
VI.4	Enregistrement et ajustement des spectres Mössbauer.....	49
VII.	Mesures magnétiques	50
VII.1	Le magnétomètre MPMS-XL7 (Magnetic Properties Measurement System)	50
VII.2	Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM : Vibration Sample Magnetometer)	51
VIII.	Conclusion.....	52
IX.	Références	52

Chapitre III : Propriétés structurales et magnétiques des alliages $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($0 \leq x \leq 10$)

I.	Introduction.....	55
II.	Caractérisations structurales	55

II.1	Analyse par diffraction des rayons X	55
II.2	Observation par Microscopie Electronique à Balayage	57
III.	Mesures par spectrométrie Mössbauer	57
IV.	Mesures magnétiques	61
IV.1	Aimantation à saturation.....	61
IV.2	Aimantation rémanente réduite	64
IV.3	Anisotropie magnétique locale aléatoire	64
IV.4	Champ coercitif	67
V.	Dépendance en température de l'aimantation.....	68
VI.	Conclusion.....	73
VII.	Références	74

Chapitre IV : Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des alliages $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0, 4$ et 10)

I.	Introduction.....	78
II.	Caractérisation magnétique des échantillons	78
II.1	Température de transition T_C	78
III.	Propriétés magnétocaloriques	81
III.1	Variation de l'entropie magnétique	81
III.2	Pouvoir de refroidissement relatif RCP	84
IV.	Comportement critique et corrélation avec l'effet magnétocalorique	84
IV.1	Courbes d'Arrott modifiées (MAPs)	85
IV.2	Courbes Kouvel- Fisher (K-F).....	91
IV.3	Détermination du comportement critique par changement d'entropie magnétique... 93	
V.	Modélisation des propriétés magnétiques et magnétocalorique des rubans amorphes..... 96	
V.1	Considérations théoriques.....	96
V.2	Vérification de modèle	100
VI.	Conclusion.....	102
VII.	Références	102

Chapitre V : Cristallisation et propriétés structurales et hyperfines de l'alliage $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0, 4$ et 10)

I.	Introduction.....	107
II.	Analyse thermique	107
III.	Effet de la température de recuit	109

III.1	Echantillon $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_8\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=4$)	109
III.1.1	Analyse par diffraction des rayons X	109
III.1.2	Observation par microscopie électronique à balayage	111
III.1.3	Analyse par spectrométrie Mössbauer	116
III.2	Echantillons $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_{12}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ et $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_2\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0$ et 10).....	120
III.2.1	Analyse par diffraction des rayons X	120
III.2.2	Analyse par spectrométrie Mössbauer	121
IV.	Paramètres hyperfins moyens.....	127
IV.1	Champ hyperfin moyen	127
IV.2	Déplacement isomérique moyen	128
V.	Conclusion	130
VI.	Références	130
	Conclusion générale	132

Liste des figures

Chapitre I

Figure I- 1: Dépendance de l'enthalpie à la température dans les métaux vitreux.	13
Figure I- 2: Représentation schématique de l'origine du moment magnétique d'un atome (cas d'un électron).....	15
Figure I- 3: Représentation schématique de l'effet d'un champ magnétique sur un atome diamagnétique.	17
Figure I- 4: Représentation schématique de l'effet d'un champ magnétique sur un atome paramagnétique.....	17
Figure I- 5: Comparaison des milieux paramagnétique et ferromagnétique (échelle atomique).	18
Figure I- 6: Cycles d'hystérésis correspondant aux différents types de matériaux magnétique [9]... ..	19
Figure I- 7: Cycles d'hystérésis correspondant aux matériaux magnétiques doux et durs.	20
Figure I- 8: Domaines magnétiques à l'intérieur d'un matériau ferromagnétique.	20
Figure I- 9: (a) Mouvement de l'électron commun, (b) Alignement des moments magnétiques.....	21
Figure I- 10: Energie à fournir pour aimanter un matériau.	21
Figure I- 11: Influence d'une contrainte mécanique.....	22
Figure I- 12: Illustration de l'énergie magnétostatique.....	22
Figure I- 13: Evolution des domaines de Weiss sous l'action d'un champ magnétique extérieur croissant dans un matériau ferromagnétique.....	22
Figure I- 14: Effet de l'application d'un champ extérieur sur la courbe de 1ère aimantation [20]. ...	23
Figure I- 15: Schéma du principe de l'effet magnétocalorique.	24
Figure I- 16: Diagramme de l'entropie totale en fonction de la température pour deux champs magnétiques différents H_1 et H_2 ($H_1 < H_2$).	25
Figure I- 17: Analogie entre le cycle thermomagnétique et le cycle thermodynamique classique.	28
Figure I- 18: Transitions de phase et variation de l'entropie magnétique associées d'après [24].	30
Figure I- 19: Représentations graphiques de la capacité de réfrigération RC (a) et du pouvoir de refroidissement relatif RCP (b).	31

Chapitre II

Figure II- 1: Machine de fusion à arc.....	36
Figure II- 2: Machine à trempe à l'état fondu.....	37
Figure II- 3: Schéma d'une cellule ATD (a), les différentes réactions générées des signaux lors d'une analyse ATD (b).....	38
Figure II- 4: Dispositif ATD utilisé.....	39
Figure II- 5: Photo du diffractomètre Bruker D8 Advance utilisé.	40
Figure II- 6: Famille de plans réticulaires de distance inter-réticulaire d_{hkl} , sur lesquels diffracte un faisceau de rayons X.....	40
Figure II- 7: Paramètres d'un pic de diffraction X.....	41
Figure II- 8: Photo du MEB- JOEL IT100LA.....	42
Figure II- 9: Absorption nucléaire résonante.....	43
Figure II- 10: Elargissement thermique des raies d'absorption et d'émission.....	44

Figure II- 11: Déplacement des niveaux nucléaires sous l'effet des différentes interactions hyperfines : cas du ^{57}Fe . Nous représentons aussi les différentes formes prises par les spectres Mössbauer pour chacune des interactions.....	47
Figure II- 12: Photos prises du dispositif expérimental du spectromètre Mössbauer	48
Figure II- 13: Schéma de principe du dispositif expérimental d'un spectrométrie Mössbauer en mode transmission.....	48
Figure II- 14: Spectre expérimental obtenu pour le fer ^{57}Fe utilisé comme étalon et mouvement de la source (signal triangulaire à accélération constante)	49
Figure II- 15: Spectre Mössbauer d'une feuille mince de Fe- α simulé par le logiciel NORMOS.....	49
Figure II- 16: Vue d'ensemble du Magnétomètre MPMS-XL7.....	51
Figure II- 17: Vue de magnétomètre model BS2.....	52

Chapitre III

Figure III- 1: Photo prise des rubans produits.	55
Figure III- 2: Evolution des spectres de diffraction des rayons X des rubans $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ en fonction du pourcentage en chrome x.	56
Figure III- 3: Photos MEB réalisés sur l'alliage $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($0 \leq x \leq 10$).....	57
Figure III- 4: Evolution des spectres Mössbauer, enregistrés à 300K, des rubans $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ en fonction de x ($0 \leq x \leq 10$).....	59
Figure III- 5: Variation du champ hyperfin moyen $\langle H_{\text{hyp}} \rangle$ en fonction de la concentration x	61
Figure III- 6: Cycles d'hystérésis mesurés, à 5K, pour les alliages $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8$ et 10).....	62
Figure III- 7: Cycles d'hystérésis mesurés, à 300K, pour les alliages $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8$ et 10).....	63
Figure III- 8: Evolution, en fonction de x, à 5 et 300K de l'aimantation rémanente réduite des alliages amorphes $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$	64
Figure III- 9: Cycle d'hystérésis du rubans $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0,2, 4,6, 8$ et 10) à 5K, Les lignes continues représentent l'ajustement par l'équation (1) des données expérimentales.	66
Figure III- 10: Variation de H_c en fonction de x pour l'alliage $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ à 5K et 300K.....	68
Figure III- 11: Courbe d'aimantation réduite $M(T)/M(0)$ en fonction de la température réduite T/T_c	70
Figure III- 12: Evolution thermique de l'aimantation, des rubans amorphes $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8$ et 10).....	71
Figure III- 13: Aimantation réduite $\Delta M/M(0)$ en fonction de $T^{3/2}$ des rubans amorphes $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$. Données expérimentales (symboles) et ajustement par l'équation (9) (droites).	72
Figure III- 14: Ajustement des données expérimentales de $M(T)$ à basse température par l'équation (10) dans la plage de températures (10-300 K) pour des rubans amorphes $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$	73

Chapitre IV

Figure IV- 1: Evolution thermique de l'aimantation sous un champ appliqué de 500Oe pour les alliages $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0, 4$ et 10). Les courbes correspondantes à dM/dT en fonction de T sont représentées dans l'encart.	78
Figure IV- 2: Tracés de l'inverse de l'aimantation, M^{-1} , en fonction de T pour les alliages amorphes $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0, 4$ et 10).....	79
Figure IV- 3: Courbes d'aimantation isothermique des alliages $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$, $x=0$ (a), $x=4$ (b) et $x=10$ (c), et tracés d'Arrott relatifs à $x=0$ (d), $x=4$ (e) et $x=10$ (f).....	80

Figure IV- 4: Variation thermique de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) en fonction de la température pour des champs magnétiques de 1, 1,5, 2, 3, 4 et 5T et ce pour l'alliage $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0$ (a), 4 (b) et 10 (c)).....	82
Figure IV- 5: Evolution du maximum de l'entropie en fonction de la composition, x , pour l'alliage $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$	83
Figure IV- 6: Tracés d'Arrott modifiés : isothermes de $M^{1/\beta}$ en fonction de $(H/M)^{1/\gamma}$ avec le modèle tricritique à champ moyen, modèle 3D-Heisenberg, le modèle à champ moyen et le modèle 3D-d'Ising pour le ruban $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ pour $x=0$	86
Figure IV- 7: Tracés d'Arrott modifiés : isothermes de $M^{1/\beta}$ en fonction de $(H/M)^{1/\gamma}$ avec le modèle tricritique à champ moyen, le modèle 3D-Heisenberg, le modèle à champ moyen et le modèle 3D-d'Ising pour le ruban $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ pour $x=4$	87
Figure IV- 8: Tracés d'Arrott modifiés : isothermes de $M^{1/\beta}$ en fonction de $(H/M)^{1/\gamma}$ avec le modèle tricritique à champ moyen, le modèle 3D-Heisenberg, le modèle à champ moyen et le modèle 3D-d'Ising pour le ruban $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ pour $x=10$	88
Figure IV- 9: Pente relative (RS) en fonction de la température des rubans $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ pour $x=0$ (a), pour $x=4$ (b) et pour $x=10$ (c).....	88
Figure IV- 10: Valeurs des exposants critiques β et γ sur la base des équations (4) et (5) des rubans $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ pour $x=0, 4$ et 10	90
Figure IV- 11: Tracé de Kouvel-Fisher (K-F) de l'aimantation spontanée $M_S(T)$ (axe gauche) et de la susceptibilité initiale inverse χ_0^{-1} (axe droit) pour $x=0, 4$ et 10	92
Figure IV- 12: Isothermes d'Arrott modifiées de $M^{1/\beta}$ en fonction de $(H/M)^{1/\gamma}$ de l'alliage amorphe $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ pour $x=0$ (a), 4 (b) et 10 (c).....	93
Figure IV- 13: Courbes $M(T=T_C)$ en fonction de $H^{1/\delta}$ pour des rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$, avec $x=0$ (a), $x=4$ (b) et $x=10$ (c).....	93
Figure IV- 14: Dépendance au champ de $\ln(-\Delta S_M^{\max})$ des rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0$ (a), $x=4$ (b) et $x=10$ (c)).	94
Figure IV- 15: Dépendance au champ de $\ln(RCP)$ des rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0$ (a), $x=4$ (b) et $x=10$ (c)).	95
Figure IV- 16: L'aimantation $M(T)$ (a, b et c) et la variation d'entropie magnétique $-\Delta S_M$ (d, e et f) simulées sous un champ magnétique de 1T pour les rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ avec ($x=0, 4$ et 10) respectivement. Les symboles rouges sont les données expérimentales.....	101

Chapitre V

Figure V- 1: Thermogrammes ATD des rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($0 \leq x \leq 10$).....	108
Figure V- 2: Evolution, en fonction de la température de recuit T_r , des spectres de diffraction des rayons X de l'alliage amorphe $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$	110
Figure V- 3: Taille moyenne des grains en fonction de la température de recuit de l'alliage $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$	111
Figure V- 4: Evolution de l'état de surface des rubans $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ avant et après différents recuits à des températures T_r	112
Figure V- 5: Cartographies de la distribution des éléments Fe, Cr et Si pour $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ à l'état brut.....	113
Figure V- 6: Cartographies de la distribution des éléments Fe, Cr et Si pour $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ recuit à 575K.....	113
Figure V- 7: Cartographies de la distribution des éléments Fe, Cr et Si pour $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ recuit à 775K.....	114

<i>Figure V- 8: Cartographies de la distribution des éléments Fe, Cr et Si pour $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ recuit à 875K.</i>	114
<i>Figure V- 9: Analyse EDS Pour $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ brut et le pourcentage atomiques des éléments constituants.</i>	115
<i>Figure V- 10: Analyse EDX relative à $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ recuit à 575K et pourcentage atomique des éléments constitutifs.</i>	115
<i>Figure V- 11: Analyse EDX relative à $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ recuit à 775K et pourcentage atomique des éléments constitutifs.</i>	116
<i>Figure V- 12: Analyse EDX relative à $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ recuit à 875K et pourcentage atomique des éléments constitutifs.</i>	116
<i>Figure V- 13: Evolution des spectres Mössbauer, à 300 K, du ruban $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ en fonction de la température de recuit Tr.</i>	117
<i>Figure V- 14: Evolution des spectres de diffraction des rayons X de l'alliage amorphe $Fe_{68}Cr_{12}Si_8B_{12}$ après un recuit sous vide pendant 2 h.</i>	120
<i>Figure V- 15: Evolution des spectres de diffraction des rayons X pour l'alliage amorphe $Fe_{78}Cr_2Si_8B_{12}$ après un recuit sous vide pendant 2h.</i>	121
<i>Figure V- 16: Evolution des spectres Mössbauer, à 300 K, du ruban $Fe_{68}Cr_{12}Si_8B_{12}$ en fonction de la température de recuit Tr.</i>	122
<i>Figure V- 17: Evolution des spectres Mössbauer relatifs au ruban $Fe_{78}Cr_2Si_8B_{12}$ en fonction de la température de recuit Tr.</i>	125
<i>Figure V- 18: Evolution de champ hyperfin moyen en fonction de la température de recuit pour les alliages amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0, 4$ et 10).</i>	128
<i>Figure V- 19: Evolution du déplacement isomérique moyen en fonction de la température de recuit Tr des alliages $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0, 4$ et 10).</i>	129

Liste des tableaux

Chapitre III

Tableau III- 1: Angle 2θ pour quelques rubans amorphes à base de fer préparés par trempe sur roue.	56
Tableau III- 2: Evolution du moment magnétique par atome de fer en fonction de x	61
Tableau III- 3: Valeurs de l'aimantation à saturation, M_s , et rémanente, M_r , correspondantes aux l'alliage $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ mesurées à 5K et 300K.....	63
Tableau III- 4: Paramètres magnétiques, M_0 , a_2 , H_r , H_{ex} et K_L , déduits des ajustements des courbes de la figure III- 9.	66
Tableau III- 5: Paramètres décrivant la dépendance en température de l'aimantation des rubans amorphes avec la composition $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$	72

Chapitre IV

Tableau IV- 1: Comparaison des paramètres magnéto-caloriques de l'alliage amorphe $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ avec d'autres matériaux magnétiques.....	83
Tableau IV- 2: Exposants critiques déduits expérimentalement pour les rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ avec $x = (0, 4 \text{ et } 10)$ par différentes techniques et comparaison avec d'autres littérature récente. (Abréviations : WSR = relation d'échelle)	95
Tableau IV- 3: Résultats prédites des propriétés magnétiques et magnéto-caloriques sous un champ magnétique appliqué de 1 T et des paramètres utilisés dans le modèle théorique des rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ pour $x = 0, 4 \text{ et } 10$	100

Chapitre V

Tableau V- 1: Paramètres calorimétriques obtenus à partir des thermogrammes ATD, avec une vitesse de chauffage de 10K/min, pour l'alliage amorphe $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($0 \leq x \leq 10$).....	109
Tableau V- 2: Paramètres hyperfins du ruban $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ après recuit à $Tr=800, 825, 850 \text{ et } 875K$, avec A le pourcentage d'aire, H_{hyp} le champ hyperfin, ΔE_Q la séparation quadrupolaire, IS le déplacement isomérique, x le rapport des intensités, θ l'angle entre la direction du rayonnement γ incident et la direction de l'aimantation moyenne des atomes de fer.	119
Tableau V- 3: Paramètres hyperfins déduits des ajustements des spectres relatifs au ruban $Fe_{68}Cr_{12}Si_8B_{12}$ après recuit à $Tr=575, 675 \text{ et } 725K$	123
Tableau V- 4: Paramètres hyperfins déduits des ajustements des spectres relatifs au ruban $Fe_{68}Cr_{12}Si_8B_{12}$ après recuit à $Tr=775, 800, 825, 850 \text{ et } 875K$	123
Tableau V- 5: Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres relatif au ruban $Fe_{78}Cr_2Si_8B_{12}$ après recuit à $Tr=575 \text{ et } 675K$	126
Tableau V- 6: Paramètres hyperfins déduits des ajustements des spectres relatifs au ruban $Fe_{78}Cr_2Si_8B_{12}$ après recuit à $Tr=725, 775, 800, 825, 850, 875K$	126

Introduction générale

L'état actuel de développement de nouveaux matériaux et leur compréhension à une échelle de longueur de plus en plus petite est à l'origine des progrès dans de nombreux domaines de la science des matériaux. Au fur et à mesure que la taille se réduit, les matériaux présentent des propriétés physiques et chimiques particulières et intéressantes par rapport à leurs équivalents à gros grains. Cela est particulièrement vrai dans le développement de nouveaux matériaux magnétiques pouvant servir à diverses applications technologiques. De leurs côtés, les nanomatériaux connaissent un développement rapide ces dernières années en raison de leurs applications dans les domaines technologiques tels que l'électronique, la catalyse, la céramique, le stockage de données magnétiques, les composants structurels, la réfrigération magnétique, etc. Pour répondre aux exigences technologiques dans ces domaines, la taille des matériaux doit être réduite à l'échelle nanométrique. Par exemple, la miniaturisation des appareils électroniques fonctionnels comme les transistors, les diodes, les inducteurs et les capteurs nécessite le placement ou l'assemblage de composants à l'échelle nanométrique dans des structures bien définies. Ce nouveau domaine basé sur les nanomatériaux a été nommé nanotechnologie et a émergé comme une nouvelle branche de la science et de la technologie, qui est assez diversifiée et intègre des domaines allant de la microélectronique à la biologie moléculaire. Les progrès récents de la synthèse des matériaux, les techniques de caractérisation et les installations de mesure avancées ont grandement aidé l'expansion de la nanotechnologie. Les nanomatériaux peuvent être classés en matériaux nanocristallins et en nanoparticules. Les premiers sont des matériaux polycristallins dévitrifiés du précurseur amorphe précédemment synthétisé grâce à un traitement thermique approprié avec des tailles de grains nanométrique (moins de 100 nm) tandis que le dernier fait référence à des particules dispersives ultrafines avec des diamètres inférieurs à 100 nm.

Par ailleurs, les nanoparticules magnétiques présentent une variété de comportements magnétiques inhabituels par rapport aux matériaux amorphes, principalement en raison des effets de surface / interface, y compris la rupture de symétrie, l'environnement électronique / le transfert de charge et les interactions magnétiques. Des matériaux magnétiques nanocomposites / nanocristallins ont été développés grâce au traitement thermique approprié des précurseurs amorphes initiaux des alliages à base de Fe-Si-B et Co-Si-B pour leurs propriétés magnétiques ultra-douces avec une perméabilité extrêmement élevée. Il existe différentes méthodes de préparation de nanoparticules et/ou de matériaux nanostructurés qui comprennent : (i) le

traitement au plasma (ii) la technique de dépôt et (iii) la trempe rapide et ensuite cristallisée en grains nanométriques intégrés dans une matrice encore amorphe.

Dans le présent travail de thèse, nous traitons de la troisième variante pour le traitement des matériaux magnétiques nanocristallins. Dans ce procédé, un précurseur amorphe sous forme de rubans typiquement de 40 à 50 μm d'épaisseur est d'abord obtenu par trempe sur roue. Puisque l'état amorphe est métastable, lors d'une cristallisation contrôlée au-dessus de la température de cristallisation, des grains nanocristallins se dispersent dans une matrice amorphe résiduelle.

Le but du présent travail est d'étudier l'effet de la substitution du Cr dans l'alliage amorphe $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x = 0, 2, 4, 6, 8$ et 10) sur les propriétés structurales et magnétiques ainsi qu'une étude de leurs propriétés magnétocaloriques. Pour étudier la nature de l'ordre structural et du comportement près de la température critique, le comportement critique a également été étudié. Enfin une étude de l'effet de recuit sur la structure et les propriétés hyperfines a été réalisée.

L'étude, dans ce travail, concerne :

- L'étude des propriétés structurale, magnétique et magnétocalorique ;
- L'étude de la cinétique de cristallisation.

Dans le chapitre I, nous rappelons quelques propriétés intéressantes des alliages amorphes et les différents types d'alliages amorphes ainsi que leur caractère magnétique doux. Puis des généralités sur le magnétisme sont aussi rappelées, par la suite nous décrivons le principe de l'effet magnétocalorique ainsi que la réfrigération magnétique et ce en considérant une approche thermodynamique.

Dans le chapitre II, nous présentons le principe et les étapes de l'élaboration utilisée des échantillons, nous décrivons aussi les différentes techniques de caractérisation utilisées à savoir la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie Mössbauer et le Magnétomètre utilisé pour les mesures magnétiques.

Le chapitre III introduit d'une manière générale l'effet de la concentration du Cr sur les propriétés structurales et magnétiques de l'alliage $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8$ et 10). Le but recherché est donc de contrôler le magnétisme de nos échantillons par l'insertion du Cr. Cette étude nous permettra par la suite de contrôler la température de Curie dont la valeur permet de conclure sur l'échantillon pouvant être étudié pour la réfrigération magnétique.

Dans le chapitre IV sera consacré plus particulièrement à l'étude et la simulation des propriétés magnéto-caloriques de notre alliages $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0, 4$ et 10) et ce en utilisant plusieurs modèles à savoir les courbes d'Arrott modifiés et les courbes Kovel-Fisher.

Dans le dernier chapitre, nous étudions l'effet du traitement thermique pour les échantillons relatifs à $x=0, 4$ et 10 sur la microstructure et les paramètres hyperfines obtenus par spectrométrie Mössbauer. De l'analyse des spectres aussi bien de diffraction des rayons X que de spectrométrie Mössbauer, nous avons pu identifier les phases formées suite aux recuits des échantillons.

Chapitre I. Etat de l'art

I. Introduction

Ce chapitre introduit les connaissances de base des alliages métalliques amorphes à base de fer. Il a pour but de présenter les phénomènes, les concepts et la terminologie nécessaires à la compréhension de la suite du mémoire, dans laquelle nous nous intéressons principalement aux propriétés structurales, magnétique et magnétocaloriques de ces matériaux. La structure désordonnée des métaux amorphes leur confère des propriétés uniques et intéressantes.

Dans une première étape, nous évoquons la définition des alliages ferromagnétiques doux et leurs classifications, après nous rappelons quelques rappels sur les propriétés magnétiques des alliages amorphes et nanocristallins, ensuite faisons un rappel sur le magnétisme et les différents types des matériaux magnétiques. Ces détails nous seront utiles par la suite pour interpréter les résultats obtenus.

Le chapitre se poursuit par des notions sur la réfrigération magnétique et les critères décrivant les matériaux utilisés pour cet objectif.

Enfin, il semble important d'expliquer la notion de cristallisation, ses types et les modèles utilisés ainsi que les applications des alliages amorphes.

II. Alliages ferromagnétiques doux

Un matériau est appelé matériau magnétique doux lorsque les processus d'aimantation c'est-à-dire, le mouvement de la paroi du domaine et la rotation de l'aimantation du domaine peuvent se produire dans des champs faibles ($<10^3$ A/m) [1].

Un alliage ferromagnétique est en général une solution solide des éléments principaux (Fe, Cr, Ni, Co, Al, Si, Mn, V, Mo, ...). La composition des éléments majeurs définit complètement la structure cristallographique et les caractéristiques intrinsèques du matériau telles que l'énergie d'échange, l'aimantation à saturation, la température de Curie, la résistivité électrique et thermique ainsi que l'énergies d'anisotropie.

Les matériaux magnétiques doux sont généralement utilisés dans des applications où la perméabilité élevée est nécessaire.

II.1 Classification des alliages magnétiques doux

Dans les matériaux magnétiques doux, la densité de flux est dominée par la contribution de l'aimantation. De manière générale, les matériaux magnétiques doux sont classés dans les catégories suivantes.

II.1.1 Aciers Fe-Si :

Le fer pur est considéré comme un matériau magnétique doux avec une aimantation de saturation très élevée (2,2 T) et une valeur d'anisotropie magnétocristalline relativement faible (48 kJ/m³). Habituellement, des impuretés telles que le carbone, l'azote et l'oxygène sont présentes dans les qualités courantes de fer et il est possible d'éliminer ces impuretés en utilisant un recuit sous hydrogène qui améliore d'une manière remarquable la perméabilité du fer. D'autre part, l'introduction du silicium dans le fer entraîne une forte diminution des pertes de noyau. Bien que le silicium réduit la valeur de l'aimantation de saturation, il présente l'avantage d'augmenter la résistivité électrique et la résistance mécanique de l'alliage, mais un ajout de plus de 4% de Si commencent à réduire la ductilité de l'acier Fe-Si.

II.1.2 Alliages amorphes :

Le premier verre métallique a été fabriqué par Kramer en 1934. Cela était basé sur le dépôt chimique en phase vapeur [2]. Duwez a mis au point une méthode de préparation des métaux amorphes en trempant directement l'état fondu [2]. Ultérieurement, Salli et al. ont mis au point un appareil de refroidissement dans lequel la goutte d'alliage de métal fondu était rapidement aplatie sur une surface froide [3]. Cette idée a été développée plus tard comme un appareil capable de produire des rubans amorphes de grande longueur à l'échelle commerciale [4]. Pendant des années, on pensait que l'état amorphe ne pouvait pas présenter de propriétés ferromagnétiques en raison du manque d'ordre à long distance jusqu'à ce que Gubanov [5] prédit que l'ordre à courte distance jouait un rôle important dans le ferromagnétisme. Plus généralement, on peut dire que tous les alliages peuvent exister dans un état amorphe si la vitesse de refroidissement utilisée est suffisamment rapide pour geler la structure désordonnée. La température de transition vitreuse T_g est un paramètre caractéristique au-dessus duquel le matériau vitreux est dans un état liquide dit super-refroidi et où il se comporte comme un liquide très visqueux jusqu'à la température de cristallisation. A la température de transition vitreuse (T_g), la dépendance en température de l'enthalpie commence à augmenter de façon discontinue comme le montre la figure I-1. Le

paramètre le plus important dans la production d'alliages amorphes est la capacité de formation de verre qui donne des informations sur la possibilité d'acquies un état amorphe.

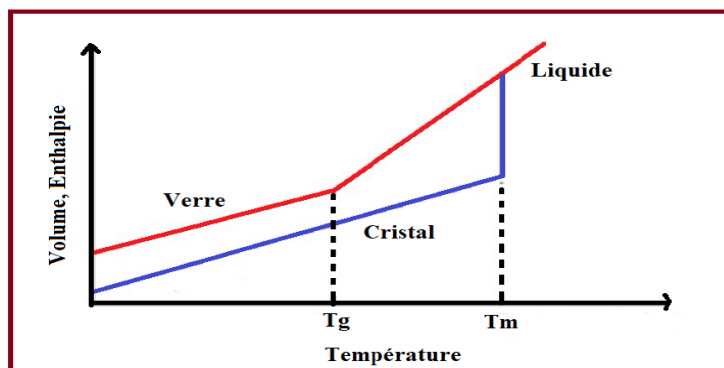


Figure I- 1: Dépendance de l'enthalpie à la température dans les métaux vitreux.

Les alliages amorphes dépendent principalement de la capacité de formation de verre d'une composition donnée. Sur la base de cette caractéristique, les alliages amorphes peuvent être divisés en grandes familles.

- ➔ **Alliages amorphes massifs** : Les alliages amorphes massifs peuvent être produits sous forme de rubans amorphes par trempe de l'état fondu avec une épaisseur bien contrôlée de 25 à 200 μm . Trois familles principales de rubans amorphes sont produites commercialement et qui sont principalement à base de fer, à base de cobalt et à base de Fe-Ni avec certains additifs qui forment le verre tels que le Bore (B), le Carbone (C) et Silicium (Si), etc.
- ➔ **Micro fils amorphes recouverts de verre** : Les micro-fils amorphes enrobés de verre sont produits en faisant d'abord fondre l'alliage dans une buse en verre à une température élevée de sorte que l'alliage fond avec la buse. Ensuite, le filament est étiré sous le jet d'eau pour produire des fils cylindriques de diamètre typique de 3-30 μm . Le revêtement de verre autour du fil est d'environ 1-15 μm d'épaisseur.
- ➔ **Films minces** : Un autre groupe important est constitué de films magnétiques minces. Les propriétés fondamentales sont liées à l'environnement local qui peut être différent en surface plutôt qu'en volume. Ces films sont produits par pulvérisation cathodique. Contrairement à la plupart des techniques de dépôt en phase vapeur, la pulvérisation n'implique aucune fusion de matière qu'elle permet le dépôt de nombreux matériaux amorphes métastables, tels que les oxydes, qui ne peuvent pas être produits par trempe à l'état fondu.

II.1.3 Alliages magnétiques nanocristallins :

Jusqu'à la fin des années quatre-vingt, les méthodes d'élaborations et les traitements thermiques ont été développés afin d'améliorer les propriétés magnétiques douces. En raison de la variation du processus de coulée rapide, la structure amorphe est toujours loin de l'état d'équilibre. Cet état de verre amorphe ou congelé tend toujours à atteindre un état plus stable par exemple par diffusion d'atomes. La partiellement cristallisée a été motivée par la nécessité de stabiliser les propriétés magnétiques à des températures élevées. Une autre considération était de minimiser la magnétostriction en créant un système à deux phases dans lequel les valeurs de magnétostriction correspondantes à deux phases annulent l'une l'autre, ce qui aboutit à un état magnétostrictif presque nul. Les efforts préliminaires réalisés pour obtenir une structure partiellement cristallisée n'étaient pas encourageants jusqu'à ce que, pour la première fois, Yoshizawa et al. élaborent le matériau magnétique doux en 1988 [6] au laboratoire Hitachi Metals. Cette découverte a introduit une nouvelle famille de matériaux magnétiques doux appelés FINEMET. Ce matériau est dérivé de l'alliage amorphe Fe-Si-B et la composition $Fe_{73,5}Si_{13,5}Nb_3B_9Cu_1$ a été brevetée dans le monde entier sous le nom FINEMETTM. Cet alliage, lorsqu'il a été recuit à 540°C pendant 1 heure, présentait une structure de grains homogène avec une taille de nanograins de 12nm. Ceci offre une saturation élevée (1,24 T), une perméabilité élevée (10^5 @ 1 kHz) et une faible coercivité (0,5 A/m). En 1990, un autre type d'alliage nanocristallin à base de Fe-Zr-B a été élaboré par Suzuki et al. appelés NANOPERM [7]. Ce système d'alliage donne une induction à saturation plus élevée (1,5-1,7 T) par rapport aux alliages FINEMET. La structure nanogranulaire est constituée de nanocristallites α -Fe ayant une taille moyenne de 10nm. Récemment, un alliage nanocristallin nommé HITPERM à forte teneur en cobalt, a été dérivé de Nanoperm dans le but d'améliorer les propriétés magnétiques à haute température [8].

III. Rappels sur le magnétisme

Le magnétisme est un phénomène physique, par lequel se manifestent des forces attractives ou répulsives d'un objet sur un autre, ou avec des charges électriques en mouvement.

III.1 Le magnétisme d'un point de vue microscopique

III.1.1 Comportement magnétique d'un atome

En s'appuyant sur le modèle de Bohr de description planétaire des atomes (Figure I- 2), le mouvement d'un électron autour du noyau peut être considéré comme circulaire et assimilé à une spire de courant. Il existe donc un moment magnétique orbital pour chaque électron, dû au

mouvement de l'électron autour du noyau. Ce moment magnétique est un multiple entier d'un moment magnétique unitaire appelé magnéton de Bohr (μ_B). A cette première contribution s'ajoute le moment magnétique de spin qui peut prendre deux valeurs, à savoir un magnéton de Bohr, positif ou négatif.

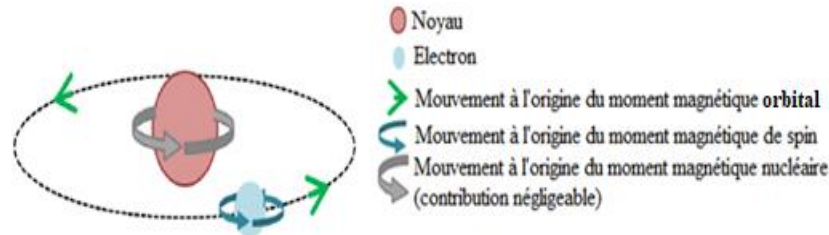


Figure I- 2: Représentation schématique de l'origine du moment magnétique d'un atome (cas d'un électron).

Au niveau atomique, les propriétés magnétiques d'un matériau sont attribuables à la contribution du moment magnétique de spin qui existe intrinsèquement dans chaque électron et à la contribution du moment orbital due à la rotation des électrons autour du noyau (figure I- 5), et dont la superposition conduit au moment magnétique m de l'atome.

III.1.2 Du microscopique au macroscopique

Pour un élément de volume ΔV comportant N atomes de moments magnétiques m_i , le moment résultant peut s'exprimer sous la forme : $\vec{m} = \sum_{i=1}^N \vec{m}_i$

L'aimantation M d'un matériau est caractérisée par la densité volumique des moments magnétiques :

$$M = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^N m_i \right)$$

La notion de polarisation magnétique est également utilisée : $J = \mu_0 M$

La réaction d'un matériau à l'application d'un champ magnétique extérieur H est caractérisée par l'induction magnétique B , suivant la relation bien connue :

$$B = \mu_0 (H + M)$$

Ainsi que la susceptibilité magnétique χ traduisant la relation entre M et H : $M = \chi \cdot H$

Ce paramètre χ est très différent suivant la nature du matériau (dia-, para- ferri-, ferromagnétique) et peut varier ou non en fonction du champ appliqué. Il peut présenter un comportement spécifique à température élevée (dans la région dite de Curie θ_C).

La relation suivante permet d'introduire la notion de perméabilité magnétique relative μ_r d'un matériau :

$$B = \mu_0 (1 + \chi)H = \mu_0 \mu_r H \quad \text{Avec} \quad \mu_r = (1 + \chi)$$

III.1.3 Comportement magnétique d'un matériau

Du point de vue magnétique, un matériau étant constitué d'atomes peut donc être considéré comme un milieu au sein duquel existe une multitude de moments magnétiques. On constate que pour un atome isolé, la grande majorité des éléments du tableau périodique présente des propriétés magnétiques. Mais en général, ces moments magnétiques ont des directions aléatoires et donc finalement au niveau macroscopique on a $\vec{M} = 0$.

De plus, rappelons que les liaisons chimiques reposent sur la mise en commun d'électrons sur une même orbite. Ainsi, de nouvelles orbitales sont créées, généralement non magnétiques. C'est pourquoi, seuls les éléments dont les électrons responsables du magnétisme appartiennent à des couches internes et donc « protégées » sont capables de préserver leur caractère magnétique au sein d'un édifice. C'est le cas des éléments du groupe du fer (couche incomplète 3d) et des éléments de la série des terres rares (couche incomplète 4f).

Un matériau peut donc présenter différents types de comportements magnétiques que l'on peut expliquer en étudiant la matière à l'échelle atomique. On propose donc une explication phénoménologique de ces différents comportements afin de pouvoir situer les matériaux ferromagnétiques, cœur de cette étude, par rapport aux autres.

III.2 Classification magnétique des matériaux

Les matériaux magnétiques se partagent en deux grandes familles :

III.2.1 Matériaux magnétiques non ordonnés

Cette classe intègre principalement les matériaux diamagnétiques et paramagnétiques.

III.2.1.1 Diamagnétisme

Le comportement diamagnétique est la « réponse magnétique » la plus universelle car il existe pour tous les matériaux. Les électrons des atomes constitutifs de la matière, plongés dans un champ d'excitation magnétique \vec{H} , voient leur trajectoire modifiée. Selon la loi de Lenz, la trajectoire des électrons varie de façon à s'opposer à la cause qui a provoqué ce changement de trajectoire. Il en résulte un moment magnétique dirigé en sens inverse du champ \vec{H} , (Figure I- 3). Cet effet étant de très faible amplitude, il n'est observable que pour les matériaux ne présentant aucun moment magnétique intrinsèque.

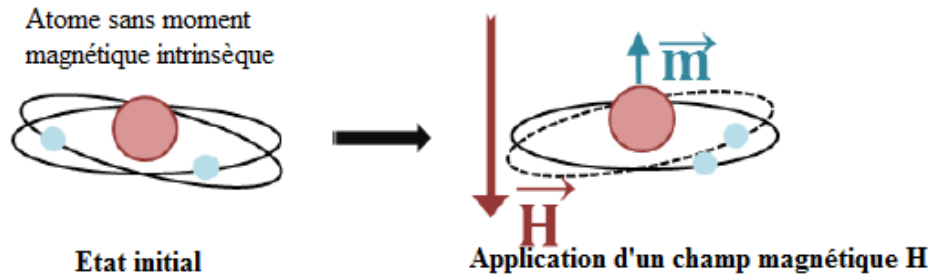


Figure I- 3: Représentation schématique de l'effet d'un champ magnétique sur un atome diamagnétique.

III.2.1.2 Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont constitués d'atomes qui possèdent un moment magnétique intrinsèque \vec{m} . Sous l'action d'un champ d'excitation magnétique \vec{H} ces moments magnétiques ont tendance à s'aligner avec lui. Cependant, l'agitation thermique perturbe cette tendance (Figure I- 4). La susceptibilité magnétique des matériaux paramagnétiques est donc positive, fonction de la température et généralement comprise entre 10^{-3} et 10^{-5} à température ambiante.

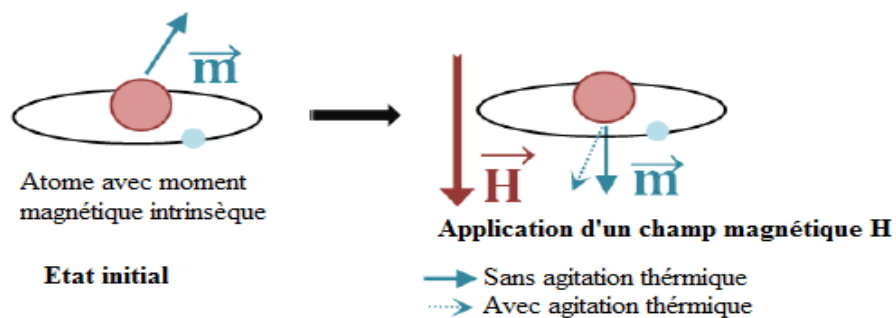


Figure I- 4: Représentation schématique de l'effet d'un champ magnétique sur un atome paramagnétique.

III.2.2 Matériaux magnétiques ordonnés

Cette sous-famille regroupe les matériaux ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques.

III.2.2.1 Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques, comme les matériaux paramagnétiques, sont constitués d'atomes qui possèdent un moment magnétique intrinsèque \vec{m} mais qui ont en plus un comportement collectif. Les moments magnétiques atomiques ont spontanément tendance à s'aligner parallèlement les uns aux autres grâce à l'énergie d'échange. Notons que l'énergie d'échange existe également dans le cas d'un matériau paramagnétique mais reste faible face à l'agitation

thermique, ce qui explique le comportement quasi-individuel des moments magnétiques. Si les moments magnétiques atomiques s'alignent dans la même direction, il s'agit d'un matériau ferromagnétique (Figure I- 5). Parfois, la disposition des atomes porteurs de moments permet la subdivision du réseau cristallin en au moins deux sous-réseaux tels que les moments s'arrangent de façon antiparallèle d'un sous-réseau à l'autre. Si l'aimantation résultante est nulle, le matériau est dit antiferromagnétique. Dans le cas où les aimantations des sous-réseaux ne se compensent pas totalement, on parle de matériaux ferrimagnétiques.

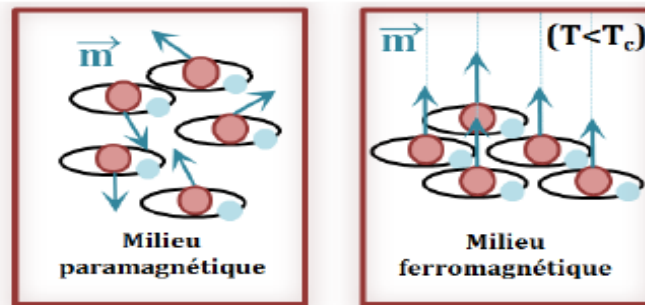


Figure I- 5: Comparaison des milieux paramagnétique et ferromagnétique (échelle atomique).

III.3 Cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis a pour objectif de savoir toutes les informations du matériau magnétique ou bien c'est la carte d'identité de ce dernier. Il représente l'aimantation du matériau en fonction du champ magnétique externe qui lui est appliqué.

Le tracé de la courbe d'aimantation ou cycle d'hystérésis $M(H)$, permet de déterminer les grandeurs suivantes :

- M_S , l'aimantation à saturation ;
- H_S , le champ à saturation ;
- M_r : aimantation rémanente ;
- H_C , le champ coercitif.

La figure I- 6 représente des cycles d'hystérésis possibles, associés à différents matériaux magnétiques.

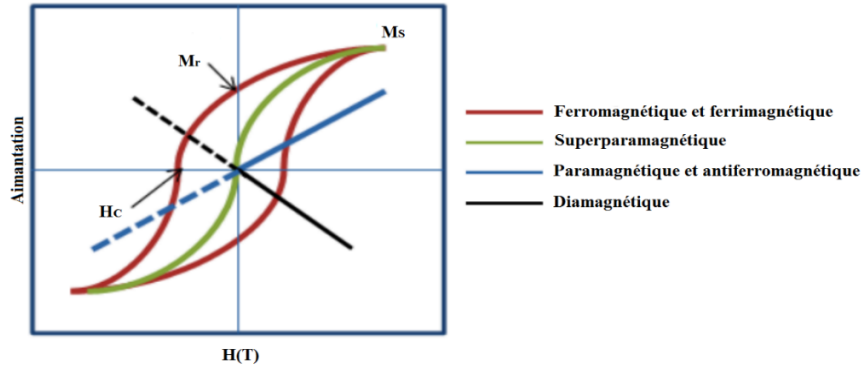


Figure I- 6: Cycles d'hystérésis correspondants aux différents types de matériaux magnétique [9].

En général, pour interpréter un cycle d'hystérésis des matériaux, deux grandeurs physiques sont utilisées : l'aimantation rémanente M_r et le champ coercitif H_c . De plus, les matériaux magnétiques sont caractérisés par leurs propriétés dites intrinsèques (qui dépendent de la composition chimique) et extrinsèques (fonction de la microstructure). Ces deux types de propriétés (intrinsèques et extrinsèques) déterminent le champ d'application technologique des matériaux magnétiques.

III.4 Classification des matériaux magnétiques

En pratique, la forme du cycle d'hystérésis permet de distinguer les types de matériaux magnétiques qui sont principalement classés en trois grandes familles : doux (qui sont la base de cette étude).

III.4.1 Matériaux magnétiques doux

Ces matériaux se caractérisent par un cycle d'hystérésis étroit et peuvent être aimantés ou désaimantés facilement (Figure I- 7 (a)). Le champ coercitif ne dépasse pas 1250e [10]. Ces matériaux, entre autres FeNi et FeSi, sont utilisés dans les circuits magnétiques comme transformateurs ou pièces de blindage magnétique.

III.4.2 Matériaux magnétiques durs

Ces matériaux se caractérisent par un cycle d'hystérésis large (Figure I- 7 (b)), et gardent une polarisation importante après l'élimination du champ appliqué. Ils possèdent un grand champ coercitif (supérieur à 1250e) [11]. On peut citer à titre d'exemple les ferrites durs et les aimants à base de terres rares.

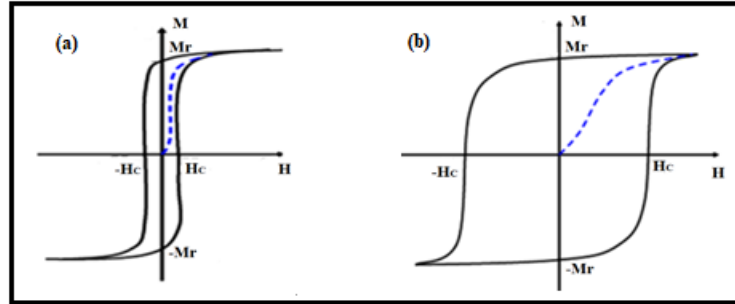


Figure I- 7: Cycles d'hystérésis correspondant aux matériaux magnétiques doux et durs.

III.5 Processus d'aimantation

La réduction des dimensions des objets conduit à des processus de retournement de l'aimantation, totalement différents de ceux rencontrés dans les matériaux massifs et les films minces [12]. En effet, dans le cas d'une particule de très grande taille, comme montré sur la figure I- 8, le retournement s'effectue par le déplacement des parois de domaines. Cela conduit à un champ coercitif élevé. Or, dans une paroi, les moments magnétiques changent progressivement d'orientation pour passer de la direction d'un domaine à celle du voisin.

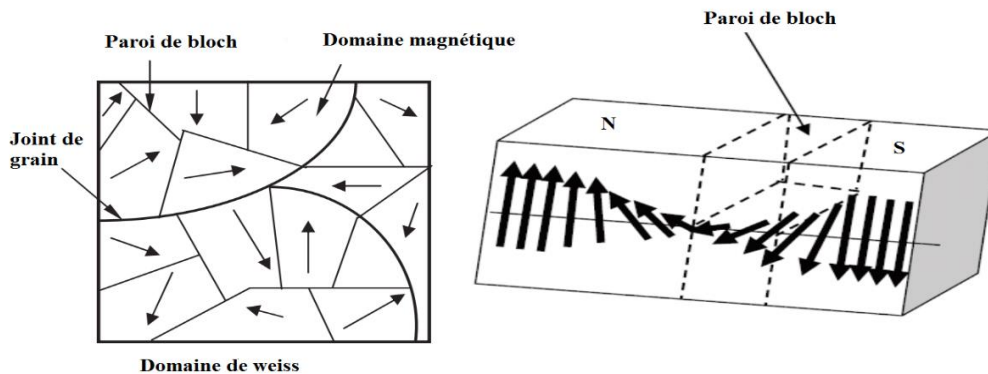


Figure I- 8: Domaines magnétiques à l'intérieur d'un matériau ferromagnétique.

L'existence des domaines s'explique par l'établissement d'un état dans lequel la somme des énergies créés par ce phénomène est minimale [13]. L'organisation d'un matériau ferromagnétique monocristallin se constitue en domaines qui correspondent à la minimisation des énergies suivantes :

- L'énergie d'échange : énergie de type microscopique qui résulte de la mise en commun partielle des trajectoires d'un électron périphérique entre deux atomes voisins (figure I- 9 (a)). Cette énergie a tendance à aligner les moments magnétiques microscopiques de chaque atome (figure I- 9 (b)).

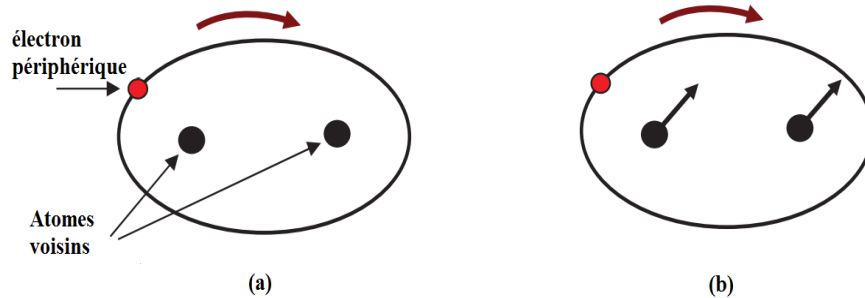


Figure I- 9: (a) Mouvement de l'électron commun, (b) Alignement des moments magnétiques.

- L'énergie d'anisotropie magnéto cristalline : à l'état solide, le fer, le cobalt et le nickel cristallisent respectivement dans les systèmes cubiques centré, cubique faces centrées et hexagonal (figure I- 10). La distance entre deux atomes voisins dépend de leurs positions relatives dans le réseau cristallin.

En raison de l'énergie d'échange qui règne entre les différents atomes, les moments magnétiques microscopiques ont tendance à s'aligner. Quelle que soit la structure cristallographique, celle-ci rend généralement anisotrope nombre de propriétés physiques, et particulièrement, les propriétés magnétiques. Ainsi, il faut plus ou moins d'énergie pour aimanter un matériau dans certaines directions (figure I- 10). Cela revient à définir des directions de « facile aimantation » et de « difficile aimantation ».

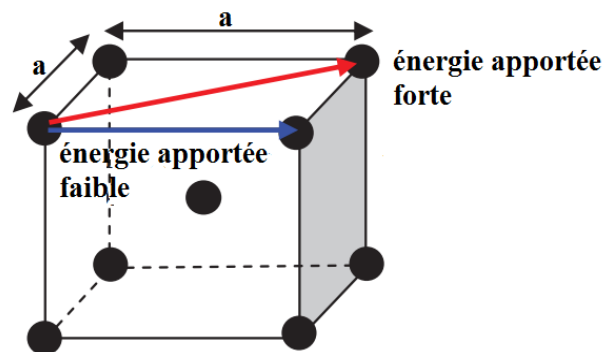


Figure I- 10: Energie à fournir pour aimanter un matériau.

- L'énergie magnétoélastique (ou l'énergie magnétostrictive) qui correspond à l'énergie mécanique qu'il a fallu fournir au matériau pour modifier les mises en commun d'électrons. La distance entre chaque atome dans l'état solide est régulière, la mise en commun d'électrons se fera toujours de façon préférentielle entre les atomes les plus proches physiquement. Seule une contrainte mécanique peut modifier la distance séparant deux atomes, et par là même la mise en commun d'électrons (figure I- 11).

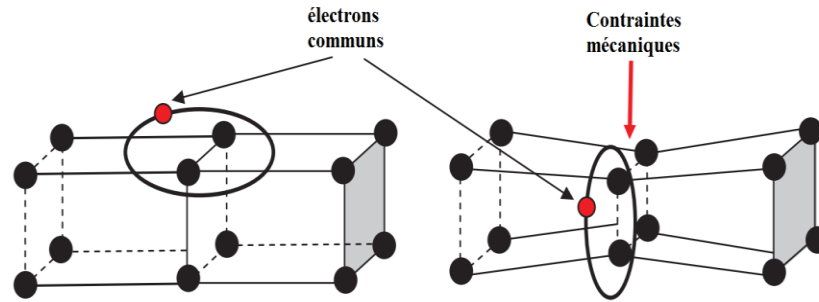


Figure I- 11: Influence d'une contrainte mécanique.

- L'énergie magnétostatique correspondant à l'action sur chaque atome des champs magnétiques créés par tous les atomes voisins (figure I- 12).

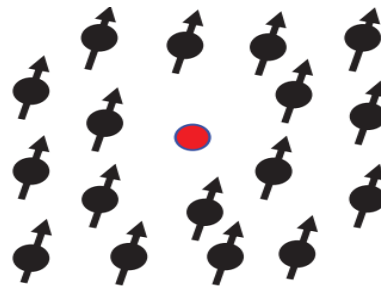


Figure I- 12: Illustration de l'énergie magnétostatique.

III.6 Influence d'un champ magnétique extérieur

L'application d'un champ magnétique extérieur H se traduit par l'introduction d'un nouveau terme d'énergie qui modifie l'état primitif d'équilibre énergétique du matériau pour créer une nouvelle configuration [9], [14].

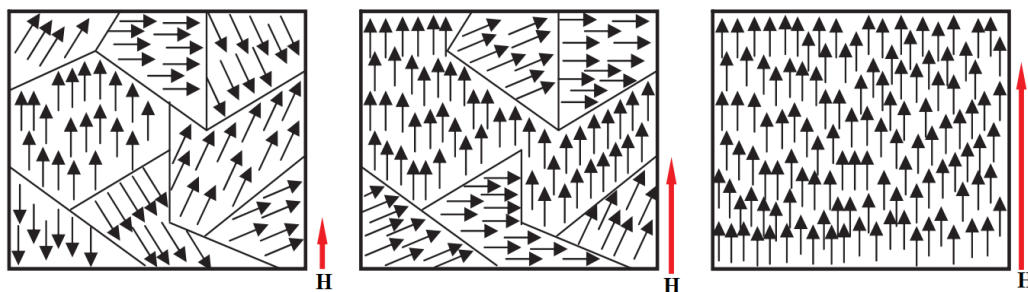


Figure I- 13: Evolution des domaines de Weiss sous l'action d'un champ magnétique extérieur croissant dans un matériau ferromagnétique.

Il se produit d'abord une augmentation de certains domaines au détriment de leurs voisins par déplacements des parois (figure I- 13). Pour des champs faibles, ce déplacement reste encore réversible. Quand les champs sont plus forts, les déplacements deviennent irréversibles : les domaines deviennent moins nombreux, leur direction de l'aimantation spontanée s'oriente

progressivement suivant la direction du champ H . Pour des champs importants, les dernières parois disparaissent et on obtient la saturation macroscopique du matériau (figure I- 14).

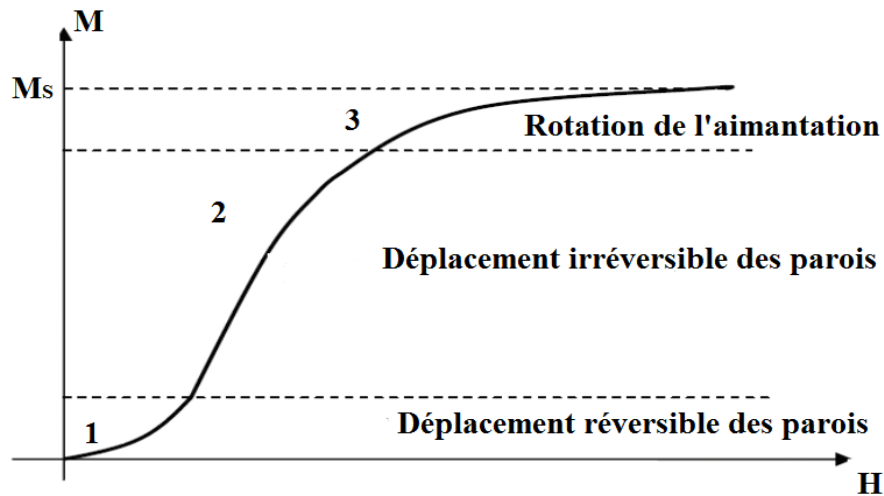


Figure I- 14: Effet de l'application d'un champ extérieur sur la courbe de 1^{ère} aimantation [20].

Le mouvement des parois est fonction de nombreux paramètres. On distingue entre autres : la conductivité du matériau, l'intensité et la vitesse de l'excitation ainsi que le nombre d'obstacles.

IV. L'effet magnétocalorique et son application pour la réfrigération magnétique

IV.1 Principe de l'effet magnétocalorique

L'effet magnétocalorique (EMC) est une propriété physique du matériau magnétique consiste en un réchauffement ou un refroidissement (tous deux réversibles) du matériau autour de sa température de Curie sous l'application d'un champ magnétique extérieur [15].

Cet effet est appelé la démagnétisation magnétique. L'entropie totale d'un matériau magnétique est la somme de l'entropie du réseau (S_r), de l'entropie électronique (S_e) et de l'entropie magnétique (S_M) [15]. Dans la plupart des cas, l'entropie électronique et celle du réseau sont indépendantes du champ magnétique H . Par contre l'entropie magnétique dépend essentiellement de H . En effet l'application d'un champ magnétique a tendance à aligner les moments magnétiques. Étant donné que l'entropie totale des spins et du réseau reste constante (l'entropie électronique est négligeable devant l'entropie magnétique et celle du réseau), l'entropie se déplace du système de spins au réseau. Il en résulte une diminution de l'entropie magnétique S_M et par conséquent une augmentation de l'entropie du réseau entraîne ainsi une production de chaleur. La quantité de chaleur produite (Q_1) est évacuée par l'intermédiaire d'un fluide qui est généralement de l'eau.

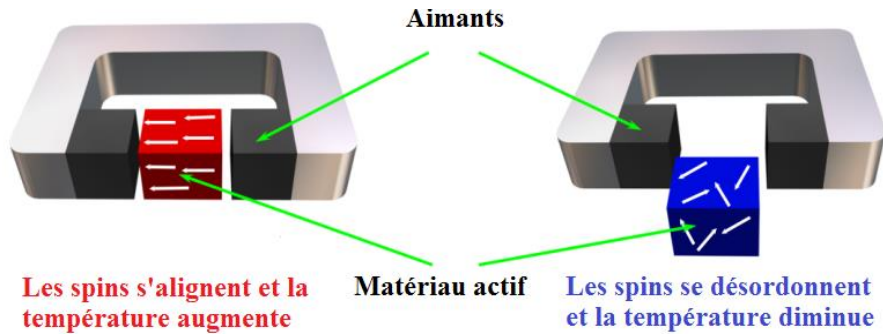


Figure I- 15: Schéma du principe de l'effet magnétocalorique.

Dans le cas contraire, quand le champ appliqué est enlevé de l'échantillon magnétique, les moments magnétiques tendent à devenir désordonnés et l'entropie magnétique S_M augmente ainsi. Une quantité de chaleur (Q_2) sera pompée du réseau ce qui entraîne un refroidissement du matériau (figure I- 15). Plusieurs études ont montré que dans le cas des réfrigérateurs magnétiques travaillant avec le gadolinium, on obtient un rendement de l'ordre de 60% d'un cycle de Carnot idéal [16]. Notons à ce propos, que ce rendement est supérieur à celui obtenu dans le cas de la réfrigération conventionnelle (<40%). Ce meilleur rendement est attribué à la plus faible quantité d'énergie perdue et à la réduction de l'émission de CO_2 pendant un cycle de réfrigération, d'où l'avantage de la réfrigération magnétique.

Thermodynamiquement (figure I- 16), L'application d'un champ magnétique créant de l'ordre dans le matériau conduit à une courbe d'entropie à un champ H_2 en dessous de celle à un champ H_1 : si $H_1 < H_2$. Ainsi, la variation d'un champ magnétique $\Delta H = H_2 - H_1$ en condition adiabatique ($\Delta S = 0$) c'est-à-dire sans transfert de chaleur du matériau magnétique vers l'extérieur, conduit à une variation de température $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$. En condition isotherme ($\Delta T = 0$) cela conduit à une variation d'entropie $\Delta S_{isoT}(T, \Delta H)$, c'est à dire à un transfert de chaleur Q/T . Le paragraphe suivant traite de ces aspects thermodynamiques.

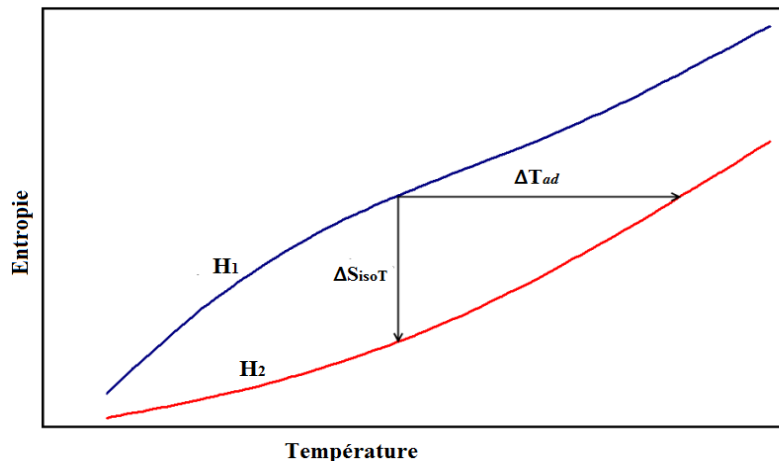


Figure I- 16: Diagramme de l'entropie totale en fonction de la température pour deux champs magnétiques différents H_1 et H_2 ($H_1 < H_2$).

IV.2 Approche thermodynamique

Pour une bonne compréhension de l'effet magnétocalorique, il est préférable de rappeler les propriétés thermodynamiques d'un matériau magnétique plongé dans un champ magnétique qui est décrit, thermodynamiquement parlant, par l'enthalpie libre G [15]:

$$G(P, H, T) = U + P \times V - \mu_0 M \times H - T \times S \quad (1.1)$$

Où U est l'énergie interne ; P , H et T sont les variables intensives : pression, champ magnétique et température ; V , M et S sont les variables extensives : volume, aimantation et entropie ; μ_0 est la perméabilité magnétique du vide. La différentielle totale de G a pour expression :

$$dG(P, H, T) = dU + PdV - \mu_0 HdM - TdS + VdP - \mu_0 MdH - SdT \quad (1.2)$$

Si l'on considère P , H et T comme variables d'état, l'équation 1.2 se réduit à :

$$dG(P, H, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{H, T} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{P, T} dH + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, H} dT \quad (1.3)$$

En identifiant les équations 1.2 et 1.3, on retrouve d'une part la variation d'énergie interne donnée par le premier principe de la thermodynamique :

$$dU = TdS + \mu_0 HdM - PdV \quad (1.4)$$

Et d'autre part, dG qui se réduit à :

$$dG(P, H, T) = VdP - \mu_0 MdH - SdT \quad (1.5)$$

En identifiant maintenant l'expression 1.5 à l'expression 1.3, on obtient les équations d'état suivantes :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{H,T} \quad (1.6)$$

$$\mu_0 M = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T} \quad (1.7)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H} \quad (1.8)$$

En dérivant ces expressions on en déduit les relations dites de Maxwell. Par exemple, avec les équations 1.7 et 1.8 :

$$\begin{aligned} \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} &= - \frac{\partial}{\partial T} \left(\left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{P,T} \right)_{P,H} = - \frac{\partial}{\partial H} \left(\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,H} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} \\ \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} &= \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} \end{aligned} \quad (1.9)$$

Grâce à cette équation, la variation d'entropie associée à l'effet magnétocalorique à pression et température constante, correspondant au ΔS_{isoT} de la figure I- 16, peut être déterminée :

$$\begin{aligned} \int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH &= \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{P,T} dH = \Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2) \\ \int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH &= \Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2) \end{aligned} \quad (1.10)$$

Cette variation d'entropie est souvent appelée variation d'entropie magnétique ΔS_M . Cela se justifie dans le cas où l'application du champ magnétique change uniquement l'ordre magnétique du matériau.

De cette équation, on voit que l'on peut utiliser une mesure magnétique pour obtenir cette variation d'entropie. L'équivalent discret de l'équation 1.10 est :

$$\Delta S = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \mu_0 \Delta H_i \quad (1.11)$$

Cette équation est applicable soit sur une mesure d'aimantation en fonction de la température pour différents champs constants soit sur une mesure d'aimantation en fonction du champ pour différentes températures constantes ce qui est généralement le cas car ce dernier type de mesure est plus rapide.

La grandeur ΔS_M est reliée à la quantité de chaleur qui peut être transférée du côté froid T_1 au côté chaud T_2 . Cette quantité, appelée capacité de réfrigération est définie comme :

$$q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T, H_1 \rightarrow H_2) dT \quad (1.12)$$

S étant une variable de P , H et T , sa différentielle prend la forme :

$$S = S(P, H, T)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{H,T} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{P,T} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,H} dT \quad (1.13)$$

On définit la capacité calorifique à pression et champ constants comme :

$$C_{P,H} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,H} \quad (1.14)$$

En utilisant la relation de Maxwell (équation 1.9) et la capacité calorifique ainsi définie et, en considérant le système à pression constante, on peut réécrire l'équation 1.13 de la différentielle de l'entropie :

$$dS = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dH + \frac{C_{P,H}}{T} dT \quad (1.15)$$

Pour un environnement isotherme ($dT = 0$), dS est la variation d'entropie correspondant à la variation infinitésimale dH . On retrouve la variation d'entropie définie à la figure I- 16 de l'équation 1.10 en considérant une variation $\Delta H = H_2 - H_1$ c'est à dire une intégration de H_1 à H_2 . On note ici que la variation d'entropie sera d'autant plus élevée que la variation d'aimantation ($\partial M/\partial T$) sera importante. C'est le cas dans un composé magnétique autour de sa température critique ; par exemple, autour de la température de Curie T_C pour un ferromagnétique.

Pour ($dH = 0$), on peut déterminer l'entropie à partir de la capacité calorifique grâce à l'équation 1.15 :

$$dS = \frac{C_{P,H}}{T} dT \quad (1.16)$$

$$S(T, H) = \int_0^T \frac{C_{P,H}}{T} dT \quad (1.17)$$

Ainsi, la variation d'entropie due à $\Delta H = H_2 - H_1$ peut aussi s'écrire [15]:

$$\Delta S(T, H_1 \rightarrow H_2) = \int_0^T \frac{C_{P,H_2} - C_{P,H_1}}{T} dT \quad (1.18)$$

Cela donne une autre méthode pour déterminer la variation d'entropie à partir de mesures de capacité calorifique. Notons qu'à partir l'équation (1.18) que la variation d'entropie, dépendant de $1/T$, augmente en rapprochant du zéro absolu.

En considérant un environnement adiabatique ($dS = 0$), à partir de l'équation 1.15 on peut obtenir l'expression de la variation de température ΔT à pression constante correspondant au ΔT_{ad} de la figure I- 16 :

$$dT = -\frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dH \quad (1.19)$$

$$\Delta T(T, H_1 \rightarrow H_2) = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{P,H}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,H} dM \quad (1.20)$$

Ainsi, l'effet magnétocalorique dépend directement de la variation de l'aimantation et du champ appliqué. En revanche, l'analyse des deux équations 1.10 et 1.20 fournit des indications sur les propriétés magnétocaloriques à partir de deux grandeurs thermodynamiques ΔS_M et ΔT_{ad} d'un matériau magnétique. Le détail de ces relations sera évoqué dans les paragraphes consacrés aux méthodes de caractérisation des matériaux à effet magnétocalorique.

IV.3 Application de l'effet magnétocalorique pour la production du froid

En se basant sur l'effet magnétocalorique, la réfrigération magnétique est une technologie propre et moins polluante par rapport la réfrigération classique. Elle n'utilise pas des gaz nocifs et présente un bon rendement énergétique. Elle est toutefois comparable au système classique dans son fonctionnement. En effet, le cycle « compression/décompression » du fluide frigorigène dans un réfrigérateur traditionnel, est remplacé dans ce nouveau système par un cycle « aimantation/désaimantation » du matériau magnéto réfrigérant (figure I- 17).

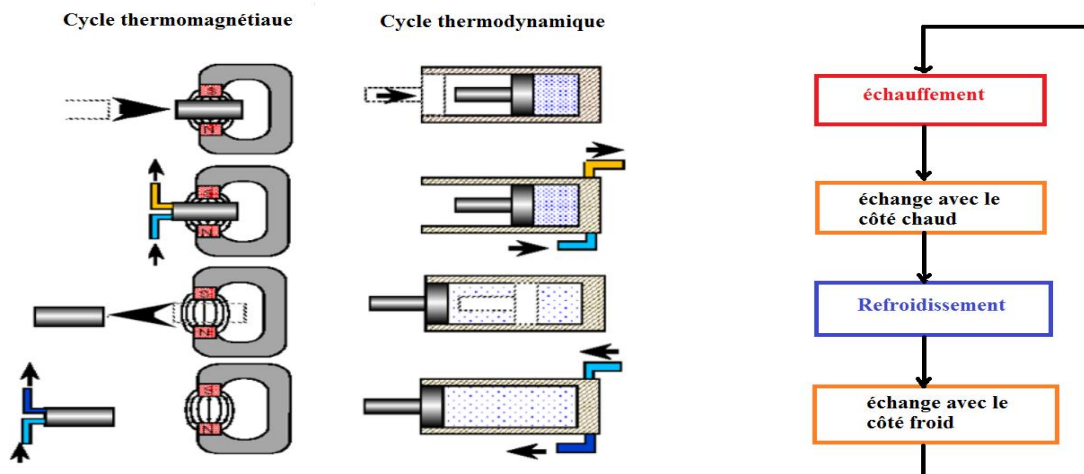


Figure I- 17: Analogie entre le cycle thermomagnétique et le cycle thermodynamique classique.

Le principe de la réfrigération magnétique se décompose en quatre étapes :

- ✓ Le matériau magnéto réfrigérant est dans un état désordonné à une température initiale T_i ,

- ✓ L'application d'un champ magnétique entraîne sa mise en ordre accompagnée par l'élévation de sa température,
- ✓ Cet excédent de température est évacué par un fluide frigoporteur,
- ✓ L'annulation du champ : désordonne le matériau et provoque la chute de sa température.

Le froid généré est ensuite récupéré par le réfrigérateur pour refroidir et le matériau magnéto réfrigérant retourne à son état initial à la température T_i .

IV.4 Les matériaux magnétocaloriques

Le gadolinium est le matériau de référence pour la réfrigération magnétique à température ambiante [15], [17]–[19]. C'est le seul élément magnétique métallique (terre rare) disponible à l'état pur, qui possède un effet magnétocalorique (EMC) à la température ambiante. Sa température de curie est proche de la température ambiante (293K), et présente un grand effet magnétocalorique de l'ordre de $81,4 \text{ mJ.cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ (pour $\Delta H = 5\text{T}$) [15], [20], [21]. Cependant, son prix élevé (jusqu'à 3500 €/kg) et ses réserves limitées l'écartent des matériaux magnéto réfrigérant possibles pour des applications « grand public ». Il est donc important de trouver un autre matériau magnétocalorique. Ce matériau visé pour la réfrigération magnétique doit répondre à deux critères :

- Une variation d'entropie magnétique $\Delta S_M(T)$ élevée ;
- Une variation de température ΔT_{ad} élevée correspondant à une faible capacité calorifique.

Ces deux critères sont étroitement liés à la nature de transition magnétique qu'elle soit du premier ou bien du second ordre.

Les matériaux du premier ordre possédant une transition de phase magnétique du premier ordre, présentent de fortes variations d'entropie magnétique $\Delta S_M(T)$ mais sur un faible domaine de température δT_{FWHM} . C'est dans cette famille que l'on retrouve les matériaux présentant un effet magnétocalorique géant. Toutefois, l'irréversibilité de ces systèmes et leur cinétique lente peuvent entraîner des artefacts de mesures. En effet, la relation de Maxwell (équation 1.9) ne peut être utilisée que dans le cas d'un système à l'équilibre, son application hors équilibre peut conduire à des surestimations de ΔS_M [22], [23]. De plus, ces matériaux peuvent présenter quelques inconvénients comme un vieillissement précoce dû aux modifications structurales accompagnant généralement ces transitions. Enfin, les pertes par hystérésis ainsi que les cinétiques assez lentes de ces transitions pourraient réduire l'efficacité des matériaux à effet magnétocalorique géant dans les systèmes de réfrigération à cycle rapide [21].

Les matériaux du second ordre possèdent de plus faibles amplitudes de $\Delta S_M(T)$ et ΔT_{ad} mais leurs effets s'étendent sur une large plage de température δT_{FWHM} (figure I- 18) et sont exempts de phénomènes pénalisants tels que l'hystérésis, la cinétique lente et les modifications structurales contrairement aux transitions du 1^{ère} ordre.

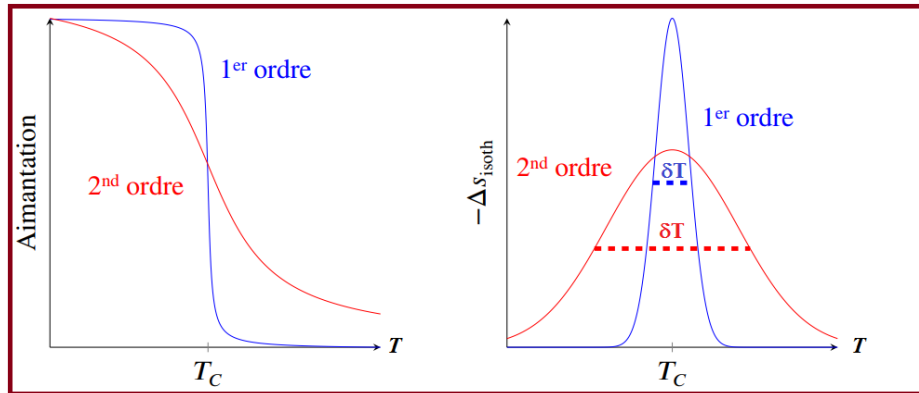


Figure I- 18: Transitions de phase et variation de l'entropie magnétique associées d'après [24].

IV.4.1 Evaluation et sélection des matériaux magnétocaloriques

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe précédent, la variation d'entropie magnétique ΔS_M et la variation de la température adiabatique ΔT_{ad} sont deux critères pour décrire les propriétés magnétocaloriques d'un matériau. Cependant, ces deux critères ou bien la comparaison indépendante de ΔS_M et ΔT_{ad} ne permet pas d'obtenir une estimation complète des performances magnétocaloriques des matériaux. Pour une bonne évaluation et une bonne comparaison, deux autres valeurs caractéristiques sont pris à la fois en compte en plus ΔS_M et ΔT_{ad} et qui sont : la capacité de réfrigération (RC) et le pouvoir de refroidissement relatif (RCP) [15], [21].

La capacité de réfrigération (RC : Refrigerant Capacity) est la quantité de chaleur qui peut être transmise pendant un cycle thermodynamique, prenant en compte la forme et la largeur du pic de $\Delta S_M(T)$. C'est un meilleur critère pour l'évaluation de l'intérêt technologique d'un matériau. En intégrant la courbe de variation d'entropie entre deux températures encadrant le maximum de la variation d'entropie magnétique $\Delta S_M(T)$, on obtient la capacité de réfrigération RC :

$$RC = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M(T) dT \quad (1.21)$$

Lorsque l'on considère ce critère, la différence de performance entre les matériaux à transition du premier et du second ordre est nettement réduit.

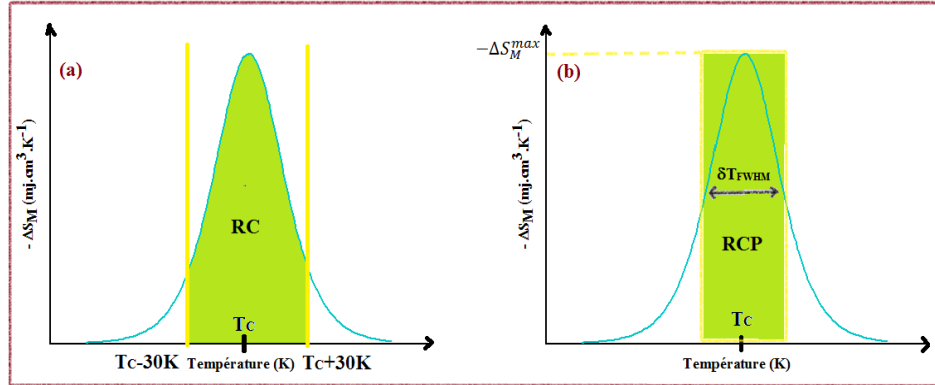


Figure I- 19: Représentations graphiques de la capacité de réfrigération RC (a) et du pouvoir de refroidissement relatif RCP (b).

Le pouvoir de refroidissement relatif ou *RCP* (Relative Cooling Power) qui est la deuxième valeur importante, est calculée soit à partir de ΔS_M , donc on aura $RCP(S)$; soit à partir de ΔT_{ad} , avec $RCP(T)$.

$RCP(S)$ correspond au produit de la variation d'entropie maximale de $\Delta S_M(T)$ par sa largeur à mi-hauteur δT_{FWHM} :

$$RCP(S) = -\Delta S_M^{\text{max}} \times \delta T_{FWHM} \quad (1.22)$$

De la même façon, $RCP(T)$ correspond au produit de la variation de température adiabatique maximale de $\Delta T_{ad}(T)$ par sa largeur à mi-hauteur δT_{FWHM} :

$$RCP(T) = -\Delta T_{ad}^{\text{max}} \times \delta T_{FWHM} \quad (1.23)$$

Ces deux valeurs *RC* et *RCP* représentent la capacité de réfrigération magnétique au sens large, les valeurs de *RCP* obtenues sont généralement égales à 4/3 des valeurs de *RC* pour des réponses magnétocaloriques classiques (figure I- 19).

En bref, pour qu'un matériau visé pour la réfrigération magnétique, il doit avoir un fort effet magnétocalorique ; ce phénomène est proportionnel au moment magnétique, mais aussi à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température qui est plus grande pour une transition du premier ordre.

Dans la perspective de la mise en application, d'autres critères sont à prendre en compte :

- Un effet magnétocalorique couvrant une large gamme de température,
- Une faible capacité calorifique massique et une grande conductivité thermique pour optimiser les échanges thermiques,
- Une grande résistance électrique pour limiter les pertes par courant de Foucault,

- L'absence d'hystérèse magnétique pour l'efficacité du processus d'aimantation,
- L'absence d'hystérèse thermique pour la réversibilité du cycle thermodynamique,
- Des matières premières peu coûteuses et non toxiques,
- Des matériaux simples à mettre en forme,
- Des matériaux résistants à la corrosion.

V. Références

- [1] R. C. O'Handley, "Soft magnetic materials," *Mod. Magn. Mater.*, vol. 46, 2000.
- [2] P. Duwez and S. C. H. Lin, "Amorphous ferromagnetic phase in iron-carbon-phosphorus alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 10, pp. 4096–4097, 1967.
- [3] I. S. Miroshnichenko and I. V Salli, "A device for the crystallization of alloys at a high cooling rate," *Ind. Lab.*, vol. 25, no. 11, pp. 1463–1464, 1959.
- [4] R. Pond and R. Maddin, "A method of producing rapidly solidified filamentary castings," *Trans. Met. Soc. AIME*, vol. 245, p. 247, 1969.
- [5] A. J. Gubanov. *Soviet Phys.-SoLid State* 2, 468 (1960).
- [6] Y. al Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi, "New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 10, pp. 6044–6046, 1988.
- [7] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino, and T. Masumoto, "High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe–Zr–B alloys with ultrafine grain structure," *Mater. Trans. JIM*, vol. 31, no. 8, pp. 743–746, 1990.
- [8] M. A. Willard *et al.*, "Structure and magnetic properties of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ nanocrystalline alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 12, pp. 6773–6777, 1998.
- [9] A. Benabou, "Contribution à la caractérisation et à la modélisation de matériaux magnétiques en vue d'une implantation dans un code de calcul de champ." Lille 1, 2002.
- [10] P. Villars and L. D. Calvert, "Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermediate Phases," *Am. Soc. Met. Cleveland, OH*, 1985.
- [11] A. Guittoum *et al.*, "X-ray diffraction, microstructure, Mössbauer and magnetization studies of nanostructured $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy prepared by mechanical alloying," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 7, pp. 1385–1392, 2008.
- [12] D. Givord, "Matériaux à propriétés spécifique: les Matériaux magnétiques," *Rapp. du Lab. Louis Néel, CNRS Grenoble*, 2000.
- [13] D. E. L. TECHNIQUES, "Fonderie et moulage, sous la responsabilité de MASCRE Claude et DUFLOT Jean, volume M 6," *Ed. Les Tech. l'Ingénieur*, 1998.

-
- [14] M. Azzouz, "Identification-optimisation paramétrique et quantification des pertes dans les matériaux ferromagnétiques doux," *Mémoire Magister, Univ. Batna*, 2006.
- [15] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, "The magnetocaloric effect and its applications. Institute of Physics Publishing," *Bristol and Philadelphia*, 2003.
- [16] J. Kanamori, "Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 10, no. 2–3, pp. 87–98, 1959.
- [17] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr, "Some common misconceptions concerning magnetic refrigerant materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 9, pp. 4614–4622, 2001.
- [18] K. A. Gschneidner Jr and V. K. Pecharsky, "Magnetocaloric materials," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 387–429, 2000.
- [19] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr, "Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 200, no. 1–3, pp. 44–56, 1999.
- [20] Q. Recour, T. Mazet, and B. Malaman, "Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_2$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$)," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 18, p. 185002, 2008.
- [21] K. A. Gschneidner Jr, V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, "Recent developments in magnetocaloric materials," *Reports Prog. Phys.*, vol. 68, no. 6, p. 1479, 2005.
- [22] J. S. Amaral and V. S. Amaral, "The effect of magnetic irreversibility on estimating the magnetocaloric effect from magnetization measurements," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 4, p. 42506, 2009.
- [23] G. J. Liu *et al.*, "Determination of the entropy changes in the compounds with a first-order magnetic transition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 3, p. 32507, 2007.
- [24] A. Lebouc, F. Allab, J.-M. Fournier, and J.-P. Yonnet, "Réfrigération magnétique," *Tech. l'Ingénieur*, 2005.

**Chapitre II. Techniques expérimentales de synthèse et de caractérisation
des échantillons**

I. Introduction

Ce chapitre présente la technique d'élaboration utilisée pour la synthèse de nos échantillons ainsi que l'ensemble des techniques utilisées pour leurs caractérisations structurale et magnétique. Dans ce qui suit, nous présentons les principes de fonctionnement ainsi que les fondements théoriques de ces techniques. L'ensemble de ces techniques vise à caractériser la structure des rubans étudiés à savoir l'analyse différentielle thermique (*ATD*), la diffraction des rayons X (*DRX*) et la microscopie électronique à balayage (*MEB*). De son côté, la spectrométrie Mössbauer en transmission permet d'analyser aussi bien la structure cristallographique que le magnétisme des échantillons. Aussi, les propriétés magnétiques de tels matériaux sont rendues possibles au travers l'analyse des cycles d'hystérésis et des courbes d'aimantation *ZFC/FC*. Ces mesures ont été réalisées par un magnétomètre à échantillon vibrant (*VSM*).

Par ailleurs, pour l'étude de la cinétique de cristallisation, les échantillons ont subi des recuits sous vide à différentes températures (T_r) et pour différentes durées (t_r). Le banc de recuit utilisé pour réaliser cette opération est présenté lui aussi dans ce chapitre.

II. Préparation des échantillons

II.1 Préparation de l'alliage maître

Une série de rubans d'alliages amorphes $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ avec $x=0, 2, 4, 6, 8$ et 10 a été préparée dans un four à arc sur un foyer de cuivre refroidi à l'eau sous une atmosphère d'Argon (Ar) pur. Les éléments constitutifs de ces alliages sont de puretés : Fe (99,98%), Cr (99,99%), B (99,5%) et Si (99,9%). Les quantités requises de chaque élément pour l'élaboration de chaque échantillon ont été pesées avec précaution à l'aide d'une balance électronique de précision, puis placées sur le foyer en cuivre à l'intérieur du four à arc. Avant la fusion, la chambre du four a été évacuée (pression atteinte : 10^{-4}Torr) et soumise à une injection de gaz d'Ar. Le processus a été répété plusieurs fois pour éliminer l'air résiduel. La chambre du four se trouve à la fin, de cette opération, dans une atmosphère d'Ar. Finalement, les éléments constitutifs de l'échantillon désiré sont ensuite fondus. La figure II.1 schématise le four à arc utilisé pour la préparation de l'alliage mère.



Figure II- 1: Machine de fusion à arc.

II.2 Préparation du ruban par trempe rapide

La trempe ultra rapide est une méthode de production largement utilisée pour la solidification rapide des matériaux ainsi que pour la préparation de rubans métalliques amorphes [1, 2]. Afin de préparer des alliages amorphes $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ sous formes de ruban avec x variant de 0 à 10, nous avons utilisé une installation de trempe à l'état fondu. Nos échantillons ont été élaborés au laboratoire de Physique et Matériaux Microélectronique Automatique et Thermique (LPMMAT) de la Faculté des Sciences-Ain Chock, Université Hassan II, Casablanca. L'alliage mère est écrasé en petits morceaux puis placé à l'intérieur du creuset en tube de quartz afin qu'il soit refondu par un four à induction au moyen d'un générateur d'une puissance maximale de 25kW à une fréquence nominale de 10kHz . La Figure II- 2 est une illustration de la machine de trempe.

Le creuset en quartz, utilisé, est constitué dans sa partie inférieure une buse rectangulaire de 8mm de longueur et de $0,7\text{mm}$ de largeur. La position de la pointe de la buse peut être ajustée par rapport à la surface de la roue en cuivre, de sorte que l'alliage fondu soit éjecté perpendiculairement sur la surface de la roue à une distance d'environ $0,3\text{mm}$. Les petits morceaux des échantillons d'alliage mère ont été refondus par induction à l'intérieur du creuset en tube de quartz, puis le métal fondu a été éjecté avec une surpression de 250mbar d'Ar pur à 99,9% fourni par un réservoir externe à travers une buse sur une roue en cuivre rotative avec une vitesse de surface de 30m/s . La température est contrôlée par un pyromètre externe à partir de la surface supérieure de l'alliage fondu et ce à travers une fenêtre de quartz. Les alliages métalliques sont ensuite éjectés à une

température comprise entre 150-250K. Ainsi, les échantillons de ruban résultants présentent une épaisseur et une largeur comprises, respectivement, entre 45 et 50 μ m, et 1 et 2mm. Il est à souligner que les paramètres de traitement tels que la conductivité thermique, la vitesse de la roue, la pression d'éjection, l'historique thermique de la masse fondue avant l'éjection, la distance entre la buse du tube de quartz et la roue en rotation, ainsi que l'atmosphère de traitement ont une influence aussi bien sur la microstructure que sur les propriétés physiques des rubans fondus [3-8]. Il vient que, tous les paramètres mentionnés ci-dessus ont été contrôlés.



Figure II- 2: Machine à trempe à l'état fondu

III. Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle (ATD) a été réalisée dans un appareil de marque *LabSys EVO Setaram 1600*. Dans le creuset de chauffage (tasse à échantillon), un petit morceau du ruban, de longueur 2mm, a été d'abord chauffé de la température ambiante jusqu'à 1100°C puis refroidi à la température ambiante. Afin d'empêcher toute oxydation des échantillons, les expériences ont été réalisées sous une atmosphère d'argon avec une vitesse de chauffage lente, soit 5°C/min.

L'analyse ATD est utilisée, dans notre cas, pour avoir des informations sur les transformations de phases telles que la transition vitreuse et la cristallisation ainsi que les changements structuraux qui se produisent dans l'échantillon au cours d'un cycle chauffage/refroidissement. Cette analyse permet aussi la mesure des différences d'énergies libérées ou absorbées, et aussi les modifications de la capacité thermique de l'échantillon en fonction de la température. Le porte-échantillon, en

alumine de haute pureté, est conçu de sorte à ce que le thermocouple soit le plus proche de l'échantillon et sans contact physique (voir figure II-3(a)). Lorsqu'une réaction endothermique a lieu, la température du matériau diminue tandis que l'énergie est absorbée. Par contre dans le cas de réactions exothermiques, la température de l'échantillon s'élève rapidement au-dessus de la température extérieure. Les signaux observés sont illustrés sur la figure II-3(b). La surface A représentée sur la figure II-3(b) est proportionnelle à la chaleur de la réaction :

$$\Delta H = K.A = K. \int \Delta T. dt$$

Avec :

- ΔH l'enthalpie de transition ;
- A l'aire sous la courbe ;
- K la constante calorimétrique ;
- ΔT la différence de température entre le thermocouple de référence et la température de l'échantillon.

La constante calorimétrique varie d'un instrument à l'autre et peut être déterminée en analysant un échantillon bien caractérisé avec des enthalpies de transition connues [9]. La constante K comprend de nombreux facteurs, notamment les propriétés thermiques de l'échantillon (vitesse de chauffage, ...) et varie avec la température. Toutes les mesures ATD, présentées dans ce travail, ont été réalisées à la *Faculté Polydisciplinaire de l'Université Sultane Moulay Slimane, Béni-Mellal*.

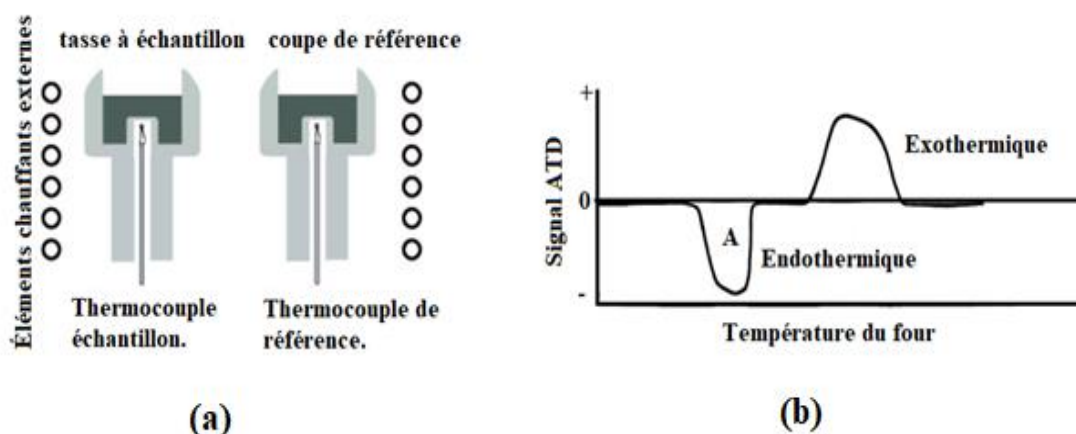


Figure II- 3: Schéma d'une cellule ATD (a), les différents réactions générées des signaux lors d'une analyse ATD (b)



Figure II- 4: Dispositif ATD utilisé

IV. Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X (*DRX*) fournissent des informations importantes sur la structure cristalline. La longueur d'onde d'un rayon X est du même ordre de grandeur que celle de la constante de réseau des cristaux, ce qui la rend si utile dans l'analyse de la structure cristalline. Pour étudier les phases cristallines *c-à-d* les différents paramètres structuraux (paramètre de réseau, taille des cristallites, ...) et aussi suivre la cinétique de cristallisation de nos échantillons sous formes de rubans, nous avons utilisé un diffractomètre *Bruker D8 Advance* comme présenté sur la figure II-5. Ce diffractomètre est installé au *Centre d'analyse et de caractérisation de l'Université Sultan Moulay Slimane de Béni-Mellal*. Les mesures ont été réalisées dans une configuration Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$). Les paramètres de mesures sont :

- Tension/courant utilisés : 40kV/40mA ;
- Longueur d'onde : $\lambda=1,5406\text{\AA}$;
- Plage angulaire : $30^{\circ}\leq 2\theta\leq 90^{\circ}$;
- Temps de mesure par point : 2 secondes.



Figure II- 5: Photo du diffractomètre Bruker D8 Advance utilisé.

Le spectre obtenu lors d'une expérience *DRX* est appelé un diagramme de *DRX* ou un diffractogramme dont les positions des pics sont directement liées aux paramètres de maille. La figure II-6 représente un faisceau de rayons X incident interagissant avec des atomes disposés de manière périodique.

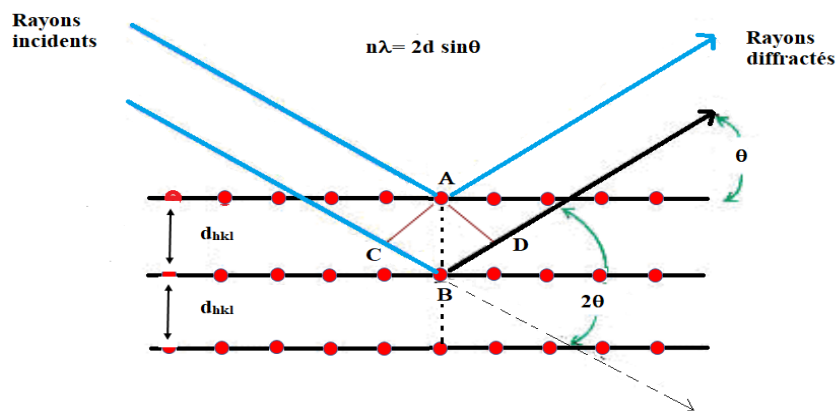


Figure II- 6: Famille de plans réticulaires de distance inter-réticulaire d_{hkl} , sur lesquels diffracte un faisceau de rayons X.

Pour un ensemble donné de plan de réseau avec une distance inter-réticulaire d_{hkl} , la condition de diffraction, connue sous le nom de **la loi de Bragg**, s'écrit comme suit :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Où :

- θ est l'angle de diffraction ou angle de Bragg ;
- λ est la longueur d'onde du faisceau X ;
- n est un entier représentant l'ordre de diffraction.

Nos alliages amorphes peuvent subir une cristallisation lors d'un traitement thermique, dans ce cas le spectre *DRX* fait apparaître des pics de diffraction X fins signature de la formation de domaines cristallisés, appelé aussi grains.

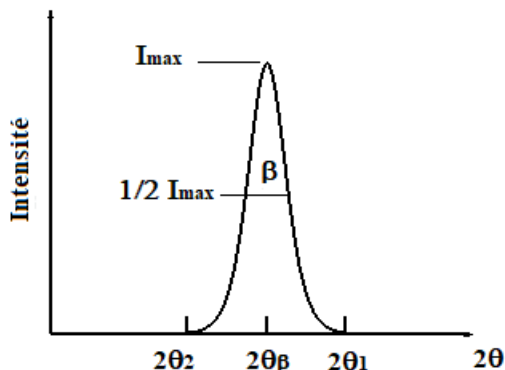


Figure II- 7: Paramètres d'un pic de diffraction X.

Une estimation de la taille de ces grains, à partir de la largeur à mi-hauteur β du pic le plus intense du spectre *DRX* (figure II-7), peut être faite à partir de **la loi de Scherrer** : $D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$ [10].

Avec : λ , la longueur d'onde du rayonnement utilisé et θ , la position du pic le plus intense.

V. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (*MEB*) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

V.1 Principe de fonctionnement

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons, qui irradient la surface de l'échantillon, pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "*poire d'interaction*". Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau.

L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon sont :

- Électrons secondaires ;
- Électrons rétrodiffusés ;
- Électrons Auger ;
- Photons (rayons X caractéristiques et rayons X continus) ;
- Cathodoluminescence ;
- Bombardement par faisceaux coupés générant des ondes ultrasonores [11].

Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'une petite quantité de matière choisie de l'échantillon.

Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont utilisés pour l'imagerie, *c-à-d* pour avoir une idée sur la morphologie et la topographie de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés sont particulièrement utiles pour le contraste d'illustration dans la composition d'échantillons multiphasiques. En effet, la génération des rayons X est produite par des collisions inélastiques des électrons incidents avec des électrons dans des orbitales ou des coques d'atomes discrets dans l'échantillon. Lorsque les électrons excités retournent à des états d'énergie plus faibles, ils produisent des rayons X de longueur d'onde fixe.

V.2 Appareillage

La caractérisation de la morphologie de nos échantillons a été réalisée par un microscope électronique à balayage, *JEOL IT100LA-SEM* (figure II-8).



Figure II- 8: Photo du MEB- JOEL IT100LA

VI. Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une méthode permettant de déterminer le degré d'oxydation et l'environnement local des noyaux sondés. Toutefois, elle est limitée à quelques isotopes de composés solides dont le noyau atomique présente un spin non nul comme l'étain, le nickel, le zinc et le fer. Dans notre spectromètre, nous utilisons l'isotope ^{57}Fe , ce qui va nous permettre de sonder les atomes de fer, elle est donc bien adaptée pour l'étude de nos rubans Fe-Cr-Si-B.

VI.1 Principe

L'effet Mössbauer consiste en l'émission sans recul et l'absorption résonnante des rayons gamma. Le phénomène de résonance gamma nucléaire se produit quand un photon gamma émis par un noyau émetteur S (atome source), lors de la désexcitation de ce noyau, est absorbé par un noyau absorbeur A (atome cible) identique (figure II-9) [12]. La distribution spectrale des photons émis et absorbés $N(E_\gamma)$ est une lorentzienne de largeur énergétique Γ appelée largeur naturelle du niveau nucléaire excité [12] s'écrit:

$$N(E_\gamma) = \frac{1}{4} \left[\frac{\Gamma^2}{(E_\gamma - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \right]$$

Avec :

- $E_0 = E_e - E_f$
- E_f : énergie de l'état fondamental ;
- E_e : énergie de l'état excité.

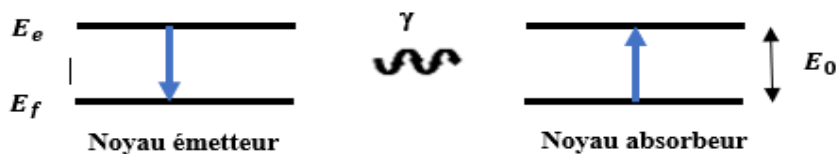


Figure II- 9: Absorption nucléaire résonante

En effet dans les spectromètres Mössbauer, l'isotope ^{57}Fe est souvent l'isotope le plus utilisé avec $E_0 = 14,4\text{keV}$, soit donc une longueur d'onde $\lambda = \frac{hc}{E_0} = 0,86 \cdot 10^{-10}\text{m}$ (Rayonnement γ).

Où : λ est la longueur d'onde du photon gamma, h la constante de Planck et c la célérité de la lumière.

L'efficacité Mössbauer est mesurée par la fraction f d'atomes de Fe sondés, appelé *facteur Lamb Mössbauer* ou bien facteur d'absorption sans recul, qui dépend de la température de Debye du cristal et la température de mesure (f augmente lorsque la température diminue). Cette fraction f a

pour expression : $f = e^{-k^2\langle x^2 \rangle}$ où $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ désigne le module du vecteur d'onde du rayonnement γ et $\langle x^2 \rangle$ la valeur quadratique moyenne du déplacement du noyau par rapport à sa position d'équilibre.

La seule difficulté de la spectrométrie Mössbauer qui empêche d'avoir l'absorption nucléaire, c'est ce qu'on appelle l'énergie de recul qui vaut 2×10^{-3} eV pour le noyau de ^{57}Fe . L'énergie du photon émis s'avère donc plus petite que l'énergie de la transition nucléaire ; elle doit être corrigée par l'effet Doppler. De ce fait, il faut faire varier l'énergie d'émission de la source pour caractériser les différentes résonances, ce que l'on obtient par effet Doppler en déplaçant la source par rapport à la cible à une vitesse v ; on a alors : $E_e = E_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right)$.

Généralement, dans le cas des atomes libres, l'émission et l'absorption de photons s'accompagnent d'un effet de recul, ainsi l'énergie d'un photon émis n'est pas l'énergie de la transition E_0 mais $E_0 - E_R \pm \frac{\Gamma}{2}$ où E_R est l'énergie de recul. Pour que ce photon soit par la suite absorbé, il faudrait qu'il possède l'énergie $E_0 + E_R \pm \frac{\Gamma}{2}$. Comme cette énergie de recul est beaucoup plus élevée, un recouvrement des raies d'émission et d'absorption peut être, cependant, obtenue par agitation thermique, mais sa faible étendue rend difficile l'observation de la résonance nucléaire comme le montre la figure II- 10 [13].

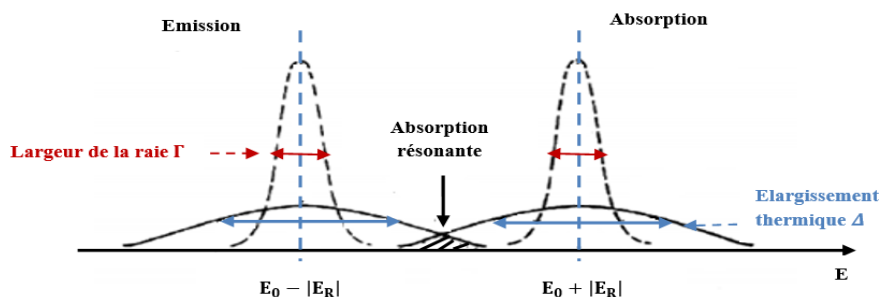


Figure II- 10: Elargissement thermique des raies d'absorption et d'émission

VI.2 Interactions hyperfines

Dans la matière, les atomes sont généralement soumis à des champs électriques et magnétiques, créés par leurs environnements électroniques et qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaire. Lorsqu'un noyau atomique, à l'état fondamental, absorbe un photon et passe vers un état excité il y'a apparition de trois types d'interactions nucléaires hyperfines :

- L'interaction monopolaire électrique, responsable du déplacement isomérique ;

- L'interaction quadripolaire électrique, responsable de la séparation quadripolaire ;
- L'interaction dipolaire magnétique, responsable de l'éclatement magnétique.

VI.2.1 Interaction monopolaire électrique

Cette interaction est caractérisée par une seule raie d'absorption, c'est une interaction électrostatique due à une probabilité non nulle pour que le nuage électronique pénètre à l'intérieur du volume occupé par les charges nucléaires dans le noyau de l'atome supposé sphérique. Elle translate les niveaux nucléaires fondamental et excité de la quantité ΔE_f et ΔE_e (figure II-11(a)).

$$\Delta E = \Delta E_e - \Delta E_f = \frac{Z \cdot e^2}{6\epsilon_0} |\Psi(0)|^2 (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle)$$

Avec :

- ϵ_0 : permittivité électrique du vide ;
- Ze : charge nucléaire ;
- $\Psi(0)$: fonction d'onde électronique au site nucléaire ;
- $\langle r_e^2 \rangle$ et $\langle r_f^2 \rangle$: rayons quadratiques moyens de la distribution de charges nucléaires dans l'état excité et l'état fondamental (constants pour un noyau donné).

Si les environnements électroniques des noyaux émetteur S et absorbeur A sont différents, la raie d'absorption est alors décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité [13]:

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_S = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2)$$

δ est appelé déplacement isomérique entre le noyau émetteur et le noyau absorbeur.

Le déplacement isomérique δ que nous notons par la suite (IS) se mesure sur un spectre Mössbauer par l'écart qui sépare le milieu du spectre de la vitesse zéro, il s'exprime en $mm.s^{-1}$. Ce décalage (IS) ne peut pas être mesuré directement mais rendu possible à l'aide d'une référence appropriée (généralement du Fe pur dit Fe- α). Les valeurs prise par IS renseignent sur plusieurs propriétés physiques du matériau à savoir l'état de valence, l'état d'oxydation d'un atome Mössbauer, l'électronégativité,

VI.2.2 Séparation quadripolaire ou effet de forme

Cette interaction est caractérisée par deux raies, elle résulte du gradient de champ électrique agissant sur le moment quadripolaire du noyau atomique qui provient de l'asymétrie de la distribution des charges électriques de la couche de valence de l'atome ainsi que l'asymétrie de la

distribution des charges électriques entourant le noyau. Elle est caractérisée par une grandeur tensorielle appelée gradient de champ électrique définie par [13,14] :

$$[V_{ij}] = \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right]$$

Avec :

- V : le potentiel électrique créé au noyau par la distribution de charges ;
- x_i, x_j : directions x, y ou z .

Cette interaction électrique a pour conséquence de lever partiellement la dégénérescence des niveaux énergétiques nucléaires. Pour le noyau ^{57}Fe , l'état fondamental ($I=1/2$) n'est pas affecté tandis que le premier état excité ($I=3/2$) est scindé en deux niveaux décalés, par rapport à la position initiale du niveau où l'effet quadripolaire était absent, d'une quantité SQ appelée séparation quadripolaire et donnée par l'expression :

$$SQ = \Delta E_Q \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

Avec :

- Q : moment quadripolaire électrique ;
- e : charge de l'électron ;
- V_{zz} : composante du gradient du champ électrique (GCE) suivant l'axe principale O_z du GCE ;
- η : paramètre d'asymétrie du GCE .

Cette interaction électrique reflète aussi la symétrie de l'environnement et la structure locale dans le voisinage de l'atome Mössbauer (figure II-11(b)) [15].

VI.2.3 Interaction dipolaire magnétique

Caractérisée par six raies, cette interaction est causée par l'induction magnétique hyperfine (H_{hyp}) créée au noyau par son environnement électronique à laquelle peut s'ajouter une induction magnétique extérieure (B_{app}). L'induction totale est appelée induction magnétique effective (H_{eff}). Elle n'est généralement obtenue que pour des états magnétiques ordonnés (ferro, ferri ou antiferromagnétique).

L'interaction hyperfine magnétique prend naissance de l'interaction dipolaire entre le moment de spin nucléaire et un champ magnétique. Le champ magnétique effectif observé par le noyau est

une combinaison de champs provenant de l'atome lui-même, du réseau dû aux effets de champs cristallins et de champ externe appliqué. Ceci peut être considéré pour l'instant comme un seul champ, H , dont la direction est suivant l'axe principal (Oz). L'énergie relative aux interactions magnétiques peut s'écrire comme suit :

$$\Delta E_m = -g \cdot \mu_N \cdot H \cdot m_I$$

Avec :

- μ_N : le magnéton de Bohr nucléaire ;
- g : le facteur Landé nucléaire (qui dépend de I) ;
- H : le champ magnétique effectif au noyau ;
- m_I : ($I, I-1, \dots, -I$) est le nombre quantique magnétique.

Cette interaction entraîne une levée totale de la dégénérescence de chaque état de spin. Dans le cas du ^{57}Fe ($I_f=1/2$ pour l'état fondamental et $I_e=3/2$ pour l'état excité), l'état excité se scinde en quatre sous niveaux et l'état fondamental en deux sous niveaux. D'après les règles de sélection, six transitions sont permises et le spectre Mössbauer, ainsi, observé est un sextuplet Zeeman (figure II-11(c)) [15].

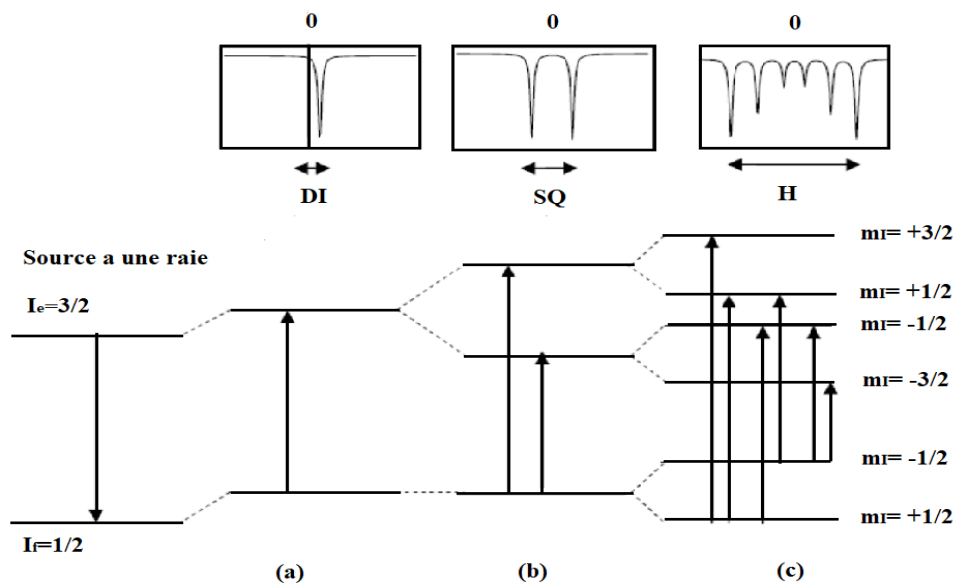


Figure II- 11: Déplacement des niveaux nucléaires sous l'effet des différentes interactions hyperfines : cas du ^{57}Fe . Nous représentons aussi les différentes formes prises par les spectres Mössbauer pour chacune des interactions.

VI.3 Dispositif expérimental

Les spectres Mössbauer ont été réalisés sur un spectromètre Mössbauer installé au *Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Université Sultan Moulay Slimane de Béni-Mellal* (Figure II-12). Il

s'agit d'un matériel unique au Maroc, qui a été entré pour la première fois au Maroc par le Pr. Mohammed Sajieddine en 2006.



Figure II- 12: Photos prises du dispositif expérimental du spectromètre Mössbauer

Les spectres Mössbauer présentés, dans cette thèse, ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Mössbauer de marque *Wissel* fonctionnant en mode transmission. Ce mode consiste à détecter le rayonnement gamma émis par l'échantillon après l'absorption résonnante. La réalisation d'une expérience de spectrométrie Mössbauer nécessite comme éléments principaux une source de rayonnement gamma, un absorbeur (échantillon), une chaîne de détection (compteur de détection, amplificateur, sélecteur monocanal), une chaîne de mouvement (vibreur ou transducteur) (Figure II-13). Ces éléments sont synchronisés et pilotés par un ordinateur. L'ensemble vibreur contenant la source, le porte échantillon et le compteur sont placés dans une enceinte en plomb pour éviter toute irradiation de l'expérimentateur et de son entourage.

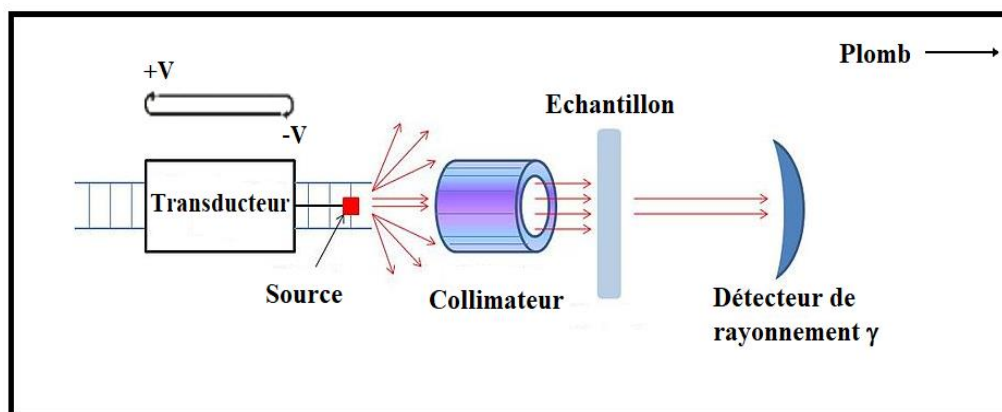


Figure II- 13: Schéma de principe du dispositif expérimental d'un spectrométrie Mössbauer en mode transmission

VI.4 Enregistrement et ajustement des spectres Mössbauer

L'analyse des spectres Mössbauer est l'étape qui suit son acquisition. Le spectre est généralement enregistré dans un analyseur multicanal, le spectre étant le résultat d'un comptage de N coups/canal. Il est acquis sur une période de mouvement ($-V_{max} \rightarrow +V_{max}$ et $+V_{max} \rightarrow -V_{max}$), ce qui donne deux spectres symétriques, qui sont ensuite repliés l'un sur l'autre par rapport au canal du milieu (figures II-14 et II-15).

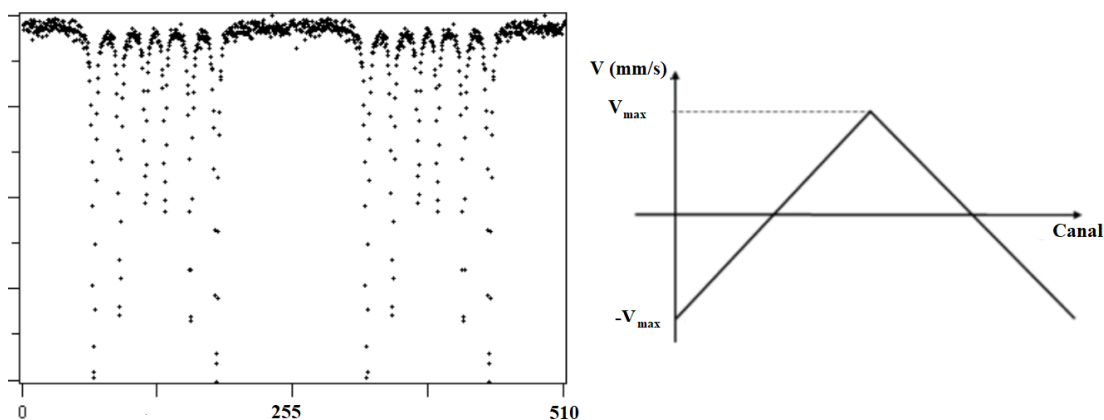


Figure II- 14: Spectre expérimental obtenu pour le fer ^{57}Fe utilisé comme étalon et mouvement de la source (signal triangulaire à accélération constante)

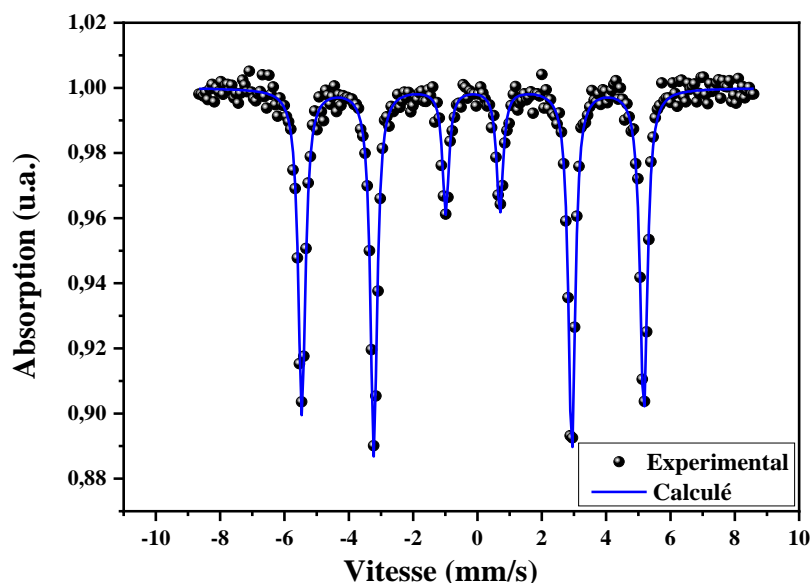


Figure II- 15: Spectre Mössbauer d'une feuille mince de Fe- α simulé par le logiciel NORMOS.

D'autre part un spectre Mössbauer expérimental rend compte du nombre de photon absorbés en fonction de la vitesse de la source radioactive mobile, c'est à dire en fonction de l'énergie du rayonnement γ . Or, un site magnétique porteur d'un atome de fer possède un environnement

particulier, il est caractérisé par un jeu de paramètres hyperfins et se traduit par une contribution Mössbauer spécifique. Un spectre Mössbauer résulte donc de la superposition de l'ensemble des contributions, magnétique ou non, des sites de fer contenu dans l'échantillon. Il est à noter que tous les spectres présentés dans ce travail ont été enregistrés à la température ambiante et que leurs formes dépendent fortement de la température de mesure.

L'ajustement du spectre expérimental est effectué à l'aide du logiciel *NORMOS* [16]. Ce logiciel ajuste, à partir d'un ensemble de spectres théoriques, les paramètres hyperfins de chacune des contributions au spectre global, par minimisation de la différence d'aires des spectres théoriques avec le spectre expérimental, grâce à une méthode de moindres carrés [12].

Après ajustement, chaque contribution se caractérise par un jeu de paramètres expérimentaux qui sont :

- Le champ hyperfin H_{hyp} (kOe ou T , $1T=10kOe$) ;
- Le déplacement isomérique δ ($mm.s^{-1}$) ;
- L'écart quadripolaire ΔEQ ($mm.s^{-1}$) ;
- La largeur à mi-hauteur de raie Γ ($mm.s^{-1}$) ;
- L'intensité relative.

VII. Mesures magnétiques

Dans le cadre de notre travail de thèse, nous avons réalisé des mesures magnétiques à différentes températures pour étudier la réponse magnétique de nos échantillons sous un champ appliqué en utilisant deux types de magnétomètres.

VII.1 Le magnétomètre MPMS-XL7 (Magnetic Properties Measurement System)

Les mesures magnétiques d'aimantation en fonction du champ $M(H)$ et en fonction de la température $M(T)$ ont été effectuées au moyen d'un magnétomètre MPMS-XL7, installé dans les locaux de l'*Institut Louis Néel de Grenoble, France*. Il s'agit d'un magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), équipé d'un dispositif supraconducteur à interférences quantiques de la compagnie Quantum Design (Figure II.16).

Les principaux éléments constitutifs d'un tel magnétomètre sont :

- Un solénoïde supraconducteur pour générer un champ magnétique intense ;
- Une bobine supraconductrice de détection d'induction magnétique qui se situe à l'intérieur et au centre de l'aimant ;

- Un SQUID relié à la bobine détectrice (pour la mesure de l'aimantation) ;
- Un système de contrôle de la température.

Ce magnétomètre permet de mesurer des moments magnétiques μ extrêmement faibles de l'ordre de $10^{-8} emu/g$ en appliquant des champs dans une large gamme (allant de 0 à 10T), et pour des températures allant de 1,9 à 800K.



Figure II- 16: Vue d'ensemble du Magnétomètre MPMS-XL7.

VII.2 Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM : Vibration Sample Magnetometer)

Les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique $M(H)$ pour différentes températures au voisinage de la température de transition (Les isothermes magnétiques) ont été effectuées au moyen d'un magnétomètre à extraction (BS2), installé dans les locaux de l'*Institut Louis Néel de Grenoble, France*. Il s'agit d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

Les principaux éléments constitutifs d'un tel magnétomètre sont :

- Résolution : $5 \times 10^{-7} A.m^2$ ($5 \times 10^{-5} uem$) ;
- Gamme de champ magnétique appliqué : $\pm 10,8 T$;
- Intervalle de température : 300 à 900K ;
- Précision sur la température : $dT = (0,2 \pm 0,002) T$ (en kelvins).



Figure II- 17: Vue de magnétomètre model BS2.

VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la technique utilisée pour la préparation de nos échantillons, à savoir son principe ainsi que les différentes étapes suivies et ce depuis la matière première jusqu'à l'obtention des rubans. Aussi, les différentes techniques de caractérisations utilisées pour l'étude structurale que celles magnétiques ont été présentées. 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 (*DRX*), vers une observation microstructurale avec la microscopie électronique à balayage. 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 mesures magnétiques, qui ont été réalisées à l'aide d'un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) et VSM (Vibrating Sample Magnetometer).

IX. Références

- [1] JMD. Coey and H. Sun, "Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in ammonia," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 87, no. 3, pp. 251–254, 1990.
- [2] K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker, and M. Katter, "High coercivity in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 26, pp. 2853–2855, 1990.

-
- [3] M. Endoh, M. Iwata, and M. Tokunaga, “Sm₂(Fe,M)₁₇N_x compounds and magnets,” *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 10, pp. 6030–6032, 1991.
- [4] M. Katter, J. Wecker, and L. Schultz, “Structural and hard magnetic properties of rapidly solidified Sm-Fe-N,” *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 6, pp. 3188–3196, 1991.
- [5] C. N. Christodoulou and T. Takeshita, “Sm₂Fe₁₇-nitride-based permanent magnets produced by rapid solidification,” *J. Alloys Compd.*, vol. 196, no. 1–2, pp. 161–164, 1993.
- [6] P. J. McGuinness, X. J. Zhang, H. Forsyth, and I. R. Harris, “Disproportionation in Nd₁₆Fe₇₆B₈-type hydrides,” *J. Less-Common Met.*, vol. 162, no. 2, pp. 379–387, 1990.
- [7] E. Journal, M. Materials, and H. Miiller, “Permanent magnets prepared from Smlo . sFess . sZrl . oNy without homogenization,” vol. 174, pp. 9–12, 1997.
- [8] M. Q. Huang *et al.*, “Metal-bonded Sm₂Fe₁₇-N-type magnets,” *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 10, pp. 6027–6029, 1991.
- [9] F. Liu, F. Sommer, and E. J. Mittemeijer, “Determination of nucleation and growth mechanisms of the crystallization of amorphous alloys; application to calorimetric data,” *Acta Mater.*, vol. 52, no. 11, pp. 3207–3216, 2004.
- [10] L. Kumar, P. Kumar, and M. Kar, “Cation distribution by Rietveld technique and magnetocrystalline anisotropy of Zn substituted nanocrystalline cobalt ferrite,” *J. Alloys Compd.*, vol. 551, pp. 72–81, 2013.
- [11] G. Badurek, C. D. Dewhurst, and P. Kersch, “Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline,” no. September, pp. 1–7, 2004.
- [12] R. Hamel, “Caractérisation par spectroscopie Mössbauer du 57 Fe des nanomatériaux binaires Fe_{100-x} Cr_x.” Université Blida 1, 2019.
- [13] R. J. Gale, *Spectroelectrochemistry: theory and practice*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [14] T. Fe, *Handbook of Nuclear Chemistry*. 2011.
- [15] P. Imbert, Y. Macheteau, and F. Varret, “Étude par effet Mössbauer des fluorures hydratés β FeF₃, 3 H₂O; FeF₃, H₂O; Fe₂F₅, 7 H₂O et FeF₂, 4 H₂O,” *J. Phys.*, vol. 34, no. 1, pp. 49–55, 1973.
- [16] J. Torrens-Serra, P. Bruna, M. Stoica, and J. Eckert, “Glass-forming ability and microstructural evolution of [(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.20}]_{96-x}Nb₄M_xmetallic glasses studied by Mössbauer spectroscopy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 704, pp. 748–759, 2017,
-

Chapitre III. Propriétés structurales et magnétiques des alliages



I. Introduction

Comme nous l'avons cité dans le chapitre précédent, les conditions de préparation des échantillons sous forme d'alliages amorphes ainsi que le traitement thermique ont une influence importante sur leurs propriétés. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs aux caractérisations structurale et magnétique réalisées sur l'alliage amorphe sous forme de rubans $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8, 10$), non traités. De nombreuses études ont montré que les rubans magnétiques possèdent de bonnes propriétés physique (magnétiques, mécaniques, électriques, ...). De telles propriétés sont attribuées à leur structure amorphe.

Notre objectif est d'étudier l'effet de la substitution des atomes de Cr par les atomes de Fe sur les propriétés structurales et magnétiques de ces rubans et ce afin de conclure sur la manière avec laquelle les changements structuraux affectent les propriétés magnétiques et hyperfines. Pour ce faire, nous utilisons comme techniques de caractérisation, pour cette étude, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie Mössbauer et les mesures magnétiques au VSM.

II. Caractérisations structurales

II.1 Analyse par diffraction des rayons X

Six compositions d'alliage $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($0 \leq x \leq 10$) ont été produites par la technique de trempe ultra rapide (melt spinning) à l'état fondu. Les rubans ainsi obtenus ont un état de surface brillant de 40 à 50 μm d'épaisseur (Figure III- 1).

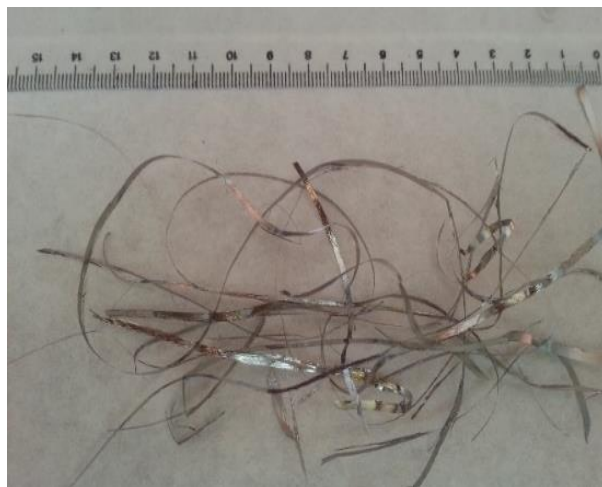


Figure III- 1: Photo prise des rubans produits.

Afin de vérifier la structure amorphe de nos matériaux, l'ensemble des échantillons ont été étudié par diffraction X. La figure III-2 montre les spectres *DRX* enregistrés à la température ambiante pour les six compositions filées à l'état fondu.

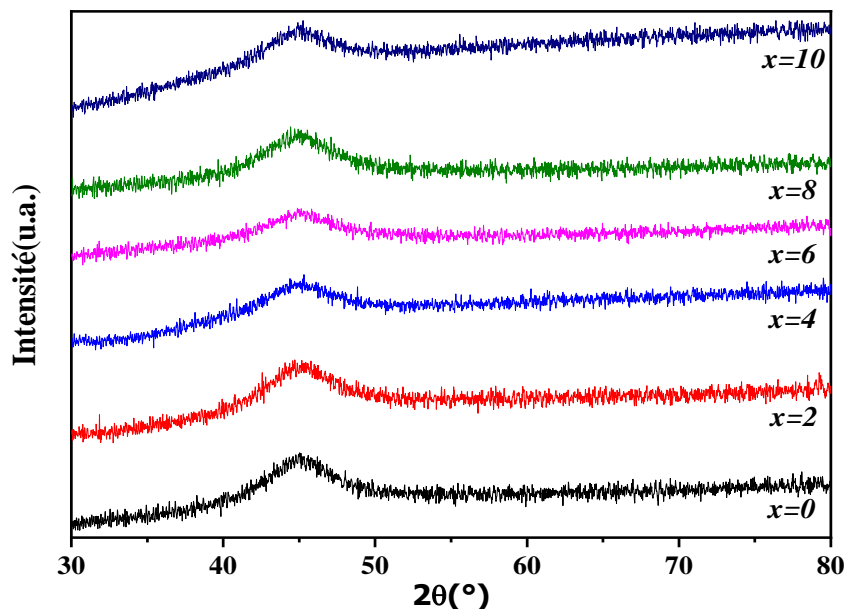


Figure III- 2: Evolution des spectres de diffraction des rayons X des rubans $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ en fonction du pourcentage en chrome x .

Comme on peut le voir, les spectres *DRX* obtenus ne font apparaître aucun pic fin de diffraction indiquant l'absence d'ordre à longue distance. Par contre, un seul pic large sous forme d'un halo, centrée sur $2\theta=45^\circ$ est observé pour toutes les concentrations et qui devient de plus en plus large lorsque x augmente. Ceci confirme donc la structure amorphe de nos échantillons avec un arrangement atomique aléatoire. Le tableau III-1 présente les résultats *DRX* de certains alliages à base de fer sous forme de rubans préparés par la méthode de trempe sur roue.

Tableau III- 1: Angle 2θ pour quelques rubans amorphes à base de fer préparés par trempe sur roue.

Alliages amorphes	Angle de diffraction (2θ)	Références
$Fe_{83}B_{11}Si_2P_3C_1$	45°	[1]
$Fe_{81}B_{10}Si_{5.5}P_{3.5}$	45°	[2]
$Fe_{89}Zr_6B_5$	45°	[3]
$Fe_{70}Ni_{10}P_{13}C_7$	45°	[4]

D'après ces résultats, on voit bien que la valeur prise par l'angle de diffraction sur des alliages amorphes sous forme rubans, du tableau ci-dessus, est la même que celle obtenue pour nos rubans.

II.2 Observation par Microscopie Electronique à Balayage

La morphologie ainsi que l'état de surface des échantillons élaborés a été contrôlée à l'aide de la microscopie électronique à balayage. La figure III-3 montre des images *MEB* prises des alliages $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ sur la face lisse de l'échantillon. Il en ressort que les surfaces de nos échantillons sont de bonne qualité et de mêmes contrastes pour toutes les concentrations ce qui se traduit par une uniformité et une homogénéité de la composition de nos échantillons et confirme les résultats obtenus par *DRX*.

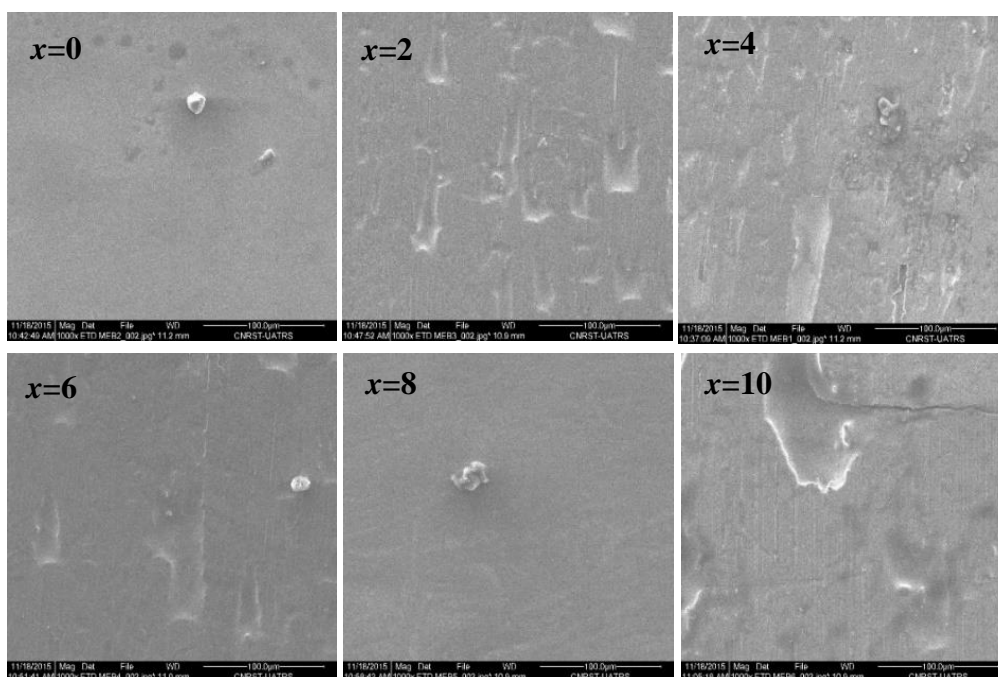


Figure III- 3: Photos *MEB* réalisés sur l'alliage $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($0 \leq x \leq 10$).

III. Mesures par spectrométrie Mössbauer

Le magnétisme est une propriété très sensible à la structure atomique et on peut donc s'attendre à d'importantes modifications lorsque l'on compare le solide amorphe au cristal correspondant. En effet, dans la structure amorphe, les sites atomiques ne sont pas équivalents et il n'y a pas de direction cristallographique privilégiée, comme c'est le cas avec les cristaux. Le fait que les sites ne soient pas équivalents conduit à une distribution en module des moments atomiques, même à 0K. De plus, dans les alliages, non seulement la distance, mais aussi le nombre et le type des plus

proches voisins peuvent varier d'un site à l'autre. Des distributions de moments très larges peuvent en résulter et les atomes de métal de transition peuvent même être présents à la fois dans l'état magnétique et l'état non magnétique, selon le nombre d'atomes proches voisins magnétiques qu'ils possèdent.

Expérimentalement, les mesures magnétiques et la spectrométrie Mössbauer peuvent être combinées pour déterminer les moments individuels. Les données d'aimantation permettent de connaître le moment global qui est la somme des moments individuels des différents atomes. Il est cependant difficile d'en déduire les moments individuels car ceux-ci varient en grandeur et en direction. La spectrométrie Mössbauer permet, par contre, d'obtenir des informations sur ces distributions (grandeur et direction) en supposant qu'il existe une corrélation linéaire entre les moments magnétiques et le champ hyperfin.

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'étude de la structure hyperfine de nos échantillons par la technique de spectrométrie Mössbauer. Cette dernière permet, par l'intermédiaire des atomes de fer sondés, d'obtenir d'une part des informations sur le processus de formation de ces alliages et d'autre part, sur le changement local des propriétés magnétiques liées à la substitution des atomes Cr par ceux de Fe.

La figure III-4(a) montre l'évolution des spectres Mössbauer, enregistrés à la température ambiante, en fonction de la composition x ($x=0, 2, 4, 6, 8$ et 10). Pour $4 \leq x \leq 10$, les spectres se présentent sous forme de six pics larges caractéristiques d'un matériau magnétique et révélant une distribution des paramètres hyperfins. Cet élargissement des raies magnétiques est certainement dû aux désordres locaux (structuraux et/ou chimiques). Il est à noter que la distance entre les pics extrêmes (1 et 6) diminue et les pics deviennent de plus en plus larges et perdent d'intensité lorsque la composition en chrome augmente traduisant ainsi une diminution du magnétisme des échantillons en passant d'un état magnétique à un état peu magnétique comme le laisse transparaître les spectres relatifs aux compositions $x = 2$ et 0 . Ainsi la présence des atomes de Cr ou B ou Si premiers ou seconds plus proches voisins de l'atome de Fe s'expriment par l'augmentation de la largeur de raies. D'après des études antérieures, cet élargissement est une caractéristique des matériaux ferromagnétiques désordonnés et dévoile que l'environnement local de chaque atome de Fe n'est pas le même [5]. Il en ressort qu'une telle forme, pour l'ensemble des échantillons étudiés,

est signature d'une structure amorphe, résultat très concordant avec les analyses réalisées par DRX sur les mêmes échantillons (figure III- 2).

En conclusions, nous distinguons donc deux types de spectres :

- $4 \leq x \leq 10 \rightarrow$ spectres sous forme de sextuplet à pics élargis ;
- $0 \leq x \leq 2 \rightarrow$ spectre sous forme d'une cloche, ne présentant pas de pics.

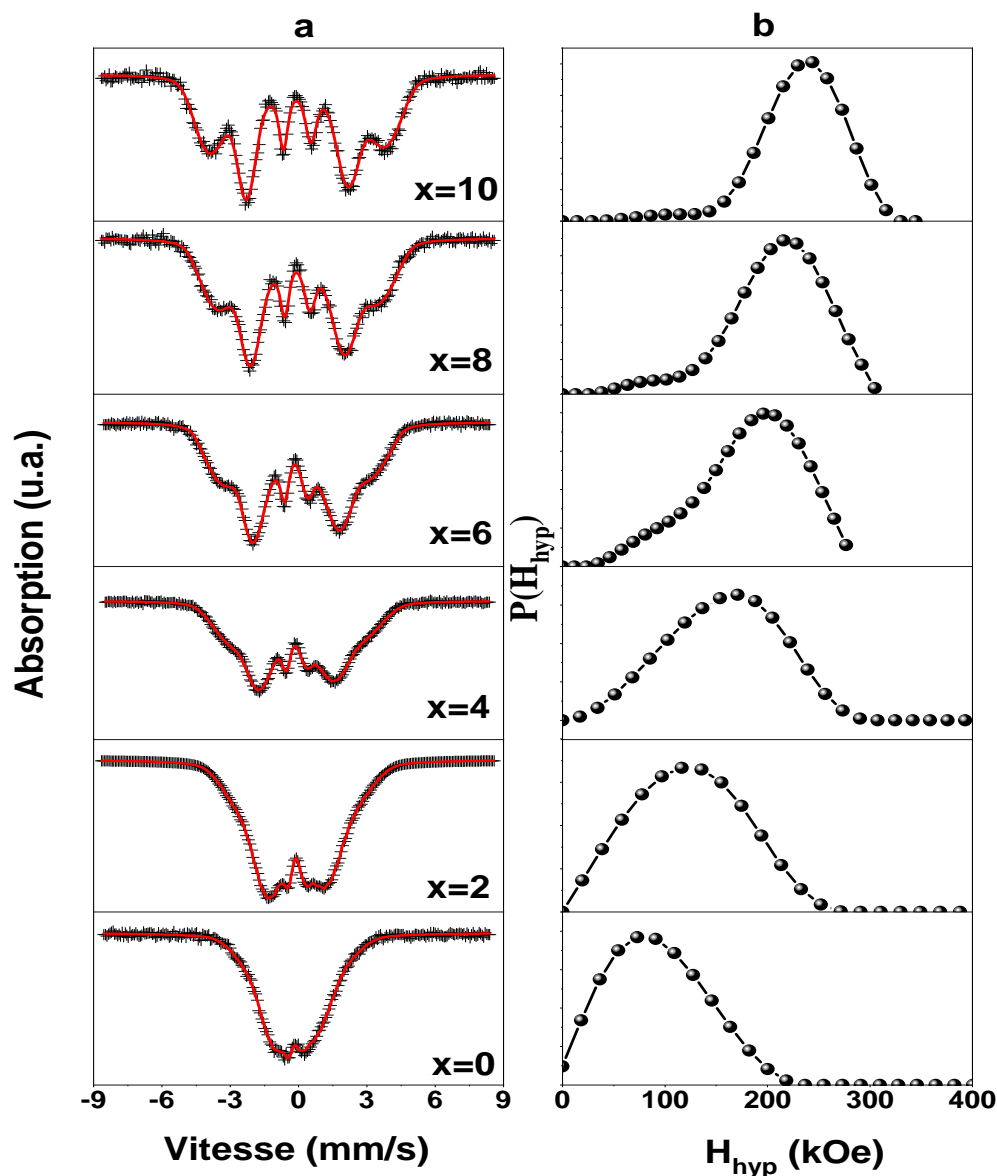


Figure III- 4: Evolution des spectres Mössbauer, enregistrés à 300K, des rubans $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ en fonction de x ($0 \leq x \leq 10$).

L'ajustement des spectres est rendu possible en ajustant les spectres Mössbauer par des composantes larges sous formes de distributions de champs hyperfins et de déplacement

isomériques. La figure III-4(b) représente les distributions de champs hyperfins relatives à chaque composition. Il s'agit ici de l'évolution de la probabilité (P) en fonction du champ hyperfin (H_{hyp}) pour chaque sous composante. Il est à remarquer que, pour toutes les compositions, $P(H_{hyp})$ présentent une composante de champs hyperfins bien prononcée dont le champ le plus probable varie en fonction de la composition x . Ainsi, ce champ est de $72,9kOe$ pour $x=0$ et de $244,1kOe$ pour $x=10$. Toutefois, cette distribution fait apparaître, pour $x = 8$ et 10 , deux composantes. Par exemple, pour $x=8$, la distribution de champ est la superposition d'une composante haut champ, bien prononcée, dont le champ le plus probable H_{hyp} est d'environ $216kOe$ et une composante bas champ dont le pic le plus probable correspond à H_{hyp} aux environs de $76kOe$. Pour $x=10$, les positions des pics haut et bas champ sont environ égales à $244kOe$ et $100kOe$. D'après la littérature [6, 7], les composantes bas et haut champ de $P(H_{hyp})$ pourraient probablement suggérer l'existence de différentes structures amorphes dans les matériaux étudiés. Ces valeurs représentent la distribution de champ hyperfin des atomes de Fer magnétiques et que la valeur moyenne calculée la plus élevée (voir figure III.4) correspondante à une composition x égale à 10 ne dépassant pas celle du fer cristallin ($H_{hyp}=330kOe$).

La figure III-5 représente l'évolution du champ hyperfin moyen $\langle H_{hyp} \rangle$, déduit des ajustements des spectres Mössbauer, en fonction de la concentration x . L'augmentation observée de $\langle H_{hyp} \rangle$ en fonction de x peut être interprétée par le fait que la variation magnétique d'un atome de fer, entouré par des atomes de Bohr (B), de (Si) ou de chrome (Cr), peut être attribuée au transfert électronique de Cr vers la couche 3d des atomes de Fe.

Des valeurs du champ hyperfin moyen $\langle H_{hyp} \rangle$ et en se basant sur la relation, établie dans le cas du fer pur, entre le champ hyperfin H_{hyp} et le moment magnétique μ porté par un atome de fer $H_{hyp}/\mu = 150kOe/\mu_B$ [8] avec μ_B le magnéton de Bohr, nous pouvons en déduire le moment magnétique μ_{Fe} porté par chaque atome de fer de nos échantillons et ce pour chaque composition x . Le tableau III- 2 regroupe les valeurs des moments magnétiques par atome de fer μ_{Fe} en fonction de la composition x .

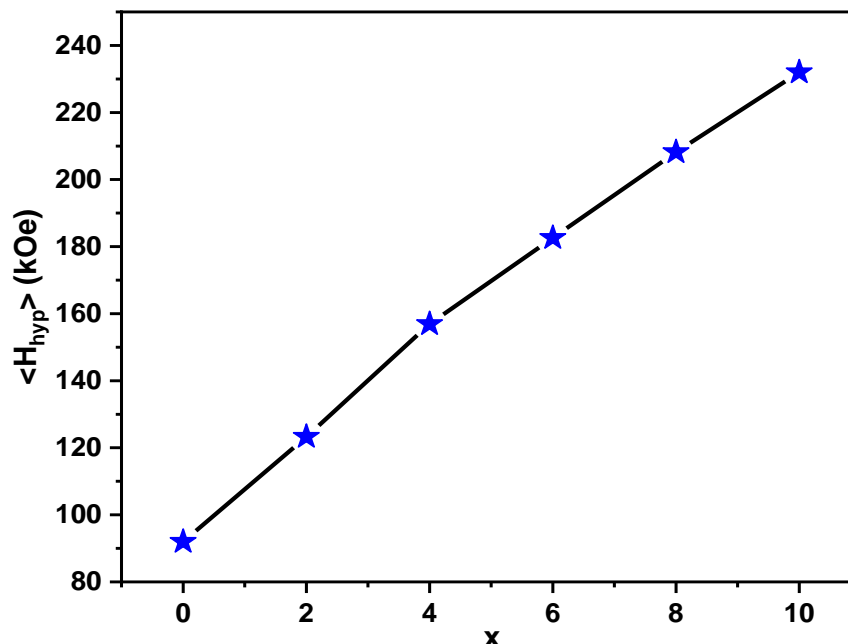


Figure III- 5: Variation du champ hyperfin moyen $\langle H_{\text{hyp}} \rangle$ en fonction de la concentration x

Tableau III- 2: Evolution du moment magnétique par atome de fer en fonction de x .

Composition x	0	2	4	6	8	10
$M_{\text{Fe}} (\mu_B)$	0,61	0,82	1,05	1,22	1,39	1,55

IV. Mesures magnétiques

Pour compléter l'étude magnétique de nos échantillons, nous avons réalisé des mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué, $M(H)$, pour une température fixe, c'est-à-dire des cycles d'hystérésis et des mesures d'aimantation en fonction de la température $M(T)$.

IV.1 Aimantation à saturation

Le point de départ de toute étude de propriétés magnétiques d'un matériau est le tracé du cycle d'hystérésis qui lui est associé, dans des conditions opératoires choisies. Dans ce paragraphe, nous allons exploiter les cycles d'hystérésis mesurés pour déterminer les paramètres pertinents susceptibles de qualifier magnétiquement les alliages étudiés. Dans notre cas, les paramètres les plus importants qui nous intéressent sont : l'aimantation à saturation (M_s), le champ coercitif (H_C) et l'aimantation rémanente (M_r).

Les figures III- 6 et III- 7 montrent, respectivement, les tracés des courbes $M(H)$ réalisées à 5K et à la température ambiante. Il est évident de remarquer sur ces courbes que les cycles saturent tous pour des champs de l'ordre de 2T aussi bien à 5 qu'à 300K traduisant ainsi que tous les échantillons étudiés dans ce travail sont ferromagnétiques.

Il est à noter que tous les cycles sont étroits traduisant donc de faibles champs coercitifs. Aussi, au fur et à mesure que la composition de Fe, x , augmente les cycles deviennent aplatis, ce qui peut être dû à la valeur très élevée de la magnétostriction à saturation de ces alliages (λ_s de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-6}$ [9-11]). Il est à rappeler que les alliages métalliques amorphes ferromagnétiques sont des matériaux à magnétostriction isotrope dont la valeur de la constante de magnétostriction à saturation dépend de la composition chimique de l'alliage [10].

Les données expérimentales déduites des cycles $M(H)$ montrent clairement une augmentation de l'aimantation à saturation M_S avec la composition, x . Ainsi pour une composition, $x=0$, $M_S = 117,37 \text{ emu/g}$ à 5K et $73,82 \text{ emu/g}$ à 300K, alors que pour une composition $x=10$, $M_S = 193,38 \text{ emu/g}$ à 5K et $166,01 \text{ emu/g}$ à 300K. Le tableau III- 3 regroupe les valeurs de l'aimantation à saturation M_S et de l'aimantation rémanente, M_r , pour chaque échantillon aussi bien à 5 qu'à 300K.

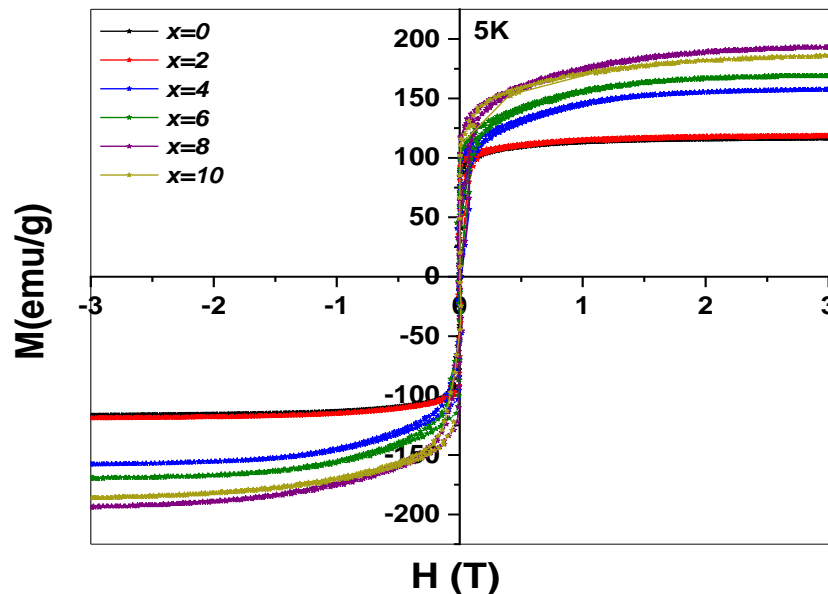


Figure III- 6: Cycles d'hystérésis mesurés, à 5K, pour les alliages $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8$ et 10).

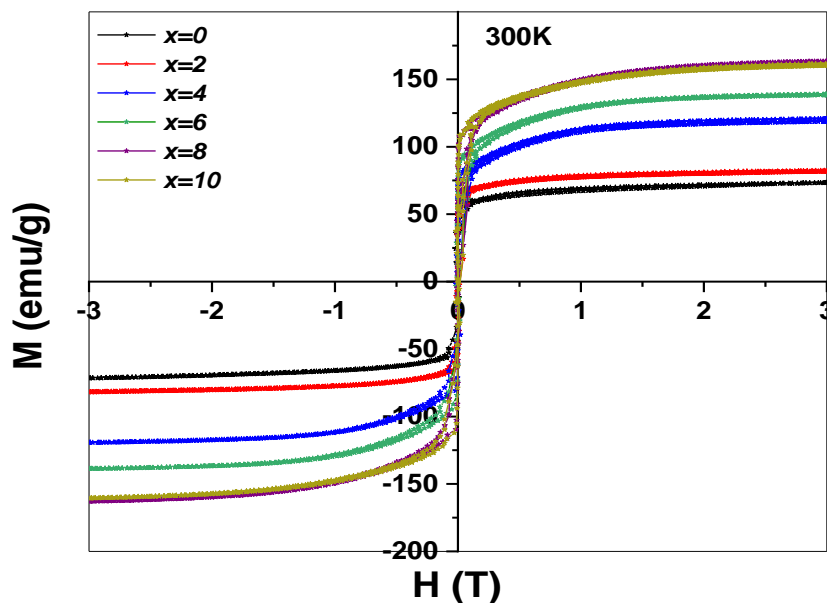


Figure III- 7: Cycles d'hystérésis mesurés, à 300K, pour les alliages $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8$ et 10).

Tableau III- 3: Valeurs de l'aimantation à saturation, M_S , et rémanente, M_r , correspondantes aux l'alliage $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ mesurées à 5K et 300K

x	5K			300K		
	M_S (emu/g)	M_r (emu/g)	M_S (μ_B)	M_S (emu/g)	M_r (emu/g)	M_S (μ_B)
0	117,37	57,00	1,00	73,82	13,48	0,67
2	119,00	72,08	1,02	87,37	20,31	0,75
4	160,93	74,87	1,38	123,05	57,00	1,06
6	172,94	68,20	1,48	141,71	68,70	1,22
8	197,25	84,10	1,69	166,72	68,33	1,43
10	193,38	85,20	1,67	166,01	69,94	1,43

Aussi, M_S croit d'une façon monotone avec x . Ainsi, elle passe de 117,37 à 193,38emu/g et de 73,82 à 166,01emu/g, respectivement pour $T=5K$ et 300K. Cette augmentation de M_S suggère un changement remarquable du moment magnétique dû à la modification de l'environnement électronique de l'élément magnétique Fe et ce par la modification de l'environnement des atomes de Fe suite au remplacement des atomes de Cr par des atomes de Fe.

L'aimantation rémanente (M_r) représente la résistance d'un matériau à la désaimantation. Les valeurs de M_r , déduites des cycles d'hystérésis des figures III- 6 et III- 7, pour chaque composition

x sont listées dans le tableau III- 3. A l'image de M_S , M_r augmente avec l'augmentation de x aussi bien à 5K qu'à 300K. Une telle augmentation est à relier au déplacement irréversible des parois de domaines magnétiques et le renforcement de l'anisotropie magnétique.

IV.2 Aimantation rémanente réduite

Le rapport M_r/M_S est un paramètre magnétique important pour la détermination de l'énergie magnétique. La figure III- 8 montre l'évolution de M_r/M_S en fonction de x pour les deux températures de mesure (5 et 300K). A 5K, ce rapport augmente jusqu'à atteindre la valeur 0,6 pour $x=2$ puis diminue lentement. Pour $T=300K$, on assiste à un comportement presque similaire, M_r/M_S augmente pour atteindre la valeur 0,5 pour x à peu près égale à 6, puis décroît lentement par la suite. Les valeurs élevées prises par M_r/M_S sont dues au fait que les alliages correspondants présentent de fortes valeurs de magnétostriction.

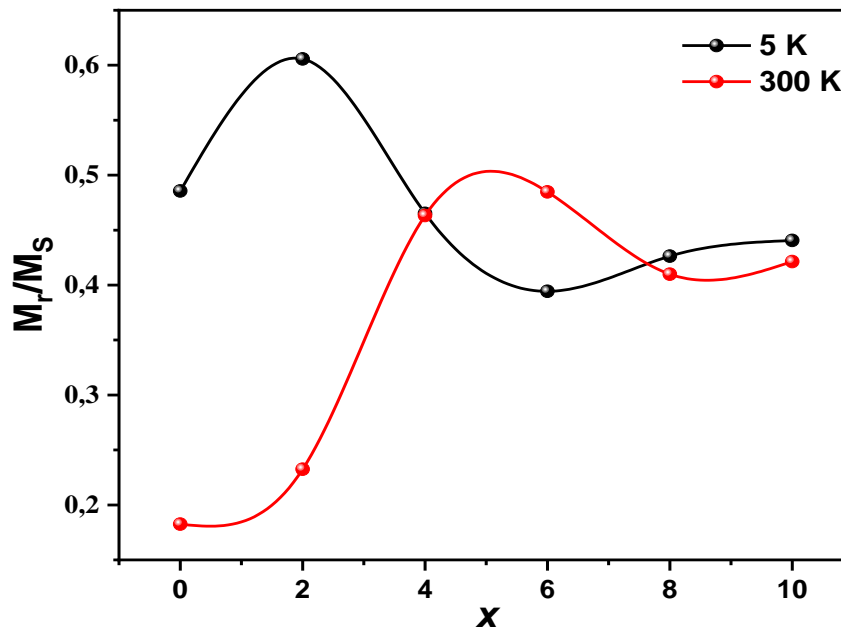


Figure III- 8: Evolution, en fonction de x , à 5 et 300K de l'aimantation rémanente réduite des alliages amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$.

IV.3 Anisotropie magnétique locale aléatoire

L'anisotropie magnétique aléatoire a été proposée pour la première fois par *Harris et al.* [11] pour expliquer l'anisotropie trouvée dans certains alliages amorphes et en particulier ceux contenant des éléments de transition. Ils ont attribué cette anisotropie au désordre topologique. L'anisotropie aléatoire, selon ce modèle, résulte des effets de champ cristallin de sites locaux. Puisqu'il existe un désordre topologique, les axes de symétrie des sites sont orientés de manière aléatoire. Ainsi, il

n'y a pas de direction unique d'axe de facile ou difficile aimantation. Ces axes sont répartis dans toutes les directions, ce qui rend difficile la saturation. En se basant sur la bibliographie, *Chudnovsky et al.* [14-16] ont proposé un modèle pour analyser l'approche de l'aimantation à saturation. Ce modèle a été appliqué avec succès pour expliquer les résultats de plusieurs chercheurs. Nous avons utilisé ce modèle pour analyser nos résultats et obtenir divers paramètres fondamentaux tels que l'anisotropie locale et les longueurs de corrélation [14].

L'approche de l'aimantation à saturation pour les rubans $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ peut être décrite de deux manières selon *Chudnovsky et al.* [14-16]. Pour des champs appliqués inférieurs au champ d'échange (H_{ex}), $H < H_{ex}$, la dépendance au champ est mieux décrite par une loi $H^{-1/2}$, tandis que pour $H > H_{ex}$, la dépendance suit une loi H^{-2} . Donc si on arrive à tracer M en fonction de H^{-2} , on aura une dépendance linéaire et on pourra alors écrire :

$$M(H) = M_0 \left(1 - \frac{a_2}{(H - H_{ex})^2} \right) \quad (1)$$

$$a_2 = \frac{H_f^2}{15} = \frac{1}{15} \left(\frac{2K_L}{M_0} \right)^2 \quad (2)$$

Avec :

- H , le champ magnétique appliqué ;
- M_0 , l'aimantation à saturation ;
- H_{ex} , le champ d'échange ;
- H_r , le champ d'anisotropie ;
- a_2 , une constante qui est en fonction de l'anisotropie locale K_L et l'aimantation à saturation M_0 .

La figure III- 9 représente l'ajustement des courbes d'aimantation mesurées à 5K en utilisant l'équation 1. Comme on peut le voir, les courbes simulées reproduisent bien celles expérimentales. Le tableau III- 4 regroupe les valeurs des paramètres M_0 et a_2 , déduites à partir de l'ajustement. A partir de l'équation 2 et en utilisant les valeurs de M_0 et a_2 , nous avons pu déterminer l'anisotropie locale K_L (voir tableau III- 4).

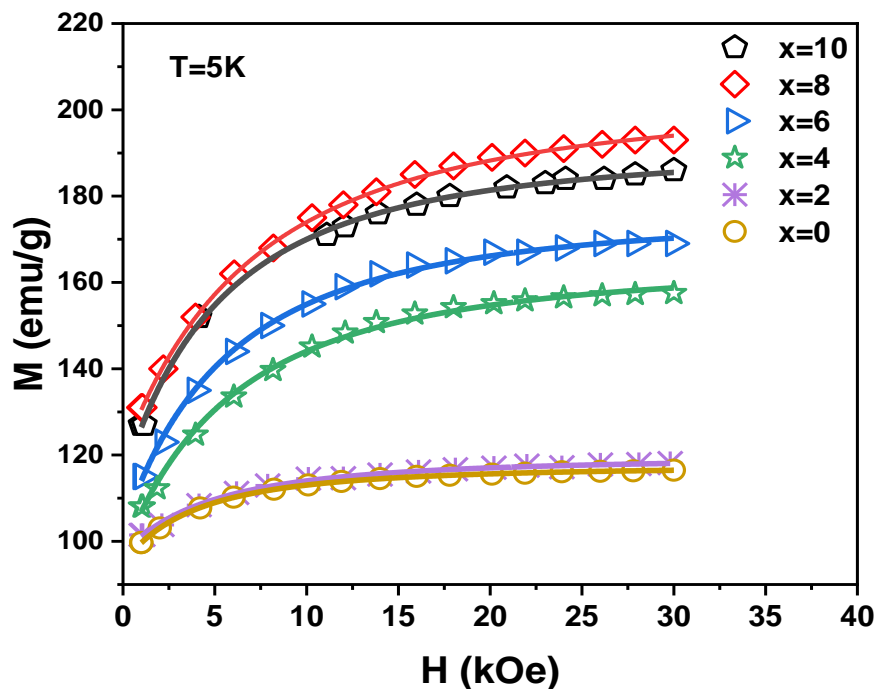


Figure III- 9: Cycle d'hystérésis du rubans $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0,2, 4,6, 8$ et 10) à $5K$, Les lignes continues représentent l'ajustement par l'équation (1) des données expérimentales.

Tableau III- 4: Paramètres magnétiques, M_0 , a_2 , H_r , H_{ex} et K_L , déduits des ajustements des courbes de la figure III- 9.

x	M_0 (emu/g)	a_2 (kOe ²)	H_r (kOe)	H_{ex} (kOe)	$K_L \times 10^5$ (erg/cm ³)
0	117,46	12,11	13,47	7,94	52,73
2	119,40	17,57	16,23	9,72	64,71
4	164,37	61,00	30,24	12,20	166,35
6	175,91	55,44	28,84	11,55	170,15
8	202,66	84,00	35,49	14,36	241,73
10	191,00	48,34	26,93	10,96	173,24

Il est à souligner que les alliages amorphes, étudiés dans ce travail, présentent des constantes d'anisotropies magnétiques calculées à partir de la loi d'approche de l'aimantation à saturation plus importantes que celles obtenues pour les alliages $Fe_{91-x}Y_xZr_9$ ($x=0, 5, 8$ et 10) à $5K$ [15].

Aussi, les champs H_{ex} et H_r augmentent avec l'augmentation de la teneur en fer, résultat à relier à la fois au renforcement du couplage antiferromagnétique entre le fer et le chrome et l'anisotropie magnétique locale aléatoire.

Nous notons aussi que la constante d'anisotropie locale aléatoire K_L est comprise entre $52,73.10^5 \text{ erg/cm}^3$ pour $x=0$ et $241,73.10^5 \text{ erg/cm}^3$ pour $x=8$, valeur supérieure à celle trouvée pour le fer pur ($K_L=5,7.10^5 \text{ erg/cm}^3$ à 5K. Ceci traduit donc que, dans nos alliages, le moment orbital du fer est incomplètement atteint. L'évolution, en fonction de x , de la constante d'anisotropie de l'alliage amorphe $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ montrent une augmentation de K_L en fonction de la teneur en fer. Ce résultat suggère que la substitution de Fe par Cr semble favoriser la diminution de l'ordre magnétique en augmentant l'anisotropie magnétique locale aléatoire [16].

IV.4 Champ coercitif

Le champ coercitif d'un matériau ferromagnétique désigne l'intensité du champ magnétique nécessaire à appliquer, à un matériau ayant initialement atteint son aimantation à saturation, pour annuler son aimantation. Il est déterminé par la demi-largeur de la courbe d'hystérésis. Sa valeur résulte des différents processus mis en jeu dans le renversement (nucléation de domaines, propagation de parois, rotation cohérente des spins, etc).

D'autre part le développement des matériaux nécessite la conservation du caractère magnétique doux. Ceci est plus difficile dans les alliages à forte aimantation, tels que les alliages à base de FeCo, en raison des valeurs élevées des constantes d'anisotropie magnétocristalline qu'ils présentent. Les propriétés magnétiques douces sont alors fortement corrélées à la microstructure et plus précisément à la taille des grains qui est un facteur déterminant pour tous les alliages magnétiques doux.

La variation du champ coercitif en fonction de x et en fonction de la température de mesure est représentée sur la figure III- 10. Il en ressort que le champ coercitif, H_C , augmente au fur et à mesure que x augmente, ainsi il passe de $0,0034T$ pour $x=0$ à $0,08T$ pour $x=10$ et ce à $T=5K$. A la température ambiante, H_C prend des valeurs plus faibles en comparaison avec $T=5K$, ainsi H_C passe de $0,0022T$ pour $x=0$ à $0,02T$ pour $x=10$.

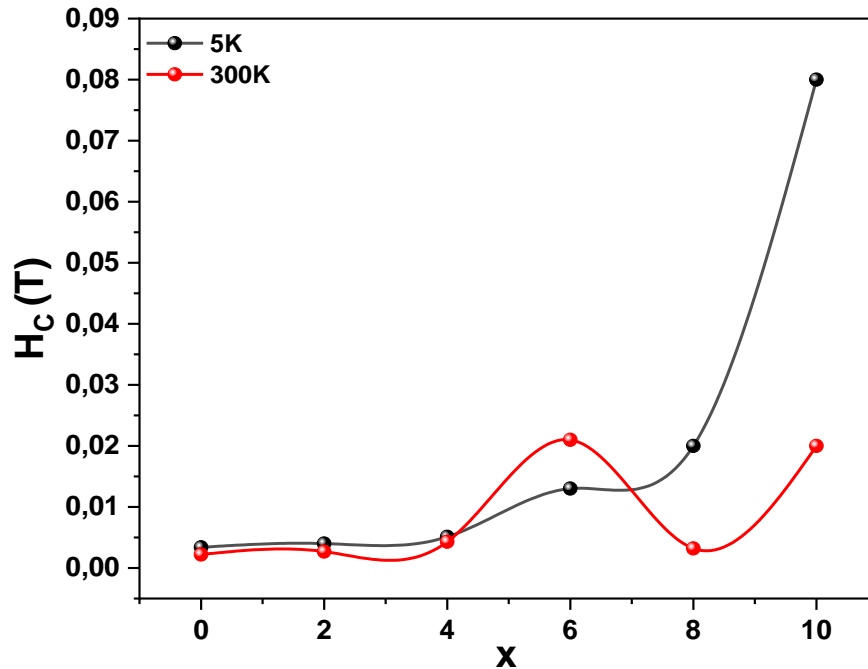


Figure III- 10: Variation de H_c en fonction de x pour l'alliage $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ à 5K et 300K

V. Dépendance en température de l'aimantation.

Les théories du champ moyen ne tiennent pas compte des excitations magnétiques locales et ne peuvent donc pas fournir une description précise du comportement des propriétés magnétiques à basse température. Ce problème peut être résolu par la théorie des ondes de spin. Dans l'approximation quasicristalline et à la limite des grandes longueurs d'onde, l'énergie des ondes de spin peut être exprimée par l'équation [17].

$$E_k = E_0 + Dk^2 + Fk^4 \dots \quad (1)$$

Où k est le vecteur d'onde de l'onde de spin et D et F sont les constantes de rigidité de l'onde de spin. Il est bien établi que les alliages métalliques amorphes (rubans) présentent une excitation d'onde de spin bien définie. A ce propos, un certain nombre d'expériences ont été réalisées par des mesures de spectrométrie Mössbauer [18], des mesures de diffusion inélastique des neutrons [19] et de mesures magnétiques [20]–[23]. Il a été montré que, comme dans les ferromagnétiques cristallins, l'excitation magnétique à longue distance d'onde dans les ferromagnétiques amorphes est également une onde de spin. On constate généralement qu'aux basses températures que l'aimantation décroît avec l'augmentation de la température conformément aux prévisions du modèle de Heisenberg isotrope présenté par l'équation (3) ci-dessous, et disparaît à une

température appelée température de Curie (T_C). Cette température sépare l'état paramagnétique désordonné pour $T > T_C$ de l'état magnétique ordonné pour $T < T_C$. La présence d'ondes de spin entraîne une réduction de l'aimantation moyenne conduisant à une dépendance en fonction de la température de la forme [22]:

$$M(T) = M(0) \left(1 - BT^{\frac{3}{2}} - CT^{\frac{5}{2}} \right) \quad (3)$$

$$\frac{\Delta M}{M(0)} = \frac{M(0) - M(T)}{M(0)} = BT^{\frac{3}{2}} + CT^{\frac{5}{2}} \quad (4)$$

Dans l'équation ci-dessus, $M(0)$ représente l'aimantation à saturation à 0K et peut être obtenue par extrapolation des données d'aimantation à basse température, $M(T)$ à zéro Kelvin. En générale, le comportement à basse température de l'aimantation à saturation des matériaux ferromagnétiques cristallins peut être décrit avec des erreurs raisonnables au premier terme de l'équation (3) et est connu sous le nom de la loi de Bloch, $T^{3/2}$, couvrant une plage de température étroite, c'est-à-dire $0,2T_C$.

Les coefficients B et C sont liés à la constante de rigidité D de l'onde de spin par :

$$B = \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \left(\frac{g\mu_B}{M_S(0)} \right) \left(\frac{k_B}{4\pi D} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5)$$

et

$$C = \frac{3}{4} \pi \langle r^2 \rangle \zeta \left(\frac{5}{2} \right) \left(\frac{g\mu_B}{M_S(0)} \right) \left(\frac{k_B}{4\pi D} \right)^{\frac{5}{2}} \quad (6)$$

$\zeta \left(\frac{3}{2} \right) = 2,612$ et $\zeta \left(\frac{5}{2} \right) = 1,341$ sont les fonctions zêta de Riemann. La valeur quadratique moyenne de la plage d'interaction d'échange $\langle r^2 \rangle$ est donnée par la relation :

$$\langle r^2 \rangle = \frac{16}{3k_B} \frac{\zeta(3/2)}{\zeta(5/2)} \left(\frac{CD}{B} \right) \quad (7)$$

D'une façon générale, la variation de l'aimantation réduite $\frac{M(T)}{M(0)}$ en fonction de la température réduite $\frac{T}{T_C}$ est illustrée en figure III-11.

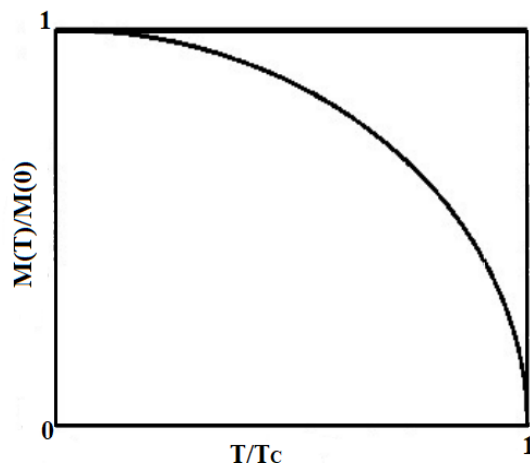


Figure III- 11: Courbe d'aimantation réduite $M(T)/M(0)$ en fonction de la température réduite T/T_c

Dans de nombreux cas [23] et en considérant le terme de température le plus élevé $T^{5/2}$, l'équation (4) correspond aux données expérimentales pour des températures très basses allant jusqu'à une température proche de $0,6T_c$ à $0,8T_c$. Lorsque la température s'élève en s'approchant T_c , le comportement expérimental peut être décrit avec l'équation suivante [27,28]:

$$M(T) = M(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta \quad (8)$$

avec β , un exposant proche de la valeur de Heisenberg $\beta = 0,36$.

Bhagat et al. [23], en se basant sur des résultats expérimentaux, ont pu étudier la dépendance de l'aimantation en fonction de la température dans les alliages amorphes, et ont montré que si les valeurs de $\langle r^2 \rangle$ sont élevées, la constante B de l'équation (3) ne peut plus être traitée comme une constante car la constante de raideur D dépend aussi de la température selon l'équation

$$D(T) = D(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^\nu\right) \quad (9)$$

avec $2 \leq \nu \leq 3$ selon *Handrich et al.* [22].

Il est bien connu que les matériaux amorphes présentent une excitation d'onde de spin [21,24,29]. Afin de vérifier si nos alliages présentent également une excitation d'onde de spin, nous avons réalisés des mesures d'aimantation, $M(H)$ pour des champs magnétiques appliqués allant de 0 à $10T$. Il en découle que le comportement expérimental de l'aimantation aux basses températures suit la théorie des ondes de spin de Bloch décrite par l'équation suivante [26,30]:

$$M(T) = M(0) \left(1 - BT^{\frac{3}{2}} - CT^{\frac{5}{2}}\right) \quad (10)$$

où $M(0)$ est l'aimantation extrapolée à $0K$, B et C sont des constantes.

La figure III-12 montre la dépendance en température de l'aimantation pour tous nos échantillons.

La figure III-13 montre l'évolution de l'aimantation réduite $\frac{\Delta M(T)}{M(0)}$ en fonction de $(T)^{\frac{3}{2}}$ dans la plage de températures 10 - 200K. En ajustant les courbes expérimentales par l'équation (10), on voit bien que les données expérimentales sont bien reproduites avec une ligne droite. La pente de la droite permet de déterminer la constante B que nous utilisons par la suite pour calculer la constante de rigidité D , déjà décrite dans l'équation (4).

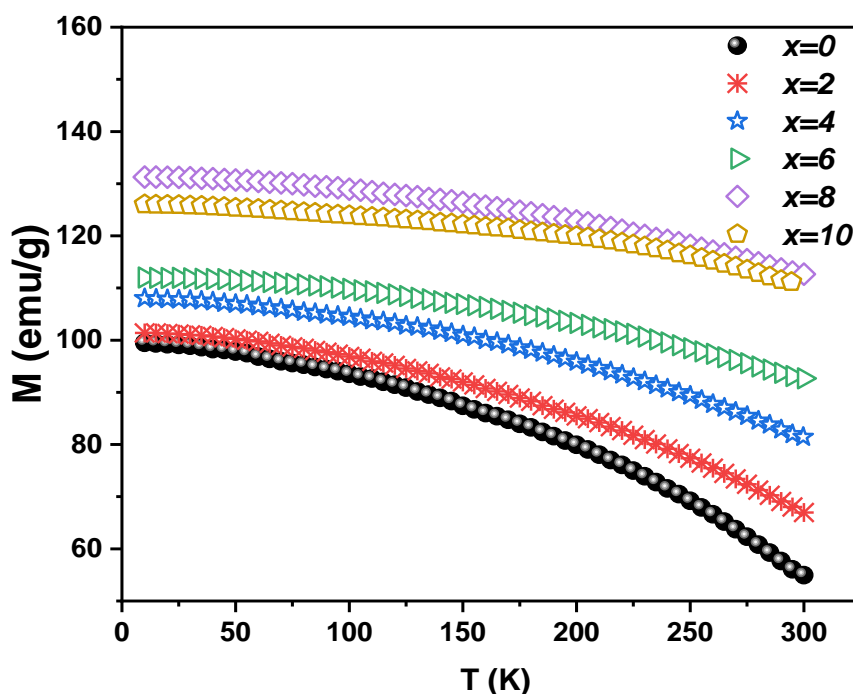


Figure III- 12: Evolution thermique de l'aimantation, des rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8$ et 10).

Cependant, l'inclusion du terme de température plus élevée $T^{5/2}$ de l'équation (10) a permis d'affiner l'ajustement des données expérimentales, en utilisant l'équation (11), de toutes les courbes $M(T)$ pour la partie $0,6 \leq T/T_C \leq 0,8$ (Figure III-14) :

$$\frac{\Delta M}{M(0)} = \frac{M(0) - M(T)}{M(0)} = BT^{\frac{3}{2}} + CT^{\frac{5}{2}} \quad (11)$$

Ceci indique que nous avons, dans cette plage de températures, une contribution à l'aimantation des ondes de densité de spin de basses et hautes énergies. La valeur de la constante C est déduite

de l'ajustement des courbes non linéaires de la figure III- 14. La constante de rigidité D ainsi que la valeur quadratique moyenne de la plage d'interaction d'échange $\langle r^2 \rangle$ ont été calculées à l'aide de l'équation (7) [21]. Le tableau III- 5 regroupe les paramètres déduits des ajustements des courbes à savoir les constantes B , C , la constante de rigidité D , la valeur quadratique moyenne de la plage d'interaction d'échange $\langle r^2 \rangle$, le rapport $\frac{C}{B}$ ainsi que l'aimantation à saturation M_0 .

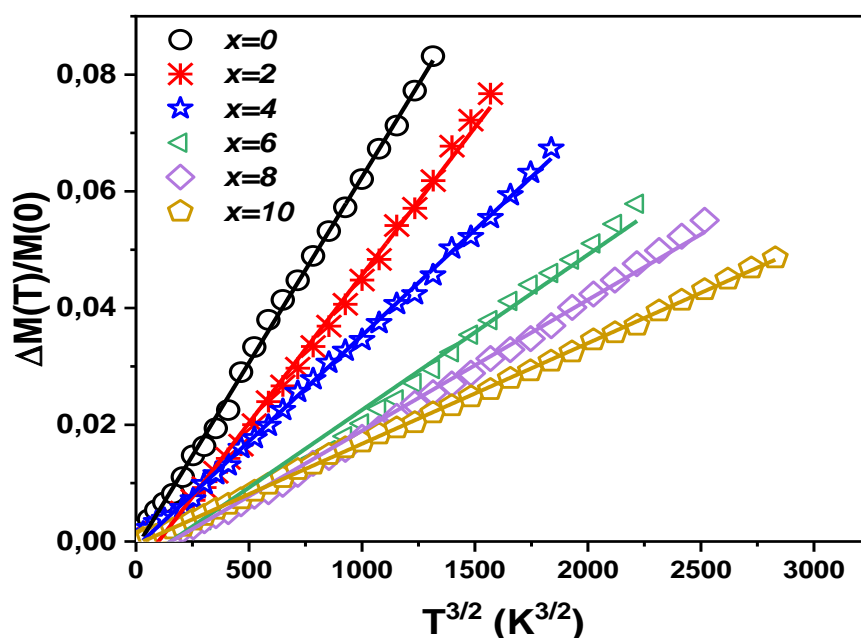


Figure III- 13: Aimantation réduite $\Delta M/M(0)$ en fonction de $T^{3/2}$ des rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$. Données expérimentales (symboles) et ajustement par l'équation (9) (droites).

Tableau III- 5: Paramètres décrivant la dépendance en température de l'aimantation des rubans amorphes avec la composition $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$.

x	B ($10^{-5} K^{-3/2}$)	C ($10^{-8} K^{-5/2}$)	C/B ($10^{-3} K^{-1}$)	D ($meV \cdot \text{Å}^2$)	A (10^{-7} erg/cm)	$\langle r^2 \rangle \text{ Å}^2$
0	6,38	15,10	2,36	74,88	2,15	21,57
2	5,12	9,37	1,83	85,50	2,50	19,10
4	3,63	7,85	2,16	102,93	3,22	27,14
6	2,82	5,77	2,04	118,61	3,86	29,53
8	2,19	4,55	2,08	126,48	4,82	32,11
10	1,65	5,03	3,04	156,46	5,76	58,06
Fe	0,34	0,10	0,29	286,00		133,26

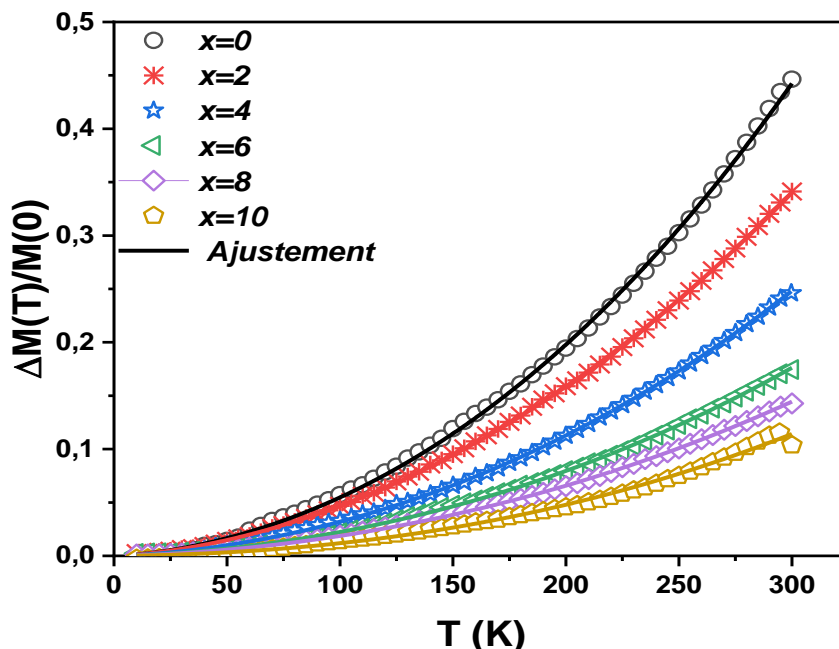


Figure III- 14: Ajustement des données expérimentales de $M(T)$ à basse température par l'équation (10) dans la plage de températures (10-300 K) pour des rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$

On observe que les valeurs prises par B et C pour les échantillons étudiés diminuent progressivement au fur et à mesure que la teneur en Cr diminue tandis que la valeur prise par $\langle r^2 \rangle$, augmente progressivement avec la diminution de la teneur en Cr, $\langle r^2 \rangle$ égale à $21,57\text{\AA}^2$ pour $x = 0$ et $58,06\text{\AA}^2$ pour $x = 10$. La valeur déterminée pour $\langle r^2 \rangle$ est faible en comparaison avec celle obtenue pour Fe cristallin indique que la plage d'interaction d'échange est plus courte dans les alliages amorphes par rapport à celle observée dans les ferromagnétiques cristallins [23,26]. Par ailleurs, les valeurs calculées de la constante de rigidité, D , augmentent de façon monotone de $74,88\text{meV\AA}^2$ pour $x = 0$ à $156,46\text{meV\AA}^2$ pour l'échantillon relatif à $x = 10$, valeurs typiques pour les matériaux amorphes et concordent assez bien avec celles rapportées dans la littérature [22], [28]–[32]. Toutefois, ces valeurs restent bien inférieures à D calculée pour le fer cristallin (286meV\AA^2) qui selon *Varga et al.* [33] indique un affaiblissement de l'interaction d'échange.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude structurale et magnétique des alliages amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0, 2, 4, 6, 8$ et 10) élaborés avec la méthode de trempe sur roue (melt spinning). L'analyse par diffraction des rayons X montre que pour l'ensemble des

échantillons, les spectres *DRX* affichent des pics larges sous forme d'halos caractérisant une structure amorphe des échantillons étudiés.

De leurs côtés, les spectres Mössbauer enregistrés à la température ambiante se présentent sous forme de composante magnétique avec des pics larges confirmant le caractère amorphe des échantillons étudiés. Les résultats déduits de l'évolution thermique de l'aimantation $M(T)$ et des cycles d'hystérésis $M(H)$ montrent que la température de Curie T_C augmente avec l'augmentation de x comme montré dans le chapitre 4. Aussi, les échantillons étudiés présentent de faible champ coercitif, H_C , et une aimantation à saturation, M_0 , élevée.

Par ailleurs, les courbes d'aimantation mesurées sont décrites, aux basses températures, par la théorie d'onde de spin et suivent une loi en $T^{3/2}$.

VII. Références

- [1] A. Wang, C. Zhao, A. He, H. Men, C. Chang, and X. Wang, "Composition design of high Bs Fe-based amorphous alloys with good amorphous-forming ability," *J. Alloys Compd.*, vol. 656, pp. 729–734, 2016.
- [2] F. L. Kong, C. T. Chang, A. Inoue, E. Shalaan, and F. Al-Marzouki, "Fe-based amorphous soft magnetic alloys with high saturation magnetization and good bending ductility," *J. Alloys Compd.*, vol. 615, pp. 163–166, 2014.
- [3] D. Q. Guo, K. C. Chan, L. Xia, and P. Yu, "Magneto-caloric effect of $\text{Fe}_x\text{Zr}_y\text{B}_{100-x-y}$ metallic ribbons for room temperature magnetic refrigeration," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 423, no. May 2016, pp. 379–385, 2017.
- [4] Q. Liu *et al.*, "Effects of Ni substitution for Fe on magnetic properties of $\text{Fe}_{80-x}\text{Ni}_x\text{P}_{13}\text{C}_7$ ($x = 0-30$) glassy ribbons," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 463, pp. 68–71, 2017.
- [5] E. Jartych, "Local atomic order in nanocrystalline Fe-based alloys obtained by mechanical alloying," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 265, no. 2, pp. 176–188, 2003.
- [6] P. Pawlik, "Soft magnetic Fe-Co-Zr-W-B bulk glassy alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 423, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 96–98, 2006.
- [7] C. L. Chien, D. Musser, F. E. Luborsky, and J. L. Walter, "Mössbauer studies of amorphous $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{80}\text{B}_{20}$," *Le J. Phys. Colloq.*, vol. 40, no. C2, pp. C2-129-C2-131, 1979.
- [8] M. E. McHenry, M. A. Willard, and D. E. Laughlin, *Amorphous and nanocrystalline*

- materials for applications as soft magnets*, vol. 44, no. 4. 1999.
- [9] S. N. Kane, A. Gupta, Z. Gercsi, F. Mazaleyrat, and L. K. Varga, “Mössbauer and magnetic studies of $(\text{Fe}_{100-x}\text{Co}_x)_{62}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ ($x=0,33,50$) alloys,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 292, pp. 447–452, 2005.
- [10] R. C. O’handley, *Modern magnetic materials: principles and applications*. Wiley, 2000.
- [11] R. Harris, M. Plischke, and M. J. Zuckermann, “New Model for Amorphous Magnetism,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 31, no. 3, pp. 160–162, 1973.
- [12] E. M. Chudnovsky, W. M. Saslow, and R. A. Serota, “Ordering in ferromagnets with random anisotropy,” *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 1, pp. 251–261, Jan. 1986.
- [13] E. M. Chudnovsky, “Dependence of the magnetization law on structural disorder in amorphous ferromagnets,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 79, no. 1, pp. 127–130, 1989.
- [14] H. Lassri and R. Krishnan, “Random anisotropy studies in a morphous Fe-Er-B- Si,” vol. 107, pp. 157–158, 1992.
- [15] M. Fettach, A. Hassini, A. Hamdoun, and L. Driouch, “Magnetic study of amorphous $\text{Fe}_{91-x}\text{Y}_x\text{Zr}_9$ alloys,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 325, pp. 203–207, 2003.
- [16] M. M. Abd-El Aal, “Magnetic behaviour of $\text{Y}_2\text{Fe}_{14-x}\text{T}_x\text{B}$ compounds, where $T = \text{Al, Ti, V, Cr, Mn, Co or Ni}$,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 131, no. 1–2, pp. 148–156, 1994.
- [17] F. Keffer, “Ferromagnetism,” *Encycl. Phys.*, vol. 18, p. 2, 1966.
- [18] C. L. Chien and R. Hasegawa, “dependence of hyperfine field and spin-wave excitations in ferromagnetic metallic glasses,” *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 5, pp. 2115–2123, Sep. 1977.
- [19] R. W. Cochrane and G. S. Cargill, “Magnetization of Amorphous CoP Alloy---Spin Waves in Noncrystalline Ferromagnets,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 32, no. 9, pp. 476–478, Mar. 1974.
- [20] S. Ramasamy, L. Lundgren, K. Ganesan, and A. Narayanasamy, “Thermomagnetic and crystallisation behaviour of amorphous $\text{Fe}_{95-x}\text{W}_5\text{B}_x$ alloys,” *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 17, no. 3, pp. 753–765, Mar. 1987.
- [21] N. Ponpandian *et al.*, “Low-temperature magnetic properties and the crystallization behavior of FINEMET alloy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 10 1, pp. 6182–6187, 2003.
- [22] K. Handrich and S. Kobe, *Amorphe Ferro-und Ferrimagnetika*. Physik-Verlag, 1980.
- [23] S. M. Bhagat, M. L. Spano, and K. V. Rao, “Temperature dependence of the magnetization in amorphous alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. B3, pp. 1580–1582, 1979.
- [24] G. Herzer, “Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets,” *IEEE Trans.*

-
- Magn.*, vol. 25, no. 5, pp. 3327–3329, 1989.
- [25] S. N. Kaul, “Static critical phenomena in ferromagnets with quenched disorder,” *J. Magn. Mater.*, vol. 53, no. 1–2, pp. 5–53, 1985.
- [26] S. A. Kostyrya, B. Idzikowski, V. I. Tkatch, V. V. Popov, and S. G. Rassolov, “Thermal stability of amorphous structure and magnetic properties of $\text{Fe}_{80-x}\text{Co}_x\text{P}_{14}\text{B}_6$ ($x = 20-40$) ribbons,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 243, no. 1, pp. 339–342, 2006.
- [27] S. N. Kaul, “Detailed magnetization study of an amorphous ferromagnet,” *Phys. Rev. B*, vol. 24, no. 11, pp. 6550–6565, 1981.
- [28] M. E. El Zain and B. Lindgren, “Magnetic moments and hyperfine fields in hydrogenated Fe-V alloys,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 1, no. 39, pp. 7055–7060, 1989.
- [29] E. Pulido, P. Crespo, and A. Hernando, “Low temperature magnetization behavior in nanocrystalline materials: spin waves,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 28, no. 5, pp. 3189–3191, 1992.
- [30] K. S. Kim, S. C. Yu, K. Y. Kim, T. H. Noh, and I. K. Kang, “Low Temperature Magnetization in Nanocrystalline $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ Alloy,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 29, no. 6, pp. 2679–2681, 1993.
- [31] D. Prabhu, A. Narayanasamy, and K. Chattopadhyay, “Effect of Al substitution on the magnetic properties of amorphous $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Mo}_3\text{Si}_{13.5-x}\text{Al}_x\text{B}_9$ alloy,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 16–17, pp. 1577–1581, 2007.
- [32] A. El Boubekri *et al.*, “Effects of Cr substitution on the low temperature magnetization behavior in amorphous $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ribbons,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 551, p. 120437, 2021.
- [33] Z. Gercsi, F. Mazaleyrat, S. N. Kane, and L. K. Varga, “Magnetic and structural study of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{62}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ bulk amorphous alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 1048–1052, 2004.

**Chapitre IV. Propriétés magnétiques et magnétocaloriques des alliages
 $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0, 4$ et 10)**

I. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons l'effet de la substitution du chrome par le fer sur le contrôle de la température de Cure ainsi que les propriétés magnétocaloriques des matériaux $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0, 4$ et 10). L'étude portera par la suite sur les transitions de phase ferromagnétiques et des tendances des exposants critiques proches de ces transitions. Ainsi, l'analyse des courbes M^2 en fonction de H/M permettent d'étudier les transitions magnétiques pour toutes les compositions x . Nous nous intéressons par la suite à la détermination des exposants critiques (β et γ) et l'étude de la variation de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) en fonction du champ magnétique appliqué. Des simulations basées sur un modèle théorique permettent de reproduire les résultats expérimentaux.

II. Caractérisation magnétique des échantillons

II.1 Température de transition T_C

La figure IV-1 montre les courbes relatives à l'évolution de l'aimantation M en fonction de la température T pour des rubans d'alliages amorphes $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ avec ($x=0, 4$ et 10) réalisées sous un champ magnétique de 500Oe . L'analyse de ces courbes met en évidence l'existence d'une transition magnétique de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique ($PM-FM$), à T_C , pour l'ensemble des échantillons. Cette dernière est déterminée à partir des tracées de (dM/dT) en fonction de la température (T) et le minimum observé coïncide avec T_C (encart de la figure IV-1).

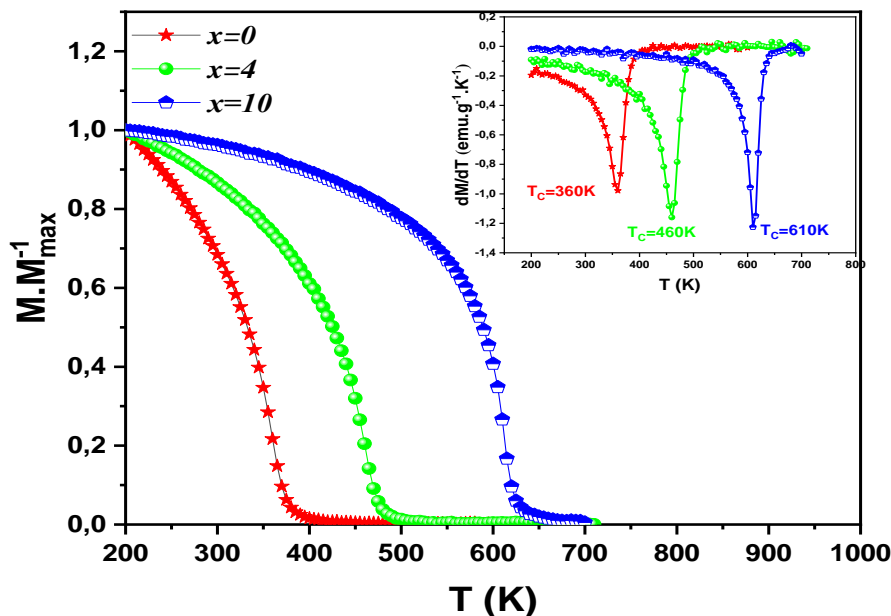


Figure IV- 1: Evolution thermique de l'aimantation sous un champ appliqué de 500Oe pour les alliages $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x = 0, 4$ et 10). Les courbes correspondantes à dM/dT en fonction de T sont représentées dans l'encart.

De l'évolution de l'inverse de l'aimantation (M^{-1}) en fonction de la température (T) comme représenté sur la figure IV-2, nous pouvons remarquer qu'à haute température, dans la région paramagnétique, les données expérimentales peuvent être ajustées par une droite traduisant clairement l'absence de la phase de *Griffiths* [1] et ce pour tous les échantillons.

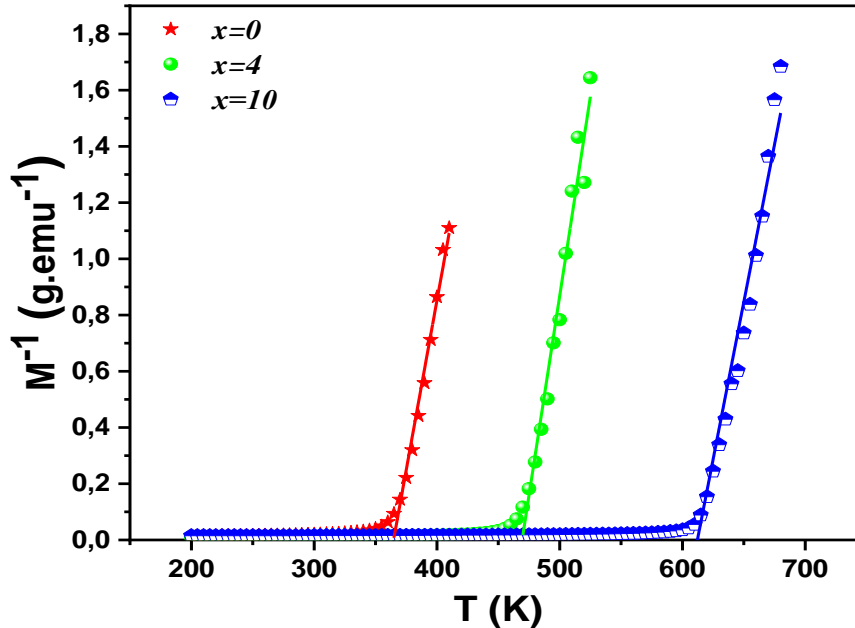


Figure IV- 2: Tracés de l'inverse de l'aimantation, M^{-1} , en fonction de T pour les alliages amorphes $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x = 0, 4$ et 10).

Afin d'étudier la dépendance de l'entropie magnétique en fonction de x pour nos échantillons, des courbes d'aimantation isothermes en fonction du champ magnétique appliqué, $M(H)$, ont été enregistrées autour de la température de transition, T_C , et ce pour chaque échantillon (Figure IV-3 (a-c)). Ainsi, en dessous de T_C , les courbes d'aimantation montrent un comportement non-linéaire de l'aimantation M en fonction de H avec une tendance à la saturation reflétant un comportement ferromagnétique des échantillons. Cependant, au-dessus de T_C , l'aimantation évolue de façon quasi-linéaire traduisant un comportement paramagnétique des échantillons et ce en raison de l'agitation thermique qui perturbe l'arrangement des moments magnétiques. D'une façon général, l'ordre d'une transition de phase magnétique est déterminé par le critère de *Banerjee* qui, selon la théorie de *Landau-Lifshitz* pour les transitions du premier ordre [2], indique une pente négative lors des tracés des courbes M^2 en fonction H/M . Dans le cas contraire, la transition est dite de second ordre. D'après la figure IV-3 (d-f), les tracés d'*Arrott* présentent une pente positive traduisant l'existence d'une transition magnétique de second ordre et ce pour les trois échantillons étudiés.

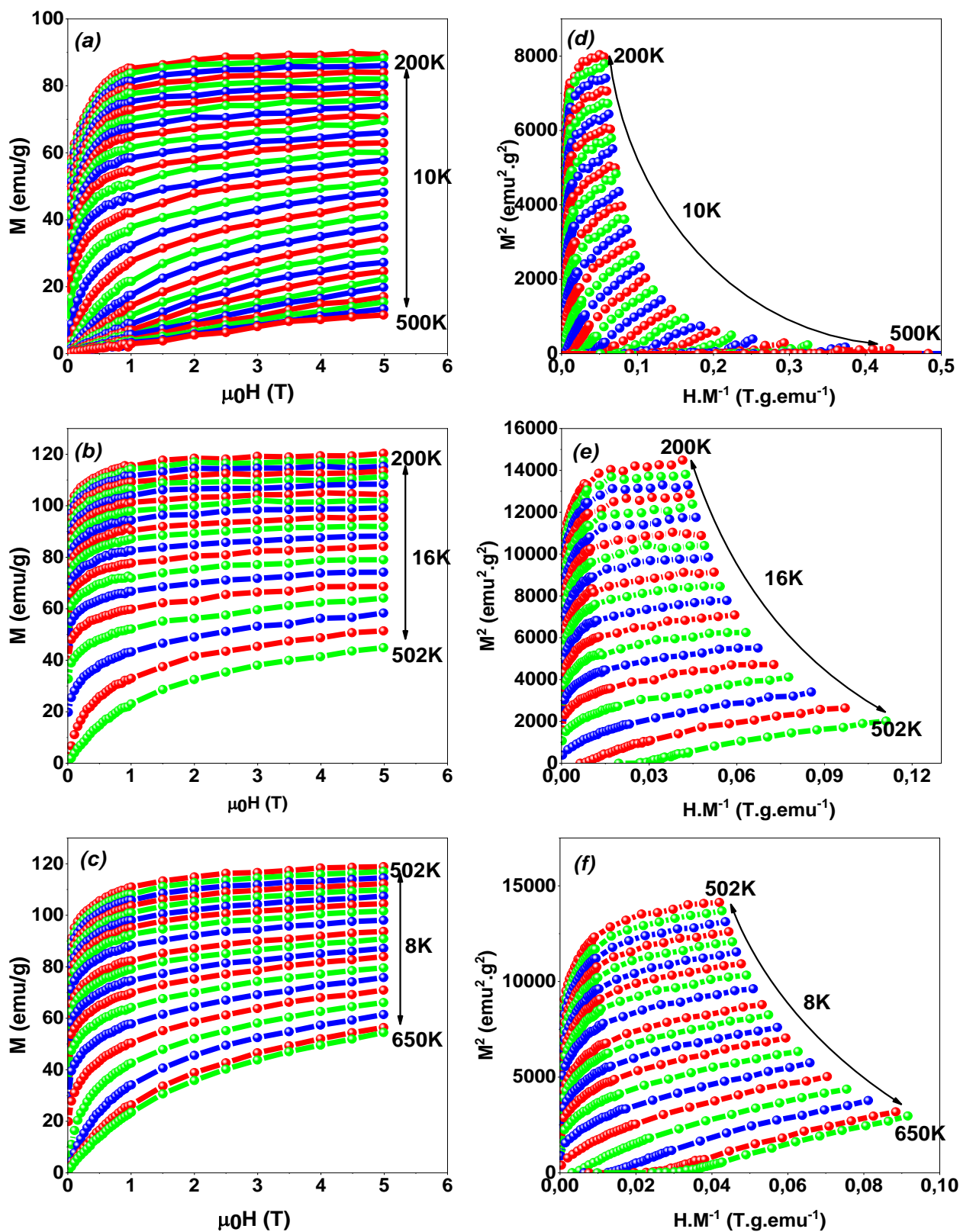


Figure IV- 3: Courbes d'aimantation isothermique des alliages $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$, $x = 0$ (a), $x = 4$ (b) et $x = 10$ (c), et tracés d'Arrott relatifs à $x = 0$ (d), $x = 4$ (e) et $x = 10$ (f).

III. Propriétés magnétocaloriques

III.1 Variation de l'entropie magnétique

La variation isothermique de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) des échantillons étudiés, présentant des transitions de second ordre, peut être évaluée indirectement à partir des courbes expérimentales de l'évolution isotherme de l'aimantation en fonction du champ appliqué $M(H)$ (figure IV-3 (a-c)). D'après la relation de Maxwell, ΔS_M , peut s'écrire [3, 4]:

$$\Delta S_M(T, H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

Numériquement, cette relation prend la forme suivante :

$$\Delta S_M = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \cdot \Delta H_i \quad (2)$$

Cela revient à calculer, pour chaque température, l'aire entre les deux isothermes M_{i+1} et M_i divisée par la différence de température entre ces deux courbes, T_{i+1} et T_i .

Sur la figure IV-4 (a-c), nous avons représenté la variation de l'entropie magnétique des rubans d'alliage amorphe $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ de compositions $x=0$ (a), $x=4$ (b) et $x=10$ (c) en fonction de la température et ce pour différents champs magnétiques : 1, 1,5, 2, 3, 4 et 5T. Comme on peut le remarquer, les courbes de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) ont une forme similaire pour toutes les compositions, x , et présentent des pics larges dont le maximum correspond à l'entropie maximale ($-\Delta S_M^{max}$). Un tel pic est concentré autour de la température de Curie, T_C . Aussi et comme on peut le voir sur la figure IV-5, la variation de ($-\Delta S_M^{max}$) augmente de façon linéaire avec l'augmentation de champ magnétique appliqué, H , ce qui est typique des transitions de second ordre. Le même comportement est observé lorsque x augmente. Par exemple sous un champ magnétique appliqué de 5T, ($-\Delta S_M^{max}$) atteint 2,19, 2,65 et 4,30 ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) respectivement pour $x=0$, 4 et 10. Le tableau IV-1 liste les valeurs de ($-\Delta S_M^{max}$) déterminées pour nos échantillons. Nous reportons dans ce tableau, pour comparaison, quelques valeurs extraites de la littérature pour des rubans FeCrNbYB , FeGdBCr et FeVBSi et il en ressort que les valeurs obtenues pour nos échantillons sont en bon accord avec ceux de la littérature. De cette étude, nous pouvons conclure que la substitution du chrome par le fer permet d'une part de contrôler la température de Curie et d'autre part d'améliorer les propriétés magnétocaloriques de notre alliage amorphe à base de fer [5].

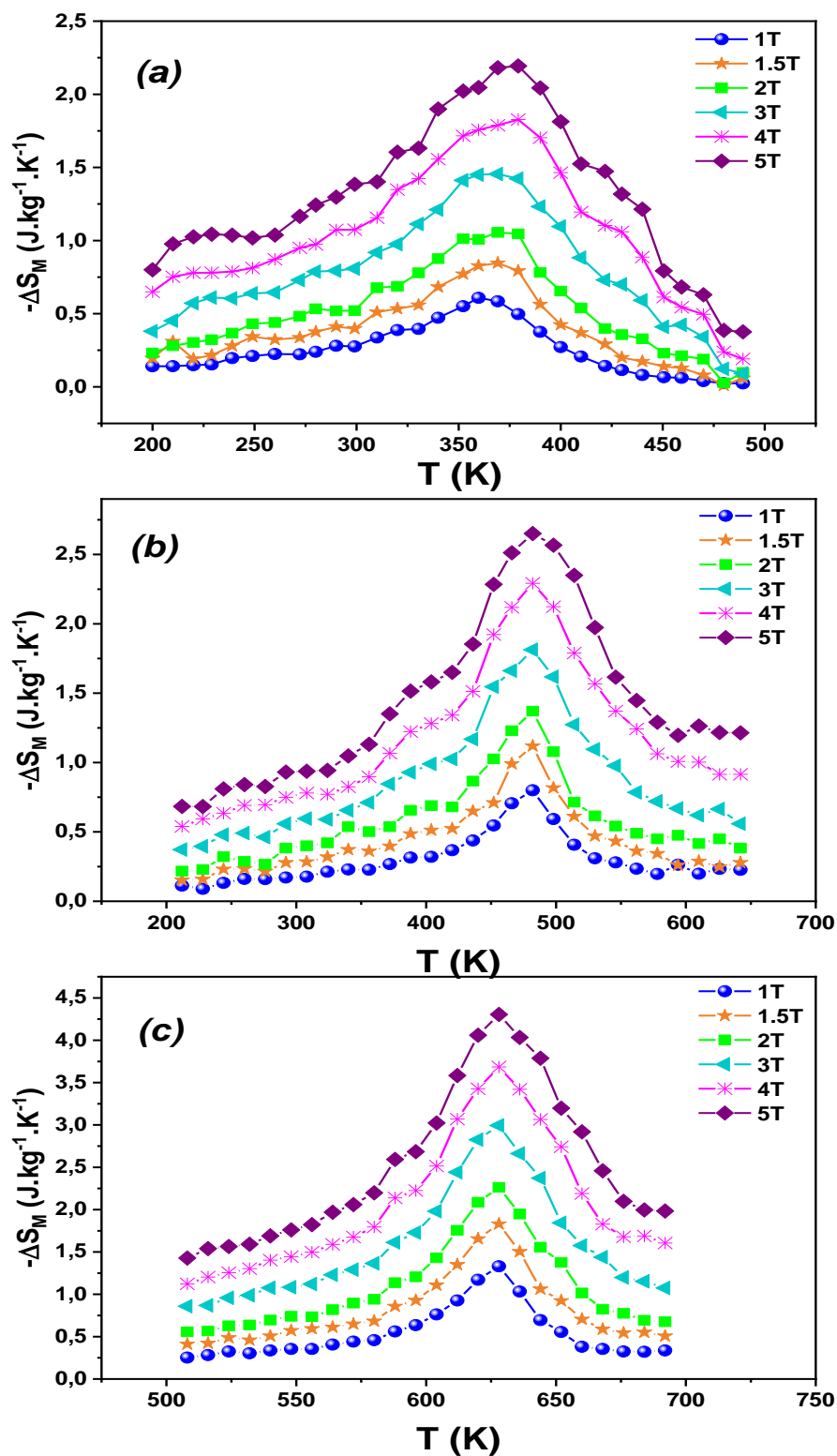


Figure IV- 4: Variation thermique de l'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) en fonction de la température pour des champs magnétiques de 1, 1,5, 2, 3, 4 et 5T et ce pour l'alliage $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0$ (a), 4 (b) et 10 (c))

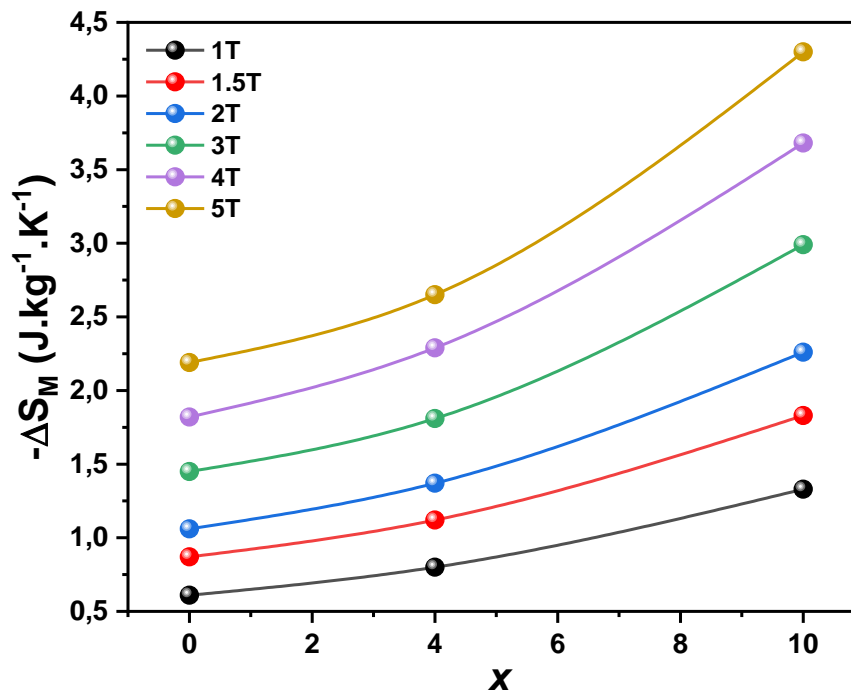


Figure IV- 5: Evolution du maximum de l'entropie en fonction de la composition, x , pour l'alliage $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$.

Tableau IV- 1: Comparaison des paramètres magnéto-caloriques de l'alliage amorphe $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ avec d'autres matériaux magnétiques.

Echantillons	$\mu_0 H$ (T)	T_C (K)	$-\Delta S_M^{max}$ ($J.kg^{-1} K^{-1}$)	RCP ($J.kg^{-1}$)	Réf.
$Fe_{68}Cr_{12}Si_8B_{12}$	1	360	0,61	55,4	Ce travail
$Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$	1	460	0,82	61,6	Ce travail
$Fe_{78}Cr_2Si_8B_{12}$	1	610	1,33	61,2	Ce travail
$Fe_{68}Cr_{12}Si_8B_{12}$	2	360	1,12	116,6	Ce travail
$Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$	2	460	1,36	138,3	Ce travail
$Fe_{78}Cr_2Si_8B_{12}$	2	610	2,26	137,1	Ce travail
$Fe_{66}Cr_2Nb_4Y_6B_{22}$	1,5	365	1,05	93,00	[3]
$Fe_{64}Cr_4Nb_4Y_6B_{22}$	1,5	336	0,85	83,00	[3]
$Fe_{62}Cr_6Nb_4Y_6B_{22}$	1,5	285	0,76	85,00	[3]
$Fe_{70}Gd_{10}B_{12}Cr_8$	1,5	405	0,66	32,00	[6]
$Fe_{66.3}V_{13.7}B_{12}Si_8$	2	335	1,03	93,70	[1, 7]

III.2 Pouvoir de refroidissement relatif RCP

Les points énumérés ci-dessus et comme le laisse transparaître la figure IV-5 montrent que la hauteur maximale des pics n'est pas un critère pertinent pour comparer les propriétés magnétocaloriques. Par contre, l'amplitude de $(-\Delta S_M)$ ainsi que sa largeur à mi-hauteur (δT_{FWHM}) permettent de déterminer et comparer les rendements magnétocaloriques via le pouvoir de refroidissement relative (RCP). Ce dernier est défini comme étant le transfert de chaleur entre les parties chaude et froide dans un cycle de réfrigération idéal, son expression est donnée par la formule suivante :

$$RCP = |-\Delta S_M^{max}| \times \delta T_{FWHM} \quad (3)$$

La figure IV- 6 montre la variation du RCP en fonction du champ magnétique appliqué pour toutes les concentrations. Il est à constater que les courbes affichent une augmentation quasi linéaire lors de l'augmentation du champ magnétique appliqué $\mu_0 H$. Par exemple, sous un champ de 2 T, le RCP calculé prend les valeurs suivantes 116,61, 138,37, 137,12 J.kg⁻¹ respectivement pour $x=0, 4$ et 10. Les valeurs ainsi calculées représentent environ 71, 84 et 83% de celles déjà observées pour le Gd pur [8].

Afin d'évaluer l'applicabilité de nos échantillons en tant que matériaux candidats pour la réfrigération magnétique, les valeurs obtenues de $(-\Delta S_M^{max})$ et de RCP sont comparées à celles déterminées pour d'autres matériaux magnétiques et qui sont résumés dans le tableau IV-1.

IV. Comportement critique et corrélation avec l'effet magnétocalorique

Les théories phénoménologiques sont des outils clés permettant d'interpréter les propriétés de performance de différents matériaux magnétocaloriques. Par exemple la théorie de *Landau* est utilisée pour évaluer l'importance du couplage magnétoélastique et l'interaction électronique dans l'effet magnétocalorique [9, 10]. La théorie du champ moyen est mise en œuvre pour établir des relations directes entre le changement d'entropie magnétique et l'aimantation [11]. La théorie des phénomènes critiques a été exploitée pour justifier l'existence d'un comportement magnétocalorique universel dans les matériaux à transition de phase magnétique de second ordre [12, 13].

Généralement, les méthodes courantes pour mieux comprendre la nature des interactions ferromagnétiques des matériaux présentant une transition de phase magnétique de second ordre sont les tracés d'Arrott modifiés et la méthode de *Kouvel-Fisher* [14].

Comme on le sait, les comportements critiques pour une transition de phase de second ordre peuvent être étudiés sous la forme d'une série d'exposants critiques. En effet, au voisinage d'une transition de phase de second ordre, la divergence de la longueur de corrélation $\xi = \xi_0 \left| 1 - \left(\frac{T}{T_C} \right) \right|^{-\nu}$ conduit à des lois d'échelle universelles pour l'aimantation spontanée M_S et la susceptibilité initiale χ_0 .

Les exposants critiques (β , γ et δ) sont associés à l'aimantation spontanée $M_s(T)$ et la susceptibilité inverse $\chi_0^{-1}(T)$ basée sur l'équation d'état d'Arrott-Noakes [15], définies pour comme suit, en posant $\varepsilon = (T - T_C)/T_C$:

$$M_S(T) = M_0(-\varepsilon)^\beta ; \varepsilon < 0, T < T_C \quad (4)$$

$$\chi_0^{-1}(T) = \left(\frac{h_0}{M_0} \right) \varepsilon^\gamma ; \varepsilon > 0, T > T_C \quad (5)$$

$$M = DH^{1/\delta}, \varepsilon = 0, \text{où } T = T_C \quad (6)$$

Où M_0 , h_0 et D sont les amplitudes critiques, alors que β , γ et δ sont les exposants critiques.

IV.1 Courbes d'Arrott modifiées (MAPs)

Afin de déterminer les valeurs correctes de β et γ , quatre types d'exposants d'essai ont été utilisés pour réaliser les tracés réguliers d'Arrott :

- Le champ moyen ($\beta=0,5$ et $\gamma=1$) ;
- 3D Heisenberg ($\beta=0,365$ et $\gamma=1,336$) ;
- 3D-Ising ($\beta=0,325$ et $\gamma=1,241$) ;
- Champ moyen tricritique ($\beta=0,25$ et $\gamma=1$).

Il est à souligner qu'autour de la température critique, les exposants d'essai β et γ sont ajustés afin de retrouver les valeurs de T_C , de l'aimantation spontanée $M_s(0,T)$ et de la susceptibilité initiale (c'est-à-dire, dM/dH à $\mu_0H = 0T$) [16, 17]. Les figures IV-6, IV-7 et IV-8 montrent les tracés d'Arrott modifiées des rubans $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ pour $x=0,4$ et 10 respectivement.

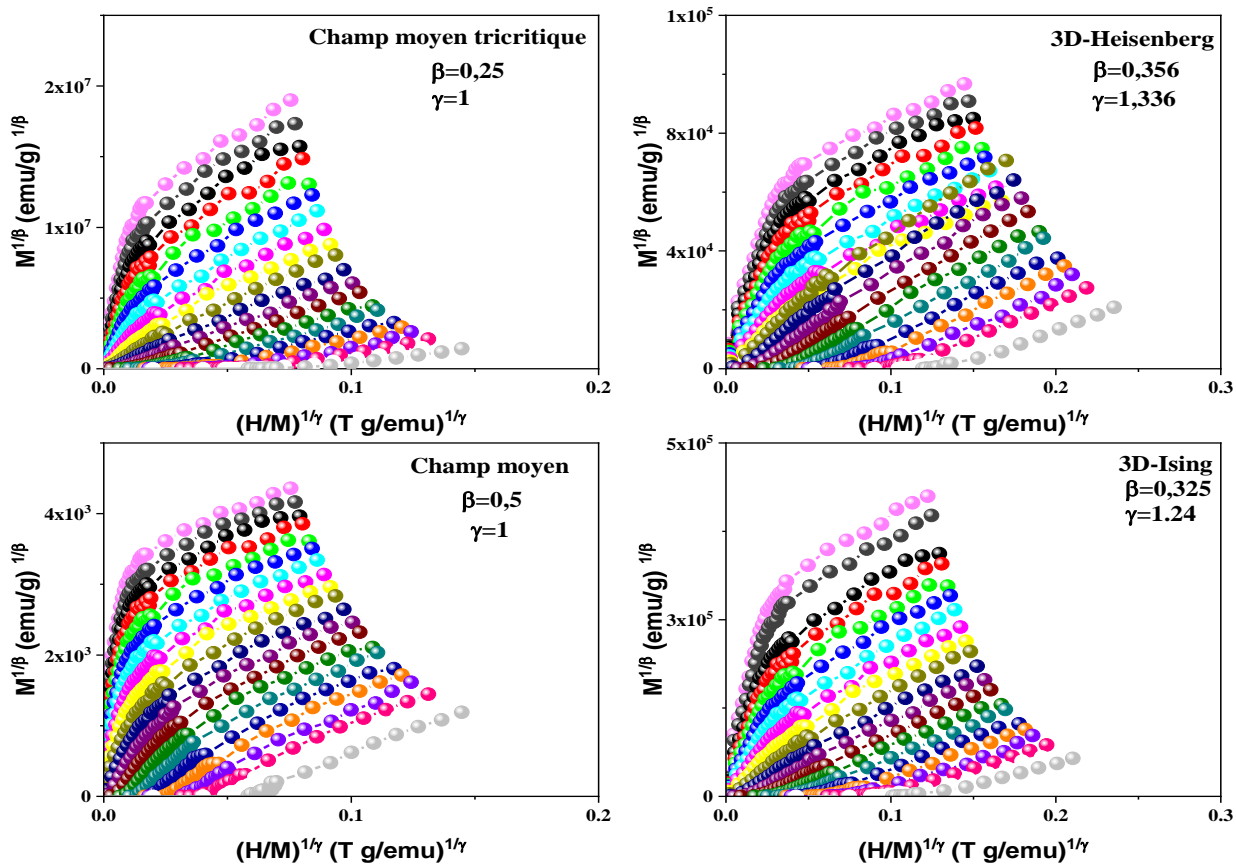


Figure IV- 6: Tracés d'Arrott modifiés : isothermes de $M^{1/\beta}$ en fonction de $(H/M)^{1/\gamma}$ avec le modèle tricritique à champ moyen, modèle 3D-Heisenberg, le modèle à champ moyen et le modèle 3D-d'Ising pour le ruban $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ pour $x=0$.

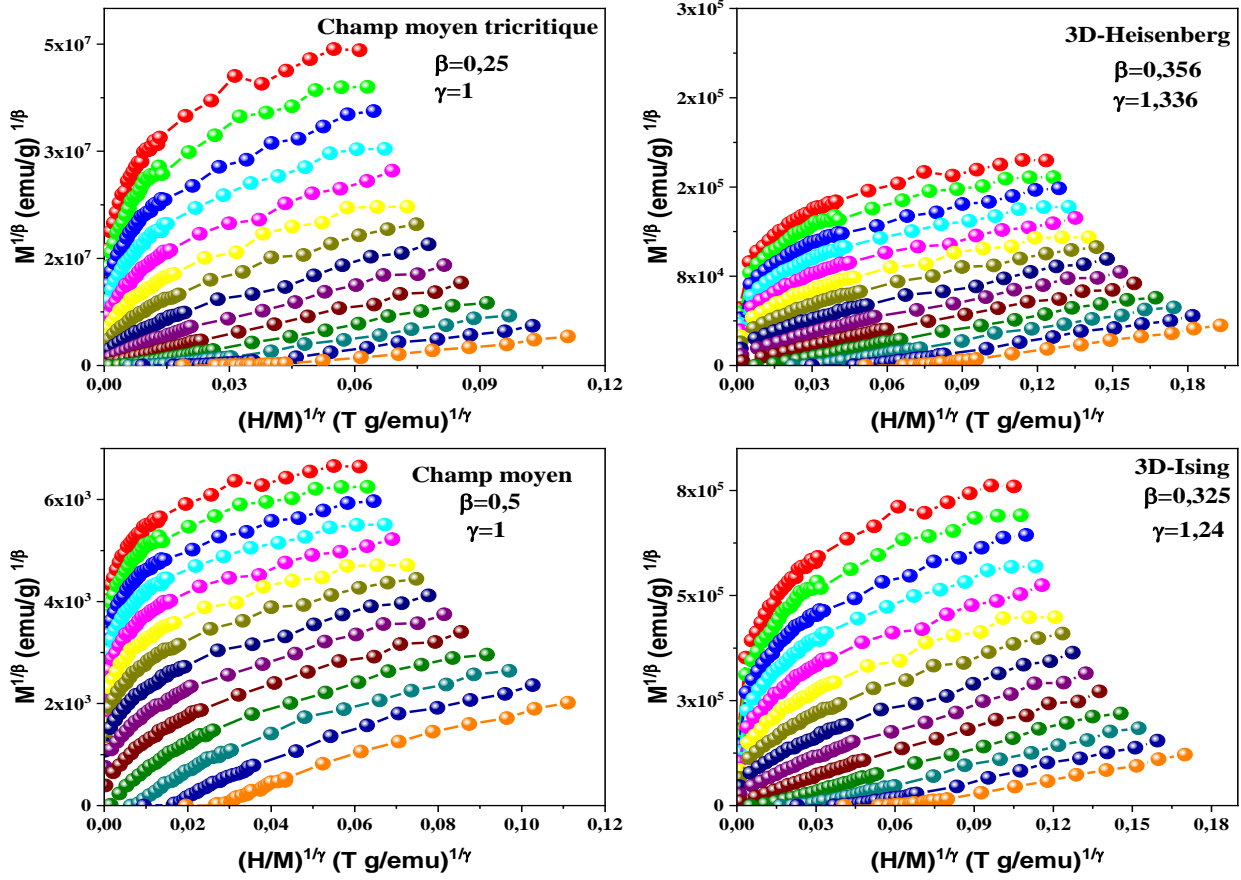


Figure IV- 7: Tracés d'Arrott modifiés : isothermes de $M^{1/\beta}$ en fonction de $(H/M)^{1/\gamma}$ avec le modèle tricritique à champ moyen, le modèle 3D-Heisenberg, le modèle à champ moyen et le modèle 3D- d'Ising pour le ruban $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ pour $x=4$.

D'après les figures IV-6, IV-7 et IV-8, tous les modèles montrent des lignes parallèles les unes aux autres à des champs magnétiques élevés et ce pour l'ensemble des compositions x . La détermination des exposants critiques nécessite le calcul de la pente relative (RS) définie par :

$$RS = P(T)/P(T_C)$$

Où $P(T)$ est la pente de $M^{1/\beta}$ en fonction de $(H/M)^{1/\gamma}$. Le modèle pour lequel RS est proche de la valeur 1 à toute température est celui considéré approprié pour la détermination des exposants critiques [18].

La Figure IV- 9 présente l'évolution du RS en fonction de la température pour les quatre modèles et pour les trois compositions x . Il en ressort que pour le modèle 3D Heisenberg, les valeurs de RS sont proches de 1 pour toutes les compositions x . Il s'en suit donc que ce modèle est le plus adapté pour la détermination des exposants critiques pour nos échantillons.

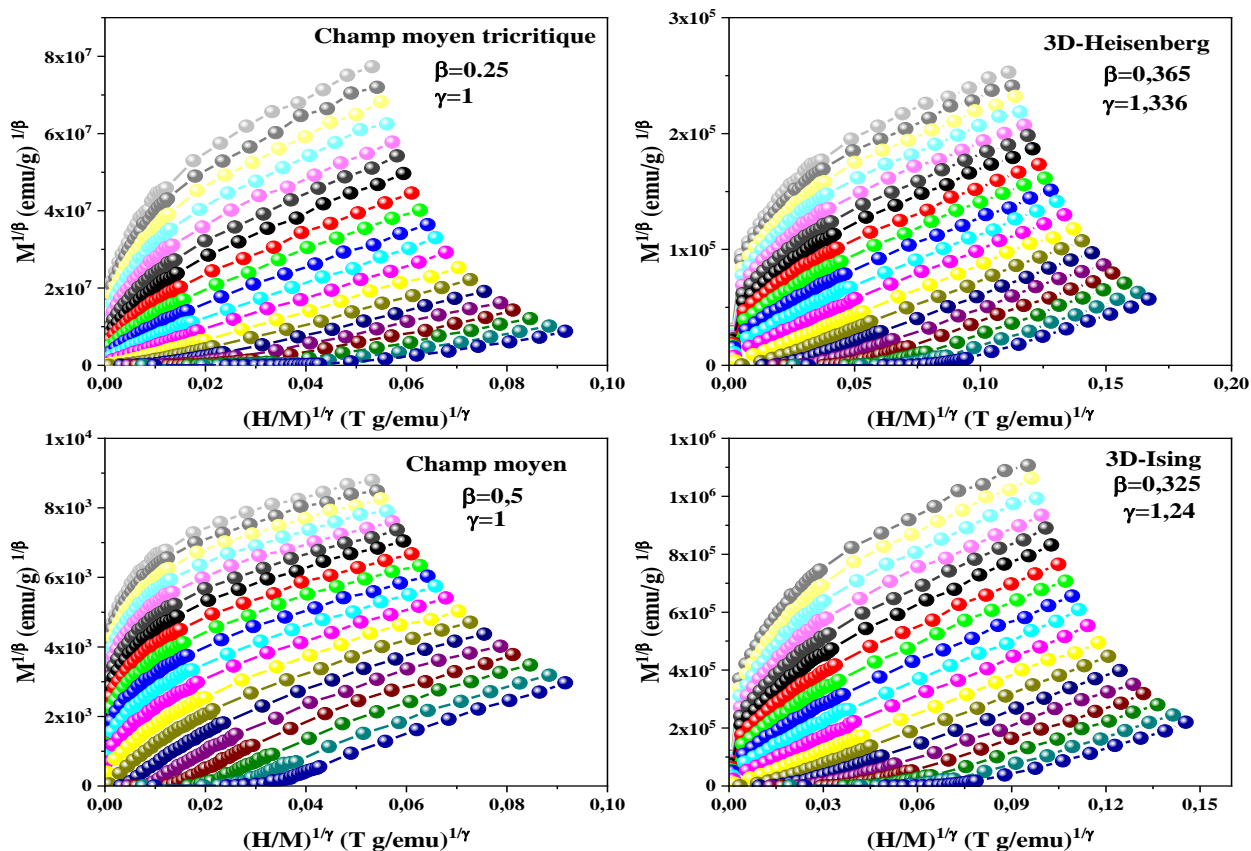


Figure IV- 8: Tracés d'Arrott modifiés : isothermes de $M^{1/\beta}$ en fonction de $(H/M)^{1/\gamma}$ avec le modèle tricritique à champ moyen, le modèle 3D-Heisenberg, le modèle à champ moyen et le modèle 3D- d'Ising pour le ruban $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ pour $x=10$.

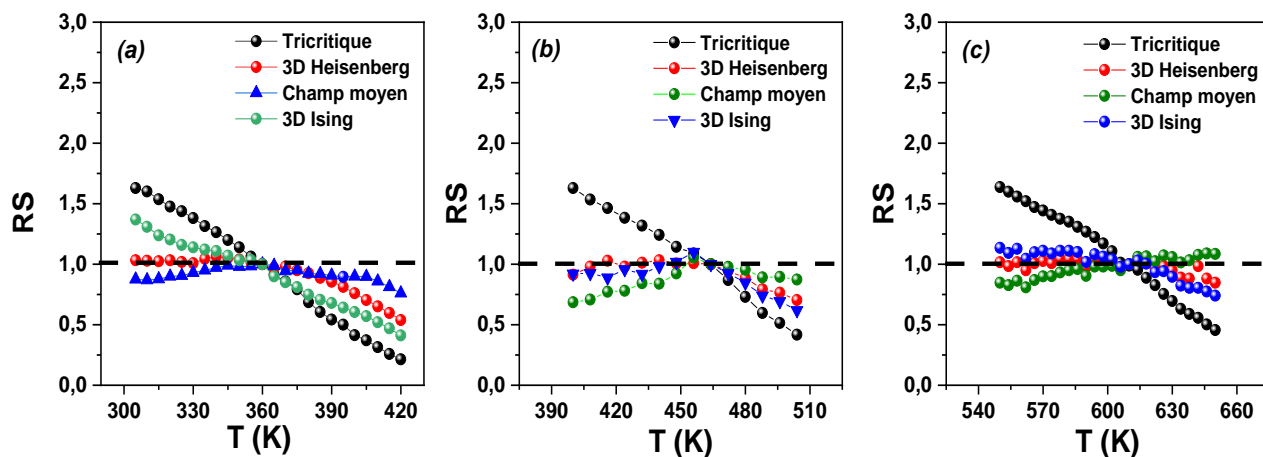


Figure IV- 9: Pente relative (RS) en fonction de la température des rubans $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ pour $x=0$ (a), pour $x=4$ (b) et pour $x=10$ (c).

En utilisant les valeurs d'essai des exposants critiques du modèle 3D Heisenberg, l'aimantation spontanée $M_S(T)$ ainsi que l'inverse de la susceptibilité magnétique $\chi_0^{-1}(T)$ ont été déterminés à

partir des intersections de la ligne d'extrapolation linéaire (pour les parties de champ magnétique élevé) avec l'axe $M^{1/\beta}$ et l'axe $(H/M)^{1/\gamma}$ respectivement. Ensuite, nous déduisons les nouvelles valeurs de β , γ en se basant sur les équations (4) et (5) comme présenté sur la figure IV-10 pour $x=0$, 4 et 10 respectivement.

De son côté, l'exposant critique δ est déterminé en utilisant la relation d'échelle de *Widom* [19] donnée par l'équation (7) :

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta} \quad (7)$$

Il vient que δ est égale à 5,38, 5,32 et 4,69 respectivement pour $x=0$, 4 et 10.

Nous pouvons donc conclure que les valeurs δ , β , γ estimées pour les rubans d'alliage amorphe $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0$, 4 et 10) sont proches des valeurs du model 3D Heisenberg, traduisant ainsi que les interactions à courte distance dominent le comportement critique autour de la température critique T_C [19].

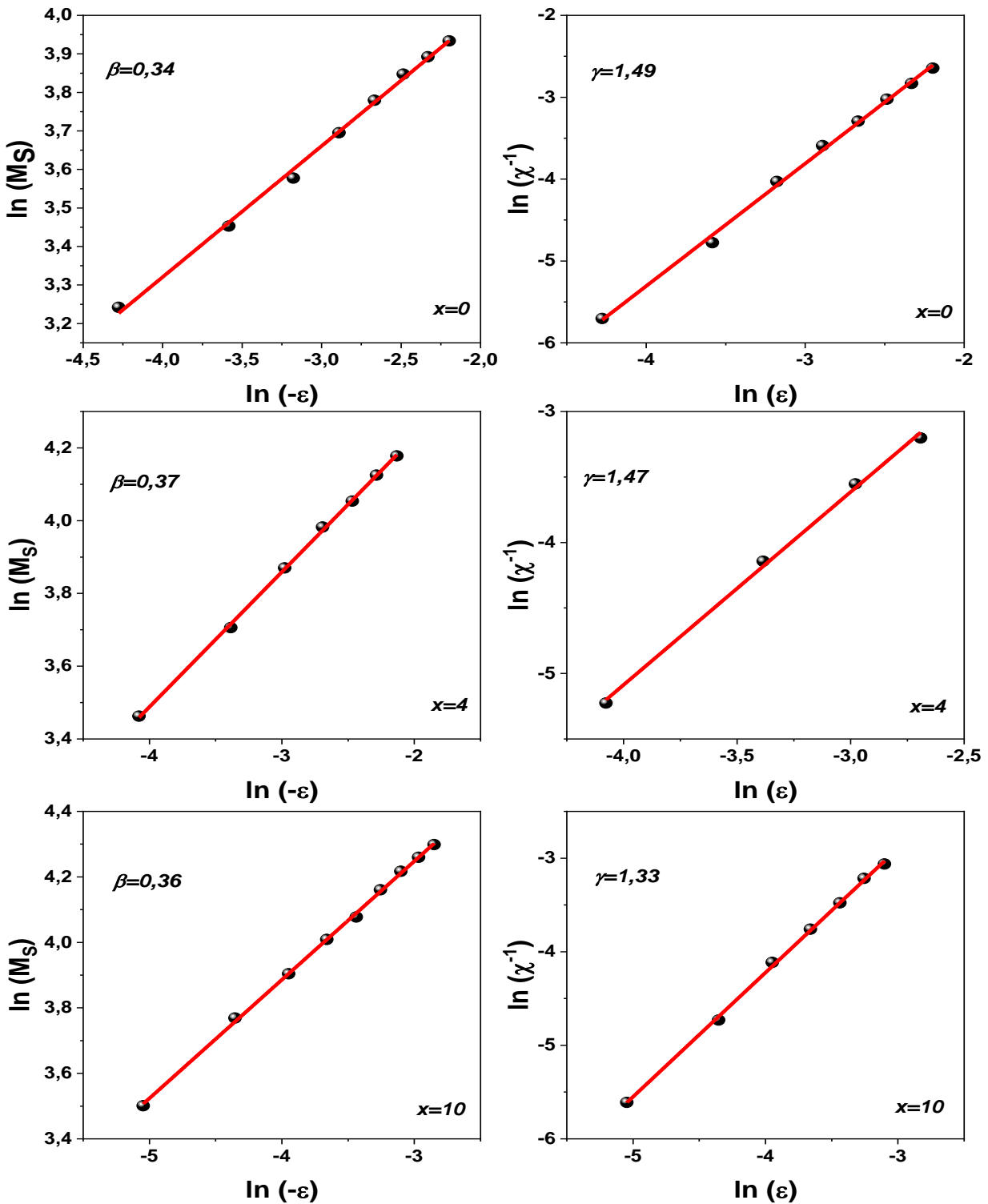


Figure IV- 10: Valeurs des exposants critiques β et γ sur la base des équations (4) et (5) des rubans $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ pour $x=0, 4$ et 10 .

IV.2 Courbes Kouvel- Fisher (K-F)

Les courbes $K-F$ sont utilisées pour calculer les exposants critiques et la température de Curie [19]

. Les équations qui les régissent sont :

$$\frac{M_S(T)}{dM_S(T)/dT} = \frac{T-T_C}{\beta} \quad (8)$$

$$\frac{\chi_0^{-1}(T)}{d\chi_0^{-1}(T)/dT} = \frac{T-T_C}{\gamma} \quad (9)$$

Selon ces équations, les pentes des courbes de $M_S \cdot (dM_S(T)/dT)^{-1}$ et $\chi_0^{-1} \cdot (\chi_0^{-1}(T)/dT)^{-1}$ fournissent les exposants critiques $1/\beta$ et $1/\gamma$ respectivement. L'intersection de ces lignes avec l'axe de la température T fournit la température de Curie (T_C).

Des tracés $K-F$ sur nos échantillons (Figure IV- 11), nous avons déterminé les valeurs des exposants critiques, soient :

- Pour $x=0$, $\beta=0,32$ avec $T_C=360K$ et $\gamma=1,3$ avec $T_C=361K$;
- Pour $x=4$, $\beta=0,33$ avec $T_C=470K$ et $\gamma=1,35$ avec $T_C=473K$;
- Pour $x=10$, $\beta=0,32$ avec $T_C=621K$ et $\gamma=1,35$ avec $T_C=621K$.

Ces valeurs expérimentales déterminées pour β et γ concordent bien avec les exposants théoriques déduites du modèle 3D-Heisenberg.

Par ailleurs, le coefficient δ est déterminé directement en traçant $\ln(M)$ en fonction $\ln(\mu_0 H)$ lorsque $T=T_C$. Ces nouvelles valeurs d'exposant critiques sont rassemblées dans le tableau IV-2, et ensuite utilisées pour construire un nouveau tracé d'Arrott modifié.

Cette relation a été testée en traçant $M (T=T_C)$ en fonction de $H^{(\beta/\beta+\gamma)} = H^{1/\delta}$ et en vérifiant la linéarité de la courbe, comme indiqué sur la figure IV-13.

D'après la figure IV-13, on voit bien que la variation de l'aimantation, à la température critique T_C , par rapport au champ $H^{1/\delta}$ évolue d'une façon linéaire et ce pour toutes les concentrations. Cette évolution conduit à la détermination du coefficient δ .

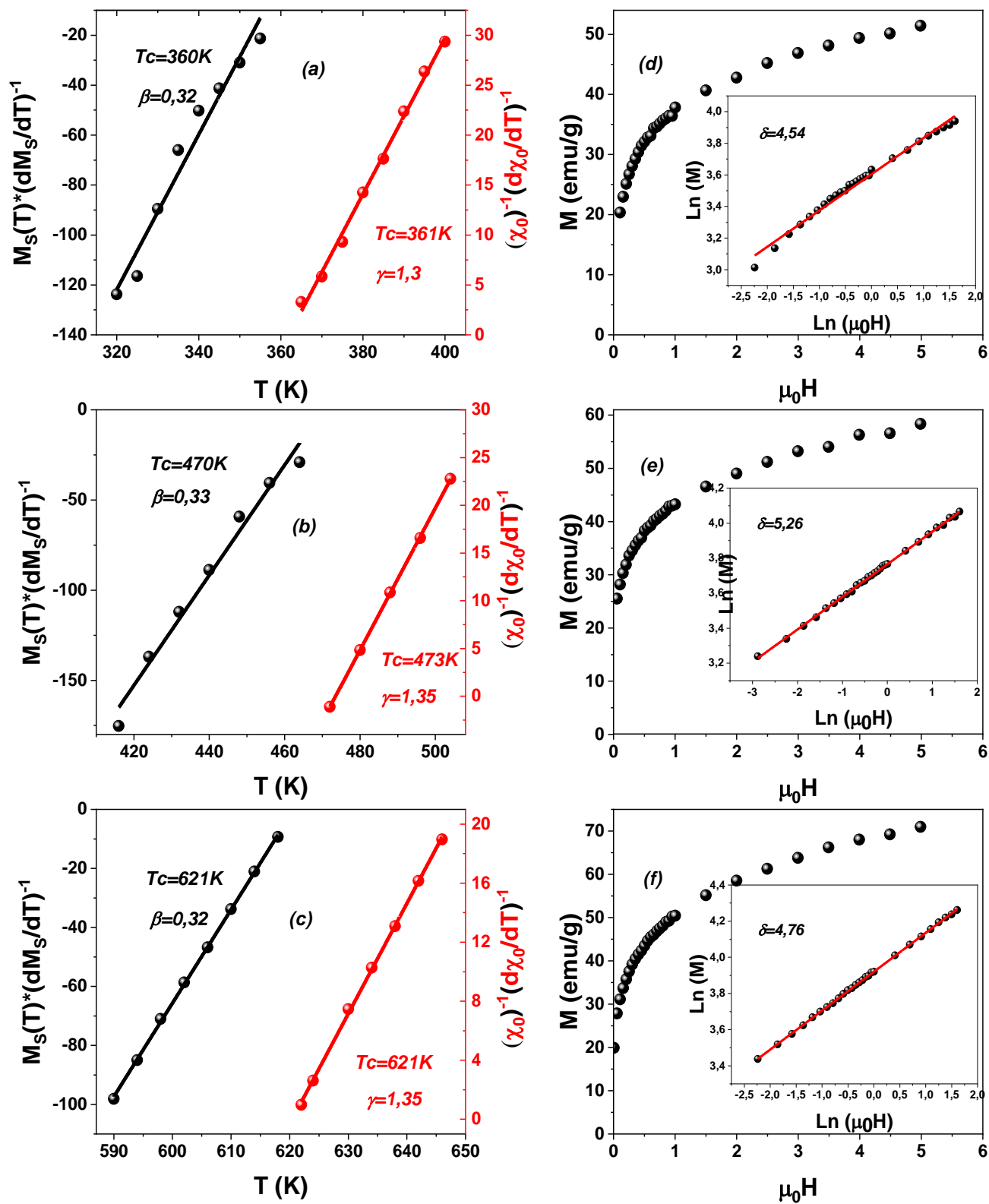


Figure IV- 11: Tracé de Kouvel-Fisher (K-F) de l'aimantation spontanée $M_S(T)$ (axe gauche) et de la susceptibilité initiale inverse $(\chi_0)^{-1}$ (axe droit) pour $x=0, 4$ et 10

Pour vérifier la fiabilité des exposants critiques, nous avons tracé, la figure IV-11, $M^{1/\beta}$ en fonction de $(H/M)^{1/\gamma}$ avec les exposants critiques obtenus par la méthode MAPs. Comme on peut le voir, toutes les lignes sont presque parallèles les unes aux autres, et la ligne la plus proche de T_C passe presque l'origine.

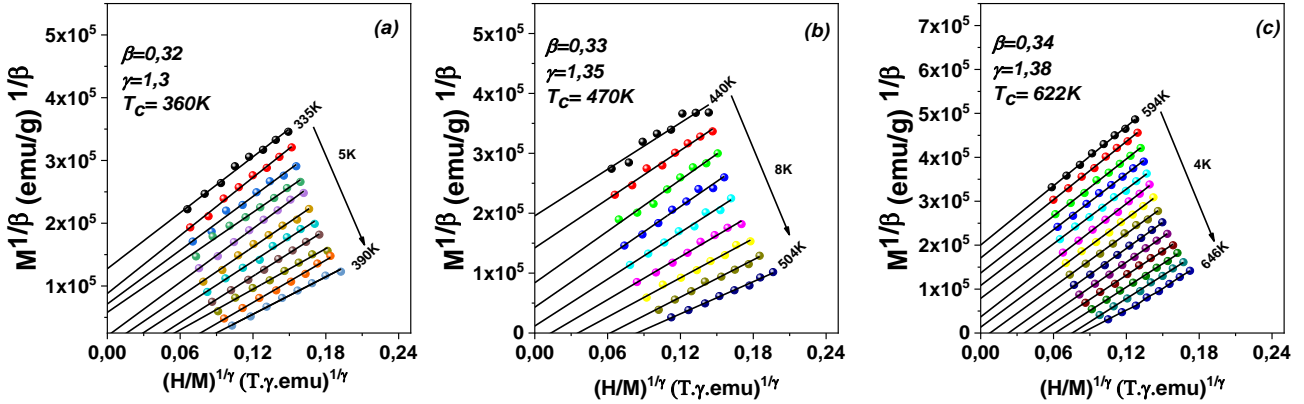


Figure IV- 12: Isothermes d'Arrott modifiées de $M^{1/\beta}$ en fonction de $(H/M)^{1/\gamma}$ de l'alliage amorphe $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ pour $x=0$ (a), 4 (b) et 10 (c)

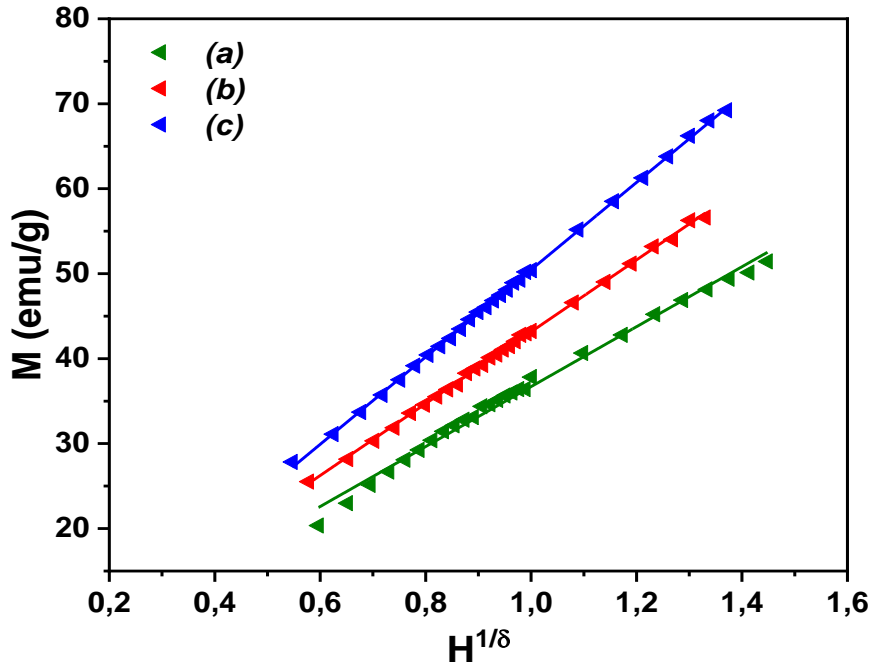


Figure IV- 13: Courbes $M(T=T_C)$ en fonction de $H^{1/\delta}$ pour des rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$, avec $x=0$ (a), $x=4$ (b) et $x=10$ (c).

IV.3 Détermination du comportement critique par changement d'entropie magnétique

Une autre méthode basée sur la dépendance au champ magnétique appliqué du changement d'entropie magnétique peut être utilisée pour montrer la relation intrinsèque entre l'effet

magnétocalorique et la classe d'universalité et qui permet d'approximer la dépendance au champ du changement d'entropie magnétique ($-\Delta S_M$) et RCP des matériaux magnétiques à transition magnétique du second ordre :

$$\Delta S_M \propto (\mu_0 H)^n \quad \text{et} \quad RCP \propto (\mu_0 H)^{1+1/\delta}$$

L'exposant n , qui dépend de $\mu_0 H$ et de T , peut être calculé comme suit :

$$n = \frac{d \ln(-\Delta S_M)}{d \ln(\mu_0 H)} \quad (10)$$

A $T = T_C$, l'exposant n devient un champ indépendant :

$$n(T_C) = 1 + \frac{\beta-1}{\beta+\gamma} \quad (11)$$

Où β et γ sont les exposants critiques. En utilisant $\beta\delta = \beta + \gamma$, la relation (11) peut être réécrite comme suit :

$$n(T_C) = 1 + \frac{1}{\delta} \left(1 - \frac{1}{\beta}\right) \quad (12)$$

En ajustant les données ($-\Delta S_M^{\max}$) par rapport à $(\mu_0 H)$ à l'échelle $\ln - \ln$ (figure IV- 14), la valeur de n est déterminée à partir de la pente autour de T_C est vaut 0,78, 0,74 et 0,72 pour $x=0, 4$ et 10 respectivement.

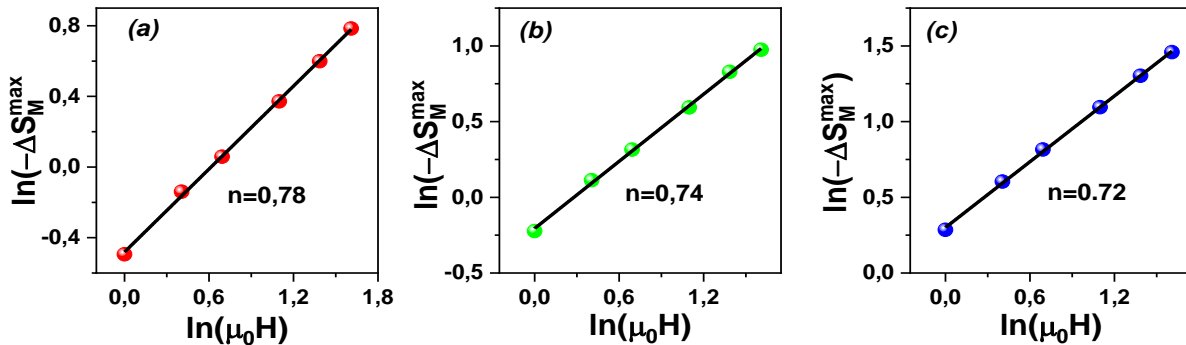


Figure IV- 14: Dépendance au champ de $\ln(-\Delta S_M^{\max})$ des rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0$ (a), $x=4$ (b) et $x=10$ (c)).

Les valeurs ainsi obtenues de l'exposant local n sont supérieures à la valeur 0,66 correspondante à la théorie du champ moyen [20]. Cet écart pourrait être dû à une inhomogénéité locale dans la structure, ce qui conduit à une distribution plus large de la température de Curie, et augmente donc le pouvoir de refroidissement relative RCP . L'inhomogénéité structurelle pourrait être une

conséquence de l'ordre chimique à courte portée dans les rubans, ce qui concorde avec le fait que nos exposants critiques ont suivi le modèle 3D-Heisenberg.

D'autre part, les valeurs obtenues pour δ à partir de l'ajustement des données $\ln(RCP)$ en fonction de $\ln(\mu_0 H)$ sont égales à 4,16, 5,5 et 5,8 pour respectivement pour $x=0$, 4 et 10 (figure IV- 15).

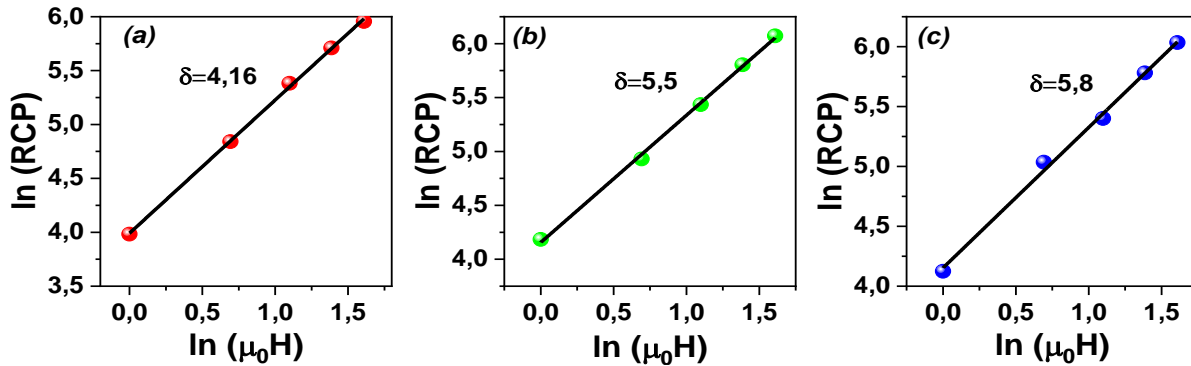


Figure IV- 15: Dépendance au champ de $\ln(RCP)$ des rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0$ (a), $x=4$ (b) et $x=10$ (c)).

Tableau IV- 2: Exposants critiques déduits expérimentalement pour les rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ avec $x = (0, 4 \text{ et } 10)$ par différentes techniques et comparaison avec d'autres littérature récente. (Abréviations : WSR = relation d'échelle)

Echantillons	Techniques	T_c (K)	β	γ	δ	n	Références
Champ moyen	Théorie	-	0,5	1	3	2/3	[1, 6, 17]
3D Ising	Théorie	-	0,325	1,24	4,82	-	[1, 6, 17]
3D Heisenberg	Théorie	-	0,365	1,336	4,8	-	[1, 6, 17]
Champ moyen tricritique	Théorie	-	0,25	1	5	-	[1, 15, 16]
$(Fe_{70}Ni_{30})_{89}B_{11}$	K-F, WSR	-	0,364	1,319	4,623	0,875	[20]
$Fe_{85}Ni_5Zr_{10}$	K-F	-	0,425	1,323	4,11	-	[21]
$Fe_{54}Cr_{21}Al_{25}$	K-F, WSR	-	0,345	1,316	4,81	-	[19]
$Fe_{68}Cr_{12}Si_8B_{12}$	Loi d'échelle	360	0,34	1,49	-	-	Ce travail
	CIA	360	-	-	4,54	-	Ce travail
	WSR	-	-	-	5,38	-	Ce travail
	K-F	360	0,32	1,30	-	-	Ce travail
	$\Delta S_M \propto (\mu_0 H)^n$	362	-	-	-	0,78	Ce travail
	$RCP \propto (\mu_0 H)^{1+1/\delta}$	362	-	-	4,16	-	Ce travail

Fe₇₂Cr₈Si₈B₁₂	Loi d'échelle	470	0,34	1,47	-	-	Ce travail
	<i>CIA</i>	470	-	-	5,26	-	Ce travail
	<i>WSR</i>	-	-	-	5,32	-	Ce travail
	<i>K-F</i>	470	0,33	1,35	-	-	Ce travail
	$\Delta S_M \propto (\mu_0 H)^n$	474	-	-	-	0,74	Ce travail
	$RCP \propto (\mu_0 H)^{1+1/\delta}$	474	-	-	5,5	-	Ce travail
Fe₇₈Cr₂Si₈B₁₂	Loi d'échelle	621	0,36	1,33	-	-	Ce travail
	<i>CIA</i>	621	-	-	4,76	-	Ce travail
	<i>WSR</i>	-	-	-	4,69	-	Ce travail
	<i>K-F</i>	621	0,32	1,35	-	-	Ce travail
	$\Delta S_M \propto (\mu_0 H)^n$	624	-	-	-	0,72	Ce travail
	$RCP \propto (\mu_0 H)^{1+1/\delta}$	624	-	-	5,8	-	Ce travail

V. Modélisation des propriétés magnétiques et magnétocalorique des rubans amorphes

Les alliages amorphes à base de fer sont des matériaux magnétiques qui présentent un effet magnétocalorique (*EMC*) important. En raison de leurs bonnes propriétés magnétiques et de leur résistance à la corrosion ainsi que leur faible coût de fabrication, ils sont considérés comme de bons réfrigérants pour les futurs dispositifs de refroidissement magnétiques à température ambiante [1, 3, 7], [22]–[25]. Vu la diversité des matériaux magnétocaloriques, il a été nécessaire de développer des stratégies permettant de les comparer avec précision, indépendamment de leur nature, de leurs traitements ou de leurs compositions. A ce propos, des progrès significatifs ont été réalisés permettant une analyse plus approfondie pour mieux les explorer. Pour ce faire, les théories phénoménologiques sont les outils clés permettant d'interpréter et de prédire leurs performances magnétocaloriques.

Ainsi, afin d'interpréter la réponse magnétocalorique de nos rubans d'alliage amorphe Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si₈B₁₂, un modèle théorique phénoménologique magnétique décrit la dépendance de l'aimantation en fonction de la température.

V.1 Considérations théoriques

Sur la base de la théorie thermodynamique [26], le changement d'entropie magnétique ΔS_M provoqué par la variation du champ magnétique externe de 0 à H_{max} est donné par :

$$\Delta S_M = \int_0^{H_{max}} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH \quad (13)$$

A Partir de la relation thermodynamique de Maxwell on a :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T \quad (14)$$

Il vient que l'équation (13) peut s'écrire comme suit :

$$\Delta S_M = \int_0^{H_{max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (15)$$

Par conséquent l'évaluation numérique du changement d'entropie magnétique peut être réalisé à partir de l'équation (15) en utilisant des mesures isothermiques de l'aimantation.

Ce modèle est proposé après des essais de par des simulations du comportement des matériaux magnétiques en fonction de la variation de température et il est cité à partir de la modélisation électrocalorique dans [27]. L'hypothèse utilisée dans ce modèle est basée sur la variation de l'aimantation M en fonction de la température T et de la température de Curie T_C donnée par l'équation [27]:

$$M(T) = \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) [Tanh(A(T - T_C))] + B.T + C \quad (16)$$

Où

- ❖ T_C est la température de Curie ;
- ❖ M_i est l'aimantation initial lors de la transition ferromagnétique-paramagnétique ;
- ❖ M_f est l'aimantation final lors de la transition ferromagnétique-paramagnétique ;
- ❖ $A = \frac{2(B - S_C)}{M_i - M_f}$

Avec :

- B est la sensibilité magnétique $\frac{dM}{dT}$ dans la zone ferromagnétique ;
- S_C est la sensibilité magnétique $\frac{dM}{dT}$ à la température de Curie ;
- $C = \left(\frac{M_i + M_f}{2} \right) - BT_C$.

La dépendance de l'aimantation en fonction de la température effectuée par l'équation d'état détermine uniquement la température de Curie T_C . Tous les spins d'électrons parfaitement alignés

ne sont possibles qu'à basses températures. Au fur et à mesure que la température augmente, l'aimantation diminue lentement, puis diminue rapidement jusqu'à atteindre une température critique T_C . Au-dessus de T_C , l'échantillon n'est plus ferromagnétique, mais devient paramagnétique. Un tel processus coopératif peut être facilement compris par le raisonnement thermodynamique, car l'entropie supplémentaire associée au désordre des spins d'électrons rend l'état désordonné (paramagnétique) thermodynamiquement plus stable aux températures élevées. La dérivée par rapport à T de l'équation (16) donne :

$$\frac{dM}{dT} = -A \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) \operatorname{sech}^2 (A(T_C - T)) + B \quad (17)$$

À partir des équations (15) et (17), ΔS_M peut être réécrit comme suit :

$$\begin{aligned} \Delta S_M &= \int_0^{H_{max}} \left(-A \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) \operatorname{sech}^2 (A(T_C - T)) + B \right) dH \\ &= \left(-A \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) \operatorname{sech}^2 (A(T_C - T)) + B \right) \int_0^{H_{max}} dH \\ &= \left(-A \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) \operatorname{sech}^2 (A(T_C - T)) + B \right) H_{max} \end{aligned}$$

$$\text{Alors} \quad \Delta S_M = \left(-A \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) \operatorname{sech}^2 (A(T_C - T)) + B \right) H_{max} \quad (18)$$

D'après l'équation (18), il est clair que la variation d'entropie magnétique augmente avec l'augmentation de la sensibilité d'aimantation dM/dT à T_C et qu'il a une valeur maximale à T_C . Par conséquent l'origine d'une importante variation d'entropie magnétique est attribuée à un moment magnétique élevé et à un changement rapide d'aimantation à T_C .

Le résultat principal de l'équation (18) est un changement d'entropie magnétique maximum ΔS_M^{max} (où $T = T_C$) qui peut être exprimé par l'expression suivante :

$$\Delta S_M^{max} = \left(-A \left(\frac{M_i - M_f}{2} \right) + B \right) H_{max} \quad (19)$$

L'équation (19) est une équation importante pour la prise en compte de l'amplitude du changement d'entropie magnétique afin d'évaluer l'efficacité du refroidissement magnétique avec sa largeur totale à mi-hauteur. Ceci sera considéré dans le travail suivant.

La détermination de la largeur totale à mi-hauteur de δT_{FWHM} peut être effectuée comme suit. Nous mettons $T = T^*$ dans l'équation (18) lorsque $\Delta S_M = \Delta S_M^{max}/2$, en tenant compte de l'équation (19), nous obtenons :

$$T^* = \frac{AT_C \pm acsh\left(\frac{\sqrt{2A(M_i - M_f)}}{\sqrt{A(M_i - M_f) + 2B}}\right)}{A} \quad (20)$$

De l'équation (20), δT_{FWHM} peut être déduit comme suit :

$$\begin{aligned} \delta T_{FWHM} &= T_2^* - T_1^* \\ \delta T_{FWHM} &= \frac{AT_C + acsh\left(\frac{\sqrt{2A(M_i - M_f)}}{\sqrt{A(M_i - M_f) + 2B}}\right)}{A} - \frac{AT_C - acsh\left(\frac{\sqrt{2A(M_i - M_f)}}{\sqrt{A(M_i - M_f) + 2B}}\right)}{A} \\ \delta T_{FWHM} &= \frac{2}{A} acsh\left(\frac{\sqrt{2A(M_i - M_f)}}{\sqrt{A(M_i - M_f) + 2B}}\right) \end{aligned} \quad (21)$$

D'après l'équation (21), il est clair que la largeur totale à mi-hauteur δT_{FWHM} diminue avec l'augmentation du paramètre A, c'est-à-dire que la sensibilité d'aimantation augmente dM/dT à T_C et / ou diminution de la différence $(M_i - M_f)$. Cette équation donne une variation d'entropie magnétique de pleine largeur à la moitié de son maximum contribuant à l'évaluation de l'efficacité du refroidissement magnétique de la manière suivante.

L'efficacité du refroidissement magnétique est évaluée en prenant en compte l'amplitude de la variation d'entropie magnétique ΔS_M , et sa largeur totale à mi-hauteur (δT_{FWHM}) [26]. Le produit de ΔS_M^{max} et δT_{FWHM} est la puissance de refroidissement relative (RCP) en fonction de la variation d'entropie magnétique.

$$RCP = -\Delta S_M(T, H_{max}) \times \delta T_{FWHM}$$

$$RCP = \left(A \left(\frac{M_i - M_f}{2}\right) - B\right) H_{max} \times \frac{2}{A} \times acsh\left(\frac{\sqrt{2A(M_i - M_f)}}{\sqrt{A(M_i - M_f) + 2B}}\right)$$

$$RCP = \left(M_i - M_f - 2\frac{B}{A}\right) H_{max} \times acsh\left(\frac{\sqrt{2A(M_i - M_f)}}{\sqrt{A(M_i - M_f) + 2B}}\right) \quad (22)$$

V.2 Vérification de modèle

Afin d'appliquer ce modèle, cinq paramètres de modèle ont été déterminés à partir des données expérimentales pour chaque concentration ($x=0, 4$ et 10) (M_i , M_f et T_C) et du calcul de la sensibilité de magnétisation à la fois à T_C et de l'état ferromagnétique avant transition (S_C et B), comme indiqué dans Tableau IV-3.

La figure IV- 16 (a, b et c) montre l'aimantation de nos rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ avec $x=0, 4$ et 10 respectivement sous un champ magnétique de $1T$ en fonction de la température.

Les courbes avec symboles rouges représentent les données expérimentales de nos échantillons et les courbes avec symboles vert représentent les données modélisées par l'équation (16). D'après la figure V- 16 (a, b et c) ces courbes montrent un bon accord entre les résultats modélisés et les données expérimentales pour les rubans d'alliage amorphe [5], [28]. En outre, la figure IV- 16 (d, e et f) montrent les résultats modélisés pour la variation prédite de l'entropie magnétique pour les concentrations $x=0, 4$ et 10 respectivement, en fonction de la température pour les rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$.

Les valeurs prédites de la variation d'entropie magnétique $-\Delta S_M^{max}$ et du RCP pour un champ magnétique de $1T$ pour $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ avec $x=0, 4$ et 10 sont déterminées comme indiqué dans le tableau IV- 3 en utilisant les équations (19) et (22), respectivement. Ces valeurs sont en bonne accord avec les valeurs expérimentaux illustrés dans le tableau IV-1.

Tableau IV- 3: Résultats prédites des propriétés magnétiques et magnéto-caloriques sous un champ magnétique appliqué de $1 T$ et des paramètres utilisés dans le modèle théorique des rubans amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ pour $x = 0, 4$ et 10

Echantillons	M_i (emu.g ⁻¹)	M_f (emu.g ⁻¹)	T_C (K)	B (emu.g ⁻¹ .K ⁻¹)	S_C (emu.g ⁻¹ .K ⁻¹)	$-\Delta S_M^{max}$ (J.kg ⁻¹ K ⁻¹)	RCP (J.kg ⁻¹)
Fe₆₈Cr₁₂Si₈B₁₂	54	18	360	-0,20	-0,61	0,61	53,88
Fe₇₂Cr₈Si₈B₁₂	58	13	480	-0,22	-0,82	0,82	65,64
Fe₇₈Cr₂Si₈B₁₂	74	31	624	-0,31	-1,36	1,33	61,50

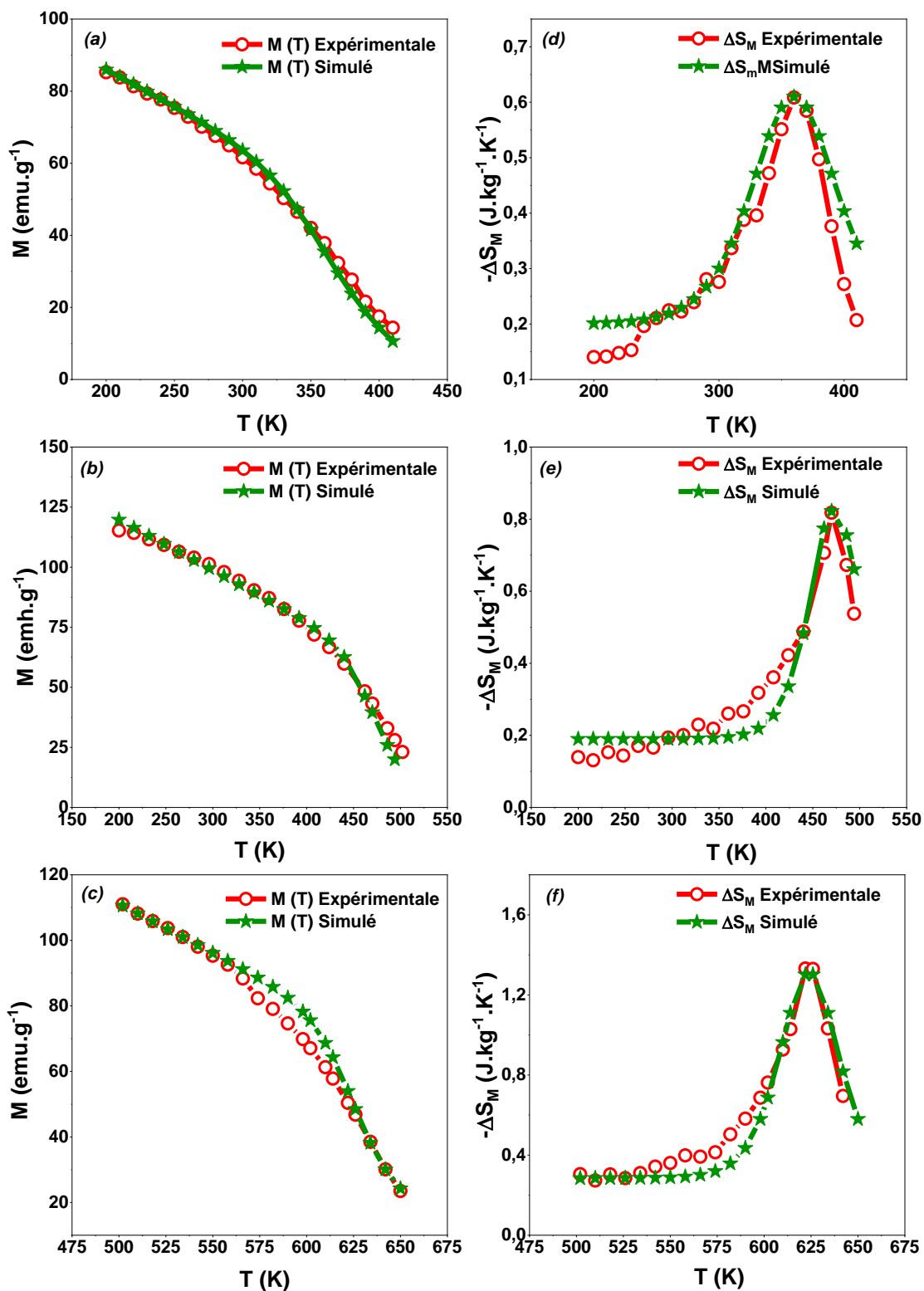


Figure IV- 16: L'aimantation $M(T)$ (a, b et c) et la variation d'entropie magnétique $-\Delta S_M$ (d, e et f) simulées sous un champ magnétique de 1T pour les rubans amorphes $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ avec ($x=0, 4$ et 10) respectivement. Les symboles rouges sont les données expérimentales

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés magnétiques et magnéto-caloriques des d'alliages $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ sous forme de rubans avec ($x = 0, 4$ et 10), nous avons aussi étudié le comportement critique de ces rubans. Les propriétés de magnéto-caloriques desdits rubans ont montré une amélioration de 22%, 26% et 42% pour l'entropie magnéto-caloriques $-\Delta S_m$ et de 76%, 90% et 89,8% comme valeurs de RCP et ce pour les concentrations $x = 0,4$ et 10 respectivement. Aussi, ces alliages ont montré une nature ferromagnétique douce et une température de Curie ($T_c(x=0) = 360\text{K}$, $T_c(x=4) = 460\text{K}$ et $T_c(x=10) = 610\text{K}$). D'autre part, les exposants critiques pour les rubans $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ont été déterminés à l'aide de tracés d'Arrott modifiés ($MAPs$), de la méthode de Kouvel Fisher ($K-F$), de l'analyse isotherme critique (CIA) et du comportement de l'effet magnéto-calorique dépendant du champ magnétique. Les exposants, déduits de diverses techniques, étaient proches les uns des autres et cohérents avec le modèle $3D$ -Heisenberg ordonné à courte portée. Ces alliages présentent de bonnes propriétés magnéto-caloriques, un comportement ferromagnétique doux, un faible cycle hystérésis, une bonne résistance à la corrosion et une bonne conductivité thermique. Aussi, les propriétés magnétiques (transition ferromagnétique – paramagnétique) et magnéto-caloriques ont été modélisés par un modèle théorique phénoménologique. Sur la base de ce modèle et des calculs thermodynamiques, il est possible de prévoir les changements d'entropie magnétique et ainsi que propriétés magnéto-caloriques en fonction de la température sous un champ magnétique appliqué. D'après les résultats obtenus, ce modèle est donc utile pour le développement d'un dispositif pour la réfrigération magnétique.

VII. Références

- [1] A. Boutahar, H. Lassri, E. K. Hlil, and D. Fruchart, "Critical behavior and its correlation with magnetocaloric effect in amorphous $\text{Fe}_{80-x}\text{V}_x\text{B}_{12}\text{Si}_8$ ($x=8, 10$ and 13.7) alloys," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 398, pp. 26–31, 2016.
- [2] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, "LP; Pitaevskii, Statistical Physics, Part 1." Pergamon Press, New York, 1980.
- [3] M. Zhang, J. Li, F. Kong, and J. Liu, "Magnetic properties and magnetocaloric effect of FeCrNbYB metallic glasses with high glass-forming ability," *Intermetallics*, vol. 59, pp. 18–22, 2015.
- [4] V. Franco, J. S. Blázquez, and A. Conde, "Field dependence of the magnetocaloric effect in

- materials with a second order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 22, pp. 89–92, 2006.
- [5] A. El Boubekri *et al.*, “Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ribbons,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 507, no. March, p. 166819, 2020.
- [6] J. Y. Law, R. V. Ramanujan, and V. Franco, “Tunable Curie temperatures in Gd alloyed Fe-B-Cr magnetocaloric materials,” *J. Alloys Compd.*, vol. 508, no. 1, pp. 14–19, 2010.
- [7] A. Boutahar, A. Ettayfi, G. Alouhmy, H. Lassri, E. K. Hlil, and D. Fruchart, “The Influence of Vanadium on Magnetism and Magnetocaloric Properties of $\text{Fe}_{80-x}\text{V}_x\text{B}_{12}\text{Si}_8$ ($x = 8, 10,$ and 13.7) Amorphous Alloys,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 27, no. 11, pp. 2401–2405, 2014.
- [8] M. Bouhbou *et al.*, “Magnetic, magnetocaloric and critical exponent properties of amorphous $\text{Fe}_{67}\text{Y}_{33}$ ribbons prepared by melt-spinning technique,” *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 534, 2019.
- [9] V. S. Amaral and J. S. Amaral, “Magnetoelastic coupling influence on the magnetocaloric effect in ferromagnetic materials,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 272–276, no. III, pp. 2104–2105, 2004.
- [10] J. S. Amaral *et al.*, “Magnetocaloric effect in Er- and Eu-substituted ferromagnetic La-Sr manganites,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 290-291 PA, pp. 686–689, 2005.
- [11] L. Jia, G. J. Liu, and J. Z. Wang, “JR Sun, HW Zhang, and BG Shen,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 122515, 2006.
- [12] V. Franco, A. Conde, J. M. Romero-Enrique, and J. S. Blázquez, “A universal curve for the magnetocaloric effect: An analysis based on scaling relations,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 28, 2008.
- [13] Q. Y. Dong, H. W. Zhang, J. R. Sun, B. G. Shen, and V. Franco, “A phenomenological fitting curve for the magnetocaloric effect of materials with a second-order phase transition,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 11, pp. 1–4, 2008.
- [14] M. Jeddi, H. Gharsallah, M. Bejar, M. Bekri, E. Dhahri, and E. K. Hlil, “Magnetocaloric study, critical behavior and spontaneous magnetization estimation in $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ perovskite,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 17, pp. 9430–9439, 2018.
- [15] A. Mleiki, R. M’nassri, W. Cheikhrouhou-Koubaa, A. Cheikhrouhou, and E. K. Hlil, “Structural characterization, magnetic, magnetocaloric properties and critical behavior in

-
- lacunar $\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ nanoparticles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 727, pp. 1203–1212, 2017.
- [16] K. Huang, “Statistical mechanics 2nd edn.” Wiley, New York, 1987.
- [17] S. N. Kaul, “Static critical phenomena in ferromagnets with quenched disorder,” *J. Magn. Mater.*, vol. 53, no. 1–2, pp. 5–53, 1985.
- [18] S. Mnefgui, N. Zaidi, A. Dhahri, E. K. Hlil, and J. Dhahri, “Behavior of the magnetocaloric effect and critical exponents in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ manganite oxide,” *J. Solid State Chem.*, vol. 215, pp. 193–200, 2014.
- [19] I. N. Bhatti, R. N. Mahato, I. N. Bhatti, and M. A. H. Ahsan, “Critical behavior and magnetocaloric effect in ferromagnetic nano-crystalline $\text{Pr}_2\text{CoMnO}_6$,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 558, no. November 2018, pp. 59–64, 2019.
- [20] V. Chaudhary, D. V. Maheswar Repaka, A. Chaturvedi, I. Sridhar, and R. V. Ramanujan, “Magnetocaloric properties and critical behavior of high relative cooling power FeNiB nanoparticles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 16, 2014.
- [21] T. D. Thanh, T. L. Phan, P. T. Thanh, N. H. Yen, N. H. Dan, and S. C. Yu, “Magnetocaloric effect and critical behavior of $\text{Ni}_{42}\text{Ag}_8\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ alloys,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 50, no. 4, pp. 2–5, 2014.
- [22] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, and O. Gutfleisch, “Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions,” *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 7, pp. 620–626, 2012.
- [23] D. Mishra, M. Gurram, A. Reddy, A. Perumal, P. Saravanan, and A. Srinivasan, “Enhanced soft magnetic properties and magnetocaloric effect in B substituted amorphous Fe-Zr alloy ribbons,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 175, no. 3, pp. 253–260, 2010.
- [24] T. Mizushima, A. Makino, S. Yoshida, and A. Inoue, “Low core losses and soft magnetic properties of Fe–Al–Ga–P–C–B–Si glassy alloy ribbons with large thicknesses,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 8, pp. 4418–4420, 1999.
- [25] Y. K. Fang *et al.*, “Thermal stability and magnetocaloric effect of the $\text{Gd}_{65}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{15-x}\text{B}_x$ ($x=0-7$) glassy ribbons,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 9, pp. 65–68, 2010.
- [26] L. Ca, A. Ba, M. Phan, S. Tian, S. Yu, and A. N. Ulyanov, “Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$,” vol. 256, pp. 306–310, 2003.
- [27] A. Boutahar, H. Lassri, and E. K. Hlil, “Magnetic, magnetocaloric properties and
-

- phenomenological model in amorphous $\text{Fe}_{60}\text{Ru}_{20}\text{B}_{20}$ alloy,” *Solid State Commun.*, vol. 221, pp. 9–13, 2015.
- [28] A. E. Boubekri, S. Tillaoui, M. Sajeddine, M. Sahlaoui, H. Lassri, and E. H. Agouriane, “Prediction of magnetocaloric and thermomagnetic properties of amorphous alloy $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_{12}\text{Si}_8\text{B}_{12}$,” in *2020 IEEE 6th International Conference on Optimization and Applications (ICOA)*, 2020, pp. 1–5.

**Chapitre V. Cristallisation et Propriétés structurales et hyperfines de
l'alliage $\text{Fe}_{68-x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0, 4$ et 10)**

I. Introduction

Le recuit d'un matériau est un procédé correspondant à un cycle de chauffage. Celui-ci consiste en une montée graduelle en température suivie d'un refroidissement contrôlé. Cette procédure, courante en sciences des matériaux, permet de modifier les caractéristiques physiques du matériau étudié. Cette action est particulièrement employée pour faciliter la relaxation des contraintes pouvant s'accumuler au cœur de la matière, sous l'effet de contraintes mécaniques ou thermiques, intervenant dans les étapes de synthèse et/ou de mise en forme des matériaux. Au cours d'un recuit, les grains constitutifs de la matière se reforment et retrouvent en quelque sorte, leur « état d'équilibre ».

Dans ce chapitre, on cherche à d'étudier la cinétique de cristallisation de l'alliage amorphe FeCrSiB par un traitement thermique sous vide dans une plage de températures allant de 575 à 875K. Au cours du processus thermique, la phase amorphe peut être transformée en phases cristallines plus ordonnées de composés à base de fer qui peuvent être surveillées par diverses techniques. Pour se faire, nous avons utilisé des techniques très puissantes permettant le suivi des dites transformations. Ainsi, la spectrométrie Mössbauer est utilisée pour suivre l'évolution des structures magnétiques de ces composés et donne des informations très précises sur les composés à base de fer, alors que la technique de diffraction des rayons X est utilisée pour confirmer les changements de phase et compléter l'étude par spectrométrie Mössbauer. A l'inverse de la technique de spectrométrie Mössbauer, la diffraction des rayons X peut détecter toute structure ne renfermant pas du fer. De son côté, l'analyse thermique différentielle est utilisée pour surveiller les températures de cristallisation à savoir la première cristallisation et la cristallisation secondaire de la matrice résiduelle.

II. Analyse thermique

La compréhension de la cinétique de cristallisation des alliages magnétiques amorphes / nanocristallins présente un intérêt scientifique et technologique énorme et ce en raison de la modification des propriétés magnétiques qui dépendent extrêmement du degré de cristallisation. Cette cinétique de cristallisation est souvent déterminée par des mesures de calorimétrie à balayage différentiel, des analyses thermiques différentielles, et dans les matériaux magnétiques par des analyses thermomagnétiques [1]–[3]. Elle peut aussi être étudiée par d'autres techniques, notamment la microscopie électronique en transmission à haute résolution, la diffraction des

rayons X in-situ, les mesures de spectrométrie d'absorption des rayons X ou les mesures de résistance.

De son côté, l'analyse thermique différentielle, ATD , est un outil expérimental important permettant de suivre la cinétique de cristallisation des matériaux amorphes et le thermogramme obtenu permet de détecter le début de la cristallisation ainsi que les températures relatives aux phénomènes de cristallisation primaire et secondaire. La figure V-1 montre le thermogramme ATD obtenu avec une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, où les températures de début de cristallisation (T_x) sont bien indiquées pour toute la série d'alliage amorphe $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($0 \leq x \leq 10$). Il est à rappeler que l'existence d'un pic exothermique traduit la manifestation d'un produit de cristallisation. Malheureusement, l'identification et la composition des phases ne peuvent être déterminées par les mesures ATD . De la figure V-1, nous pouvons bien voir que la cristallisation de chaque phase s'est produite sur une large gamme de températures et que la température de cristallisation primaire prend des valeurs de températures élevées au fur et à mesure que la concentration en Cr augmente. Les températures de début de cristallisation (T_x), définies par l'intersection des deux tangentes du point d'inflexion initial aux deux extrémités de la partie linéaire du premier pic exothermique des courbes ATD , allaient de 553 à 476°C et ce pour $x=0$ à 10 , respectivement. Le tableau V-1 rassemble aussi bien les valeurs de T_x que celles relatives à la température de transition vitreuse (T_g) et ce pour chaque valeur de x .

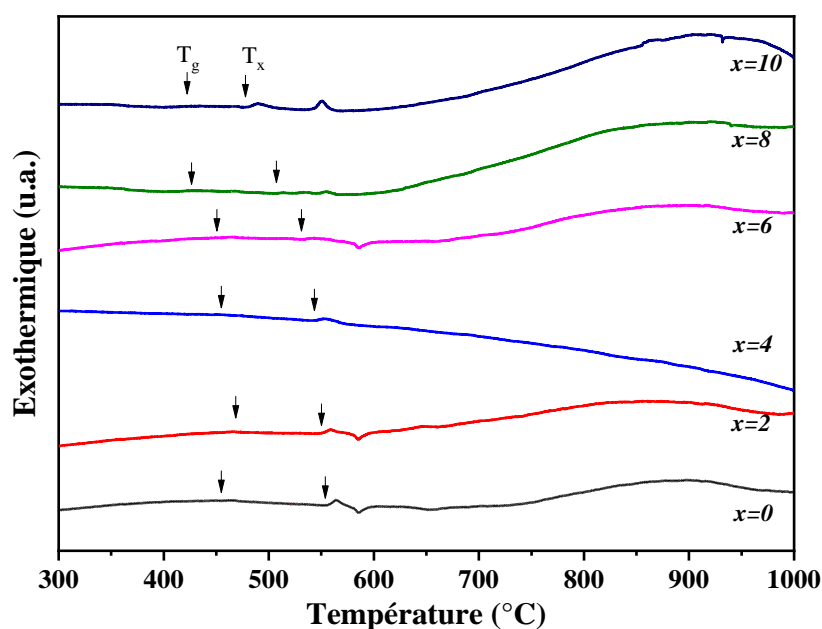


Figure V- 1: Thermogrammes ATD des rubans amorphes $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($0 \leq x \leq 10$).

Tableau V- 1: Paramètres calorimétriques obtenus à partir des thermogrammes ATD, avec une vitesse de chauffage de 10K/min, pour l'alliage amorphe $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($0 \leq x \leq 10$).

x	0	2	4	6	8	10
T_x (°C)	553	550	543	531	505	475
T_g (°C)	455	467	453	450	427	422

III. Effet de la température de recuit

Afin d'améliorer les propriétés structurales et magnétiques de nos alliages amorphes, nous avons recuit nos échantillons, pendant 2h, dans un four sous vide composé de (voir chap. II) :

- Un système de pompage ;
- Un four.

L'étude a été restreinte aux échantillons relatifs à $x=0$, 4 et 10. Afin de pouvoir comparer les résultats, nous présentons dans un premier temps les résultats obtenus pour l'échantillon correspondant à $x=4$ puis ceux obtenus pour $x=0$ et 10.

III.1 Echantillon $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ ($x=4$)

III.1.1 Analyse par diffraction des rayons X

Dans la présente étude, la technique de diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier les phases cristallisées ainsi que pour la détermination de la taille moyenne, D , des grains des nanocristallites qui se développent lors du recuit du précurseur amorphe. Ainsi, la figure V-2 montre les spectres de diffraction des rayons X obtenus après recuit à différentes températures de recuit T_r .

De cette figure, nous remarquons que les recuits réalisés aux températures 675 et 725K n'ont pas un effet remarquable sur la forme des spectres en comparaison avec celui relatif à l'échantillon brut, toutefois, nous notons un rétrécissement du pic large et une augmentation de son intensité lors de l'augmentation de T_r . Cela indique que le processus de recuit a pour conséquence une relaxation structurale de l'échantillon, qui se traduit par des changements de leurs propriétés physiques. De telles changements sont probablement dus aux réarrangements des atomes qui mènent aux changements du volume libre [4]–[6].

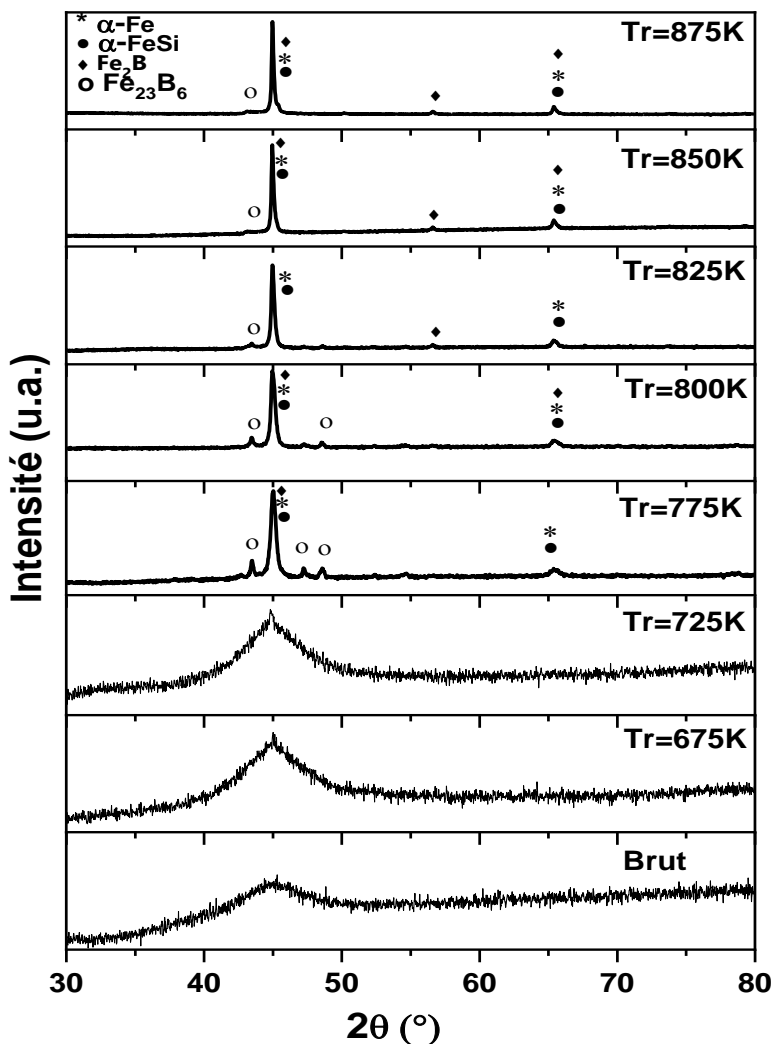


Figure V- 2: Evolution, en fonction de la température de recuit T_r , des spectres de diffraction des rayons X de l'alliage amorphe $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$.

Le recuit de l'échantillon à 775K a causé, comme le fait transparaître la figure V-2, la formation de phases cristallines. L'analyse qualitative du spectre par le logiciel *Diffraç.EVA* et en comparaison avec les bases des données a permis l'identification de la phase du α -Fe(Si) et ses borures. Pour des températures de recuit T_r élevées, les spectres de diffraction collectés peuvent être séparés dans deux intervalles.

- Pour $T_r \in [725, 800K]$, on assiste à une cristallisation partielle de l'échantillon par la détection de la phase α -Fe, suivie par la formation des phases α -Fe (Si), $Fe_{23}B_6$ et Fe_2B [7]–[11].
- Pour $T_r \in [825, 875K]$, nous assistons d'une part à une cristallisation complète de la phase α -Fe, et d'autre part à une augmentation de la taille moyenne, D , des grains.

Nous avons calculé D à partir de la largeur à mi-hauteur $FWHM$, β , du pic le plus intense et ce en utilisant la formule de *Scherrer* :

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement $Cu-K\alpha$.

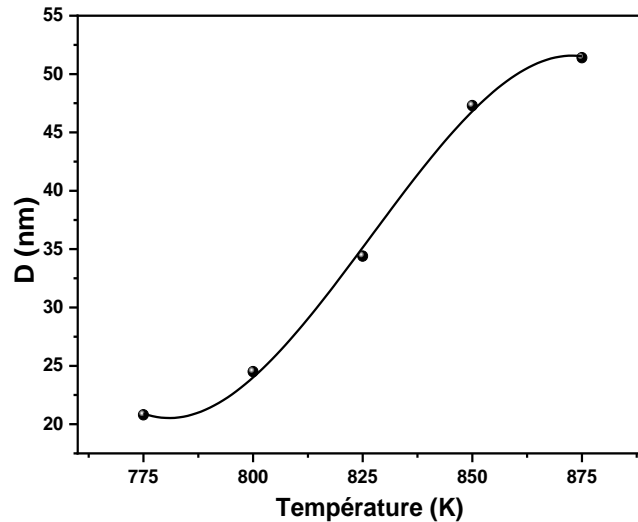


Figure V- 3: Taille moyenne des grains en fonction de la température de recuit de l'alliage $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$

La figure V- 3 montre l'évolution de la taille moyenne des grains en fonction de la température de recuit T_r , D augmente au fur et à mesure que T_r augmente.

III.1.2 Observation par microscopie électronique à balayage

La morphologie des échantillons bruts et recuits a été étudiée par des observations au microscope électronique à balayage (*MEB*), ces observations nous permettent d'analyser l'état de surface de nos échantillons et de les analyser afin de s'assurer de toute oxydation lors du recuit.

La figure V-4(a) montre une image réalisée *MEB* réalisée sur l'échantillon brut qui reflète une surface de couleur homogène traduisant une homogénéité de la composition de l'échantillon. Pour un recuit réalisé à 575K, l'image *MEB* réalisée sur le même échantillon fait apparaître des particules cristallines incrustées dans la matrice amorphe (Figure V-4(b)), ces particules sont traduites par l'existence de tâches brillantes de différentes formes et tailles. Pour les températures de recuit $T_r=775$ et 875K, les images *MEB* ont confirmés la formation de phases cristallines, distribuées dans toute la surface de l'échantillon, et dont l'abondance devient plus significative pour $T_r=875$ K (Figures V-4 (c, d)).

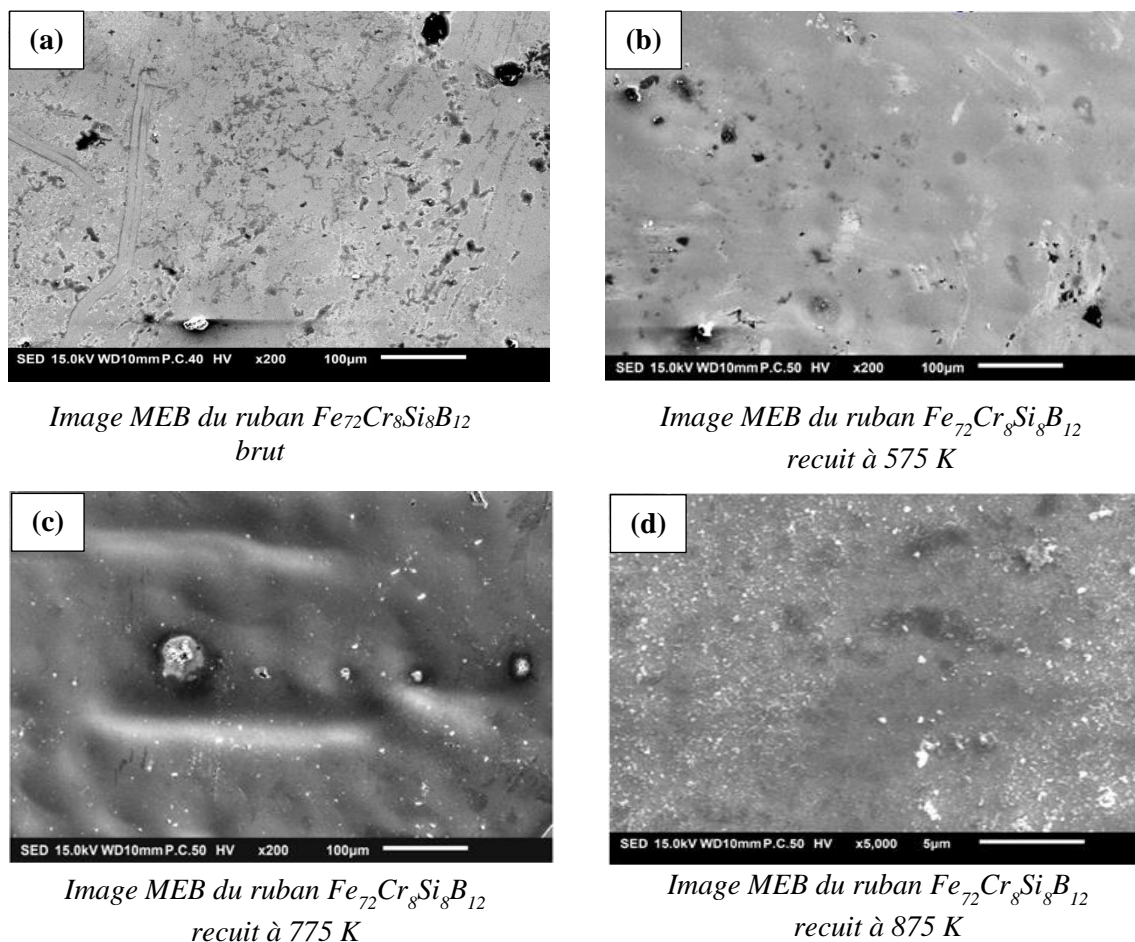


Figure V- 4: Evolution de l'état de surface des rubans $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ avant et après différents recuits à des températures T_r .

Afin de vérifier l'homogénéité de notre échantillon et sa non contamination par des impuretés lors du recuit, nous avons réalisé des analyse *EDX* incorporé dans le *MEB*. Pour se faire, nous avons effectué des cartographies des éléments constitutifs de notre échantillon à savoir les éléments *Fe*, *Cr* et *Si*.

Les figures V-5-8 montrent la distribution des éléments *Fe*, *Cr* et *Si* de l'alliage $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ non traité et recuit à 575, 775 et 875K. Il ressort des cartes ainsi réalisées que les différents éléments *Fe*, *Cr* et *Si* sont répartis de manière homogène aussi bien dans l'échantillon non traité que lors de son recuit aux différentes températures.

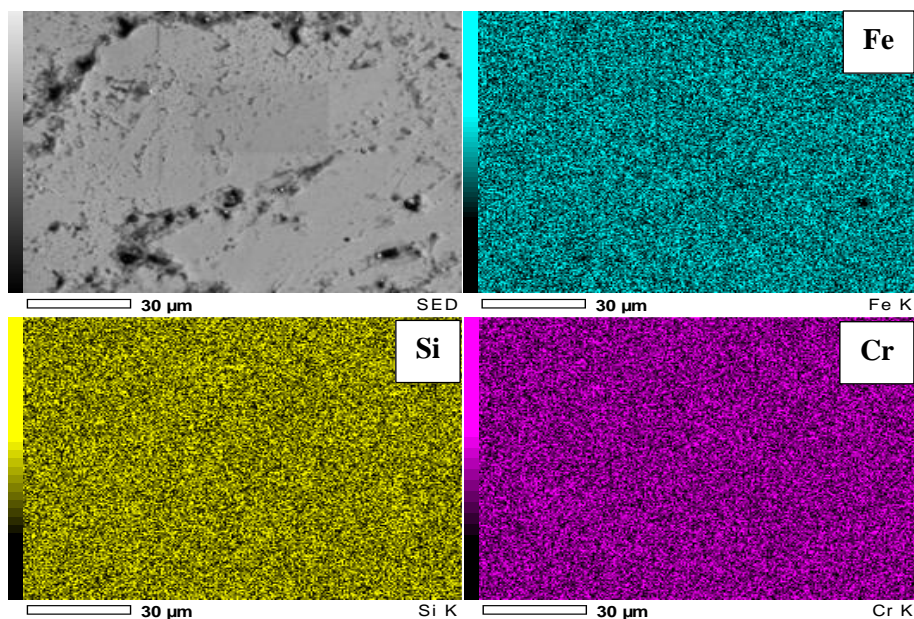


Figure V- 5: Cartographies de la distribution des éléments Fe, Cr et Si pour Fe₇₂Cr₈Si₈B₁₂ à l'état brut

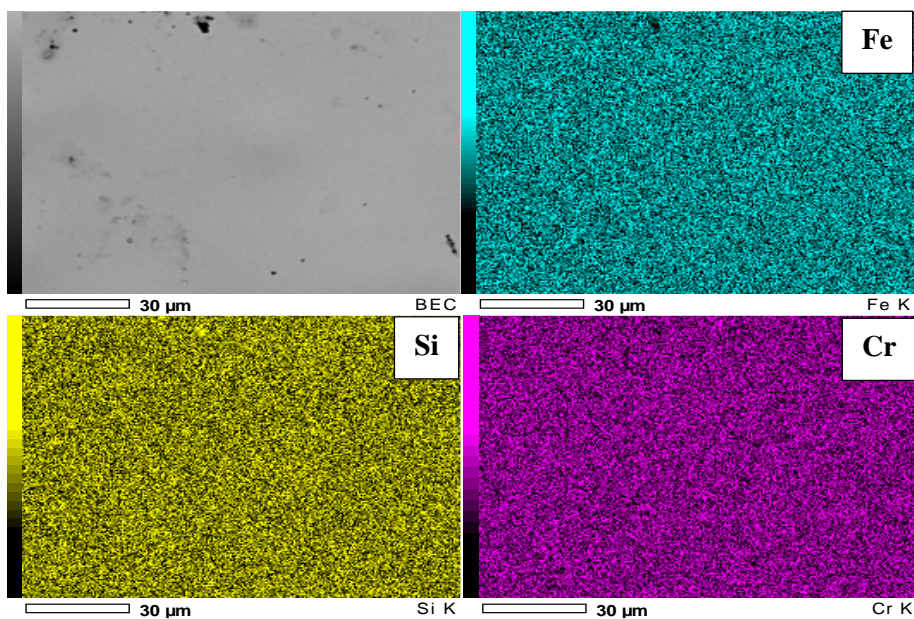


Figure V- 6: Cartographies de la distribution des éléments Fe, Cr et Si pour Fe₇₂Cr₈Si₈B₁₂ recuit à 575K

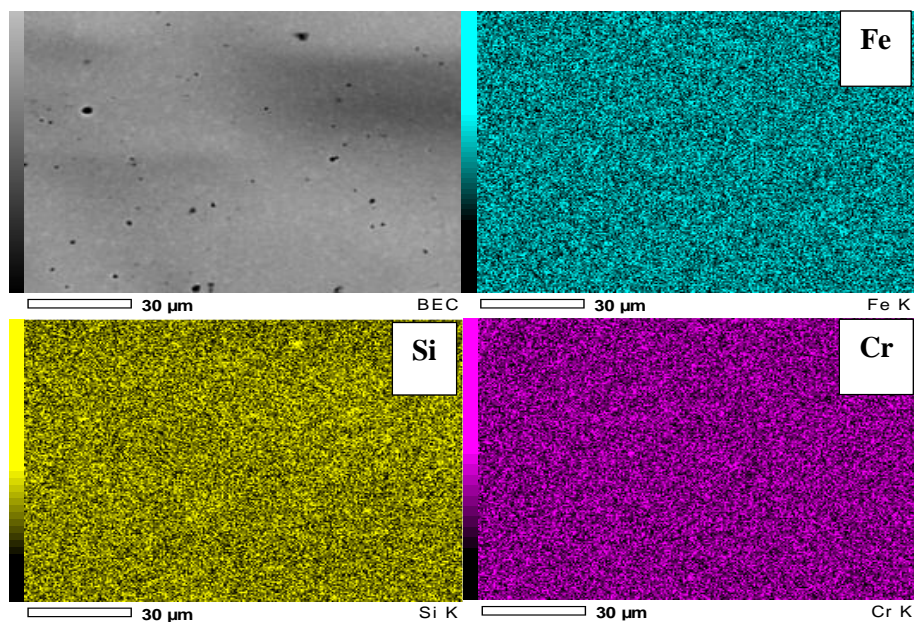


Figure V- 7: Cartographies de la distribution des éléments *Fe*, *Cr* et *Si* pour $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ recuit à 775K.

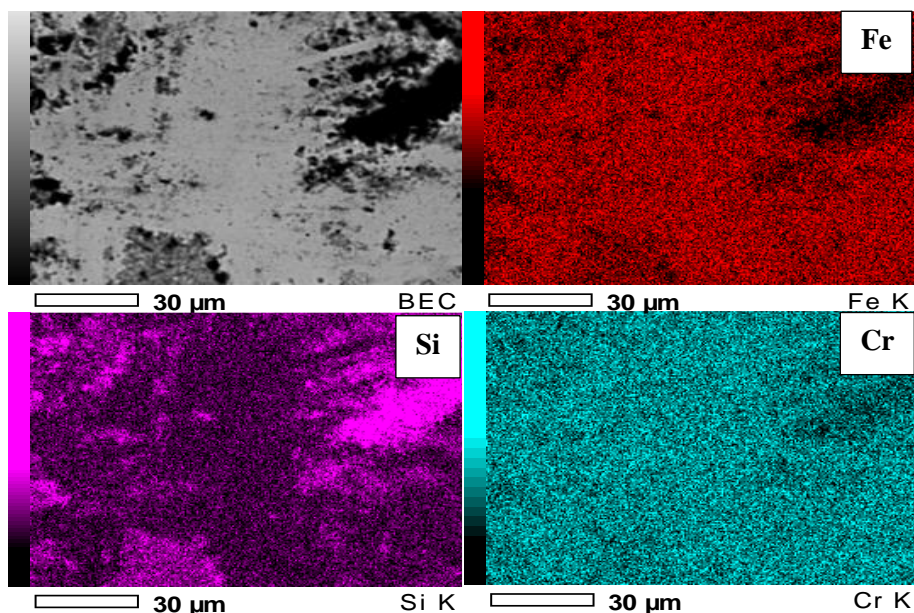


Figure V- 8: Cartographies de la distribution des éléments *Fe*, *Cr* et *Si* pour $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ recuit à 875K.

Les spectres de microanalyse X réalisés aux différentes températures sont illustrés sur les figures V-9-12. Ces spectres confirment que nos échantillons sont composés des éléments de départ *Fe*, *Cr*, *Si* et *B* avec la présence de pics supplémentaires d'*Al* et de *C* et ce dans tous les spectres *EDX*. Ces derniers pics proviennent du réseau *MEB*. D'autre part, les pics relatifs aux éléments *Fe*, *Cr* et *Si* présentent des intensités et des positions similaires sur l'ensemble des spectres, ce qui

confirme l'homogénéité de la composition chimique. De ces spectres, nous avons estimé les compositions élémentaires pour chaque température de recuit, ces compositions sont numérisées dans un tableau à coté de chaque spectre *EDX*.

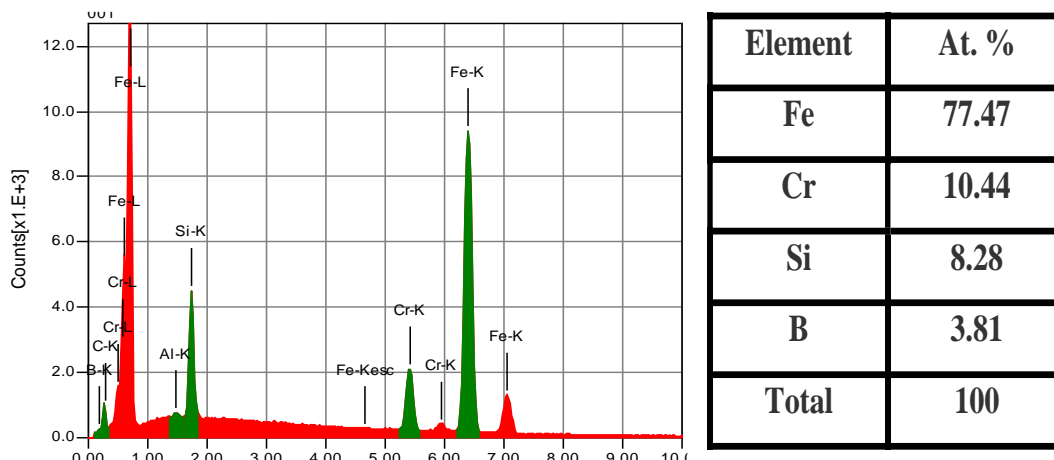


Figure V- 9: Analyse EDS Pour $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ brut et le pourcentage atomiques des éléments constituants

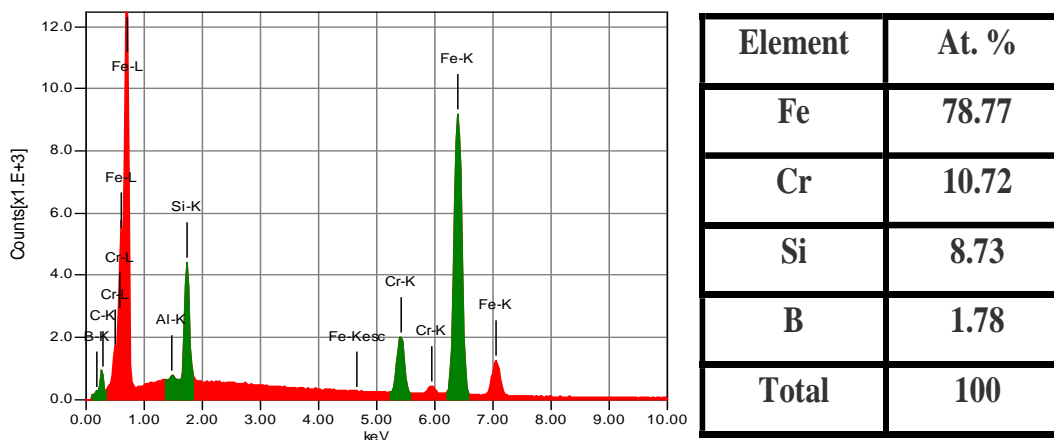
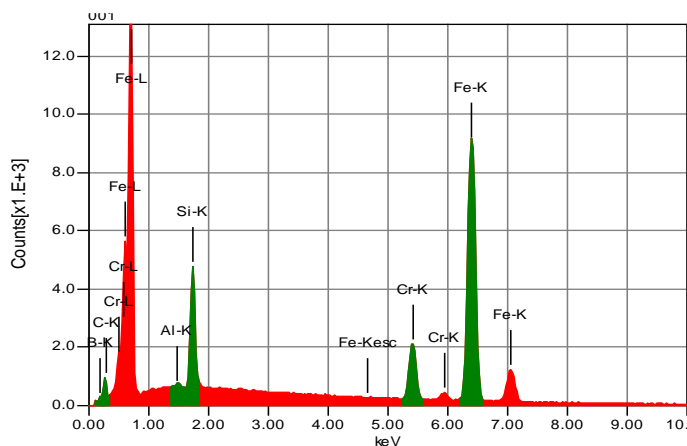
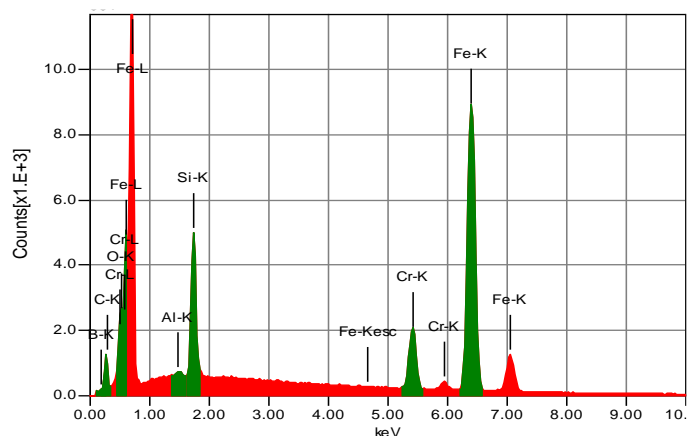


Figure V- 10: Analyse EDX relative à $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ recuit à 575K et pourcentage atomique des éléments constitutifs.



Element	At. %
Fe	78.49
Cr	10.82
Si	9.18
B	1.51
Total	100

Figure V- 11: Analyse EDX relative à $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ recuit à 775K et pourcentage atomique des éléments constitutifs.



Element	At. %
Fe	78.62
Cr	10.88
Si	10.5
B	0
Total	100

Figure V- 12: Analyse EDX relative à $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ recuit à 875K et pourcentage atomique des éléments constitutifs.

III.1.3 Analyse par spectrométrie Mössbauer

La cristallisation simultanée de trois phases, à savoir α -Fe (Si), $Fe_{23}B_6$ et Fe_2B , a été rapportée dans l'étude de l'alliage $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ par diffraction des rayons X et ce dans la plage de températures de 775 - 875K. Cependant, il est difficile de déterminer la séquence des phases métastables/stables produites lors de la cristallisation de ces échantillons. Cela est principalement dû à la difficulté rencontrée dans l'indexation des diagrammes de diffraction d'électrons [9] et au chevauchement des pics des différentes phases dans les spectres DRX. De son côté, la spectrométrie Mössbauer est très sensible et utile pour la détection des phases métalliques. Cette technique, étant sensible à l'environnement de plus proche voisin, est particulièrement utile pour la détermination de la structure de différentes phases au niveau atomique, car le nombre de voisins peut être déterminé à partir des données de Mössbauer.

Les spectres Mössbauer enregistrés à la température ambiante aux différentes températures de recuit T_r (800, 825, 850 et 875K) sont montrés sur la figure V-13. Le changement de la forme des spectres et l'apparition de plusieurs pics fins montrent clairement le processus de cristallisation. Afin de conclure sur les différentes phases qui ont pris naissance dans l'échantillon, tous les spectres ont été ajustés par le programme *NORMOS* pour la détermination des différents paramètres hyperfins en particulier le champ hyperfin, le déplacement isomérique ainsi que l'abondance de chaque site.

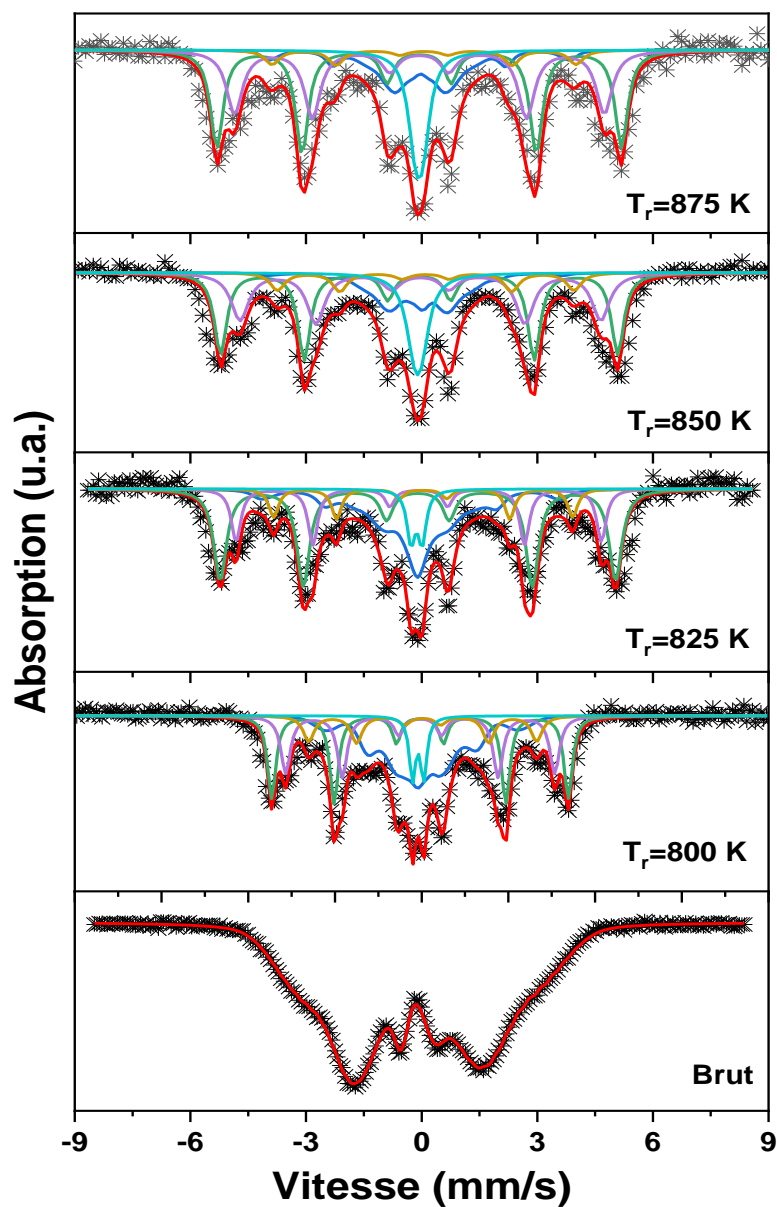


Figure V- 13: Evolution des spectres Mössbauer, à 300 K, du ruban $Fe_{72}Cr_8Si_8B_{12}$ en fonction de la température de recuit T_r .

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre 3, le spectre Mössbauer relatif à l'échantillon non traité montre six pics larges relatifs à une distribution de champ hyperfin. L'échantillon recuit à 800K, en plus des pics larges, il donne naissance à des pics fins. Ces derniers sont signature de sites représentatifs de nouvelles phases de structure magnétique à base de fer, tandis que la présence des pics larges indique la présence d'une fraction amorphe qui subsiste encore.

Pour des températures de recuit de 825 et 850K, les spectres Mössbauer sont similaires à celui de l'échantillon recuit à 800K indiquant un changement structural et magnétique des éléments constitutifs de l'échantillon. L'apparition de pics fins et d'autres larges peut être interprété par une cristallisation en grande partie du ruban. Pour l'échantillon recuit à 875K, il présente de nouveaux sextuplets de pics assez fins ainsi qu'un doublet quadripolaire signature d'une cristallisation complète de l'échantillon.

Afin d'en déduire les paramètres hyperfins ainsi que l'abondance de chaque composante, l'ajustement des spectres a été réalisé par superposition d'une distribution de champ hyperfin ajoutée à des sextuplets ainsi qu'un doublet.

Tous les sextuplets observés correspondent à des phases cristallines dont les valeurs des champs hyperfin et du déplacement isomérique permettent de conclure, en comparaison avec la bibliographie, sur la phase ainsi formée. Par ailleurs, l'anisotropie magnétique reliée à l'orientation moyenne des moments magnétiques des atomes de fer a été calculée à partir du rapport d'intensité entre le pic 2 et le pic 3 du sextuplet ou de la distribution. Ce rapport est lié à la direction de l'aimantation locale suivant la relation : $x=4.\sin^2\theta/(1+\cos^2\theta)$ [12], [13]. Ici θ est l'angle entre la direction du rayonnement γ incident et la direction de l'aimantation moyenne des atomes de fer dans l'échantillon.

Par ailleurs, le doublet observé correspond à des atomes de fer paramagnétiques. Cette composante a été analysée par un doublet quadripolaire caractérisé par sa séparation quadripolaire, son déplacement isomérique et son poids. Il est à remarquer que l'abondance de cette composante paramagnétique augmente avec l'augmentation de la température de recuit. Une telle augmentation correspond à l'augmentation de la fraction volumique des phases nanocristalline fer-silicium et fer-bore lors du processus de cristallisation.

Les valeurs numériques des différents paramètres hyperfins calculés pour chaque composante et pour chaque température de recuit sont regroupées dans le tableau V-2 ci-dessous.

Tableau V- 2: Paramètres hyperfins du ruban $Fe_{72}Cr_8Si_3B_{12}$ après recuit à $T_r=800, 825, 850$ et $875K$, avec A le pourcentage d'aire, H_{hyp} le champ hyperfin, ΔE_Q la séparation quadrupolaire, IS le déplacement isomérique, x le rapport des intensités, θ l'angle entre la direction du rayonnement γ incident et la direction de l'aimantation moyenne des atomes de fer.

	Composante	A (%)	H_{hyp} (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	IS (mm/s)	x	θ (°)	Phases
800 K	Sextuplet-1	27,6	318,6	//	0,10	3,2	70,5	α -Fe α -Fe(Si)
	Sextuplet-2	22,1	289,0	//	0,11	3,2	70,5	$Fe_{23}B_6$
	Sextuplet-3	11,2	245,0	//	0,12	3,2	70,5	Fe_2B
	Doublet	5,6	//	0,39	0,03	//	//	//
	Distribution	33,5	110,5	//	0,07	4,0	90,0	//
825 K	Sextuplet-1	39	318,7	//	0,05	3,2	70,5	α -Fe α -Fe(Si)
	Sextuplet-2	17	294,4	//	0,07	3,2	70,5	$Fe_{23}B_6$
	Sextuplet-3	9	241,0	//	0,18	3,2	70,5	Fe_2B
	Doublet	6	//	0,29	0,01	//	//	//
	Distribution	29	95,4	//	0,03	4,0	90,0	//
850 K	Sextuplet-1	34	320,0	//	0,09	3,2	70,5	α -Fe α -Fe(Si)
	Sextuplet-2	28	290,8	//	0,12	3,2	70,5	$Fe_{23}B_6$
	Sextuplet-3	8	239,0	//	0,26	3,2	70,5	Fe_2B
	Doublet	13	//	0,29	0,05	//	//	//
	Distribution	17	82,9	//	0,13	4,0	90,0	//
875 K	Sextuplet-1	35,6	326,1	//	0,09	3,2	70,5	α -fe α -Fe(Si)
	Sextuplet-2	29	298,0	//	0,10	3,2	70,5	$Fe_{23}B_6$
	Sextuplet-3	6	245,0	//	0,22	3,2	70,5	Fe_2B
	Doublet	13	//	0,29	0,09	//	//	//
	Distribution	16,4	114,2	//	0,15	4,0	90,0	//

Il ressort de la valeur prise par les angles θ que l'échantillon a montré une orientation préférentielle des moments magnétiques parallèle au plan du ruban, ce qui peut être interprété par une dominance de l'anisotropie de forme qui dans le cas de l'échantillon non traité tend à aligner les moments magnétiques parallèlement au plan de l'échantillon. Après recuit, on assiste à une tendance du caractère presque aléatoire de l'orientation du moment magnétique.

Les paramètres hyperfins calculés, et plus particulièrement les champs hyperfins dont les valeurs sont supérieures à celles déterminées pour l'échantillon non traité démontrent un réarrangement des atomes de fer à l'intérieur de l'échantillon (tableau V-2). Comme on peut le remarquer, lorsque T_r augmente, le pourcentage d'aire de la distribution de champ hyperfin diminue au dépend des autres composantes : elle passe de 33.5% pour $T_r=800\text{K}$ à 16.4% pour $T_r=875\text{K}$ ce qui nous permet d'émettre la conclusion qu'en augmentent encore la température de recuit, nous pouvons cristalliser totalement l'échantillon mais malheureusement nous sommes limités par la température du four relié au système de pompage.

III.2 Echantillons $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_{12}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ et $\text{Fe}_{78}\text{Cr}_2\text{Si}_8\text{B}_{12}$ ($x=0$ et 10)

III.2.1 Analyse par diffraction des rayons X

La figure V-14 montre les spectres de diffraction des rayons X relatif à l'échantillon, correspondant à $x=0$, recuit à 775 et 875K. Comme on peut le voir sur cette figure que la bosse centrée en $2\theta=45^\circ$ devient moins large et son intensité augmente avec T_r jusqu'à 875K. On note de plus l'apparition de d'autres pics centrés autour de 65° et 85° qui correspondent respectivement à bcc-Fe(Si) et (Fe-B) [7]–[11]. Par la même procédure qu'auparavant, la taille des grains D , des cristallites, a été à 31,73nm et ce pour $T_r=875\text{K}$.

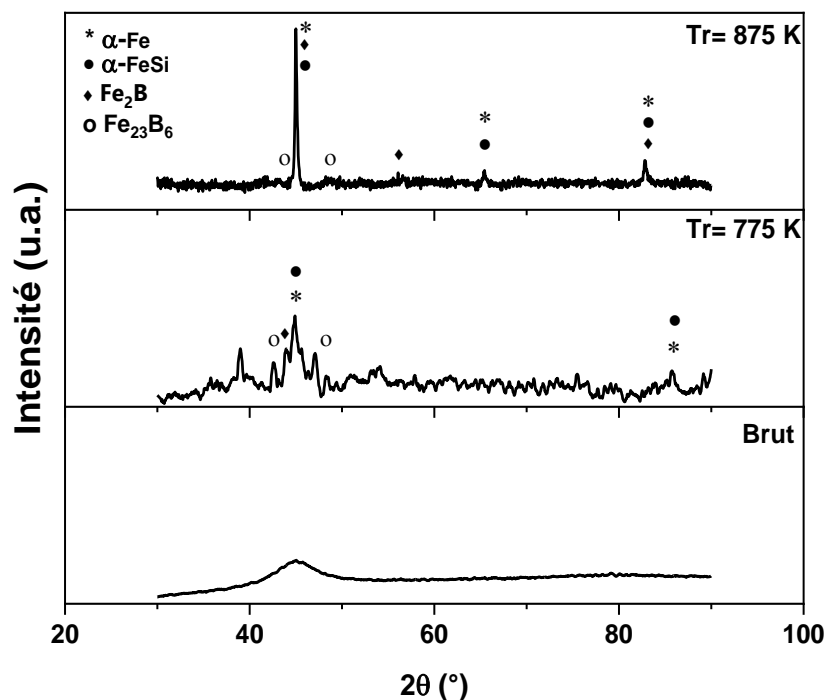


Figure V- 14: Evolution des spectres de diffraction des rayons X de l'alliage amorphe $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_{12}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ après un recuit sous vide pendant 2 h.

Pour l'échantillon relatif à $x=10$, les spectres de diffraction des rayons X aussi bien pour l'échantillon brut que celui recuit à 775 et 875K sont représentés sur la figure V-15. Il est à remarquer que les intensités des pics de diffraction augmentent progressivement au fur et à mesure que la température de recuit augmente, ce qui suggère que la taille moyenne des grains des échantillons recuits augmente progressivement avec T_r . Cette taille est estimée à 39,6 et à 49,4nm respectivement pour $T_r=775$ et à 875K. Aussi, il faut souligner que, pour une même température de recuit T_r (875K), la taille des grains dépend aussi de la concentration du Cr, ainsi $D=31,7$, 51,4 et 49,4nm respectivement pour des concentrations de Cr égale à 12, 8 et 2. Cela confirme de nouveau que le Cr permet de contrôler la croissance des grains.

Des positions des pics et en réalisant une analyse qualitative des phases tout en faisant une comparaison avec la littérature, nous avons pu identifier les phases formées pour le ruban recuit à 875K. Ainsi, pour le recuit réalisé à 875K les phases formées ont été affectées à Fe_2B , $Fe_{23}B_6$ et α -Fe(Si) [7]–[11].

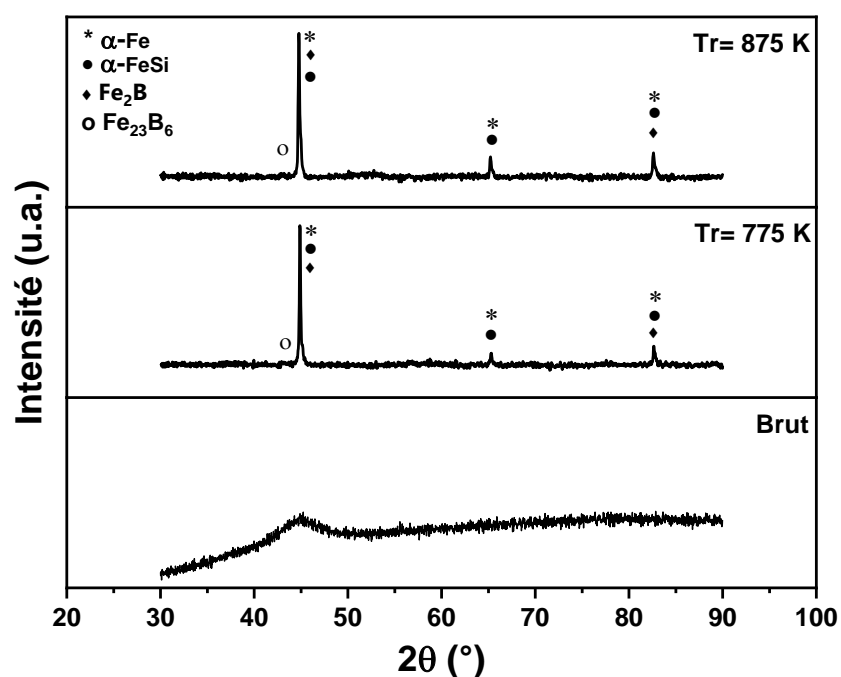


Figure V- 15: Evolution des spectres de diffraction des rayons X pour l'alliage amorphe $Fe_{78}Cr_2Si_8B_{12}$ après un recuit sous vide pendant 2h.

III.2.2 Analyse par spectrométrie Mössbauer

Les spectres Mössbauer enregistrés à la température ambiante pour l'échantillon relatif à $x=0$ recuit à différentes températures allant de 575 à 875K sont représentés en figure V-16.

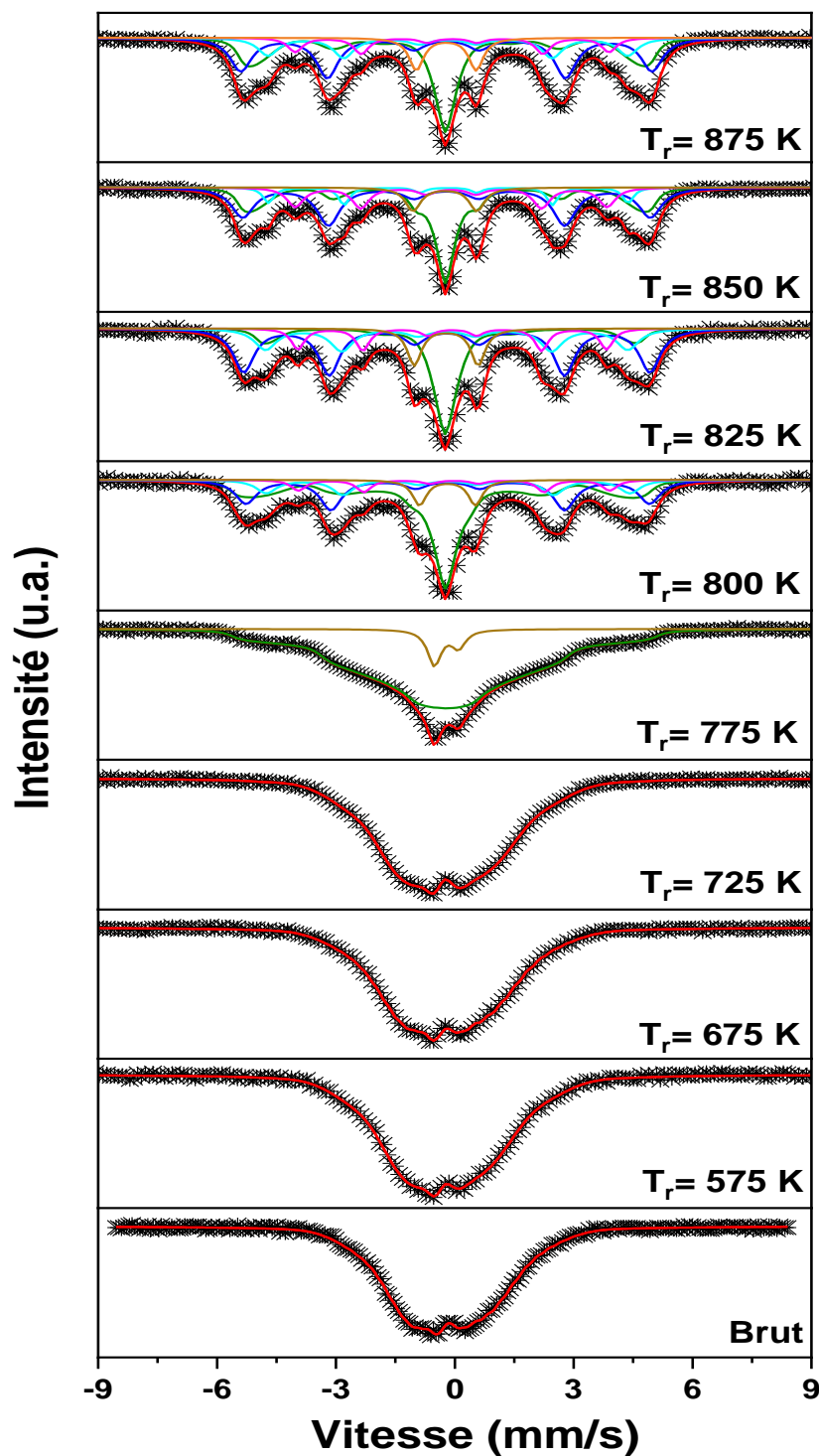


Figure V- 16: Evolution des spectres Mössbauer, à 300 K, du ruban $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_{12}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ en fonction de la température de recuit T_r

Ces spectres font apparaître clairement le comportement le processus de cristallisation. Tous ces spectres ont été ajustés, comme pour l'échantillon relatif à $x=4$, par la superposition de

distribution de champ hyperfin et de sextuplets et ce afin de déterminer les différents paramètres hyperfins et donc pouvoir confirmer les phases que nous avons déclarées par étude de l'échantillon par la technique de diffraction des rayons X.

Une analyse approfondie des spectres Mössbauer relatifs aux recuits isochrones réalisés entre 575 et 725K, montre que les spectres sont similaires à celui non traité indiquant que l'échantillon est toujours amorphe. Cependant, pour des recuits supérieurs ou égale à 775K, on assiste, en plus des pics larges relatif à la distribution de champ hyperfin, l'apparition de pics fins traduisant la cristallisation de l'échantillon et la formation donc de nouvelles phases magnétiques ayant base de fer. Ainsi, les spectres Mössbauer ont été ajustés par la superposition d'une distribution de champ hyperfin et des sextuplets. Les paramètres hyperfins déduits des calculs des spectres sont regroupés dans les tableaux V-3 et V-4.

Tableau V- 3: Paramètres hyperfins déduits des ajustements des spectres relatifs au ruban $Fe_{68}Cr_{12}Si_8B_{12}$ après recuit à $Tr=575, 675$ et $725K$.

Température (K)	A (%)	H_{hyp} (kOe)	IS (mm/s)	x	θ (°)
275	100	91,9	0,25	3,34	71,8
575	100	96,8	0,05	3,27	71,4
675	100	98,7	0,06	3,29	71,8
725	100	103,4	0,06	3,17	70,0

Tableau V- 4: Paramètres hyperfins déduits des ajustements des spectres relatifs au ruban $Fe_{68}Cr_{12}Si_8B_{12}$ après recuit à $Tr=775, 800, 825, 850$ et $875K$

	Composante	A (%)	H_{hyp} (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	IS (mm/s)	x	θ (°)	Phases
775 K	Doublet	4,81	//	0,61	0,05	//	//	//
	Distribution	95,19	150,5	//	0,01	3,0	68,1	//
800 K	Sextuplet 1	25,47	316,3	//	0,09	3,8	80,7	α -Fe α -Fe(Si)
	Sextuplet 2	12,93	285	//	0,09	3,4	73,3	$Fe_{23}B_6$
	Sextuplet 3	7,6	244	//	0,24	3,4	73,3	Fe_2B
	Doublet	6,84	//		0,08	//	//	//
	Distribution	47,16	146,77	//	0,02	0,9	38,2	//

825 K	Sextuplet 1	38,69	318,50	//	0,07	3,2	70,5	α -Fe α -Fe(Si)
	Sextuplet 2	10,71	282,00	//	0,08	3,4	73,4	Fe ₂₃ B ₆
	Sextuplet 3	18,45	243,50	//	0,16	3,2	70,5	Fe ₂ B
	Doublet	6,55	//	1,62	0,01	//	//	//
	Distribution	25,60	90,63	//	0,02	1,2	42,7	//
850 K	Sextuplet 1	34,36	319,5	//	0,05	3,8	80,7	α -Fe α -Fe(Si)
	Sextuplet 2	8,21	282	//	0,1	3,4	73,4	Fe ₂₃ B ₆
	Sextuplet 3	15,38	244,5	//	0,17	3,2	70,5	Fe ₂ B
	Doublet	7,18	//	1,61	0,01	//	//	//
	Distribution	34,87	168,1	//	0,03	0,9	38,8	//
875 K	Sextuplet 1	32,85	322,30	//	0,05	3,6	76,7	α -Fe α -Fe(Si)
	Sextuplet 2	16,20	282,00	//	0,09	3,4	73,4	Fe ₂₃ B ₆
	Sextuplet 3	9,52	246,00	//	0,21	3,4	73,4	Fe ₂ B
	Doublet	5,71	//	1,51	0,04	//	//	//
	Distribution	35,72	244,14	//	0,03	1,0	39,2	//

La figure V-17 montre l'évolution des spectres Mössbauer associés à l'échantillon Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si₈B₁₂ relatif à $x=10$. Ces échantillons ont subi des traitements thermiques à différentes températures allant de 575 à 875K. Les spectres ont été analysés de la même manière que ceux déjà présentés pour $x=0$ et 4. Les paramètres hyperfins ainsi que les phases détectées sont regroupés dans les tableaux V-5 et V-6.

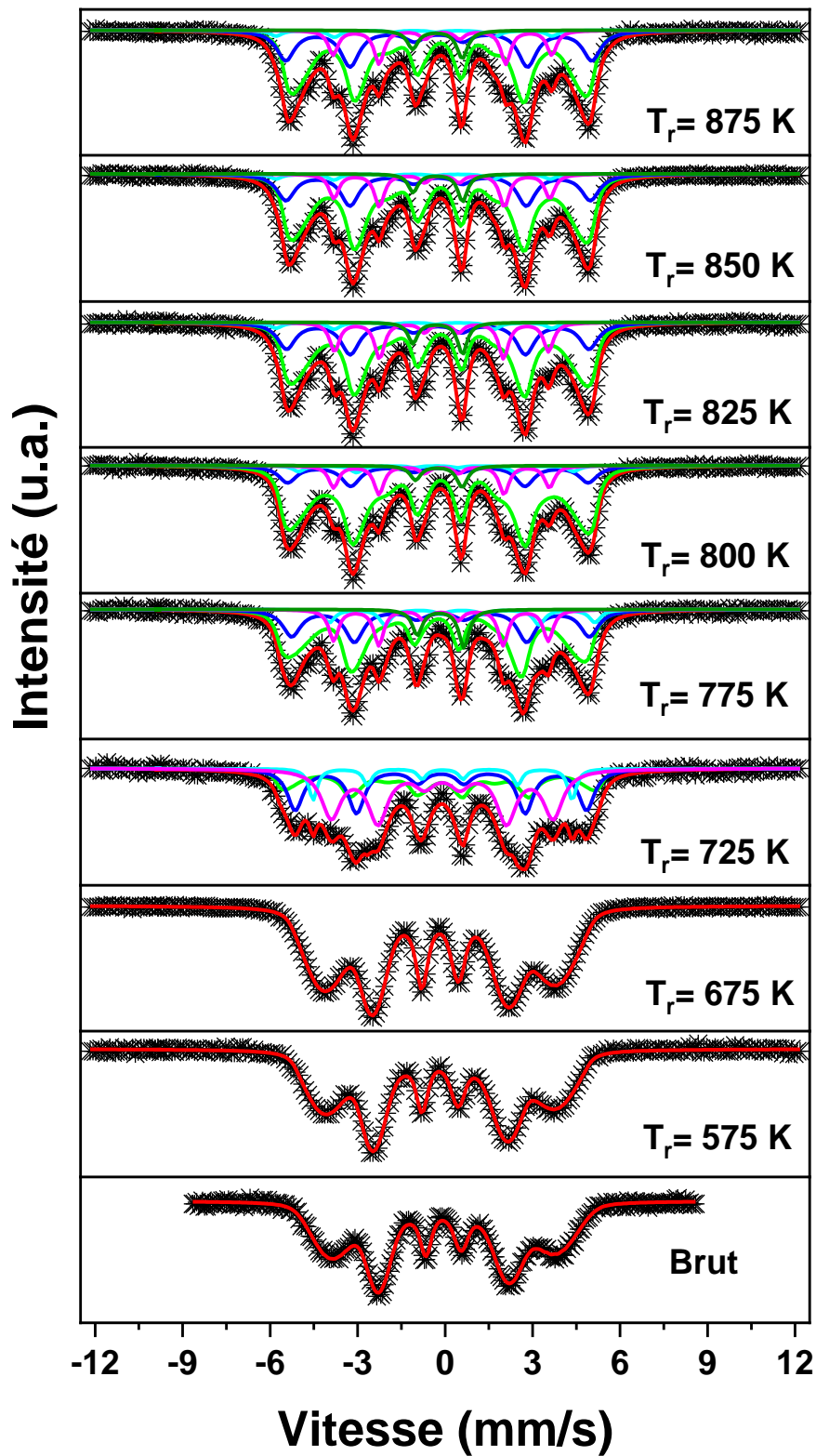


Figure V- 17: Evolution des spectres Mössbauer relatifs au ruban $Fe_{78}Cr_2Si_8B_{12}$ en fonction de la température de recuit T_r .

Tableau V- 5: Paramètres hyperfins déduits de l'ajustement des spectres relatif au ruban $Fe_{78}Cr_2Si_8B_{12}$ après recuit à $Tr=575$ et $675K$.

Température (K)	A (%)	H_{hyp} (kOe)	IS (mm/s)	X	θ (°)
275	100	231,98	0,29	3,1	68,9
575	100	234,92	0,14	3,0	67,8
675	100	238,89	0,10	2,4	60,7

Tableau V- 6: Paramètres hyperfins déduits des ajustements des spectres relatifs au ruban $Fe_{78}Cr_2Si_8B_{12}$ après recuit à $Tr=725, 775, 800, 825, 850, 875K$

	Composante	A (%)	H_{hyp} (kOe)	ΔE_Q (mm/s)	IS (mm/s)	x	θ (°)	Phases
725 K	Sextuplet 1	26,82	300,30	//	0,12	3,2	70,5	α -Fe α -Fe(Si)
	Sextuplet 2	8,43	276,00	//	0,17	1,60	49,1	$Fe_{23}B_6$
	Sextuplet 3	38,31	236,30	//	0,16	3,3	71,9	Fe_2B
	Distribution	26,44	242,91	//	0,22	2,22	57,6	//
775 K	Sextuplet 1	22,27	317,00	//	0,1	3,60	76,7	α -Fe α -Fe(Si)
	Sextuplet 2	6,82	283,00	//	0,84	3,60	76,7	$Fe_{23}B_6$
	Sextuplet 3	13,64	228,60	//	0,12	3,42	73,7	Fe_2B
	Doublet	5,91	//	1,6	0,11	//	//	//
	Distribution	51,36	286,47	//	0,32	2,52	61,5	//
800 K	Sextuplet 1	13,95	320,20	//	0,02	3,6	76,7	α -Fe α -Fe(Si)
	Sextuplet 2	3,05	293,00	//	-0,05	3,6	76,7	$Fe_{23}B_6$
	Sextuplet 3	10,15	230,00	//	0,14	3,6	76,7	Fe_2B
	Doublet	3,55	//	1,6	0,04	//	//	//
	Distribution	69,3	277,63	//	0,28	2,07	55,6	//
825 K	Sextuplet 1	21,13	322,20	//	0,01	3,6	76,7	α -Fe α -Fe(Si)
	Sextuplet 2	3,10	294,00	//	-0,80	3,6	76,7	$Fe_{23}B_6$
	Sextuplet 3	12,67	228,00	//	0,14	3,72	79,0	Fe_2B
	Doublet	4,50	//	1,7	0,01	//	//	//
	Distribution	58,60	282,42	//	0,23	2,16	56,8	//

850 K	Sextuplet 1	20,83	324,20	//	0,02	3,6	76,7	α -Fe α -Fe(Si)
	Sextuplet 2	2,70	292,00	//	-0,83	3,6	76,7	Fe ₂₃ B ₆
	Sextuplet 3	11,03	230,00	//	0,15	4,0	90,0	Fe ₂ B
	Doublet	3,92	//	1,7	0,01	//	//	//
	Distribution	61,52	276,85	//	0,23	2,0	54,7	//
875 K	Sextuplet 1	23,87	326,00	//	-0,22	3,6	76,7	α -Fe α -Fe(Si)
	Sextuplet 2	3,09	294,00	//	-1,06	3,6	76,7	Fe ₂₃ B ₆
	Sextuplet 3	11,24	233,00	//	-0,09	4,0	90,0	Fe ₂ B
	Doublet	4,49	//	1,7	-0,26	//	//	//
	Distribution	57,31	276,67	//	-0,03	1,93	53,7	//

IV. Paramètres hyperfins moyens

IV.1 Champ hyperfin moyen

L'interaction magnétique est due à l'induction magnétique créée au noyau par son environnement électronique. L'évolution du processus de cristallisation peut être suivie par l'évolution du champ hyperfin moyen, $\langle H_{hyp} \rangle$, en fonction de la température de recuit. Ce champ hyperfin moyen est donné par :

$$\langle H_{hyp} \rangle = \frac{\sum_i H_i P(H_i)}{\sum_i P(H_i)}$$

$$\text{Avec } \sum_i P(H_i) = 1$$

La figure V-18 montre l'évolution du champ hyperfin moyen (globale), $\langle H_{hyp} \rangle$, de l'alliage Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si₈B₁₂ ($x= 0, 4$ et 10), en fonction de la température de recuit T_r . On voit clairement que pour toutes les valeurs de x , le champ hyperfin moyen augmente au fur et à mesure que la température de recuit augmente. Le fait que cette valeur moyenne soit inférieure à 330kOe suggère que les nanograins magnétiques sont constitués de borures.

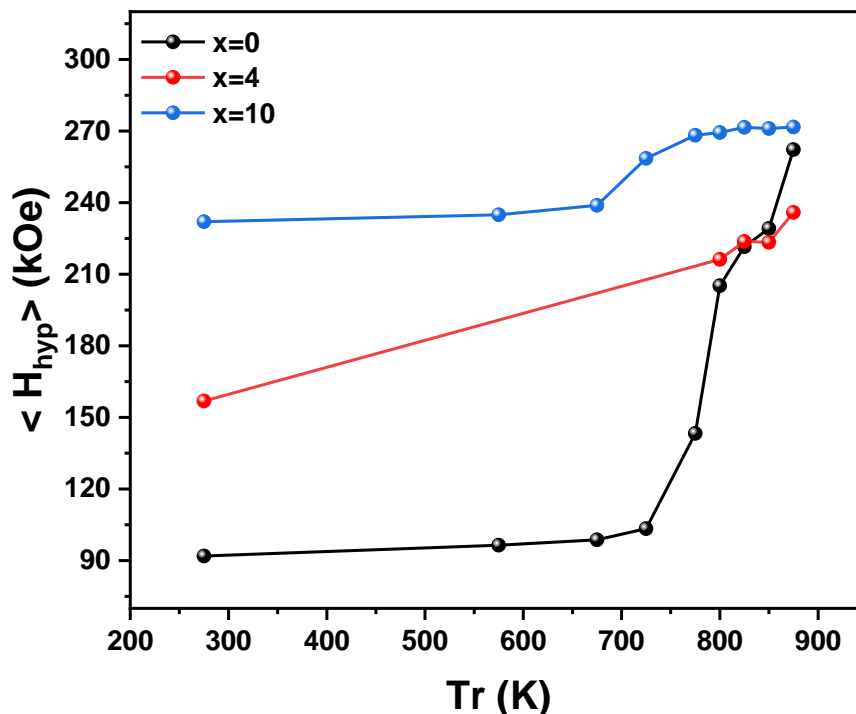


Figure V- 18: Evolution de champ hyperfin moyen en fonction de la température de recuit pour les alliages amorphes $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0, 4$ et 10)

Pour les échantillons non traités le champ hyperfin moyen est de l'ordre de 91, 157 et 232kOe, respectivement pour $x=0, 4$ et 10 , alors pour une température de recuit de 875K, le champ hyperfin moyen est de l'ordre de 262, 236 et 271kOe respectivement pour $x=0, 4$ et 10 . Ceci correspond à une augmentation de la fraction volumique des phases nanocristallines (Fe-Si et Fe- B) due au processus de cristallisation en cours. Un comportement similaire a été observé par *Suzuki et al.* sur des rubans amorphes $Fe_{91}Zr_7B_2$ recuits entre 823 et 973K pendant 60s [14].

D'autre part, les courbes de la figure V-18 font apparaitre des transitions aux environs de 725 et 675 et ce pour $x=0$ et 10 , qui séparent la phase amorphe du début de la cristallisation des échantillons.

IV.2 Déplacement isomérique moyen

L'interaction entre la distribution de charge nucléaire et la densité de charge électrique de l'environnement du noyau absorbeurs se traduit par un déplacement des niveaux nucléaires fondamentaux appelée déplacement isomérique IS . La valeur de IS est donc une mesure de la densité électronique aux noyaux de l'absorbant par rapport à la densité électronique aux noyaux

de la source. Il est connu qu'un déplacement isomérique positif implique une diminution de la densité d'électrons au noyau sonde et vice versa.

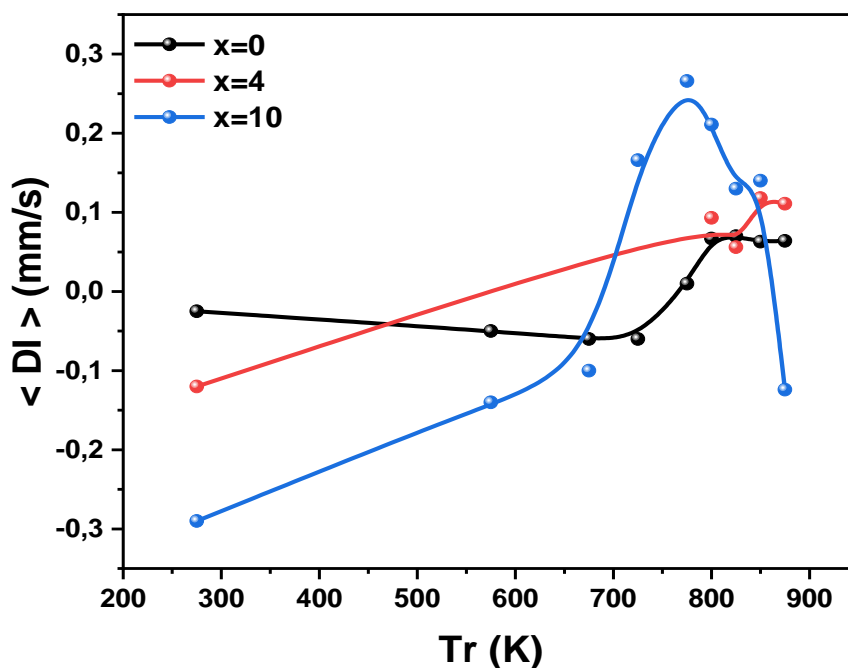


Figure V- 19: Evolution du déplacement isomérique moyen en fonction de la température de recuit Tr des alliages $Fe_{68+x}Cr_{12-x}Si_8B_{12}$ ($x=0, 4$ et 10)

Les variations des déplacements isomériques moyens, $\langle IS \rangle$, en fonction de la température de recuit pour $x=0, 4$ et 10 sont montrées sur la figure V-19. On voit clairement une transition au niveau des évolutions de ces courbes qui correspondent aux températures $725K$ pour $x=0$, $800K$ pour $x=4$ et $675K$ pour $x=10$ valeurs conformes avec celles déduites des évolutions des champs hyperfins moyens. Par ailleurs, l'augmentation de $\langle IS \rangle$ au cours de la première phase de cristallisation peut être attribuée à la diffusion des atomes de silicium dans le réseau de fer et, par conséquent, à la formation de la solution solide $Fe(Si)$ [15]. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de diffraction des rayons X.

Durant le deuxième stade de cristallisation, la diminution de déplacement isomérique moyen $\langle IS \rangle$ est probablement liée à la présence des atomes de B et de Cr dans la solution solide $Fe(Si)$. En effet, il est bien connu que la présence d'un atome de Cr sur les deux premières sphères de coordination de l'atome de fer a pour effet de diminuer $\langle IS \rangle$ de $0,021$ et $0,013$ mm/s [16]. D'autre part, dans les alliages amorphes et les composés cristallins Fe-B, les déplacements isomériques moyens $\langle IS \rangle$ décroissent linéairement quand le champ hyperfin moyen augmente [17].

V. Conclusion

L'évolution du processus de cristallisation des rubans amorphes $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ recuit à différentes températures a été étudiée par plusieurs techniques. L'analyse thermique différentielle, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectrométrie Mössbauer en transmission nous ont permis de suivre les processus de cristallisation. Les résultats peuvent être divisés en deux étapes selon le comportement d'évolution de cristallisation. Dans la première étape, les échantillons restent toujours dans la phase amorphe pour des températures de recuit allant de 575 à 775K et ce pour les valeurs de x égales à 0 et 4 respectivement, et de 575 à 675K pour $x=10$. Les résultats de spectrométrie Mössbauer montrent un changement mineur dans la structure magnétique, ce qui concorde avec les résultats de diffraction des rayons X. Aucune phase cristalline n'a été détectée pour $x = 4$.

La seconde étape qui correspond à des températures allant de 800 à 875K, pour $x=0$ et 4, de 775 à 875K pour $x = 10$, les analyses ainsi réalisées montrent que les échantillons sont cristallisés mais pas totalement. Aussi, l'abondance de la phase amorphe a diminué au dépend des phases cristallines. Des résultats Mössbauer, nous avons conclu que les phases cristallines formées concernent $\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe (Si)}$, $t\text{-Fe}_2\text{B}$ et Fe_{23}B_6 . Par ailleurs, la taille moyenne des nanograins a été estimée pour chaque échantillon, elle est comprise entre 20 à 50nm.

VI. Références

- [1] M. S. Mahmud, M. A. Hakim, S. M. Hoque, S. S. Sikder, A. K. Gain, and P. Nordblad, "Crystallization behavior of Cr substituted fe-based nanocrystalline alloys," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1003, pp. 55–57, 2008.
- [2] S. Manjura Hoque, M. A. Hakim, F. A. Khan, and N. Chau, "Ultra-soft magnetic properties of devitrified $\text{Fe}_{75.5}\text{Cu}_{0.6}\text{Nb}_{2.4}\text{Si}_{13}\text{B}_{8.5}$ alloy," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 101, no. 1, pp. 112–117, 2007.
- [3] E. Hossain, S. Choudhury, D. K. Saha, and M. A. Hakim, "Alloy Under Different Annealing Condition III . Results and Discussion," vol. 64, no. 1, pp. 71–75, 2016.
- [4] V. H. Hammond, M. D. Houtz, and J. M. O'Reilly, "Structural relaxation in a bulk metallic glass," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 325, no. 1–3, pp. 179–186, 2003.
- [5] R. Onodera *et al.*, "Magnetic field effects on crystallization of iron-based amorphous

-
- alloys,” *Mater. Trans.*, vol. 54, no. 2, pp. 188–191, 2013.
- [6] R. Onodera, S. Kimura, K. Watanabe, Y. Yokoyama, A. Makino, and K. Koyama, “Crystallization kinetics of high iron concentration amorphous alloys under high magnetic fields,” *J. Alloys Compd.*, vol. 604, pp. 8–11, 2014.
- [7] T. Naohara, “Aging behavior of the microstructure and soft magnetic properties in amorphous Fe-Si-B-Nb alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 10, pp. 7926–7930, 1996.
- [8] N. Eliaz and D. Eliezer, “Hydrogen effects on an amorphous Fe-Si-B alloy,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 31, no. 10, pp. 2517–2526, 2000.
- [9] W. M. Wang, S. F. Jin, J. T. Zhang, T. Huang, L. Wang, and X. F. Bian, “Microstructure evolution in the rapidly quenched Fe₇₈Si₉B₁₃ ribbons,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 404, no. 20, pp. 3413–3416, 2009.
- [10] E. Jakubczyk, A. Krajczyk, and M. Jakubczyk, “Crystallization of amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 79, no. 1, 2007.
- [11] L. Zhanwei *et al.*, “Effect of Y addition on crystallization behavior and soft-magnetic properties of Fe₇₈Si₉B₁₃ ribbons,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 436, pp. 17–20, 2017.
- [12] J. M. Le Breton and O. Crisan, “A Mössbauer investigation of amorphous Sm-Fe-B ribbons under applied field,” *J. Alloys Compd.*, vol. 351, no. 1–2, pp. 59–64, 2003.
- [13] J. S. Blázquez, V. Franco, and A. Conde, “Mössbauer study of a Fe-Zr-B-Cu-(Ge, Co) nanocrystalline alloy series,” *J. Alloys Compd.*, vol. 422, no. 1–2, pp. 32–39, 2006.
- [14] K. Suzuki and J. M. Cadogan, “Random magnetocrystalline anisotropy in two-phase nanocrystalline systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 5, pp. 2730–2739, 1998.
- [15] M. I. Oshtrakh, Z. Klencsár, V. A. Semionkin, E. Kuzmann, Z. Homonnay, and L. K. Varga, “Annealed finemet ribbons: Structure and magnetic anisotropy as revealed by the high velocity resolution Mössbauer spectroscopy,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 180, pp. 66–74, 2016.
- [16] S. M. Dubiel and J. Cieslak, “Short-range order in iron-rich Fe-Cr alloys as revealed by Mössbauer spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 18, p. 180202, 2011.
- [17] J. M. Dubois, G. Le, and N. Cedex, “Etude par Spéctrométrie Mössbauer d’alliages Fe-Si-B amorphes,” *Rev. Phys. Appl. (Paris)*, vol. 15, pp. 1103–1111, 1980.

Conclusion générale

Des rubans amorphes $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ avec $x = 0, 2, 4, 6, 8, 10$, ont été préparés par trempe ultra rapide (melt spinning). Les échantillons ont été analysés par différentes techniques à savoir l'analyse différentielle thermique, la diffraction des rayons X, la spectrométrie Mössbauer et les mesures magnétiques au VSM. Les échantillons bruts présentent des spectres de diffraction X qui ont un pic large traduisant leurs caractères amorphes. De leurs côtés, les spectres Mössbauer enregistrés à la température ambiante présentent des pics larges dont la forme dépend de la concentration du Cr. Ces spectres ont été calculés par des distributions de champs hyperfins et de déplacements isomériques. Des intensités des pics intermédiaires, nous avons conclu que l'aimantation moyenne des atomes de fer est confinée dans le plan des rubans. De leurs côtés, les mesures d'aimantation en fonction de la température montrent que la température de Curie peut être contrôlée par la concentration du Cr. Cette température est de l'ordre de 360, 460 et 610K respectivement pour $x=0, 4$ et 10. Aussi, les cycles d'hystérésis montrent que l'aimantation à saturation à 5 et 300K augmente lorsque la concentration de Cr diminue.

Par ailleurs, la dépendance thermique de l'aimantation pour tous les échantillons suit les prédictions de la théorie des ondes de spin de Bloch, y compris le terme $T^{5/2}$ dans la plage de température $0,6 \leq T/T_c \leq 0,8$. La valeur quadratique moyenne de la plage d'interaction d'échange $\langle r^2 \rangle$ et les valeurs de la constante de rigidité de l'onde de spin (D) augmentent de façon monotone avec la diminution de la teneur en Cr. Les valeurs de $\langle r^2 \rangle$ déterminées sont beaucoup plus petites que celles obtenues pour un matériau cristallin ferromagnétique, ce qui traduit que la plage d'interaction d'échange est plus courte dans les alliages amorphes. Les petites valeurs de D calculées pour nos échantillons indiquent un affaiblissement de l'interaction d'échange à cause de l'augmentation de la distance entre les atomes de Fe lors de la substitution des atomes de Fe par celles de Cr.

Les propriétés magnétocaloriques et le comportement critique des rubans amorphes dans nos échantillons ont été étudiés. Les valeurs déterminées du pouvoir de refroidissement, RCP , pour un champ $\Delta H = 1$ et $2T$ varient respectivement de 55,4 à 116,6J.kg⁻¹ pour $x=0$, de 61,6 à 138,3J.kg⁻¹ pour $x=4$ et de 61,2 à 137,1J.kg⁻¹. L'absence de champ d'hystérésis et l'évolution thermique de $-\Delta S_M$ sont des avantages que présentent nos échantillons pour une éventuelle utilisation en

réfrigération magnétique. Nous avons évalué les exposants critiques (α , β , γ et δ) à partir des tracés d'Arrott modifiés ainsi que des tracés de Kouvel-Fisher. Aussi, les résultats expérimentaux concordent bien avec le modèle 3D de Heisenberg. Afin de prédire les propriétés magnétocaloriques de nos échantillons, nous avons utilisé un modèle théorique basé sur la variation de l'aimantation M en fonction de la température T et de la température de Curie, et les résultats obtenus montrent une bonne concordance avec les résultats expérimentaux.

Pour ce qui est de la cristallisation des échantillons, nous avons recuit sous vide, pendant 2h à différentes températures de recuit T_r les rubans $\text{Fe}_{68+x}\text{Cr}_{12-x}\text{Si}_8\text{B}_{12}$ relatifs à $x=0,4$ et 10. Ainsi, la cristallisation de l'alliage amorphe se confirme par l'augmentation des portions des phases nanocristallines observées aussi bien dans les spectres de diffraction des rayons X que dans les spectres Mössbauer. Les résultats de mesures de diffraction X montrent l'apparition des phases α - (Fe-Si), Fe_2B et Fe_{23}B_6 et les paramètres hyperfins extraits de l'ajustement des spectres Mössbauer confirment ces résultats. Pour les trois compositions, le champs hyperfin moyen $\langle H_{hyp} \rangle$ augmente avec l'augmentation de T_r . Pour $T_r=875\text{K}$, $\langle H_{hyp} \rangle$ est de l'ordre de 262, 236 et 272kOe, respectivement pour $x=0, 4$ et 10. De son côté, le déplacement isomérique moyen $\langle IS \rangle$ suit la même évolution, en fonction de T_r , que $\langle H_{hyp} \rangle$. Il faut souligner que nous étions limités par la température atteinte par le four pour recuire à des températures élevées, cela permettrait certainement de cristalliser totalement nos matériaux.

Comme perspectives du présent travail, nous allons :

- Etudier l'effet du recuit sur la Magnétocalorie de nos échantillons ;
- Réaliser des mesures de spectrométrie Mössbauer aux basses températures ;
- Procéder à une étude théorique du suivi de la cinétique de cristallisation.