

Etude des propriétés thermiques structurales, magnétiques et électriques d'alliages Ni-P électrolytiques : modélisation magnétique

Eddy Humbert

▶ **To cite this version:**

Eddy Humbert. Etude des propriétés thermiques structurales, magnétiques et électriques d'alliages Ni-P électrolytiques : modélisation magnétique. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1992. Français. NNT : 1992METZ015S . tel-01775976

HAL Id: tel-01775976

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775976

Submitted on 24 Apr 2018

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

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

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

VB 75471

UNIVERSITE DE METZ **U.F.R. M.I.M.**

THESE

présentée à l'Université de METZ
en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ
EN ELECTRONIQUE

par
Eddy HUMBERT
Maître ès-Sciences

ETUDE DES PROPRIETES THERMIQUES, STRUCTURALES, MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES D'ALLIAGES Ni-P ELECTROLYTIQUES MODELISATION MAGNETIQUE

Soutenue publiquement le 20 mars 1992

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ
N° inv. 19920565
Cote S/M3 92/15
Loc Magasin

Membres du Jury

Président:
Mr A. TOSSER-ROUSSEY Professeur à Metz

Rapporteurs:
Mr R. KLEIM Professeur à Metz
Mr B. LEPLEY Professeur à Metz
Mr F. MACHIZAUD Professeur à Nancy I

Examinateurs:
Mr A. EBERHARDT Professeur à Metz
Mr J. FLECHON Professeur à Nancy I
Mme F.A. KUNHAST Docteur ès-Sciences à Nancy I
Mr LE HERICY C.N.R.S. Vitry
Mlle Ch. PICHARD Docteur ès-Sciences à Nancy I
Mr M. TROYON Professeur à Reims

A la mémoire de mon Père,

A ma Mère,

A mon frère,
A ma soeur,

A ma Femme et à mon Fils,

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electronique de l'Université de Nancy I puis achevé au laboratoire de Mécatronique de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz

Je tiens à remercier vivement le Professeur A. TOSSER-ROUSSEY qui m'a accueilli dans son laboratoire et a assumé la direction scientifique de ma thèse. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance pour son assistance continuelle et chaleureuse durant ces années.

Que le Professeur FLECHON de l'Université de Nancy I soit assuré de ma reconnaissance pour avoir accepté de participer à mon jury.

Je suit très reconnaissant à Monsieur LE HERICY de l'école normale supérieure de Cachan pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ma thèse et de participer au jury.

Je remercie vivement le Professeur F. MACHIZAUD de l'Université de Nancy I pour son jugement apporté à mon travail et les nombreux conseils qui m'ont permis de mener à bien mon étude.

Que le Professeur KLEIM de l'Institut de Physique et d'Electronique de Metz ainsi que le Professeur LEPLEY du C.L.O.E.S. de l'Ecole Supérieure d'Electricité de Metz soient assurés de ma reconnaissance pour avoir accepté de juger ma thése et de prendre part au jury.

Je suis très reconnaissant à Mademoiselle Ch. PICHARD du Laboratoire d'Electronique de l'Université de Nancy I, à Mademoiselle C. TELLIER du Laboratoire d'Electronique et de Piézoélectricté à l'E.N.S.M.M. de Besançon ainsi qu'à Madame F.A. KUNHAST du Laboratoire de Thermodynamique de l'université de

Nancy I pour l'aide constante qu'elles m'ont apportée tout au long de cette étude et pour avoir accepté de participer à mon jury.

Que le professeur EBERHARDT de l'Ecole Nationale d'Ingénieur de Metz ainsi que le professeur TROYON de l'Université de Reims soient assurés de ma reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Pour avoir participé à la réalisation des mesures expérimentales à l'Université de Nancy I, j'exprime ma gratitude et mes remerciements à:

-Monsieur J. HUBSCH du service commun du Magnétomètre de Foner

-Monsieur J.P. EMERAUX du Laboratoire de Chimie Minérale

-Monsieur J.M. CLAUDE du Service Commun de Microsonde

-et plus particulièrement à Monsieur H. MBOKO et à Monsieur C. MICHEL pour leur aide précieuse lors des analyses et des interprétations des résultats.

J'adresse mes remerciements à tous mes camarades et collègues des différents laboratoires de Nancy I et plus particulièrement à tous mes amis de Nancy et de la région messine.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

PREMIERE PARTIE:
PREPARATION DES ALLIAGES p13

Introduction p14
I)TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ELABORATION p15

1) **Principe et généralité** p15

2) **Appareillage et caractéristiques géométriques** p15

3) **Préparation des supports** p16

4) **Composition des bains électrolytiques** p16

5) **Paramètres d'électrolyse** p17
   a) Paramètres maintenus constants p18
   b) Paramètres d'étude p19

II)DETERMINATION DES COMPOSITIONS, DE L'EPAISSEUR ET DE L'HOMOGENEITE P20
Introduction p20
1) **Influence de la densité de courant** P20
   a) Différence de potentiel entre les électrodes p20
   b) Epaisseur du dépôt p21
   c) Concentration du dépôt τ (%AtP) p22
   d) Etats de surface - phénomènes secondaires p23

2) **Influence de la concentration τ' (%g P) de l'électrolyte.** p26
   a) Analyse de la composition τ des alliages. p26
   b) Rôle de la forme des supports p29
III) CONCLUSION p30

Bibliographie p31

DEUXIEME PARTIE:
ETUDE GENERALE DES PROPRIETES PHYSIQUES p 3 3

CHAPITRE I:
ANALYSE THERMIQUE p 3 4

1) Introduction p 3 4

2) Technique des mesures p 3 6

3) Analyse des résultats p 3 7
a) Généralités p37
b) Relaxation p40
c) transition de phase structurale p42
α)Températures caractéristiques de cristallisation p42
β)Enthalpies de cristallisation p47

4) Conclusion p 5 0

CHAPITRE II:
ANALYSE STRUCTURALE p 5 2

Introduction p 5 2
1) Techniques de mesure et d'analyse. p 5 2
a) Technique de mesure p52
α)Rayons X - anticathode de Cu p52
β)Rayons X - anticathode de Mo p53
b) Techniques d'analyses des intensités diffusées p53
α) Corrections p54
β) Mises à l'échelle absolue des intensités corrigées p55

2) Analyse des échantillons bruts de fabrication p 6 0

a) Rayons X anticathode de Cu p60
α) Analyse générale p60
β) Echantillons de concentration $\tau<5\%$AtP p61

b) Rayons X anticathode de Mo p64
α) Fonctions d'interférences p64
β) Fonctions de répartition et de distribution radiale p70

3) Analyse structurale en fonction des recuits p77
Introduction p77
a) Analyse des recuits à 280°C p79
α) Analyse générale p79
β) Cas particulier: Echantillon 24,5%AtP p79
b) Anlyse des recuits à 350°C p82
c) Analyse des recuits à 500°C p83
α) Etude générale p83
β) Cas particulier p84

4) Conclusion p84

CHAPITRE III: PROPRIETES MAGNETIQUES P87

Introduction p87
1) Techniques de mesures et d'analyses p88
a) Appareillage p88
b) Rappel sur les grandeurs magnétiques p90
c) Techniques d'analyses p90
α)les cycles d'histérésis p91
β)l'analyse thermomagnétique p92

2) Analyse des échantillons bruts de fabrication à 4,2K p92
Introduction p92
a) Echantillon de Nickel p93
b)Analyse de l'aimantation des dépots NiP p94
c)Champ coercitif p97
d)Aimantation rémanente p99
e)Energie magnétique p100

3) Variation thermique de l'aimantation à champ constant p101
Introduction p101

a)Variation à champ faible (Hext=100 Oe) p102
α)Echantillon de Nickel p103
β)Détermination et évolution de la température de Curie p103
γ)Transition de phase structurale p107
b)Variation à champ fort p107

4) Analyse des propiétés magnétiques à température consante (300K) **p109**
a) Mesures à 300k- Echantillons brut p109
b) Mesure à 300k - Echantillons recuit à 800k p115
α)L'alliage à 0%AtP p115
β)Les alliages NiP p115

5) Conclusion **p118**

CHAPITRE IV: PROPRIETES ELECTRIQUES **p121**

Introduction **p121**
1) Techniques de mesures **p122**
a)Méthode potentiométrique p122
b)Méthode de Van der Pauw p122
c)Méthode des quatre pointes allignées ou en carré p122

2) Généralités **p123**

3) Variations thermiques (T> 300k) **p124**

4) Schématisation de la résistivité ρ(T) en fonction de la température **p127**

5) Variations en fonction de la concentration **p128**
a)Transition de phase structurale p128
b)Résistivité p129
c)Coefficient de température p131

6) Conclusion **p134**

Bibliographie **p136**

TROISIEME PARTIE:
ANALYSE THEORIQUE DES
PROPRIETES MAGNETIQUES p139

CHAPITRE I: AIMANTATION DES ALLIAGES Ni-P EN FONCTION DE LA CONCENTRATION p140

Introduction p140

1) Généralité sur le magnétisme et les corps ferromagnétiques p140

a) Le magnétisme p140
b) Le modèle d'atome de Russel - Sanders p141
c) Rôle du champ cristallin p143
d) Le modèle d'électrons collectifs - Interactions d'échange p144
α)Modèle de Heitler-London p144
β) Modèle dans l'approximation des bandes p144
γ)Théorie de Stoner p146
δ)Echange intra-atomique p148

2) Ferromagnétisme dans les alliages binaires de type T(métal de transition) - M(métalloïde) et Applications p149

a) Application de la théorie des bandes p149
α)Modèle de simple dilution p149
β)Modèle de transfert de charge et de bande rigide p150
δ)Modèle empirique p152
γ)Autres modèles dans l'approximation des bandes p153
b) Modèle de coordinence magnétique p154
Introduction p154
α)Hybridation des orbitales dans le cas du Co p154
β)Hybridation des orbitales dans le cas du Ni p156
δ)Limite du modèle de coordinence magnétique p163

CHAPITRE II:
ETUDE THERMOMAGNETIQUE DE L'ALLIAGE Ni-P p165

Introduction p165

1) Etude théorique de l'aimantation en fonction de la température p165

α)Paramagnétisme des atomes libres p165

β)ferromagnétisme des corps purs champ moléculaire p167

γ)Forme local du champ moléculaire p168

δ)Champ moléculaire-Désordre structural p171

2) Comparaison avec les résultats expérimentaux p173

CHAPITRE III:
ETUDE DE LA TEMPERATURE DE CURIE p179

1)Etude théorique p179

2)Application à nos alliages NiP électrodéposés p181

CONCLUSION p182

Bibliographie p184

CONCLUSION GENERALE p187

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des matériaux et alliages métalliques amorphes font depuis quelques décennies l'objet de recherches intensives étant données leurs structures désordonnées et les propriétés physiques qui en découlent.

Les alliages métalliques amorphes ou microcristallisés de type Métal de Transition-Métalloïde sont un sous-groupe de cette famille de matériaux particuliers.

Les propriétés physiques différentes de celles de leurs homologues cristallisés ont suscité un intérêt croissant pour les physiciens du Solide et leurs applications industrielles insitent les chercheurs à élaborer de nouveaux produits plus performants et adaptés à la fabrication en grande quantité.

Ces alliages caractérisés par une structure désordonnée et une métastabilité thermodynamique peuvent être élaborés par plusieurs techniques:

-Réduction chimique et électrolyse
-Evaporation sous vide
-Pulvérisation cathodique
-Trempe ultra-rapide

-Implantation ionique

Parmis ces matériaux désordonnées de type métal-métalloïde l'alliage (Nickel - Phosphore) aux quels nous nous sommes plus particulièrement intéressé est un exemple de matériau amorphe ou microcristallisé aux propriétés physiques qui ont fait l'objet d'études et d'applications industrielles diverses.

Notre but est donc d'obtenir des alliages de type $Ni_{1-x}P_x$ par voie électrolytique avec le soucis d'une bonne reproductibilité des échantillons afin d'en analyser leurs propriétés physiques en effectuant des mesures de diffraction aux rayons X, calorimétriques, magnétiques et électriques.

La première partie présentera la mise au point des techniques de préparation électrolytique pour aboutir à la fabrication d'alliages reproductibles et homogènes.

La deuxième partie concernera l'essentiel de l'étude des propriétés physiques générales:

-L'analyse calorimétrique nous permettra d'étudier leur comportement thermique et plus spécifiquement la relaxation et les différentes étapes de cristallisation.

-L'analyse structurale par diffraction des rayons X nous informera sur le rôle du phosphore dans l'amorphisation des dépôts ainsi que sur l'évolution structurales après traitements thermiques appropriés.

-L'analyse magnétique nous renseignera sur l'évolution de l'aimantation en fonction de la teneur en phosphore ainsi que sur les paramètres des cycles d'hystérésis observés. Une étude thermomagnétique complétera cette analyse et, après cristallisation des échantillons, nous reprendrons l'étude magnétique pour définir l'état final stable.

-Les mesures électriques complèteront cette étude générale par l'analyse des propriétés de conduction électrique et de leur variation thermique.

La troisième partie correspondra à l'**analyse théoriques** des **propriétés magnétiques** étudiées. Elle concernera plus particulièrement la caractérisation de l'aimantation des alliages microcristallisés à partir de modèles dont on évaluera la validité d'utilisation. **L'évolution thermique** des alliages amorphes fera l'objet d'une étude qualitative ainsi que la **température d'ordre magnétique** pour les dépôts microcristallisés.

PREMIERE PARTIE:

PREPARATION DES ALLIAGES

INTRODUCTION

Le procédé d'obtention d'alliage NiP par voie chimique est connu depuis plus de cinquante ans . En 1946 , A. BRENNER et G. RIDDEL [1B1] proposent un procédé chimique industriel repris en 1960 par FLECHON [1B2] dans le but d'analyser les propriétés physiques de ces dépôts métalliques. L'existence d'une structure quasi-amorphe a alors été observée pour des alliages binaires non recuits. En 1973 , MACHIZAUD [1B3] a étudié leurs propriétés structurales à partir d'un programme d'analyse des fonctions de distributions radiales et de répartitions. L'épaisseur de ces dépôts variait de quelques centaines à quelques milliers d'angströms.

Une méthode par voie électrolytique a donc été envisagée par plusieurs laboratoires afin d'obtenir des dépôts plus épais (de quelques microns à plusieurs dizaines de microns) notamment par FELDSTEIN [1B4], SADOC [1B5], BERRADA [1B6] , DIETZ [1B7] , MBEMBA [1B8].

Nous nous sommes donc inspirés des travaux présentés par MBEMBA puis repris par KARBAL [1B9] et ZANTOUT [1B10]. Si cette méthode d'obtention d'alliages NiP parait simple à mettre en oeuvre, quelques fluctuations des propriétés physiques ont pu être observées pour une même concentration en phosphore des échantillons. Il est apparu également très difficile d'élaborer des alliages à faible teneur en phosphore à partir des conditions expérimentales fixées par ces auteurs.

Nous nous proposons donc, dans cette première partie, de lever ces incertitudes, notamment concernant la reproductibilité et la faisabilité.

Nous étudierons donc dans le premier chapitre les techniques expérimentales de mise en oeuvre des alliages électrodéposés en définissant les paramètres d'élaboration et en précisant ceux qui feront l'objet d'une étude plus approfondie de leur influence sur les caractéristiques générales des dépôts.

En comparant les techniques antérieures d'élaboration, nous proposerons une méthode différente d'approche de la faisabilité de dépôts électrolytiques afin d'obtenir des alliages dans un plus large domaine de concentration tout en assurant une meilleure reproductibilité.

CHAPITRE I:
TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ELABORATION

1) Principe et généralités

* Partant de l'analyse chimique proposée par BRENNER et FLECHON qui ont utilisé un bain chimique constitué d'Hypophosphite de Sodium NaH_2PO_2 et d'acétate de Nickel $Ni(CH_3COO)_2,4H_2O$, MBEMBA a proposé une méthode électrolytique en remplaçant le catalyseur $PdCl_2$ (Chlorure de Palladium) par un courant électrique continu et stable; le support isolant étant remplacé par un support conducteur en cuivre. Les réactions chimiques intervenant lors de la formation du dépôt par passage du courant dans la cellule électrolytique à la température ambiante sont :

A l'anode

$H_2PO_2^- + H_2O$------> $H_2PO_3^- + 2H^+ + 2e^-$ (BRENNER et RIDDEL) [1B11]

A la cathode

$Ni^{++} + 2e^-$ ------> Ni

$2H^+ + 2e^-$ ------> H_2 (LOURIE) [1B12]

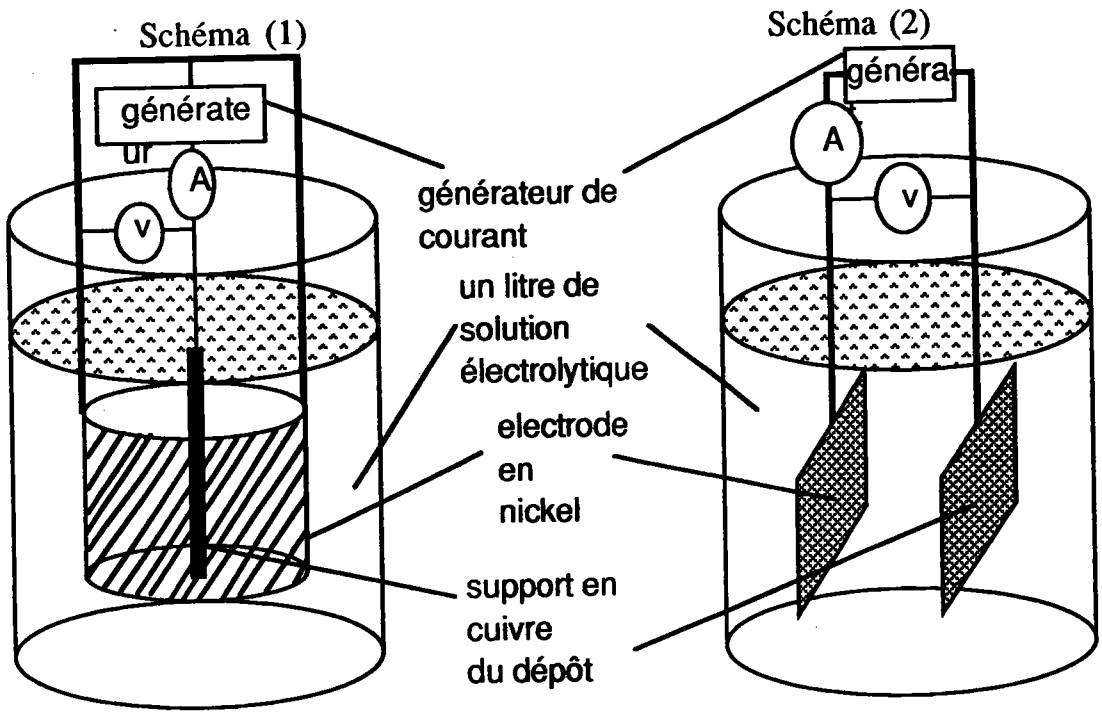
$H_2PO_2^- + e^-$ ------> $P + 2OH^-$

D'autres auteurs tels que Berrada [1B6] et plus récemment Sonnberger [1B7] et Pittermann [1B13] ont utilisé des cellules électrolytiques similaires pour la fabrication de dépôts NiP dans un large domaine de concentration et l'étude systématique de leurs propriétés physiques.

2) Appareillage et caractéristiques géométriques

Les dépôts électrolytiques sont réalisés à partir des montages suivants:

Le montage correspondant au schéma (1) permet de réaliser les dépôts électrolytiques sur support cylindrique en cuivre (cathode) de 1,4mm de diamètre sur une longueur d'environ 3cm. L'anode est constituée d'une électrode cylindrique en Nickel de 10cm de diamètre. L'ensemble est couplé sur un générateur de courant et plongé dans un bain électrolytique dont la concentration est déterminée au préalable en fonction de la concentration du dépôt désirée. Afin d'assurer une bonne homogénéité du dépôt, l'ensemble est centré sur l'axe du cylindre constituant le support de l'alliage. Cette disposition permet d'avoir des lignes de champ électrique radiales et homogènes sur l'axe du support.



Les dépôts électrolytiques sur support plan sont réalisés (schéma 2) de la même façon en remplaçant l'anode cylindrique par une anode plane de dimension égale à celle du dépôt. La distance entre électrodes est toujours de 5cm.

Le dispositif est plongé dans un bain thermostaté afin de contrôler la température durant l'électrodéposition.

3) Préparation des supports

Avant l'électrolyse, le support sur lequel se fera le dépôt a été dégraissé a l'acétone puis rincé à l'eau distillée.

* Pour les supports cylindriques, un polissage électrolytique [1B14] a été nécessaire afin d'éliminer toutes les impuretés en surface. L'électrolyte de polissage du cuivre est une solution d'acide orthophosphorique H_3PO_4 à 57Og/1 (soit 400cm^3 de solution de densité 1,71) et 600cm^3 d'eau distillée. La tension d'électrolyse est d'environ 6V et l'intensité est de l'ordre de 4A pour une solution de 150 cm^3 . La cathode est une électrode cylindrique creuse en cuivre (D=6cm, h=8cm); l'anode étant le support à polir.

* Pour les supports plans, un polissage chimique [1B15] a été utilisé à partir de la solution suivante:

H_2SO_4 (100g/1) et HNO_3 (100g/1)

Ce polissage permet d'avoir une surface brillante et homogène quelle que soit la taille du support

4) Composition des bains électrolytiques

A partir des compositions proposées par MBEMBA , nous avons élaboré un plan de travail permettant d'obtenir des dépôts électrolytiques dont la concentration atomique en phosphore (notée τ) peut s'étendre de 0%AtP à 25%AtP. Le paramètre essentiel d'élaboration de ces alliages est donc la concentration en masse de phosphore (notée τ') de la solution électrolytique.

* Composition de l'électrolyte proposée par MBEMBA

12,72g/l d'acétate de nickel $Ni(CH_3COO)_2, 4H_2O$

15g/l d'acétate de sodium $Na\ CH_3COO, 3H_2O$

30cm3 d'acide acétique CH_3COOH, (R.P)

Hypophosphite de Sodium NaH2PO2

Cette composition permet de réaliser les dépôts avec une masse de Nickel présente dans la solution m_{Ni}=3g/l toujours constante. Elle assure également, par la présence de l'acide acétique et de l'acétate de sodium, le maintien du pH à 4 pour l'élaboration de surfaces brillantes [1B8].

La variation de la concentration en masse τ' de phosphore dans la solution est obtenue en faisant varier la masse d'hypophosphite de sodium.

En effet le paramètre τ' est défini par:

$$\tau' = \frac{m_P}{m_{Ni} + m_P}$$

m_P est la masse de phosphore et m_{Ni} celle de nickel dans la solution.

On en déduit:

$$m_P = \frac{\tau'}{1 - \tau'} m_{Ni}$$

La masse d'Hypophosphite de Sodium à dissoudre dans un litre est donc donnée par la relation:

$$m(NaH2PO2) = \frac{m_P}{M_P} M(NaH2PO2)$$

Mp=31g (masse molaire du Phosphore)

M(NaH2PO2) = 88g (masse molaire de l'Hypophosphite de Sodium)

5) Paramètres d'électrolyse

Les études antérieures nous ont permis de répertorier les paramètres essentiels intervenant dans la composition et l'homogénéité des dépôts électrolytiques ([1B8], [1B9], [1B10], [1B16]).

Notre but étant d'obtenir des échantillons dont la concentration atomique en phosphore varie de 0 à 25% , certains paramètres ont été maintenus constants.

a) Paramètres maintenus constants

* La température du bain est fixée à 18°C (+/-1°C) afin d'éviter les fluctuations de concentration

Par exemple: pour τ'=3%g P des mesures antérieures ont donné

τ(18°C)=9,5%AtP et τ(30°C) = 5,4%AtP

* Tous les échantillons ont été réalisés à partir d'un volume d'un litre de solution afin d'opérer avec la même masse de nickel et de phosphore pour une même concentration du bain . En effet un volume plus faible entraîne un appauvrissement prématuré du bain en phosphore notamment pour les faibles concentrations.

* La surface immergée des supports plans a été fixée (quel que soit l'échantillon) à 4cm^2 (2cm x 2cm) et celle des supports cylindriques à 0,84cm2 (diamètre = 0,134cm, hauteur = 2cm) afin d'opérer dans chaque cas (" plan" ou "cylindrique") à surface constante (lorsque l'on opère à densité de courant identique, la tension et l'intensité sont également identiques pour chaque type de dépôt) [1B8].

* La distance entre cathode et anode ajustée à 5cm quel que soit le support ("plan" ou "cylindrique") permet de maintenir un champ électrique uniforme entre les électrodes en fixant la différence de potentiel et la densité de courant .

* La durée d'élaboration d'un dépôt est limitée à trois heures afin d'éviter l'appauvrissement de la solution en phosphore . Un gradient de concentration risquait le cas échéant d'apparaître en épaisseur en fin d'expérience [1B8].

* Le pH de la solution électrolytique a été maintenu à 4 par adjonction d'acide acétique et d'acétate de sodium. La masse d'hypophosphite de sodium étant très faible, elle n'altère pas la valeur de ce pH [1B8].

* Dans la composition du bain, seule la masse d'hypophosphite de sodium varie d'un électrolyte à l'autre. Nous avons donc fixé la concentration en nickel pour toutes les solutions à 3g/l. Ceci permet de

travailler avec la même masse de métal de transition dans le bain (Volume du bain fixé à 1 litre).

b) Paramètres d'étude

Les autres paramètres intervenant dans l'élaboration des échantillons ont fait l'objet d'une étude détaillée afin d'en définir leurs influences sur les propriétés physiques et de choisir la méthode qui assure la meilleur reproductibilité:

*La densité de courant [1B7] [1B8] [1B9]

*La convection forcée de l'électrolyte lors de l'élaboration. Ses fluctuations par rapport à un choix arbitraire de vitesse d'agitation dépendent du volume du bain, du type d'agitation, de la taille de l'agitateur et de la symétrie de l'agitation dans le bain par rapport à la symétrie du support [1B8] [1B10].

*La concentration relative en phosphore dans les électrolytes

CHAPITRE II: DETERMINATION DES COMPOSITIONS, DE L'EPAISSEUR ET DE L'HOMOGENEITE.

Introduction

La composition τ(%At P) des échantillons a été mesurée à la microsonde de CASTAING au "service commun de microanalyse" du laboratoire de chimie minérale de NANCY I.

Cette méthode permet de mesurer des concentrations atomiques nominales ainsi que des épaisseurs en différentes régions (précision de l'ordre du μm). L'erreur absolue sur le pourcentage de phosphore varie de 0,5%AtP pour de faibles concentrations jusqu'à 1%AtP pour des concentrations plus élevées.

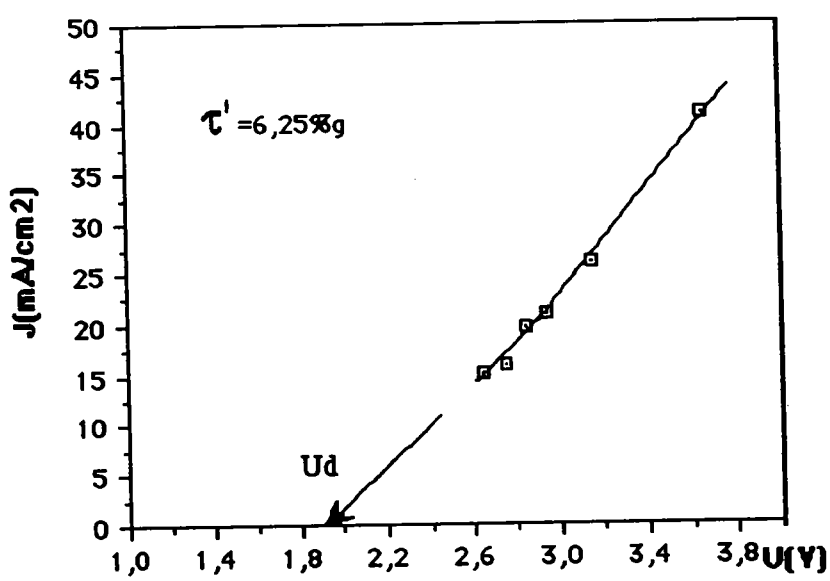
Nous avons donc étudié, par cette méthode, l'homogénéité des dépôts cylindriques et plans, l'influence de la densité de courant, de la convection forcée, de la concentration en masse du bain électrolytique et des phénomènes secondaires sur la composition locale.

1) Influence de la densité de courant

Ce paramètre est contrôlé à partir d'une alimentation stabilisée dont on fixe l'intensité du courant débité en fonction de la densité de courant choisie préalablement.

a) Différence de potentiel entre les électrodes.

Figure 1F1: Densité de courant en fonction de la tension d'électrolyse

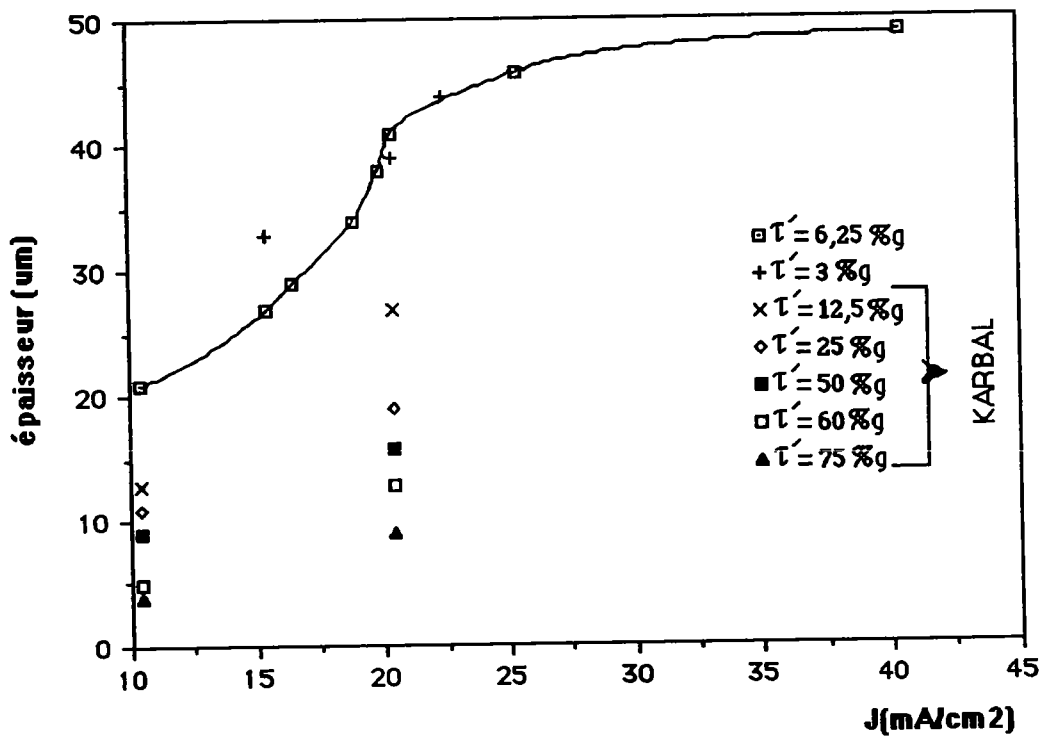


La tension appliquée est une fonction linéaire de la densité de courant à distance inter-électrode constante . Ces résultats coincident avec ceux de MBEMBA et KARBAL [1B8] [1B9] pour lesquels la tension Ud limite de décomposition des espèces est de 2volts environ.

En maintenant la densité de courant constante durant l'électrolyse, la tension l'est également. Il suffit pour cela de travailler à une tension supérieure à Ud (tension de décomposition des espèces chimiques) [1B17]. En dessous de cette valeur Ud, la décomposition est possible mais la vitesse de déposition est lente d'après les études faites par Mbemba.

b) Epaisseur du dépôt

Figure 1F2: Influence de la densité de courant sur l'épaisseur des dépôts [1B9]



L'épaisseur traduit la vitesse de décomposition des espèces en présence dans la cellule électrolytique.

Puisque nous avons fixé le temps d'électrolyse à 3h afin d'éviter un appauvrissement prématuré de la solution en phosphore, les seuls paramètres intervenant dans la composition et l'épaisseur du dépôt sont la densité de courant et la concentration en masse de métalloïde du bain pour une même convection.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par **Karbal** pour une même durée d'électrolyse (Figure 1F2) [1B9].
L'épaisseur augmente avec la densité de courant pour les concentrations τ' étudiées (6,5%gP et 3%gP). Une saturation est toutefois observée aux fortes densités de courant traduisant la limite de formation des espèces sur le support en fonction de la concentration du bain en phosphore .La variation d'épaisseur passe par un maximum pour une densité de courant voisine de 18mA/cm2.

Nous observons également une diminution de l'épaisseur avec un accroissement de la concentration en phosphore τ' dans le bain traduisant l'influence du phosphore sur la vitesse de déposition et sur la masse du dépôt .

c) Composition du dépôt τ (%AtP)

Les transferts de masse sont produits par trois phénomènes:

- La migration des espèces due à un gradient de potentiel dans la cellule
- La diffusion due au gradient de concentration au voisinage des électrodes
- La convection forcée

D'après MBEMBA, les ions H_2PO^{2-} sont transférés aux électrodes par diffusion (réaction rapide) alors que la formation des ions Ni^{2+} est essentiellement due à la migration .

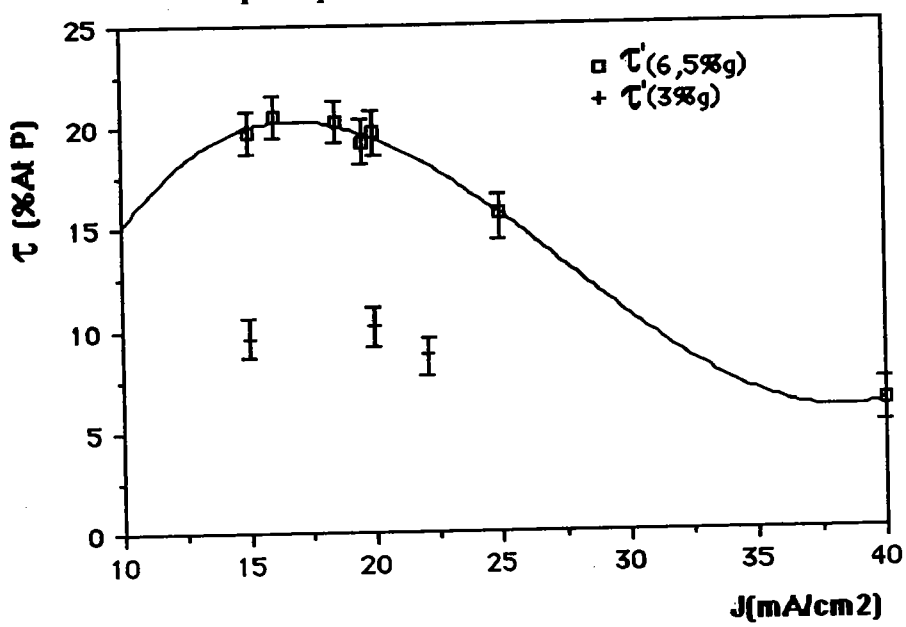
Le dispositif expérimental permet de faire varier le courant d'électrolyse, donc le champ électrique et les courants de migration sans modification considérable de la tension d'électrodes [1B8].

Aux faibles densités de courant, nous observons un accroissement du pourcentage atomique de phosphore qui traduit une électrodéposition sous contrôle de diffusion. Le gradient de concentration étant limité par la concentration en métalloïde dans le bain, la diffusion des ions H_2PO^{2-} est constante au voisinage de l'électrode (figure 1F3: maximum à $j=18mA/cm^2$).
Puis la variation de τ s'inverse au delà de cette valeur de j.

La diminution du taux de phosphore dans le dépôt indique que l'on favorise la réduction des espèces transportées à l'électrode par migration alors que celles qui arrivent par diffusion restent inchangées .

Cette variation est d'autant plus faible que la concentration en masse de métalloïde dans la cellule est forte comme l'a pu observé Karbal sur ses dépôts avec agitation [1B9].

Figure 1F3: Influence de la densité de courant sur la teneur en phosphore τ du dépôt



d) Etats de surface - Phénomènes secondaires.

Afin d'approcher qualitativement la morphologie des alliages avant l'étude détaillée des propriétés physiques, nous avons analysé deux échantillons de concentration atomique différente réalisés avec la même composition du bain électrolytique mais à densité de courant différente.

* Les taux de phosphore des dépôts sont de 6,3%At P et 19,7%At P pour une densité de courant respectivement de 40mA/cm^2 et 20mA/cm^2

La planche (P1) correspondant à l'échantillon 6,3%At P laisse apparaître une structure colonnaire résultant d'une croissance dendritique normale au support dûe à la forte densité de courant (40mA/cm^2) et au faible taux de phosphore dans le dépôt (6,3%AtP). En comparaison , l'échantillon "19,7%AtP" illustré par la planche (P2) présente une porosité importante et est caractérisé par l'absence de structure colonnaire

Des phénomènes secondaires se produisent notamment aux extrémités du support en cuivre plongeant dans la solution et en surface de la solution électrolytique dont on peut expliquer qualitativement les causes.

Planche P1: Echantillon 6,3%AtP (40mA/cm2)

-> Structure colonnaire, croissance dentritique

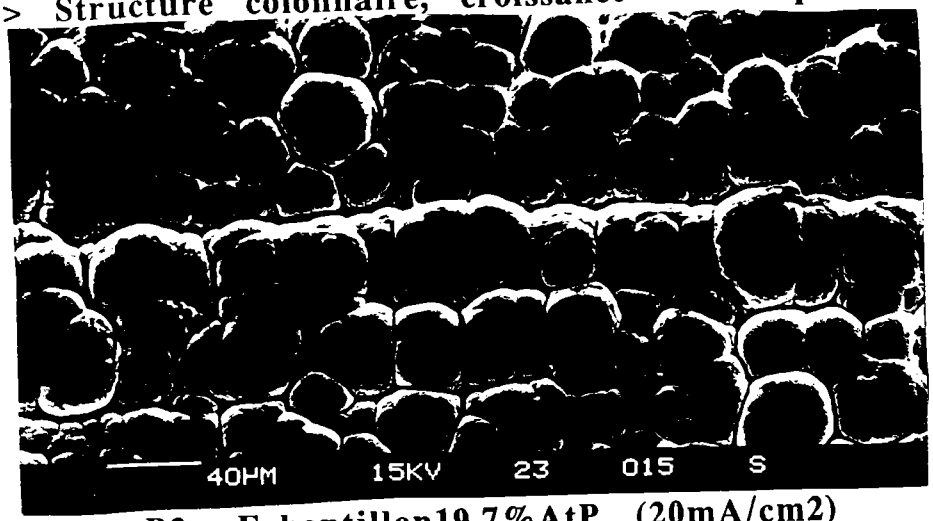


Planche P2: Echantillon19,7%AtP (20mA/cm2)

-> Absence de structure colonnaire, porosité importante

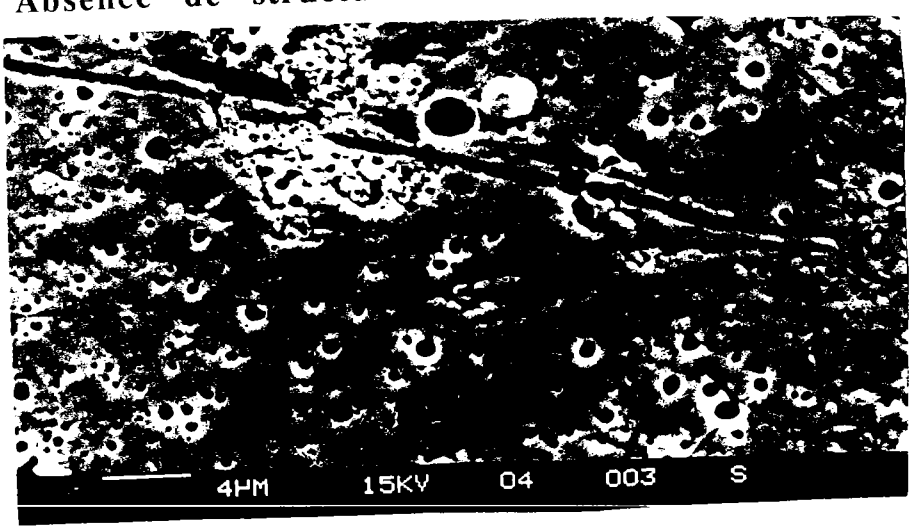


Planche P3: Echantillon 6,3%AtP

-> Phénomènes de convergence de ligne de champ à l'extrémité du dépôt cylindrique et croissance dendritique

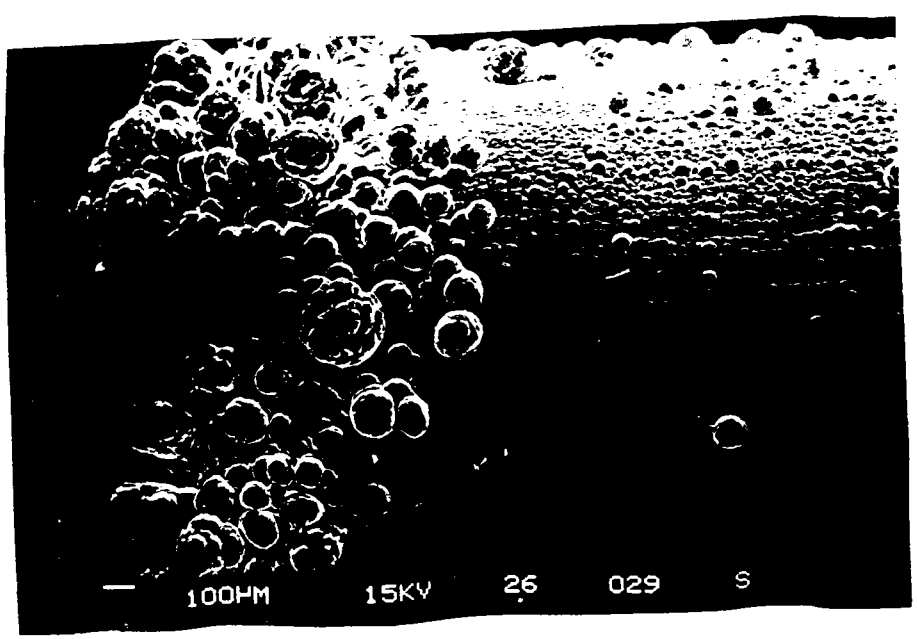


Planche P4: Echantillon 6,3%AtP 40mA/cm^2->Influence des lignes de champ

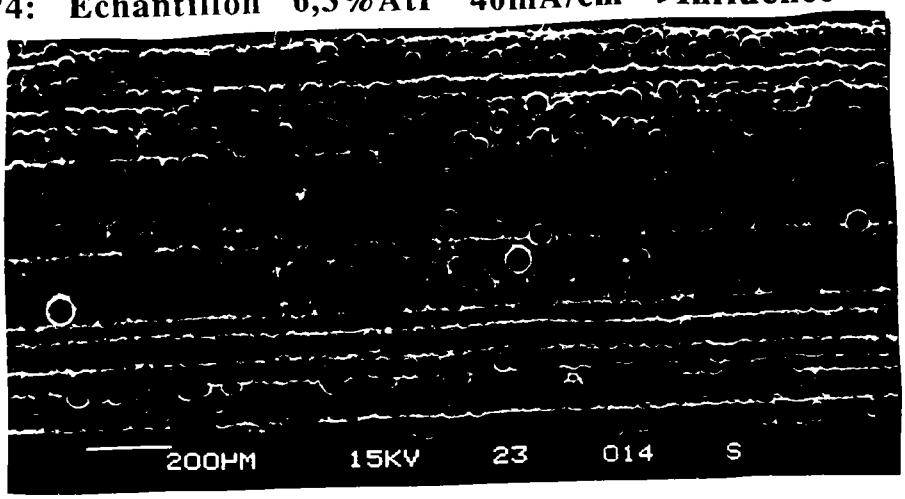


Planche P5: Echantillon 19,7%AtP ->Variation de la concentration atomique de Nickel à l'extrémité (frontière cuivre/alliage) caractérisant l'appauvrissement locale de la solution électrolytique en surface

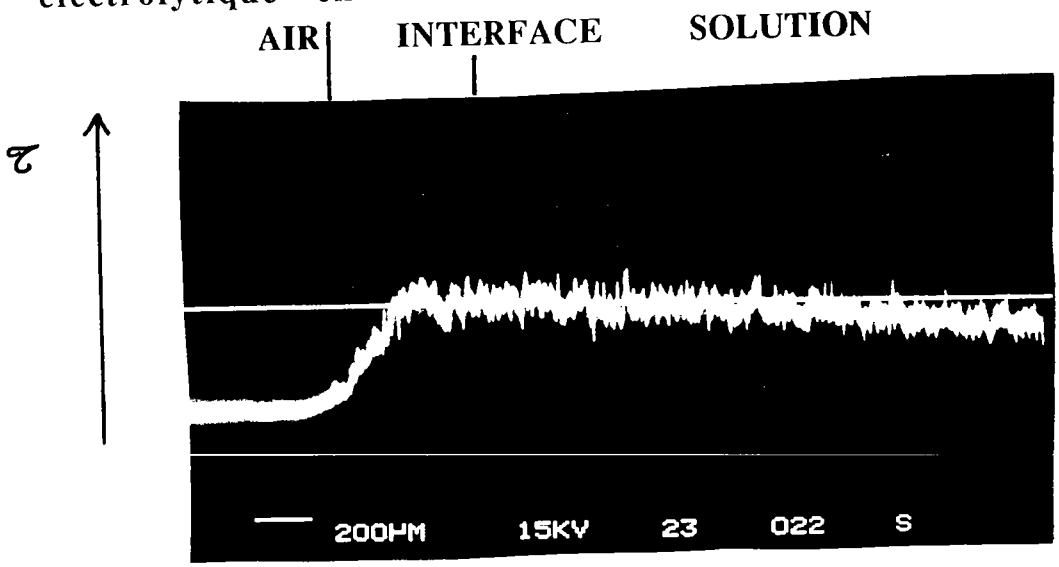


Planche P6: Echantillon 19,7%AtP -> Dépôt non homogène et irrégulier en surface de la solution électrolytique



* La convergence des lignes de champ électrique donc des lignes de courants entraîne un accroissement important de la densité de courant à l'extrémité immergée de l'échantillon (qu' il soit cylindrique ou plan) . Cette forte densité locale de courant modifie considérablement l'aspect du dépôt. Nous observons la présence de nombreuses dendrites (P3) et un dépôt plus important d'alliage à cet endroit.

*Les dépôts cylindriques présentent (P4), pour une forte densité de courant d'électrolyse ,des alignements de dendrites suivant l'axe du support; ils caractérisent la convergence radiale des lignes de champ et confirment le rôle important que joue la densité de courant sur l'état de surface des dépôts. Ce phénomène n'est pas observé pour un dépôt réalisé à faible densité de courant (P2)

*La frontière cuivre/alliage NiP à la surface du bain est caractérisée par une diminution de l'épaisseur du dépôt (P5) (P6) dûe aux tensions de surface "bain / électrode Cu" . En effet , les espèces en présence dans la cellule se renouvellent difficilement à la surface du bain.

On peut donc en conclure de ces différentes observations que l'alliage ainsi élaboré est apparemment homogène si l'on fait abstraction des régions frontières qui présentent des anomalies dûes à la convergence des lignes de champ ou à l'appauvrissement local de la solution en espèces électrodéposées.

2) Influence de la concentration τ'(%g P) de l'électrolyte.

Pour définir l'influence de la concentration en masse de phosphore de la cellule électrolytique , nous avons maintenu constant tous les autres paramètres.

La densité de courant a été fixée à 18mA/cm^2. D'après l'étude faite au chapitre II.1.c, la composition τ(en %AtP) dans ce domaine présente les fluctuations les plus faibles.

a) Analyse de la composition τ des alliages.

Tous les dépôts ont été effectués dans les mêmes conditions expérimentales:

- Surface cylindrique immergée de 0,84cm^2
- pH fixé à 4

- Concentration en nickel dans le bain de 3g/l
- Température du bain maintenue à 18°C
- Densité de courant de 18mA/cm^2
- Intensité du courant dans la cellule maintenue à 15,1mA
- Tension aux bornes des électrodes de 2,8V
- Durée d'électrolyse limitée à 3h
- Volume de l'électrolyte fixé à 1L

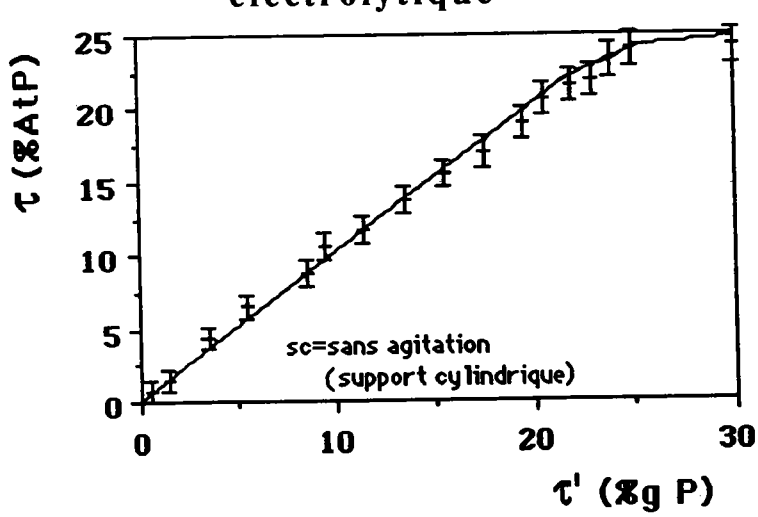
Le seul paramètre variant est la concentration en phosphore du bain pour une série d'échantillons à convection forcée puis à convection naturelle (agitation nulle).

La figure 1F4 illustre les variations de τ en fonction de τ' dans un large domaine pour une série de dépôts sans agitation. La courbe $\tau = f(\tau')$ est une droite de pente unité (τ en %At P et τ' en %g.P) entre 0%g P et 25%g P.

Au delà de 25%g P (concentration du bain), le dépôt tend à se saturer à 25%At P (composition stoechiométrique du phosphure Ni_3P). Cette saturation est caractéristique pour cette technique d'élaboration.

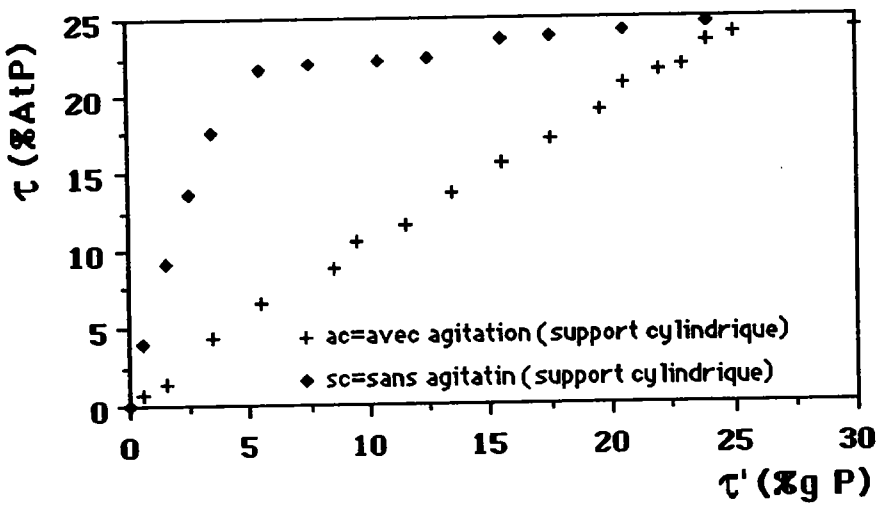
Les études antérieures faites sur l'influence de ce paramètre indiquent que les courbes $\tau = f(\tau')$ présentent toutes un palier dès les faibles concentrations en masse de phosphore [1B8] [1B10] [1B16] pour des dépôts réalisés avec une convection forcée plus ou moins importante selon les auteurs alors que nos résultats obtenus sans agitation ne présentent un pallier qu'aux concentrations en masse du bain relativement importantes.

Figure 1F4: Pourcentage atomique en P (τ) du dépôt en fonction de la concentration en masse de P (τ') du bain électrolytique



Nous avons donc effectué une série de dépôts avec agitation pour comparer les différentes méthodes. La figure 1F5 pour la série réalisée "avec agitation", sur support cylindrique (notée ac) présente une saturation dès les faibles valeurs de τ' (vers 6,5%g P) confirmant les résultats antérieures [1B10]. L'agitation favorise donc le dépôt des atomes de phosphore comme l'a mentionné KARBAL [1B9], et par là même l'amorphisation des échantillons.

Figure 1F5: Variation de la composition en phosphore τ= f(τ') des dépôts réalisés avec et sans agitation sur support cylindrique



Mais, pour obtenir des alliages dans un large domaine de concentration et assurer la reproductibilité de chaque échantillon, notre méthode d'électrolyse sans convection forcée est plus fiable et plus précise.

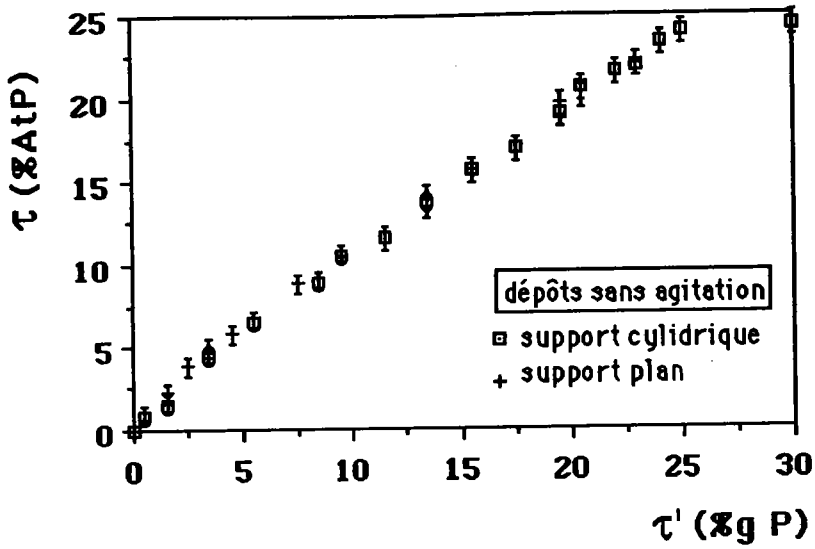
Cette nouvelle approche d'élaboration de dépôts électrolytiques permet d'ajuster avec plus de précision la concentration atomique des alliages NiP.

En effet, pour l'étude détaillée des propriétés physiques, il est nécessaire de disposer d'un grand nombre d'échantillons identiques et issus du même type de fabrication.

Lorsque l'agitation est mal ajustée ou mal définie, un bain électrolytique peut produire des dépôts de composition différente et inhomogène donc non reproductibles comme l'a observé Zantout [1B10]. Si l'on s'affranchit de ce paramètre l'éliminant dans la technique électrolytique, la reproductibilité est toujours assurée.

b) Rôle de la forme des supports

Figure 1F6: Variation de la composition en phosphore $\tau = f(\tau')$ des dépôts réalisés sans agitation sur support plan ou cylindrique



La surface utile des supports plans est de 4cm2 alors que celle des supports cylindriques n'est que de 0,84cm2. L'intensité du courant a donc été calculée pour ces deux surfaces afin d'avoir la même densité de courant soit 18mA/cm2.

Support cylindrique--> S= 0,84cm2 , j= 18mA/cm2 , I=15,1mA

Support plan--------> S= 4cm2 , j= 18mA/cm2 , I= 72mA

La différence entre les courbes (figure 1F6), dépôts réalisés sans agitation sur support cylindrique (notés "sc") et réalisés sans agitation sur support plan (notés "sp") est très faible ; les fluctuations étant essentiellement dûes aux incertitudes sur les mesures de la composition atomique effectuées à la microsonde (+/-0,5%AtP pour les faibles concentrations et +/-1%AtP pour les concentrations élevées).

La forme du support n'affecte donc pas la composition des dépôts pour une concentration en masse de phosphore du bain électrolytique.

CONCLUSION

Notre méthode de préparation des alliages NiP électrodéposés **sans agitation** permet d'obtenir des dépôts **reproductibles** dans un **large domaine** de concentration (de 0%AtP à 25%AtP) en maintenant constant tous les paramètres physico-chimiques, excepté la concentration en masse du bain électrolytique.

Les études antérieures [1B8] [1B9] [1B16] faites sur ce type de technique d'élaboration d'alliages NiP avec comme base de cellule électrolytique celle dont les compositions sont présentées par Mbemba s'inspirant des travaux effectués par Brenner [1B11] laisse apparaitre une incertitude sur la reproductibilité des échantillons [1B10]. Cette **incertitude** provenant de la **difficulté de contrôler** parfaitement **l'agitation forcée** du bain, a été **levée** en **éliminant ce paramètre** dans l'élaboration de nos alliages NiP électrodéposés.

Des **phénomènes secondaires** apparaissent aux **extrémités des échantillons**. Il est donc nécessaire de **retirer les parties non homogènes** avant d'étudier les propriétés physiques des dépôts.

La **forme du support n'influence pas** la composition et l'aspect de nos dépôt; les analyses de concentration et d'aspects extérieurs révèlent des différences seulement aux extrémités dues aux phénoménes de convergence de lignes de champ ou d'appauvrissement local de la concentration du bain électrolytique.

Nous pouvons donc, à partir de notre méthode d'élaboration des dépôts électrolyques **analyser leurs propriétés physiques** car nous pouvons disposer d'une grande quantité **d'échantillons reproductibles**.

Bibliographie de la première partie

[1B1] **BRENNER A., RIDDEL G.E.** :Journal of research N.B.S., 39, 385-395 (1947)

[1B2] **FLECHON J.** : Thèse NANCY (1960)

[1B3] **MACHIZAUD F.** : Thèse NANCY (1972)

[1B4] **FELSTEIN N. and LANCSEK T.S.** : Journal Electroch. Soc., 869, (June 1971)

[1B5] **SADOC J.F.**: Thèse ORSAY (1976)

[1B6] **BERRADA A.** : Thèse 3° cycle STRASBOURG (1976)

[1B7] **SONNBERGER R., BESTEN H. and DIETZ G.** : Z. Phys. B, 56, 289 (1984)

[1B8] **MBEMBA G.**: Thèse 3° cycle NANCY (1981)

[1B9] **KARBAL S.** : Thèse NANCY (1986)

[1B10] **ZANTOUT H.** : Thèse de l'Université de NANCY (1988)

[1B11] **BRENNER A. et RIDDEL G.E.** : Proc. Am. Electroplaters, 37,1 (1947)

[1B12] **LOURIE Y.** : "Aide mémoire de chimie analytique" Ed. Moscou (1975)

[1B13] **U. PITTERMANN and S. RIPPER** : Phys. Stat. Sol. A, 93, 131 (1986)

[1B14] **JACQUET A.** : Rev. Metal., 37, 210 (1940)

[1B15] **MBOKO H.** : Communication privée

[1B16] MBOKO H. : Thèse de l'Université de NANCY (1987)

[1B17] BRENNER A. : "Electrodeposition of Alloys", Vol II, NewYork, London, Academic Press 1963

DEUXIEME PARTIE:

ETUDE GENERALE DES PROPRIETES PHYSIQUES

CHAPITRE I: ANALYSE THERMIQUE

1)Introduction

Quand un matériau subit un changement d'état physique tel que le passage d'une forme cristalline en une autre de la chaleur est soit absorbée (réaction endothermique), soit dégagée (réaction éxothermique). De tels processus sont pour l'analyse thermique, initiés en augmentant la température du matériau. La plupart des résultats expérimentaux sont obtenus à partir d'échantillons amorphes et au cours de montées en température à vitesse (dT/dt) constante. La variation de la chaleur spécifique apparente Cp* avec la température présente un ou plusieurs pics marqués dont les amplitudes et positions dépendent du matériau étudié , des éventuels traitements thermiques antérieurs subits par l'échantillon ainsi que de la vitesse de chauffe.

Nous nous sommes affranchis des problèmes de traitements thermiques initiaux et vitesse de chauffe en utilisant des matériaux bruts de fabrication et en effectuant toutes les mesures à la même vitesse thermique.

Cette analyse microcalorimétrique différentielle nous permettra de mesurer le flux de chaleur emmagasinée ou dégagée par un échantillon lors d'un échauffement et ainsi de préciser:

- le domaine de stabilité
- la relaxation
- les transitions de phase
- les caractéristiques thermiques de l'état final irréversible

Plusieurs études antérieures ont permis de caractériser partiellement les alliages NiP électrodéposés par cette méthode d'analyse. Les résultats dépendent toutefois de la technique de fabrication et du domaine de composition étudié.

Les résultats obtenus par KARBAL [2B2] puis analysés en détail par BOUROUKBA [2B3] montrent l'existence de deux transitions de phase éxothermiques dont l'une aboutit à un premier état cristallisé métastable et l'autre à un deuxième état cristallisé stable. Ces deux transitions sont précédées d'un domaine éxothermique étendu associé à la relaxation du matériau brut de fabrication.

Courbes de chaleur spécifique apparente pour le système $Ni_{1-x}P_x$ [2B2] [2B3] ($x=\tau/100$)

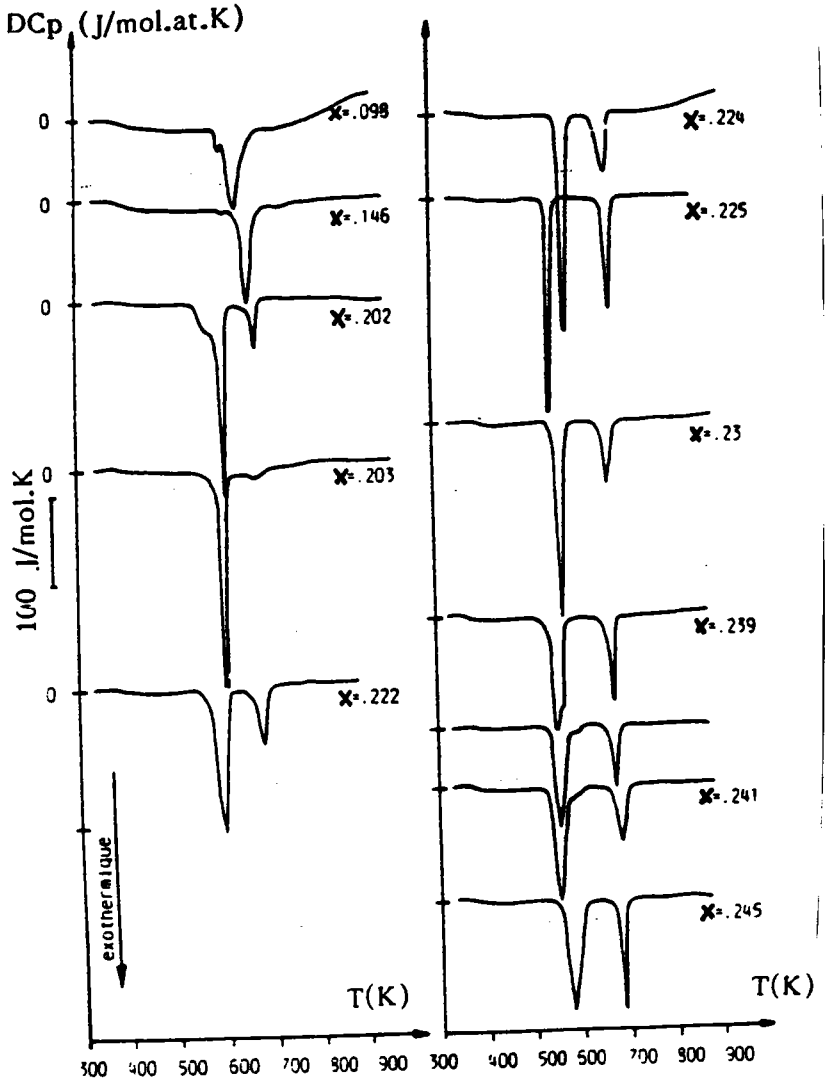
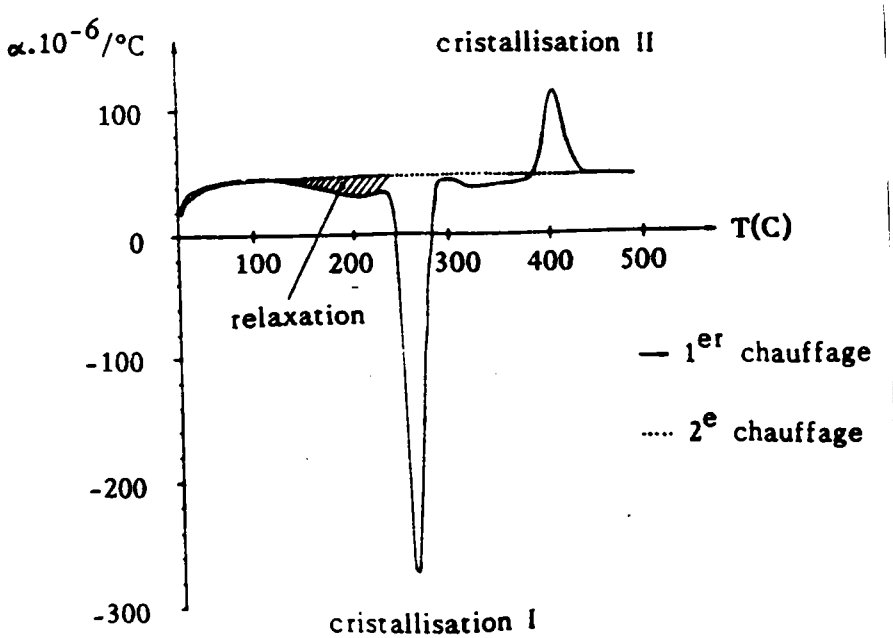


Figure 2F1(b): Coefficient de dilatation apparente de l'alliage $Ni_{0,75}P_{0,25}$ [2B3]



L'évolution de l'alliage en fonction du taux de métalloïde n'a pu être définie avec précision par ces auteurs, la technique de fabrication faisant intervenir plusieurs paramètres d'élaboration dont certains n'étaient pas maintenus constants.

Les thermogrammes représentés sur la figure 2F1 (a)[2B2] [2B3] permettent effectivement d'observer une ou deux transitions cristallines sans toutefois en définir l'évolution en fonction du taux de métalloïde, élément responsable de l'amorphisation.

A partir de l'étude dilatométrique sous charge statique, BOUROUKBA [2B3] a pu définir la compacité des deux phases ainsi que la relaxation pour un échantillon de 24,5%AtP(figure 2F1(b)):

- Contraction relative de l'échantillon durant l'échauffement caractérisant la relaxation structurale (évacuation de l'excès de volume libre) entre 100°C et 250°C environ.
- Contraction brutale entre 250°C et 300°C caractérisant une première phase cristalline métastable plus compacte que la phase amorphe.
- Dilatation accentuée entre 370°C et 450°C caractéristique d'une phase cristalline stable moins compacte que la phase amorphe et la phase métastable.

Nous nous sommes donc intéressés, aux vues des résultats antérieurs, à l'évolution de ces différents phénomènes en fonction du taux de phosphore pour nos dépôts préparés sans agitation selon la technique sitée en Première Partie dont le seul paramètre d'élaboration est la composition en masse de Phosphore dans le bain électrolytique.

2) Techniques de mesures

L'analyse microcalorimétrique différentielle a été effectué sur un DSC7 (PERKIN ELMER) au laboratoire de Thermodynamique de l'Université de NANCY I sous la direction de Mr le Professeur HERTZ en collaboration avec Mme KUNHAST.

Tous les thermogrammes ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales:

- Vitesse de montée en température: 10°C/min
- Température initiale: 20°C
- Température finale: 500°C
- Palier isotherme en fin de mesure: 10min à 500°C

pour assurer la stabilité de la structure finale

-Ligne de base définie par le thermogramme de l'échantillon cristallisé stable.

Nous avons effectué une première montée en température pour obtenir le diagramme brut de variation de la puissance thermique de l'échantillon. Puis, la température a été maintenue constante à 500°C pendant 10min pour stabiliser la structure finale. Une deuxième montée en température nous a permis de tracer le diagramme de variation de la puissance thermique de la structure finale utilisé comme ligne de base. Tous les diagrammes ont été rapportés à la masse de l'échantillon étudié et à la vitesse de chauffe donnant ainsi la courbe de la variation de la chaleur spécifique apparente en fonction de la température.

Enfin, en calculant les surfaces des pics de cristallisation et en évaluant leur température, nous avons effectué une première approche de caractérisation de nos alliages NiP et nous les avons comparés aux analyses thermiques antérieures.

3) Analyse des résultats expérimentaux

a)Généralités

Les thermogrammes de variation de chaleur spécifique apparente corrigés présentent différentes singularités définissant les différentes étapes de l'évolution structurale.

*La transition ferromagnétique détectable sur les diagrammes enthalpiques de matériaux ferromagnétiques est caractérisée par une transition du premier ordre (figure 2F2) [2B4] alors que la chaleur spécifique électronique ne présente aucune singularité.

Figure 2F2: Variation de la chaleur spécifique d'un corps ferromagnétique

->Chaleur spécifique électronique C_E

->Chaleur spécifique magnétique C_M

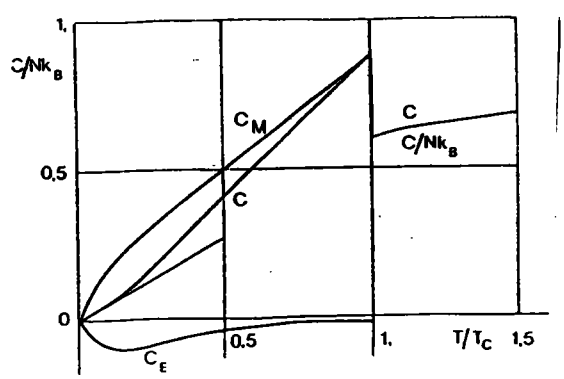


Figure 2F3(a): Puissance thermique de l'échantillon 15,5%AtP Durée du dépôt -> 4h

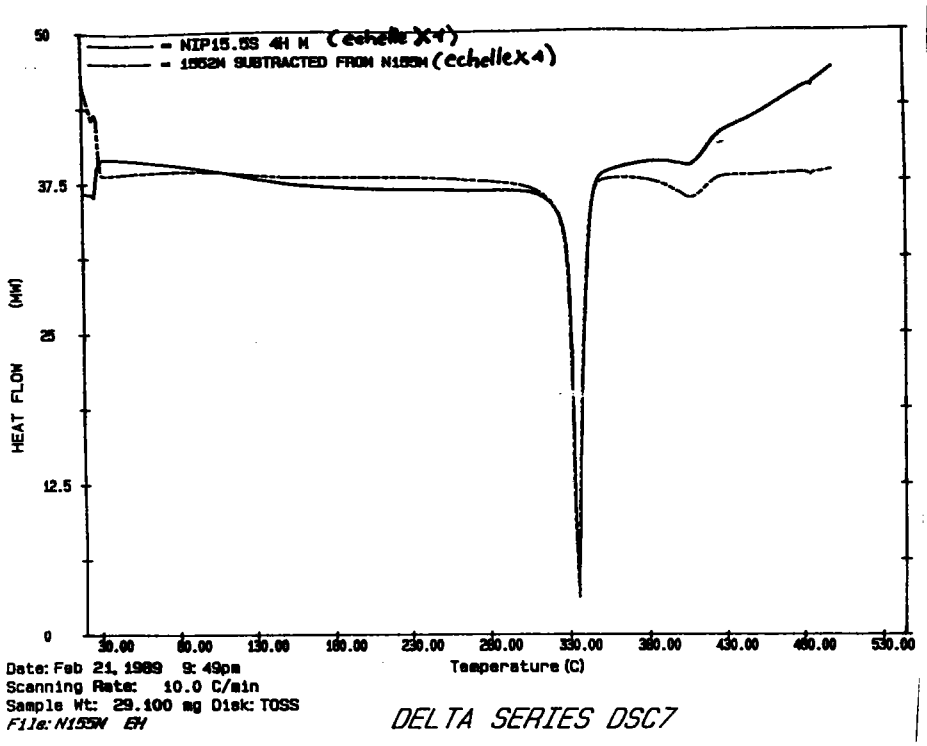
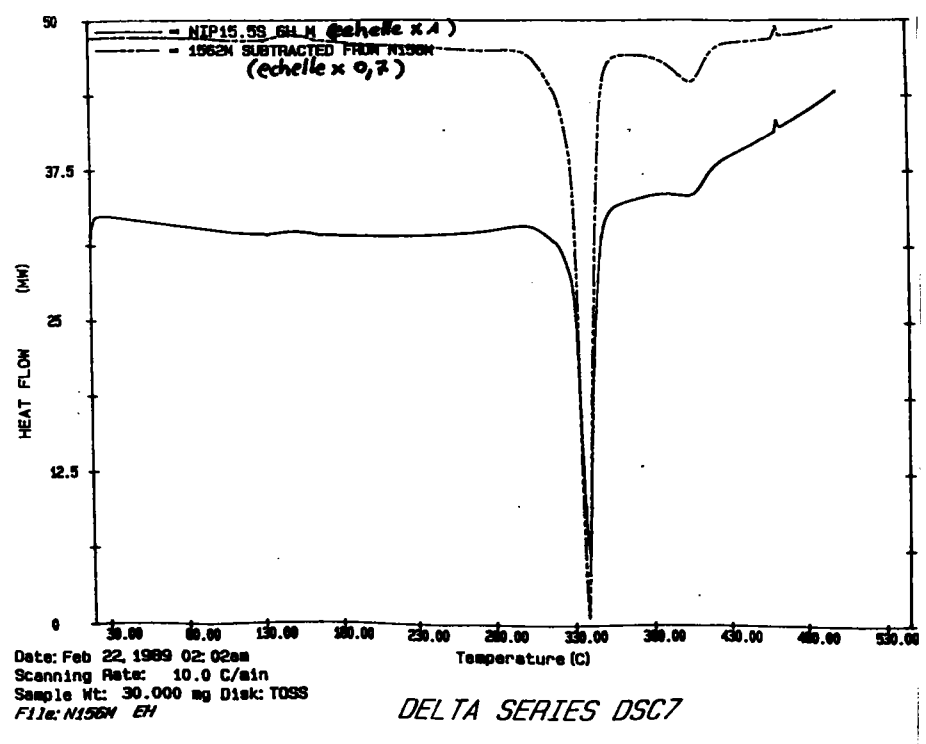


Figure 2F3(a): Puissance thermique de l'échantillon 15,5%AtP Durée du dépôt -> 6h



Comme pour les alliages électrodéposés obtenus par Karbal [2B2], nous n'avons détecté aucune singularité de ce type sur nos échantillons bruts.

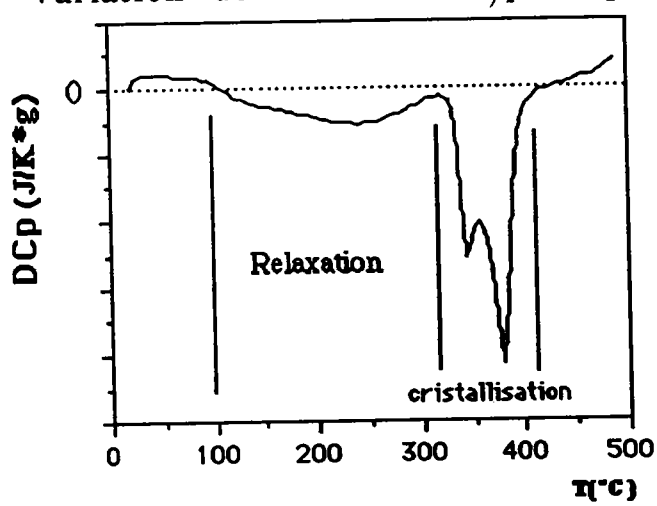
Par contre, les échantillons recuit à 500°C et ayant une concentration en phosphore très faible présentent une transition du premier ordre mais de très faible amplitude près de la température de Curie du Nickel.

*Afin de nous assurer de la reproductibilité de nos échantillons, nous avons réalisé deux dépôts dans les mêmes conditions de fabrication avec la même concentration en masse de phosphore dans le bain électrolytique. L'un a été réalisé avec un temps de fabrication de 4h et l'autre de 6h. La concentration atomique de phosphore mesurée à la microsonde de Castaing nous a donné pour les deux échantillons 15,5%AtP en moyenne. Aucun gradient de concentration n'a été relevé sur l'épaisseur des dépôts.

Les thermogrammes de ces deux échantillons référés aux échantillons cristallisés sont présentés sur les figures 2F3(a) et (b). La position et l'amplitude des transitions cristallines sont très voisines définissant une bonne reproductibilité des échantillons pour les différentes analyses physiques à effectuer.

*D'après les études antérieures réalisées sur l'alliage NiP, les thermogrammes de chaleur spécifique apparente peuvent être subdivisés en deux parties [2B3]. Cet aspect général de l'analyse, observé également sur la majorité de nos dépôts, est illustré par la figure 2F4:

Figure 2F4: Variation de la chaleur spécifique apparente



- Relaxation entre 100°C et 300°C caractérisée par un phénomène exothermique peu intense.
- Cristallisation au delà de 300°C caractérisée par un ou deux

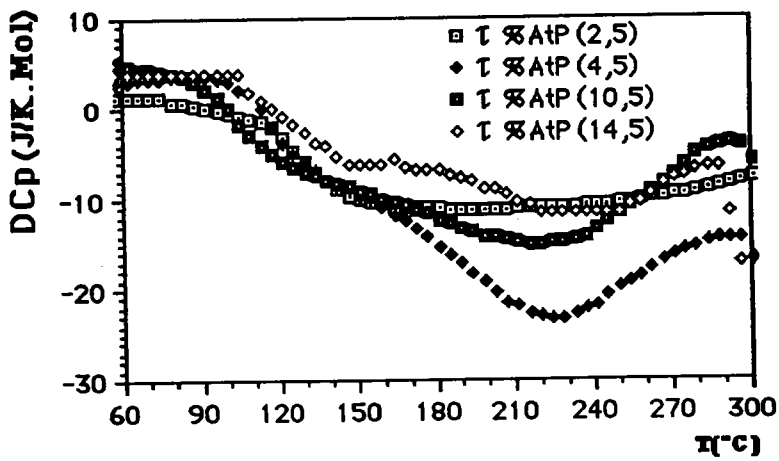
phénomènes éxothermiques intenses apparaissant dans un intervale de température restreint.

b) Relaxation

Le domaine de stabilité thermique s'étend en moyenne jusqu'à 100°C, température à laquelle une modification sensible de la chaleur spécifique est observée. Cette variation peut atteindre 10J/K*Mol à 25J/K*Mol selon l'échantillon étudié. Elle est du même ordre de grandeur que les dépôts réalisés avec agitation et étudiés par Bouroukba [2B3].

La figure 2F5 illustre ce phénomène de relaxation pour certains dépôts. La fin de la relaxation dépend de la température de cristallisation. Elle est toutefois inférieure à 300°C, température moyenne de début de cristallisation. Cette observation a également été faite par d'autres auteurs sur des alliages élactrodéposés avec agitation [2B2] [2B3].

Figure 2F5: Phénomènes de relaxation structurale



La relaxation, caractérisant l'excès de volume libre dans la structure, est éxothermique et fait tendre la structure vers un équilibre plus stable.

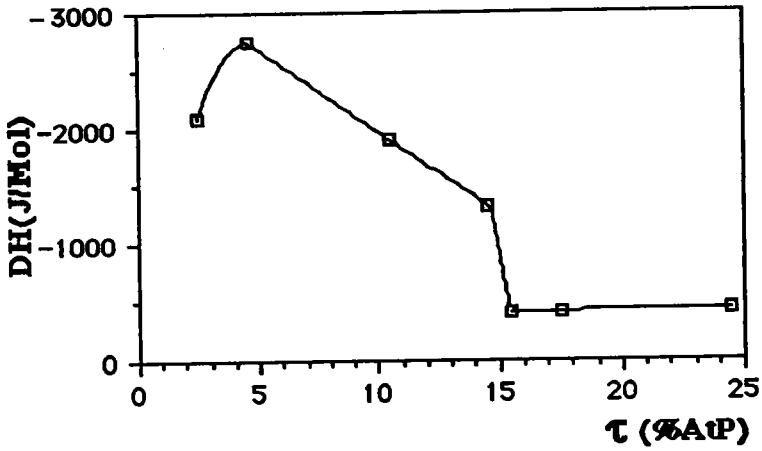
Après avoir déterminé le domaine de relaxation de chaque échantillon, nous avons effectué une intégration de la chaleur spécifique apparente sur ce domaine pour en définir la valeur moyenne de l'enthalpie de relaxation par la méthode numérique suivante [2B3].

$$DH_{relax.} = \Sigma DCpi * \delta T \text{ (i mesures dans le domaine de relaxation)}$$

La figure 2F6 représente l'enthalpie DHr de relaxation en fonction de la concentration atomique en phosphore du dépôt. Nous

pouvons, de cette courbe, définir deux domaines distincts. Nous avons obtenu certaines conclusions à partir de l'analyse structurale présentée au chapitre II de cette deuxième partie.

Figure 2F6: Enthalpie DHr de relaxation



***De 0%AtP à 14,5%AtP environ**

L'enthalpie de relaxation comprise entre 500 et 2800J/Mol présente un maximum vers 5%AtP (Création de volume libre et désorganisation progressive de la structure du Nickel) puis décroit linéairement (Etablissement progressif de la structure amorphe). L'excès de volume libre se réduit alors par apport d'atomes de phosphore.

La création de volume libre pourrait donc être associée à l'apport d'atomes de Phosphore en substitution dans le réseau cfc de Nickel alors que la disparition de volume libre serait associée à l'insertion d'atomes de Phosphore.

***14,5%AtP environ à 25%AtP**

A 14,5%AtP environ, nous observons une diminution brusque de DHr associée à la création d'un ordre local particulier définissant une structure pour laquelle le volume libre est minimal.

Cet ordre local, présent dés 14,5%AtP, proviendrait de l'existence d'agrégats ou d'associations qui stabilisent sur un plan cinétique (faible relaxation) l'alliage hors équilibre, d'où la valeur minimale observée de l'enthalpie de relaxation et qui devient constante dans le domaine 15-25%AtP.

***Comparaison avec les résultats d'autres auteurs.**

Une observation similaire a été faite par Bouroukba [2B3] sur des dépôts NiP électrolytique avec agitation mais le domaine de stabilité de

la relaxation n'a pas été défini avec précision. (Se reporter à la figure 2F11 page 49). En effet, la stabilisation dans le domaine amorphe est observée pour les deux types d'élaboration d'alliages NiP avec toutefois une enthalpie de relaxation plus importante aux faibles concentrations pour nos dépôts sans agitation.

Tout se passe comme si le système avait atteint un niveau de compacité maximal vers 14,5%AtP et l'apport d'atomes de Phosphore supplémentaires ne modifierait aucunément la nature des agrégats ou associations jusqu'à une teneur de 25%AtP.

La création de volume libre pourrait donc être associée à l'apport d'atomes de Phosphore en substitution dans le réseau cfc de Nickel alors que la disparition de volume libre serait associée à l'insertion d'atomes de Phosphore dans les mailles cfc du Nickel.

La substitution du Nickel par le Phosphore semble provoquer une déformation du réseau cfc du Nickel donc une désorganisation de ce réseau. L'insertion du Phosphore, au delà de cette concentration, provoque au contraire une transformation de l'ensemble structural.

Pittermann traduit l'évolution de la structure NiP lorsque la concentration est comprise entre 7%AtP et 16%AtP en terme de domaine "hypoeutectique" pour lequel l'alliage est soit dans un état structural Ni (cfc) "supersaturé" lorsque τ est inférieur à 14%AtP soit amorphe lorsque τ est supérieur à 14%AtP [2B5].

c) Transition de phase structurale.

Les transitions de phase structurale observées sur les thermogrammes de la puissance thermique sont toutes exothermiques. Elles sont irréversibles et caractéristiques chacune d'un ordre structural nouveau.

Nos mesures nous informent de la présence d'une ou deux transitions de phase structurale selon la concentration en phosphore du dépôt.

α) Températures caractéristiques de cristallisation

***Concentrations inférieures à 14%AtP**

Aux très faibles concentrations en métalloïde (0,5%atP),

Figure 2F7(a): Variation de la chaleur spécifique apparente de l'échantillon 2,5%AtP

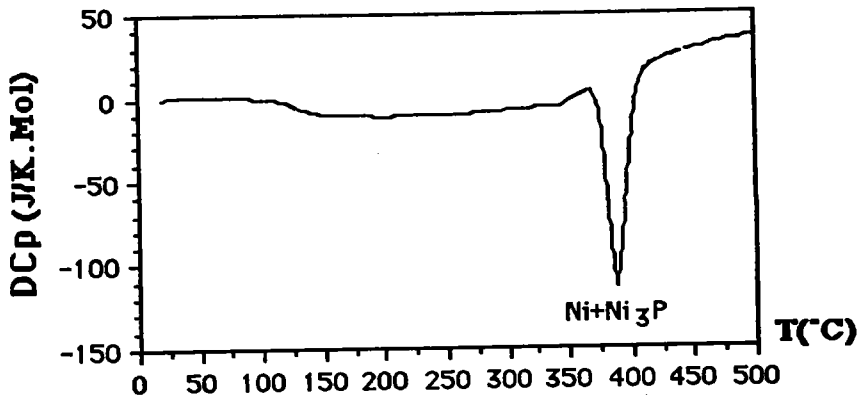


Figure 2F7(b): Variation de la chaleur spécifique apparente de l'échantillon 4,5%AtP

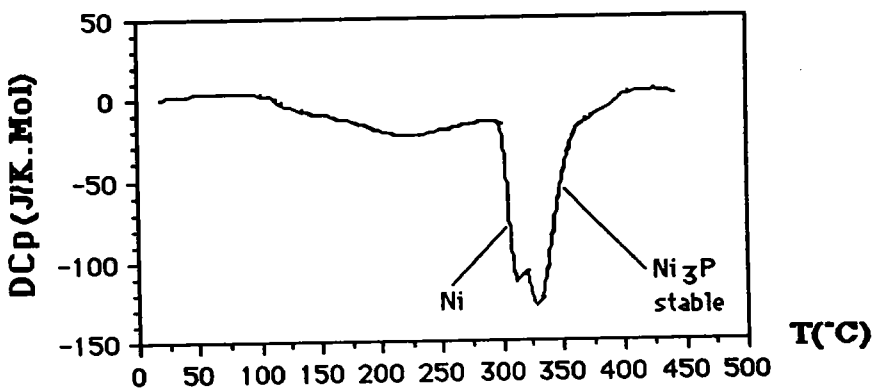
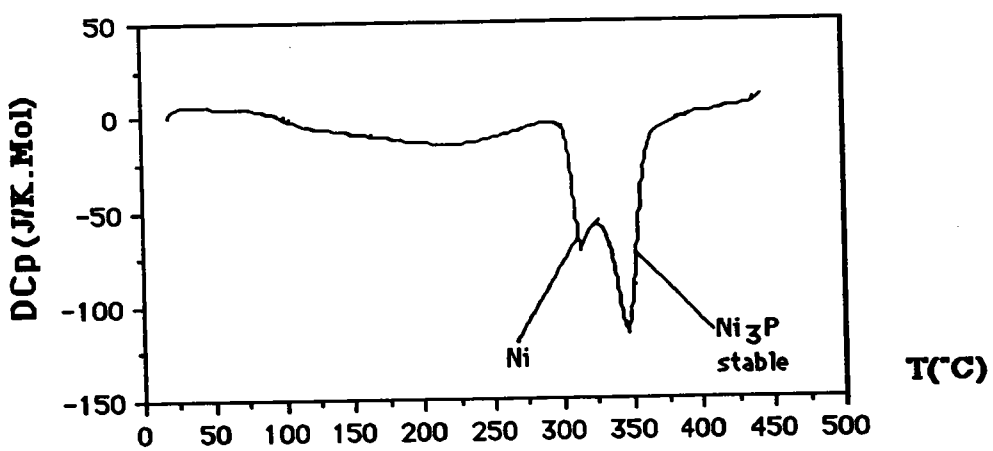


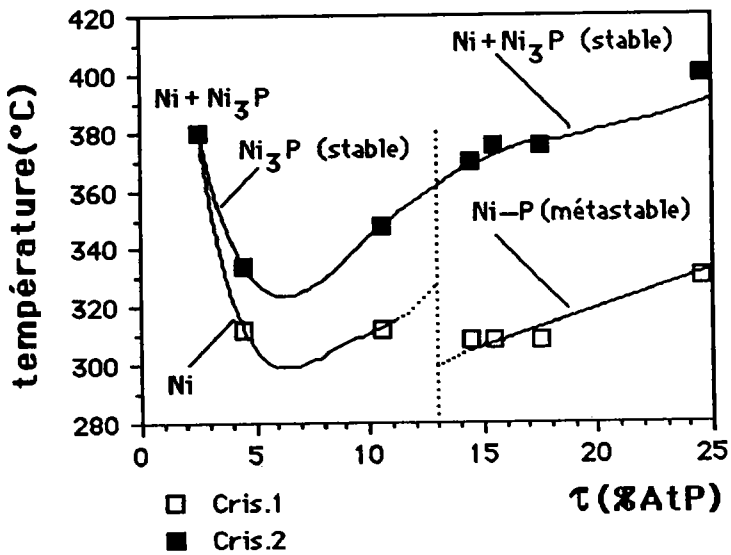
Figure 2F7(c): Variation de la chaleur spécifique apparente de l'échantillon 10,5%AtP



aucune transition structurale n'est détectée. La structure cfc du Nickel est toutefois pertubée par la présence du Phosphore car une faible varition exothermique et étendue est observée sur l'échantillon brut caractérisant une faible relaxation.

Lorsque le taux de phosphore augmente, une étape de cristallisation est observée pour une concentration en Phosphore d'environ 2,5%AtP (figure 2F7(a)). L'apport d'atomes de Phosphore supplémentaires au delà de cette concentration se traduit par l'apparition de deux étapes de cristallisation (figures 2F7(b) et (c)) partiellement superposées et subsiste jusqu'à 14%AtP environ comme l'illustre la figure 2F8.

Figure 2F8: Température caractéristiques de cristallisation



La première étape de cristallisation (précipitation de Ni) se produit à une température caractéristique Tcr qui diminue avec l'augmentation du taux de phosphore dans le dépôt. Cette première étape disparait vers 14%AtP. Cette diminution de Tcr est associée à la diminution de la relaxation dans ce domaine de concentration.

Comme Pittermann [2B5], nous associons le premier pic de cristallisation à la réorganisation du Nickel (cfc) alors que la deuxième cristallisation serait associée à la structure Ni3P (tétragonale). Cette caractérisation des deux étapes de cristallisation sera confirmée dans le chapitre III (paragraphe 3) de cette deuxième partie. En effet, sur les spectres obtenus en diffraction aux rayons X pour des échantillons recuits à 280°C correspondant au début de la première étape de cristallisation, le pic (111) du Nickel apparait nettement alors qu'aucune raie de type NiP n'est observée.

Figure 2F9(a): Variation de la chaleur spécifique apparente de l'échantillon 14,5%AtP

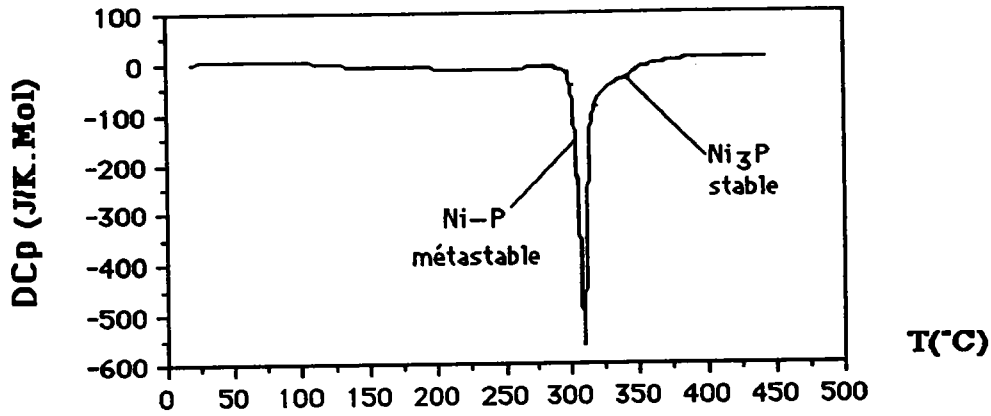


Figure 2F9(b): Variation de la chaleur spécifique apparente de l'échantillon 15,5%AtP

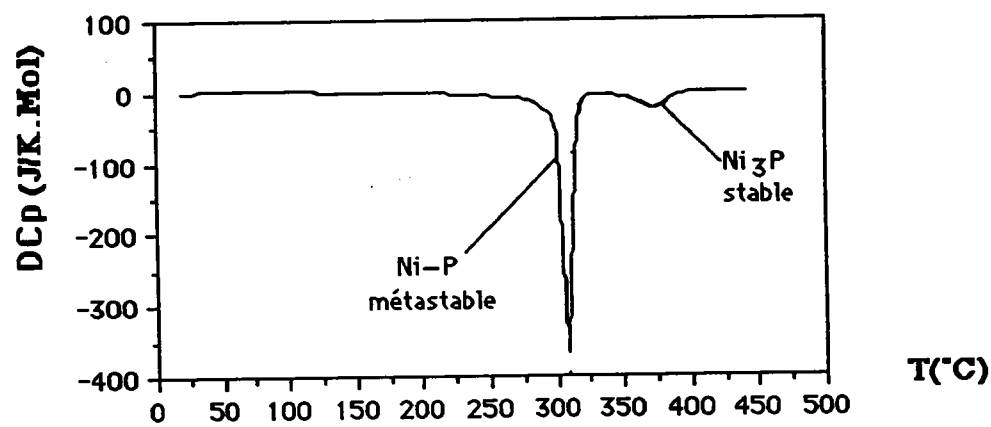
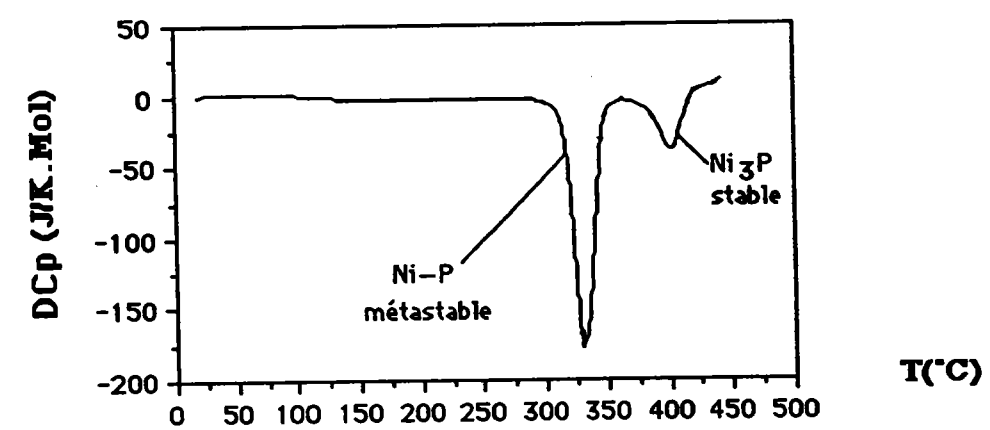


Figure 2F9(c): Variation de la chaleur spécifique apparente de l'échantillon 24,5%AtP



L'analyse thermomagnétique a permis d'observer une étape de cristallisation qui ne peut être associée qu'à la réorganisation du Nickel (cfc) (Voir page 107 et 108 deuxième partie, ch.III, 3.a.γ)

Le dépôt de concentration en Phosphore d'environ 14%AtP parait être caractérisé par un ordre local particulier (Présence d'agrégats ou associations où le Phosphore serait en insertion); une seule transition cristalline est observée (figure 2F9(a)). Cette transition de phase cristalline se substitue (figure 2F8) à la précipitation du Nickel et subsiste au delà de 14%AtP.

***Concentrations supérieures à 14%AtP**

Au delà de 14%AtP, nous observons à nouveau deux étapes de cristallisation distinctes caractéristique la première de la précipitation d'une phase Ni-P métastable (Tcr de l'ordre de 330°C) qui se transforme durant la seconde en une phase stable Ni_3P (tétragonale) pendant que cristallise Ni(cfc). Ce caractère structural biphasé (Ni_3P (tétragonale) et Ni cfc) observé par plusieurs auteurs [2B2] [2B5] [2B8] a été vérifié lors de l'analyse structurale aux rayons X (Deuxième Partie, Ch. III, pr.3)

En effet, la résolution des deux étapes de cristallisation n'est observée qu'au-delà de 15%AtP (figure 2F9(a),(b)et(c)) et les températures de cristallisation de la deuxième transition structurale se stabilisent à partir de cette concentration.

***Comparaison avec les alliages NiP électrodéposés avec agitation [2B1] [2B2] [2B3]**

L'analyse calorimétrique des alliages NiP électrodéposés avec agitation présenté par Mbemba [2B1] (Figure 2F1(a)) présente une similitude (deux étapes de cristallisations) dans l'évolution de la cristallisation.

Aux concentrations comprises entre 10%AtP et 20%AtP, une seule étape de cristallisation est présente à 14,6%AtP alors que nos dépôts présentent une singularité vers 14%AtP et deux étapes de cristallisations de part et d'autre de cette concentration.

Aux concentrations inférieures à 10%AtP, les dépôts électrolytiques avec agitations paraissent analogues à ceux sans agitation: deux étapes de cristallisation différentes de celles observées audelà de 20%AtP.

L'analyse des températures de cristallisation d'alliages NiP

électrodéposés avec agitation effectuée par Bouroukba [2B3] suggère, par extrapolation, une seule étape de cristallisation lorsque la concentration est inférieure à 17%AtP. Cette observation a également été faite par Pittermann avec deux procédés différents d'élaboration d'alliages NiP (galvanic and elctroless déposition) [2B5].

La phase NiP métastable observée pour les alliages électrodéposés est caractérisée (d'après les micrographies optiques suivies d'analyses à la microsonde effectuées par Bouroukba [2B3]) par une matrice amorphe à l'intérieur de laquelle se répartissent des nodules de concentration stoechiomètrique très proche de Ni_3P. Comme plusieurs auteurs l'ont noté pour d'autres types d'alliages [2B6], la phase amorphe pourrait être constituée localement de cellules dont la structure est proche de celle relative à l'alliage cristallisé.

β) Enthalpie de cristallisation (figure 2F10)

Afin d'évaluer l'importance des différentes transitions de phase structurale en fonction du taux de phosphore, nous avons calculé les enthalpies en intégrant les pics de transition structurale à partir de la relation suivante:

$$DH_{crist.} = \sum_{i\ initiale}^{i\ finale} DCp_i * \delta T$$

Le domaine d'intégration de la chaleur spécifique apparente s'étend entre les extrémités du pic en prenant comme ligne de base celle s'étendant de la température ambiante à l'amorce de la relaxation.

Les enthalpies de cristallisation sont toutes exothermiques comme les chaleurs spécifiques apparentes (figure 2F10).

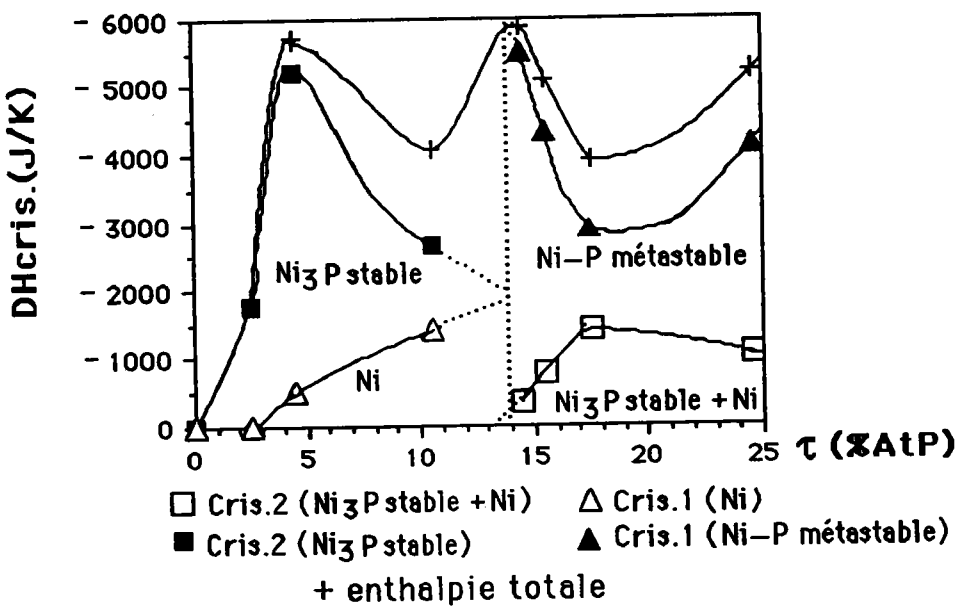
*Concentration inférieure à 14%AtP

La première étape de cristallisation se traduit par une enthalpie très faible jusqu'à 2,5%AtP et s'amplifiant au delà de cette concentration par l'apport d'atomes de Phosphore dans le dépôt. La réorganisation de la structure Ni cfc est responsable de cette transition de phase structurale car une modification sensible est observée entre 10,5%AtP et 14%AtP définissant une nouvelle étape de cristallisation. Son enthalpie passe de -1410J/Mol pour 10,5%AtP à -5535J/Mol pour 14,5%AtP (concentration correspondant une transition de phase structurale unique). Cette première étape de cristallisation est donc différente pour les

échantillons de concentration supérieure à 14%AtP environ.

La deuxième étape de cristallisation correspond à l'apparition de la structure Ni3P (tétragonale) stable. L'enthalpie de cette transition de phase structurale présente une amplitude maximale vers 5%AtP associée au maximum de l'enthalpie de relaxation. Au delà de 5%AtP, la phase amorphe s'établit progressivement pour s'affirmer vers 14%AtP.
Les enthalpies des deux étapes cristallines semblent converger vers -1700J/Mol pour une concentration de 14%AtP environ, concentration pour laquelle d'importantes modifications sont observées:

Figure 2F10: Enthalpie de cristallisation



-Disparition de la première étape de cristallisation (Ni cfc)(figure 2F8 et 2F9(a))
-Apparition d'une nouvelle étape de cristallisation (Ni-P métastable) d'enthalpie nettement plus importante que la première étape précédemment observée
-Apparition d'une deuxième étape de cristallisation correspondant à la phase structurale Ni3P stable finale.

***Concentration supérieure à 14%AtP**

Comme nous pouvons l'observer sur la figure 2F10, la première étape de cristallisation à 308°C présente une enthalpie de -5535J/Mol importante comparée aux précédentes (-1410J/Mol pour la premiére étape et -2675J/Mol pour la deuxième concernant l'échantillon

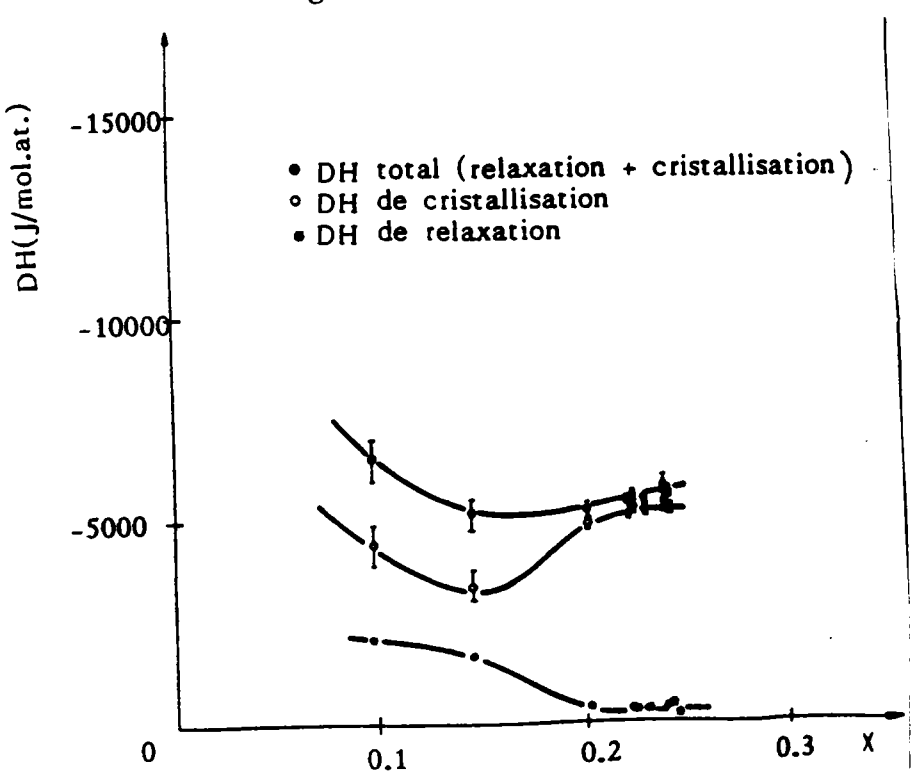
10,5%AtP). Cette transition de phase structurale correspond à la réorbanisation de la phase métastable caractérisant l'ordre local de l'amorphe.

La diminution de son enthalpie s'accompagne d'une augmentation de l'enthalpie de la deuxième étape de cristallisation observée vers 375°C. La structure Ni cfc et Ni3P tétragonale s'établissent à cette température.

***Comparaison avec les résultats obtenus par BOUROUKBA [2B3] sur des dépôts électrolytiques avec agitation.**

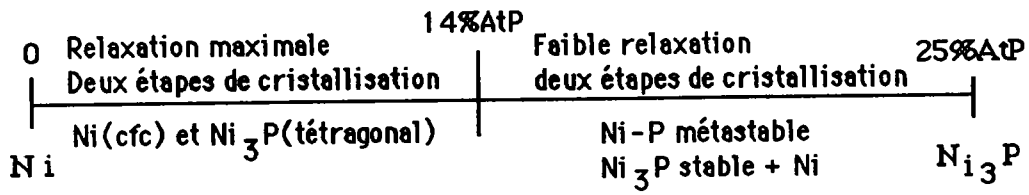
L'enthalpie de cristallisation (Figure 2F11) présente un minimum vers 15%AtP laissant également apparaitre une singularité à cette concentration. Ce minimum s'accompagne d'une diminution de la relaxation qui se stabilise vers 20%AtP. Une similitude peut donc être déduite de ces deux procédés de fabrication de dépôts électrolytiques (Figure 2F9 et 2F11) sans toutefois affirmer que les structures soient identiques. Pour pouvoir comparer avec précision les deux types de dépôts il est nécessaire de faire une étude systématique pour les mêmes concentrations avec des échantillons reproductibles.

Figure 2F11: Bilan enthalpique de l'alliage NiP électrodéposé avec agitation [2B3] (X=τ/100)



4) CONCLUSION

Nous pouvons, au vue des analyses précédentes, définir **deux domaines différents dans l'évolution** en fonction de la composition en Phosphore du dépôt étudié (Représentation schématique ci-dessous).



De 0%AtP à 14%AtP environ: Désorganisation progressive de la structure du Nickel par apport d'atomes de métalloïde. Le désordre structurale est caractérisé par une augmentation du volume libre associée à une importante enthalpie de relaxation et par la présence de deux ordres locaux dont l'un disparaît vers 14%AtP alors que l'autre s'affirme à cette concentration. (ordre local Ni3P métastable)

Lorsque la concentration est inférieure à 5%AtP l'introduction du phosphore s'effecturait par substitution caractérisée par un volume libre croissant et une relaxation maximale. Ce caractère de sursaturation ou "supersaturation" a été suggèré par Pittermann lors de son analyse effectuée sur des alliages NiP obtenus par galvanisation du substrat [2B5].

La première étape de cristallisation, présentant un minimum d'enthalpie vers 5%AtP, est attribuée à la réorganisation de la structure du Nickel. Cette hypothèse faite par Pittermann [2B5] puis reprise par Karbal [2B2] pour des dépôts électrolytiques avec agitation sera confirmée, pour nos alliages NiP électrodéposés sans agitation, au chapitre suivant.

Au delà de 5%AtP l'apport de phosphore s'effectuerait par insertion dans les amas d'où un volume libre et une relaxation décroissant. Le minimum d'enthalpie de la première cristallisation confirme partiellement notre hypothèse car l'arrangement à partir de la maille cfc tend vers une nouvelle structure locale. Cette structure locale est d'après Bouroukba [2B3], plus compacte (Microdureté croissante entre 10%AtP et 15%AtP avec un maximum vers 15%AtP).

Vers 14%AtP environ la relaxation de nos alliages est minimale et se stabilise. L'enthalpie de cristallisation définit un ordre local particulier qui s'affirme au delà. Ce maximum d'enthalpie peut donc être

associé au maximum de microdureté observé par Bouroukba vers 15%AtP.

De 14%AtP environ à 25%AtP l'établissement de la phase amorphe se confirme par la stabilisation de la relaxation à une valeur minimale.

Ce domaine de concentration analysé par Bouroukba [2B3] sur des dépôts électrolytiques avec agitation est caractérisé par une diminution de la microdureté et par l'éxistance dans la matrice amorphe de nodules dont la concentration est proche de Ni_3P.

CHAPITRE II: ANALYSE STRUCTURALE

Introduction

L'étude aux rayons x d'une substance amorphe permet d'obtenir les intensités diffusées I(θ) en fonction de l'angle. Celles-ci nous permettent de passer à la fonction d'interférence I(k) ($k=4\pi.\sin\theta/\lambda$) puis par transformée de Fourier à la fonction de répartition P(r) ou à la fonction de distribution radiale RDF(r) afin de caractériser l'ordre à courte distance. Selon la caractérisation recherchée, nous utiliserons la longueur d'onde λCuKα soit la longueur d'onde λMoKα.

Les raisons du choix de l'une ou l'autre de ces radiations seront exposées ultérieurement.

Nous étudierons nos échantillons à l'état brut pour en définir l'état structurale en fonction du taux de phosphore .

Enfin une analyse sera conduite à la température ambiante sur ces échantillons après traitements thermiques appropriés afin de caractériser les différentes étapes de l'évolution structurale.

1) Techniques de mesure et d'analyse.

a)Techniques de mesures

α) Rayons X - Anticathode de Cu

Les différentes mesures aux rayons X (anticathode de Cu) ont été

effectuées au laboratoire de chimie minérale de l'Université de Nancy I. Les intensités diffusées et diffractées par les échantillons sont analysées par un compteur à scintillation.

Les mesures sont restituées sur un enregistreur donnant l'intensité en unité arbitraire en fonction de l'angle θ en degré . Le pas de mesure est de O,1°.

La longueur d'onde est $\lambda CuK\alpha=1,54 \mathring{A}$.

L'épaisseur de l'échantillon est de l'ordre de 30μm.(épaisseur suffisante pour ne pas détecter de raies de diffractions caractéristiques de l'élément Cu constituant le support des dépôts).

β) **Rayons X-anticathode de Mo**

Nous utilisons, pour cette analyse, l'ensemble de diffraction C.G.R théta 60 (Laboratoire de Physique du solide de l'Université de NancyI, Pr GERL) muni d'un dispositif de pas à pas permettant un arrêt du compteur tous les 1/100° et pendant lequel s'effectue le comptage prédéterminé en durée. Le résultat de la mesure est enregistré par un micro-ordinateur Victor qui pilote l'ensemble du banc de mesure. La longueur d'onde utilisé est $\lambda MoK\alpha=0,709 \mathring{A}$.

Les mesures d'intensités sont issues d'un compteur à scintillation complété par un discriminateur d'impulsions. Le seuil ainsi que la fenêtre de discrimination sont réglés de façon à ne compter que les impulsions dues aux photons de la longueur d'onde utilisée. Les impulsions parasites dues aux rayonnement cosmique, à la radioactivité ambiante, aux harmoniques λ/2 et λ/3, à la fluorescence sont éliminées par discrimination. A ces impulsions viennent s'ajouter celles provenant de l'électronique constituant un bruit de fond qui est atténué au maximum.

Les dimensions des échantillons, préparés pour cette serie de mesure (18mm x 14mm x 80μm), sont telles que le faisceau de rayons X ne les déborde pas quel que soit l'angle d'incidence dans le domaine 2θ (10° à 120°) exploré. L'épaisseur des dépôts est suffisante pour que le faisceau incident ne traverse pas l'échantillon.

b) Techniques d'analyses des intensités diffusées. [2B8]

Les intensités expérimentales obtenues par diffraction des rayons X issus de l'anticathode de Molybdène sont enregistrées en unité arbitraire. Il convient au préalable de les corriger de certains facteurs pour les convertir ensuite en unité électron et obtenir ainsi le pouvoir diffusant

unitaire.

α) **Corrections**

* **Correction de diffusion par l'air et du bruit de fond**

Il convient de tenir compte de trois phénomène (durée de mesure 20s)

_ I_{123} : Intensité provenant de la diffusion par l'échantillon, de la diffusion par l'air et du bruit de fond de l'électronique.

_ I_{23} : Intensité diffusée, l'échantillon ayant été retiré; dans ces conditions, le volume d'air diffusant est approximativement le double de celui dans l'expérience précédente.

_ I_3 : Intensité correspondant au bruit électronique pour un temps de mesure de 20s

Soit donc $I_{exp.(cps/s)} = I_{123} - I_{23}/2 - I_3/2$

* **Correction de polarisation**

Avant d'atteindre la fente du compteur, le faisceau diffracté a subi deux polarisations; la première par réflexion sur le monochromateur, la seconde par réflexion sur l'échantillon. Son intensité se trouve ainsi multipliée par le facteur de polarisation P(2θ) en fonction de l'angle 2θ:

$$P(2\theta) = \frac{1+\cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1+\cos^2 2\alpha}$$

où α est l'angle de Bragg pour la réflexion $(10\bar{1}1)$ du quartz constituant le monochromateur ($\alpha=6°7'$ pour le rayonnement $\lambda_{MoK\alpha}$).

* **Correction d'absorption par l'échantillon**

Dans le montage goniométrique par réflexion utilisé, la correction d'absorption devient pratiquement indépendante de l'angle de diffusion s'il est égal à l'angle d'incidence et si le faisceau de rayons X est totalement absorbé sous incidence normale; l'épaisseur des échantillons ($\simeq$ 80μm) satisfait à cette condition.

* **Correction d'agitation thermique**

Dans une substance amorphe où les interactions atomiques ne se font qu'à courte distance, l'agitation thermique ne modifie pas de façon significative la répartition de l'intensité diffusée. Nous l'avons donc

négligée, les erreurs ainsi introduites restant toujours faibles comparées aux autres termes correctifs.

*** Diffusion multiple**

La diffusion multiple provient de la diffusion successive d'éléments de volume dans un même échantillon, la double diffusion étant la contribution la plus importante. Utilisant la méthode préconisée par Warren et al. [2B47] Machizaud [2B8] a calculé le rapport entre l'intensité de double diffusion et celle correspondant à la simple diffusion. Il en a déduit que ce rapport ne dépasse pas 1,7% aux grands angles. Nous négligerons donc ce terme correctif dans la correction des intensités expérimentales.

β) Mise à l'échelle absolue des intensités corrigées

Les intensités expérimentales obtenues après correction de la diffusion par l'air et de la polarisation sont exprimées en unités arbitraires. Pour accéder à la fonction d'interférence, il est nécessaire de les convertir en unités absolues. Pour ce faire, nous considérons d'une part que les intensités expérimentales sont la somme de l'intensité du rayonnement cohérent de diffusion gazeuse et du rayonnement incohérent de diffusion Compton. D'autre part, pour un vecteur d'onde k grand, les interférences atomiques deviennent négligeables, ce qui implique que la courbe d'intensité expérimentale doit rejoindre celle correspondant à la somme: I_{coh} (diffusion gazeuse cohérente) + I_{incoh}(Diffusion Compton incohérente)

*** Diffusion incohérente, Diffusion Compton**

L'intensité du rayonnement Compton provenant de la présence des atomes de Nickel dans l'alliage n'est pas négligeable et la différence de numéro atomique entre les atomes de P et Ni est suffisamment faible pour tenir compte de la diffusion Compton due aux atomes de P. Cette intensité a été calculée. Le pouvoir diffusant de l'atome de Ni (Z=28) pour la diffusion Compton a été déterminé par extrapolation des données numériques pour Ni^{+++}, Ni^{++}, Ni^{+} , celui de l'atome de P (Z=15) par extrapolation des données pour Si^{++++}, Si^{+++}, Si. [2B9]

L'intensité du rayonnement Compton provenant à la fois des atomes de Nickel et de Phosphore est calculée en assimilant les alliages étudiés à des alliages amorphes biatomiques. Pour un alliage $Ni_{(1-\tau)}P_{\tau}$, la diffusion

incohérente rapportée à un atome moyen (Ni,P) se calcule à partir de la relation:

$$I_{incoh} = (1-\tau)I_{incoh}(Ni) + \tau\, I_{incoh}(P)$$

$I_{incoh}(Ni)$ et $I_{incoh}(P)$ sont les pouvoirs diffusants pour la diffusion Compton respectivement de l'atome de Nickel et de l'atome de Phosphore .

*** Diffusion cohérente**

La diffusion gazeuse cohérente rapportée à un atome moyen (Ni,P) est calculée à partir de la relation suivante:

$$I_{coh} = (1-\tau)\, f^2_{Ni} + \tau\, f^2_P$$

Les facteurs de diffusion atomique f_{Ni} du Nickel et f_P du Phosphore sont calculés d'après Doyle et Turner [2B47] en tenant compte de la dispersion k due au rayonnement λ_{MoK_α} :

$$\begin{cases} f_{Ni} = f_{o\,Ni} + \Delta f'_{Ni} + i\,\Delta f''_{Ni} \\ f_p = f_{o_p} + \Delta f'_p + i\,\Delta f''_p \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} f^2_{Ni} \simeq (f_{o\,Ni} + \Delta f'_{Ni})^2 + \Delta f''^2_{Ni} \\ f_p^2 \simeq (f_{o_p} + \Delta f'_p)^2 + \Delta f''^2_p \end{cases}$$

***Coefficient de normation K - Fonction d'interférence**

La détermination d'un coefficient de normation K permet d'exprimer les intensités expérimentales corrigées en unité électronique. De ce fait, comme, aux grandes valeurs du vecteur d'onde k, les intensités expérimentales corrigées et normées doivent osciller autour de la valeur (Icoh + Iincoh), nous avons défini le coefficient de normation K par la relation :

$$\mathbf{K = I_{exp(u.ab)}/(I_{coh} + I_{incoh})}$$

(appliquée aux intensités expérimentales mesurées aux grands k)

Ce coefficient permet alors de calculer les intensités expérimentales en unité électronique par la relation :

$$\mathbf{Iexp(u.e.) = Iexp(u.ab) / K}$$

Iexp(u.e.) représente donc le pouvoir diffusant par atome fictif (Ni-P).

La fonction d'interférence I(k) calculée à partir de ces valeurs s'écrit alors :

$$I(k) = \frac{Iexp(k) - Iincoh(k)}{Icoh(k)}$$

La fonction d'interférence réduite à partir de laquelle s'effectue la transformée de Fourier devient :

$$k.i(k) = k\left[\frac{Iexp(k) - Iincoh(k)}{Icoh(k)}\right] - 2\pi$$

*** Calcul des fonctions dans l'espace direct.**

L'étude, aux rayons x, d'une substance amorphe permet de passer des intensités diffusées à la fonction de distribution radiale ainsi qu'à la fonction de répartition. Ce traitement est bien connu depuis les travaux de Warren [2B48] dont la formule de départ est celle de Debye [2B10] établie dans le cas d'une poudre parfaite.

Pour ce faire, Debye considère un arrangement rigide d'atomes susceptible de prendre avec une égale probabilité toutes les orientations par rapport au faisceau incident. La valeur moyenne dans le temps de l'intensité diffusée par cet objet (exprimée en unité électronique) se met sous la forme suivante :

$$\overline{I(k)} = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin(k\, r_{mn})}{k\, r_{mn}}$$

où $k=4\pi\sin\theta/\lambda$, r_{mn} = distance entre les atomes m et n , (f_m , f_n) = facteurs de diffusion des atomes m et n. Ce raisonnement peut s'étendre au cas des solides amorphes pour lesquels chaque atome possède un environnement local sans qu'existe une structure périodique.

Considérons le cas d'un solide amorphe isotrope monoatomique. L'échantillon peut donc être considéré comme un ensemble de petits domaines amorphes renfermant N atomes de facteur de diffusion f dans un volume V. Nous choisissons une origine sur un atome quelconque et

désignons par $\rho(r)$ le nombre d'atomes par unité de volume à la distance r de l'origine. La densité atomique moyenne sera alors $\rho_o=N/V$ (nombre moyen d'atomes par unité de volume). Le pouvoir diffusant s'exprime alors par la relation précédente dans laquelle nous avons isolé les N termes relatifs au même atome, soit :

$$\overline{I_N(k)} = Nf^2 + 2f^2 \sum_i \frac{\sin(kr_i)}{kr_i}$$

La somme étant étendue à toutes les distances ri comptées deux fois.

Si l'on considère une distribution continue, la formule de Debye peut être remplacée par l'intégrale :

$$\overline{I_N(k)} = Nf^2 + Nf^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr$$

où $4\pi r^2\rho(r)dr$ représente le nombre moyen d'atomes entre les distances r et r+dr à l'atome d'origine

En introduisant ρ_o dans l'équation précédente nous obtenons :

$$\overline{I_N(k)} = Nf^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_o) \frac{\sin(kr)}{kr} dr + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_o \frac{\sin(kr)}{kr} dr \right]$$

Le second terme fait intervenir les interactions entre proches voisins alors que le troisième provient de l'interaction entre atomes suffisamment éloignés pour ne dépendre que de la forme et de la taille de l'objet. Ce dernier terme inaccessible expérimentalement est souvent négligé dans l'intégrale. Le pouvoir diffusant d'un échantillon monoatomique s'exprime alors par la relation :

$$\overline{I_N(k)} = Nf^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_o) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \right]$$

La fonction d'interférence s'exprime directement par la relation précédente:

$$I(k) = \frac{\overline{I_N(k)}}{Nf^2} = \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_o) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \right]$$

La fonction d'interférence réduite k.i(k) = k.(I(k)-1) s'exprime alors sous la forme :

$$k.i(k) = 4\pi \int_0^\infty r\,(\rho(r) - \rho_o)\,\sin(kr)\,dr$$

Pour obtenir la fonction de distribution dans l'espace direct, il suffit d'effectuer l'inversion de Fourier de la fonction précédente; d'après Zernicke et Prins [2B11]

$$4\pi r^2\,(\rho(r) - \rho_o) = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty k.i(k)\,\sin(kr)\,dk$$

Nous obtenons donc la **F**onction de **D**istribution **R**adiale FDR(r) = $4\pi r^2\rho(r)$ à partir de la relation précédente :

$$FDR(r) = 4\pi r^2 \rho_o + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty k.i(k)\,\sin(kr)\,dk$$

D'après Guinier [2B12], la probabilité de trouver un atome dans le volume dV à la distance r d'un atome quelconque pris comme origine s'exprime pour un corps homogène et isotrope par la relation:

$$dP(r)/P(r) = dV/V = (dV/N).(N/V) = dv/v_o$$

où la fonction de répartition P(r) peut être définie par $P(r) = \rho(r)/\rho_o$
Soit donc d'après la relation donnant FDR(r) :

$$P(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_o} = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r\,\rho_o} \int_0^\infty k.i(k)\,\sin(kr)\,dk$$

Soit encore en expriment la fonction de répartition réduite p(r) par p(r)= r (P(r)-1):

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2 \rho_o} \int_0^\infty k.i(k)\,\sin(kr)\,dk$$

Nous avons donc, à l'aide de ces rappels, mis en évidence la possibilité de connaître la répartition statistique des atomes d'une substance amorphe homogène et isotrope à partir de l'intensité diffusée par cette substance.

Les bases théoriques exposées permettent la détermination de structures monoatomiques. Or nous nous proposons d'étudier des alliages binaires constitués d'atomes de Ni et de P. Afin de pouvoir exploiter les intensités expérimentales, nous considérons l'alliage Ni-P comme constitué de particules fictives (Ni-P). La théorie monoatomique pourra être satisfaisante en attribuant à chaque atome fictif un facteur de diffusion f. La diffusion gazeuse cohérente et le pouvoir diffusant pour la diffusion Compton peuvent s'écrire en tenant compte de la composition de l'alliage.

A partir de cette approximation, nous avons effectué les différentes analyses structurales relatives à l'alliage NiP. Pour ce faire nous avons remplacé l'intégrale de Fourier par une somme numérique. Afin d'effectuer ce calcul numérique, il a été nécessaire de définir un domaine de sommation plus réduit que ne le suggère l'équation mathématique. Les erreurs provenant de cette limitation du domaine d'intégration se traduisent par une série de maximas secondaires au voisinage du premier maxima de la fonction de répartition réduite.

2) Analyse des échantillons bruts de fabrication

Introduction

Pour cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'alliage NiP électrodéposé parfaitement plans.

Une première analyse a été effectuée aux rayons x avec la radiation $\lambda CuK\alpha$ sur tout le domaine de concentration de 0,5%AtP à 25%AtP afin de sélectionner les concentrations significatives. Les échantillons sélectionnés ont été analysés en utilisant la radiation $\lambda MoK\alpha$ afin d'obtenir la fonction d'interférence, la fonction de distribution radiale ainsi que la fonction de répartition.

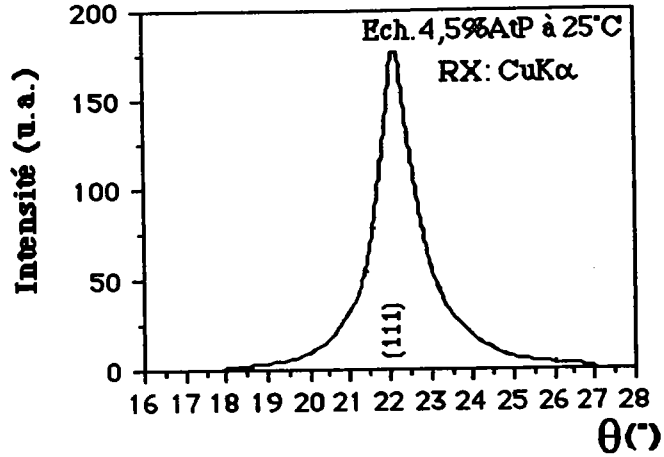
a) Rayons x (anticathode de Cuivre)

α) Analyse générale

Malgré le nombre important d'échantillons différents que nous avons analysés, seuls certains dépôts ont apportés des résultats qualitativement analysables.

En effet, au delà de 4,5%AtP, le signal enregistré ne présente plus de modifications significatives d'un échantillon à l'autre (figure 2F12).

Figure 2F12 :Intensité diffusée par l'ech.4,5%AtP



Pour le domaine supérieur à 5%AtP, le premier anneau est le seul détecté sur le diagramme d'intensité diffusée (analyse avec l'anticathode de cuivre). Sa très faible amplitude ne varie avec l'augmentation de la concentration du dépôt.

β) Echantillons de concentration $\tau < 5\%$ AtP

Les échantillons de faibles concentrations de 0,5%AtP à 4,5%AtP ont toutefois pu être analysés.

*Le support en cuivre

Les dépôts de NiP sur leur support en Cuivre laminé sont de relative faible épaisseur. Nous avons effectué une première étude du support en Cu seul afin d'en caractériser le diagramme de diffraction x. Puis nous avons analysé les échantillons bruts sur leur support. Dans le tableau 2T1 suivant, nous consignons les positions angulaires et les intensités relatives des reflexions caractéristique des structures cfc du Cu et du Ni dont le paramètre a de la maille cubique est 3,6148Å pour Cu et 3,5238Å pour Ni.

Ceci nous a permis de comparer les résultats expérimentaux aux données théoriques de ce tableau.

La raie la plus intense observée pour le support en Cuivre se situe à 25,3° correspondant donc à la reflexion (200) (figure 2F13). La raie (111) située à 21,75° est à peine détectable. La raie (220) à la position angulaire de 37,15° possède une amplitude plus importante que celle de la raie (111).

De ces différentes observations comparées aux données théoriques, nous pouvons confirmer l'existence d'une texture (200) du support en Cu.

Tableau 2T1: Données structurales théoriques du Nickel(cfc) et du Cuivre (cfc)

		θ^0_{111}	I_{111}	θ^0_{200}	I_{200}	θ^0_{220}	I_{220}
λ Cu K_α =1,54	Cu cfc	21,65	100	25,22	60	37,05	21
	Ni cfc	22,24	100	25,91	42	38,17	21
λ Mo K_α =0,709	Cu cfc	9,78	100	11,31	60	16,10	21
	Ni cfc	10,03	100	11,61	42	16,53	21

Figure 2F13 :Intensité diffusée par le support

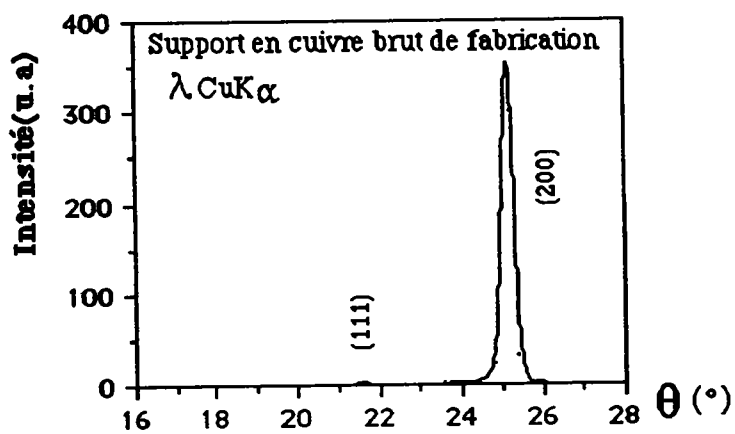
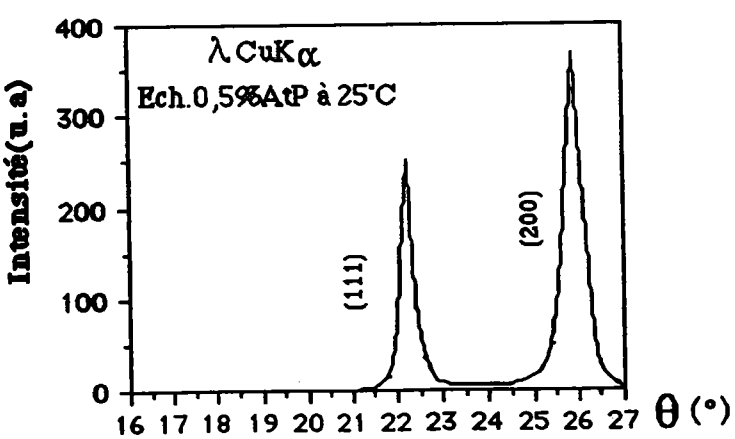


Figure 2F14 : Intensité diffusée par l'ech.0,5%AtP



***Les dépôts Ni-P électrolytiques**

Le dépôt de concentration 0,5%AtP présente également cette anomalie (figure 2F14) alors que les données théoriques suggèrent une structure cfc du Ni dont la raie la plus intense est celle correspondant à la reflexion (111).

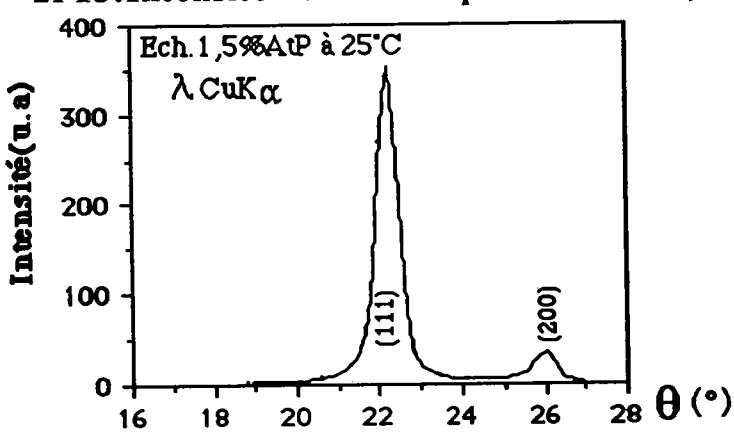
La présence de phosphore ne pouvant pas, à cette concentration perturber la structure du Ni, un autre phénomène est donc responsable de cette anomalie.

La raie (200) à la position angulaire de 25,85° est plus intense que la raie (111) à 22,3°. Cette singularité qui n'a pas été observée sur les dépôts électrolytiques avec agitation, est attribuée à l'influence de la structure Cu (cfc) du support laminé présentant une texture (200) similaire.

Cette inversion d'amplitude des raies ne se retrouve plus à 1,5%AtP et au delà (figure 2F15); la raie (200) n'est plus détectable au delà de 3,5%AtP (figure 2F16 et 2F12) alors que la largeur à mi-hauteur de la raie (111) augmente avec la concentration en phosphore.

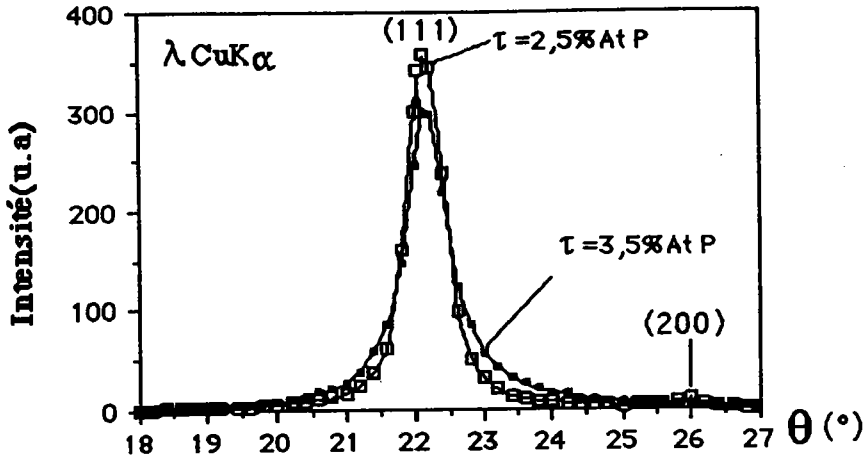
Il apparait donc qu'aux concentrations inférieures à 1,5%AtP, la croissance cristalline de l'alliage est fortement influencée par la texture (200) du support. (Croissance épitaxique)

Figure 2F15:Intensité diffusée par l'éch. 1,5%AtP



Nous ne pouvons, à partir de l'analyse aux rayons X (anticathode de Cu), donner plus de renseignements concernant l'influence du phosphore sur la structure des alliages car le diagramme X ne présente plus de modification significative au delà de 4,5%AtP exceptée la largeure à mi-hauteur du premier anneau diffus qui s'accroit.

Figure 2F16: Intensités diffusées par les éch. 2,5 et 3,5%AtP



C'est pourquoi nous avons étudiés les compositions supérieures à 4,5%AtP en utilisant la radiation λMoKα de plus courte longueur d'onde permettant l'acquisition d'informations dans un domaine plus étendu de l'espace réciproque.

b) Rayons X - anticathode de Mo

Nous avons sélectionné, pour analyser l'évolution structurale de l'alliage NiP avec la teneur en phosphore, les concentrations suivantes:

5,5 - 10,5 - 13,5 - 15,5 - 20,5 - 24,5%AtP

Sur ces différents échantillons, nous étudions les fonctions d'interférences, de distributions radiales et de répartitions réduites après avoir effectué les différentes corrections et transformations.

α) Fonctions d'interférences

A partir des intensités diffusées par les différents échantillons, une série de corrections (sitées au paragraphe II.2.1.b.α et β) a permis d'obtenir leur fonction d'interférence. Celles-ci nous renseignent partiellement sur l'état structurale de l'alliage en fonction de son taux de phosphore.

***Evolution de la structure jusqu'à l'état amorphe**

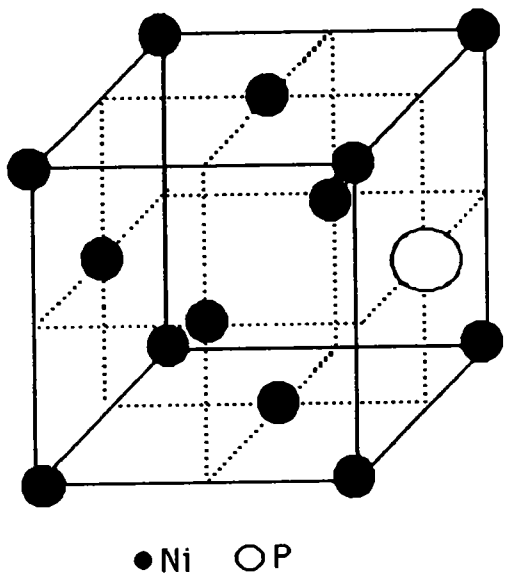
Aux concentrations inférieures à 1,5%AtP, la structure du dépôt est essentiellement constituée de microcristaux de Ni présentant une texture (200).

Vers 1,5%AtP et au delà, la texture du support disparait et la réflexion (200) de la structure du Nickel diminue.

Dans le domaine de concentration inférieure à 5%AtP, l'arrangement des atomes dans le plan (200) est perturbé par l'apport d'atomes de

phosphore alors que les plans (111) et (222) subsitent au delà (Voir figure 2F17).

Si l'on suppose comme le suggère cette analyse que les atomes de Phosphore se substituent aux atomes de Nickel dans la maille cfc, la structure locale de la phase sursaturée (NiP) entre 0%AtP et 5%AtP peut être représentée par une maille cfc dont un atome du plan (200) est remplacé par un atome de Phosphore comme l'indique le schéma suivant:



A partir de 5,5%AtP (figure 2F17), l'introduction d'atomes de phosphore se traduit par une texture (111) qui s'atténue jusqu'à 10,5%AtP (Figure 18(a)). Cette texture résiduelle (111) coéxiste avec une phase amorphe pour des concentrations supérieures à 5,5%AtP. Ceci se confirme sur la figure 2F17 par l'apparition d'un deuxième anneau diffus; la raie principale (111) du nickel s'élargit pour former le premier anneau diffus de la phase amorphe.

Les atomes de Phosphore tendent à transformer cette maille par insertion. Cette hypothèse a été retenue par Dietz [2B33] pour expliquer le comportement structurale (4%AtP<τ<15%AtP) de ses alliages électrodéposés

La phase amorphe parait s'affirmer dès 13,5%AtP environ (Figure 2F18(b)). Ceci est confirmé par la présence d'un premier anneau diffus et d'un deuxième présentant une dissymétrie du côté des grandes valeurs de k. Des éléments complémentaires déduits des fonctions de répartitions nous permettront d'affirmer cette hypothèse.

Figure 2F18(a): Fonction d'interférence de l'alliage NiP 10,5%AtP

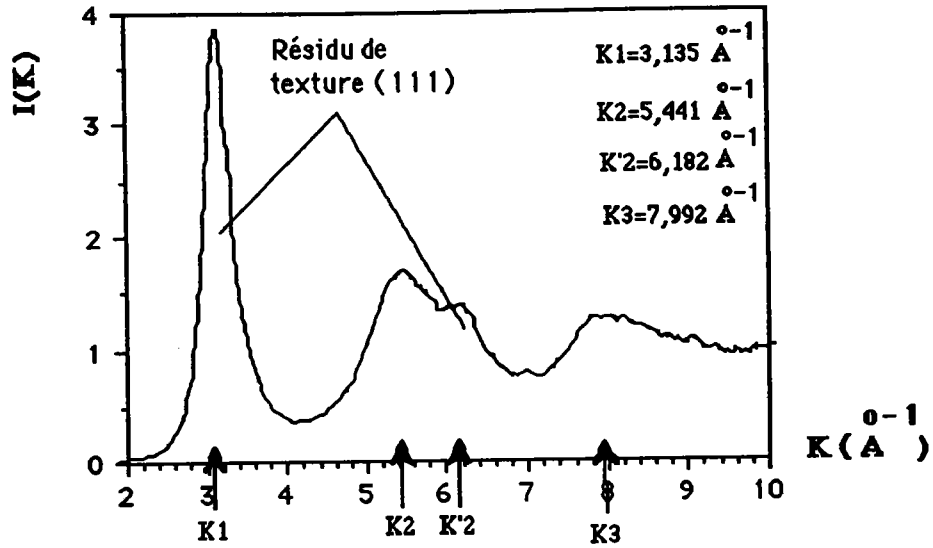


Figure 2F18(b): Fonction d'interférence de l'alliage NiP 13,5%AtP

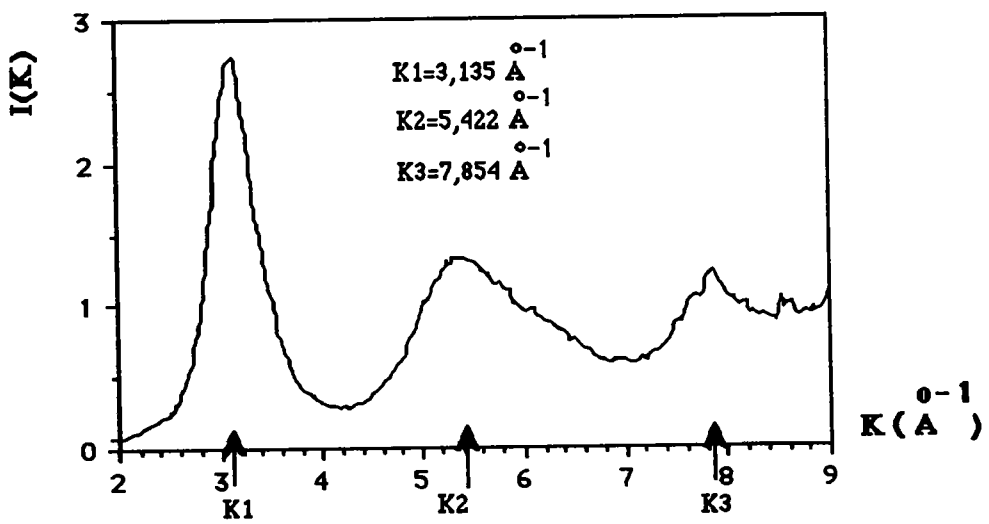
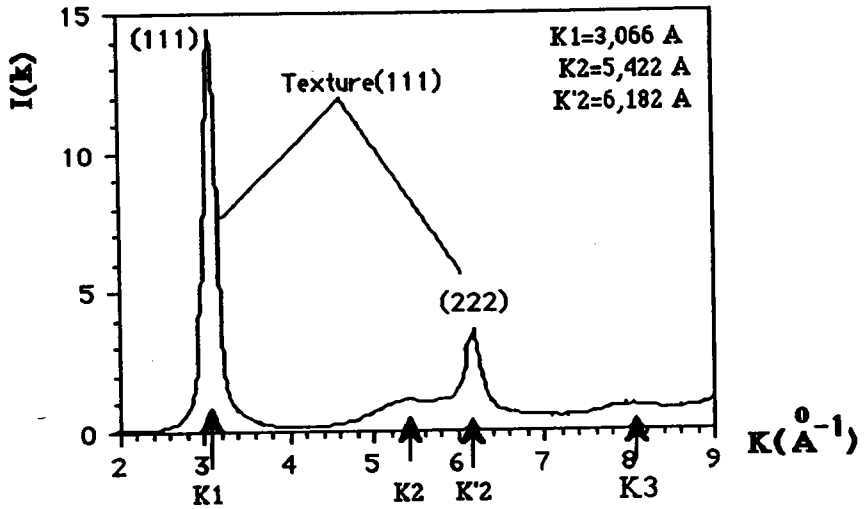


Figure 2F17: Fonction d'interférence de l'alliage NiP 5,5%AtP



J. Fléchon [2B13] a observé sur les dépôts chimiques une réactivité marquée du Phosphore. La dismutation en présence de soude d'un échantillon à 15,7%AtP permet de retirer 15,5% du Phosphore correspondant alors à une concentration en Phosphore de 13,3%AtP. Le Phosphore peut, d'après cette analyse se situer à l'intérieur des motifs rigides ou assurer la corrélation entre ces motifs. Cette analogie entre les dépôts chimiques étudiés par Fléchon et les dépôts électrolytiques a également été observée par Karbal [2B2] sur des alliages NiP électrodéposés avec agitation du bain sans toutefois en préciser la concentration atomique de Phosphore au delà de laquelle la phase amorphe s'affirme.

D'après les analyses effectuées par Fléchon [2B13] reprises par Machizaud [2B8], la phase (NiP) amorphe est constituée de cellules élémentaires (Ni-P) de prismes trigonaux de 9 atomes de Nickel entourant un atome de Phosphore. L'alliage amorphe est considéré comme un arrangement continu alléatoire d'agrégats dans une matrice riche en Phosphore dont l'ordre local dépend de la technique de fabrication (icosaédrique pour des dépôts chimiques et prismatique pour des dépôts plans)

***Identification de l'état amorphe**

L'état amorphe qui s'affirme donc au delà de 13,5%AtP environ, est comfirmé l'analyse suivante faite sur les figures 2F19(a)(b)et(c).

Afin d'étudier les différentes fonctions d'interférence, rappelons les caractéristiques principales observées sur ces fonctions pour divers matériaux amorphes [2B15]:

Figure 2F18(c): Fonction d'interférence de l'alliage NiP15,5%AtP

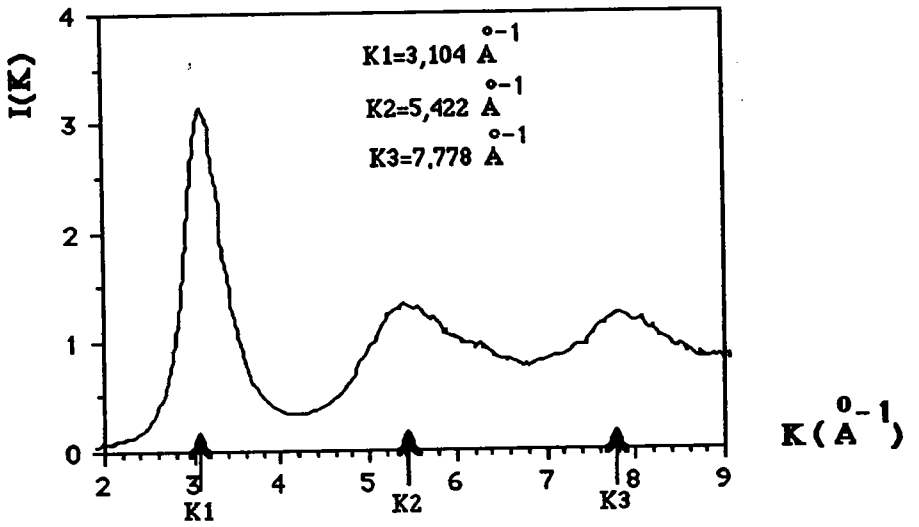


Figure 2F18(d): Fonction d'interférence de l'alliage NiP20,5%AtP

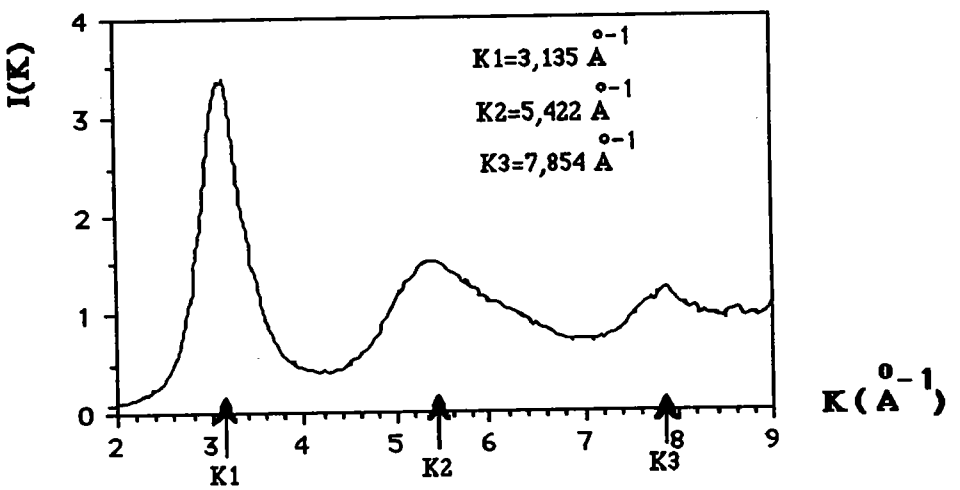
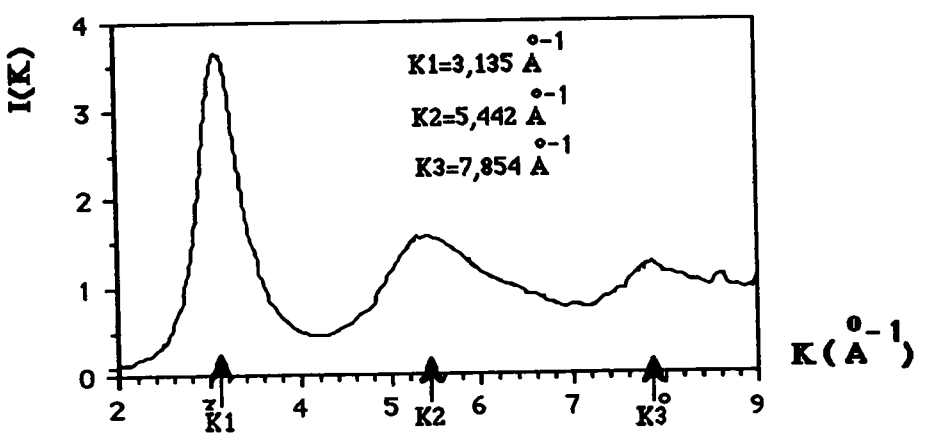


Figure 2F18(e): Fonction d'interférence de l'alliage NiP24,5%AtP



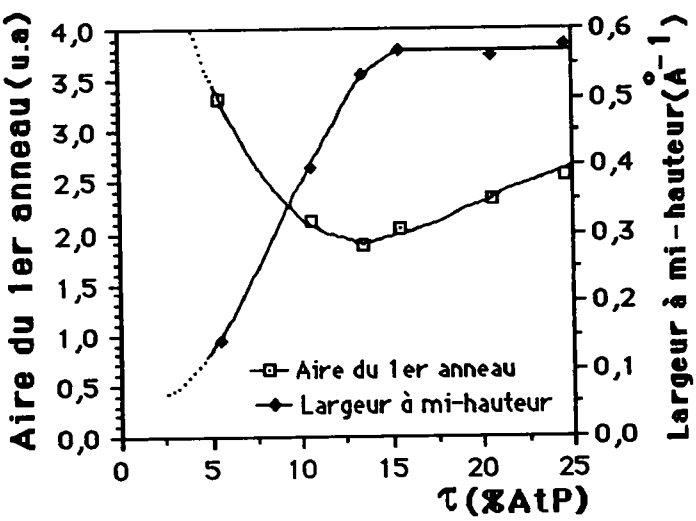
- Premier anneau intense
- Second anneau avec épaulement du côté des grandes valeurs du vecteur de diffusion
- Amortissement aux grands angles
- Rapport entre les positions des anneaux très voisins

Sur les figures 2F18(b, c, d et e), nous avons représenté les positions des trois premiers anneaux.

Nous constatons que le deuxième anneau présente une dissymétrie du côté des grandes valeurs de k sans toutefois pouvoir en définir un épaulement marqué. La position de cet épaulement est d'environ $6{,}2\,\mathring{A}^{-1}$.

Les valeurs correspondant à la position des deux premiers anneaux permettent d'affirmer que le rapport K2/K1 de nos alliages est très voisin quelleque soit la concentration en phosphore du dépôt; l'ordre local de la structure amorphe semble stable pour une concentration en phosphore supérieure à 14%AtP environ.

Figure 2F19: Evolution de l'aire et de la largeur à mi-hauteur du premier anneau



La largeur à mi-hauteur du premier anneau (figure 2F19) caractérisant la taille des agrégats ou cristallites confirme l'éxistance de l'ordre structurale particulier qui s'établit à partir de 14%AtP par son augmentation dès les faibles concentrations et par sa stabilisation à cette concentration.

Une variation analogue a été observée par Sonnberger et Dietz sur des dépôts électrolytique [2B33]:

-Stabilisation au delà de 15%AtP attribuée au domaine amorphe

-Augmentation rapide de la largeur à mi-hauteur entre

10%AtP et 15%AtP caractérisée par une structure microcristallisée dont les corrélations entre cristallites diminuent pour tendre vers l'état amorphe

Simultanément, l'aire du premier anneau (figure 2F19) diminue sensiblement lorsque la concentration croit pour tendre vers un minimum vers 14%AtP. Au delà de cette concentration, elle augmente légèrement caractérisant une augmentation de la corrélation entre les motifs élémentaires.

Ces remarques sont qualitatives et insuffisantes pour affirmer qu'une substance est amorphe aux rayons x. Des renseignements complémentaires peuvent être obtenus en calculant les fonctions de répartitions P(r) et de distributions radiales FDR(r).

β) Fonction de répartition et de distribution radiale

En effectuant la transformée de Fourier de s.i(s), nous obtenons la fonction de répartition réduite p(r). Cette transformée de Fourier a été calculée numériquement en utilisant un intervalle de calcul $\Delta s \leq 6.10^{-3}$ Å^{-1}.

Pour remplacer l'intégrale de Fourier par une somme discrète, l'intervalle d'intégration numérique doit être défini par la relation $\Delta s < 1/r_{max}$ où r_{max} représente la distance au-delà de laquelle les oscillations de la fonction de répartition réduite p(r) n'ont plus de signification. Pour les alliages étudiés, r_{max} est de l'ordre de 20Å correspondant à une valeur $\Delta s = 0{,}05$ Å^{-1}. Nous sommes donc largement en dessous de la valeur limite validant l'intégration numérique.

*Identification de l'état amorphe

Comme pour l'analyse des fonctions d'interférences, nous allons comparer les caractéristiques de nos dépôts en fonction des données générales des alliages amorphes [2B15]:

- Pic des premiers voisins: Coordinence moyenne d'environ 12
- Second pic avec épaulement: deuxième et troisième voisins différenciés
- Rapport des positions des maximas: R2/R1=1,68 et R'2/R1=1,95
- Produit K1R1=7,9 (indice de forte compacité)
- Longueur de cohérence des alliages amorphes de l'ordre de15Å

D'après l'analyse faite précédemment, les fonctions d'interférence

dont la concentration $\tau \geq$ 14%AtP environ présentent toutes les caractéristiques d'un alliage amorphe aux rayons X.

Nous avons calculé les fonctions de répartitions réduites p(r) de ces échantillons ($\tau \geq$ 13,5%AtP). Les figures 2F20(a)et(b) représentant deux de ces fonctions possèdent toutes un second pic avec épaulement marqué.

Les rapports R2/R1 et R'2/R1, consignés dans le tableau 2T2 suivant, sont proches des valeurs données par Mangin [2B15]:

TAGLEAU 2T2: Position relative du deuxième anneau et de l'épaulement

	13,5%	15,5%	20,5%	24,5%	[2B15]
R2/R1	1,7	1,72	1,72	1,76	1,68
R'2/R1	1,96	1,96	1,96	2,00	1,95

Le produit K1R1 est de 7,8 pour l'alliage NiP définissant ainsi un indice de forte compacité; caractéristique de l'état amorphe.

La longueur de cohérence estimée est la distance au-delà de laquelle les oscillations sont trop faibles pour être significatives. Elle est en moyenne de 16Å relativement proche de 14Å valeur obtenue par Waseda [2B16] pour l'alliage amorphe Ni(80)P(20) alors qu'à l'état liquide pour la même concentration en phosphore, il obtient une longueur de cohérence de l'ordre de 10,5Å.

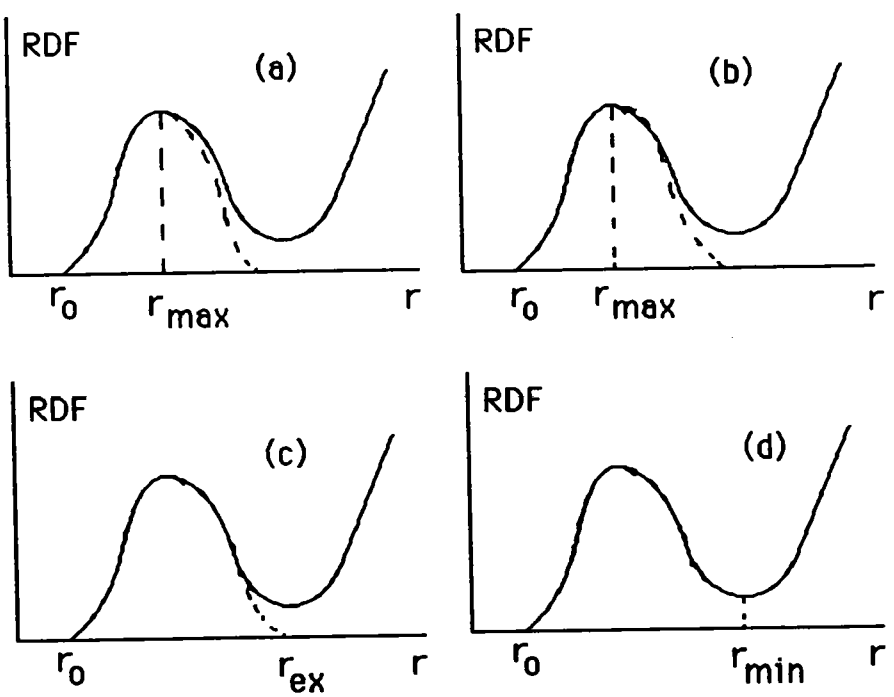


Figure 2F20(a): Fonction de répartition réduite de l'alliage NiP13,5%AtP

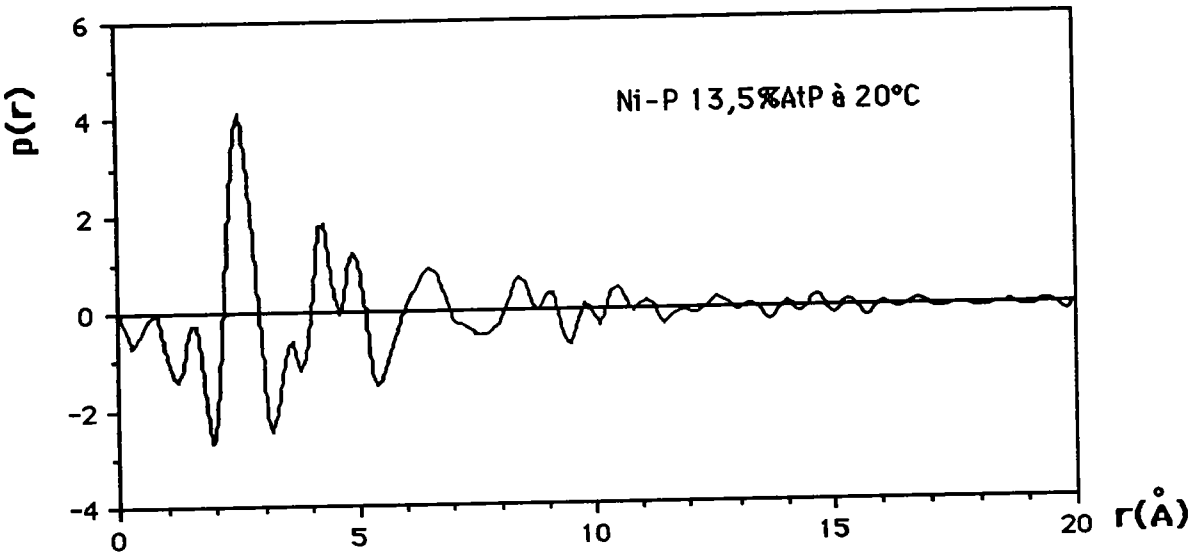
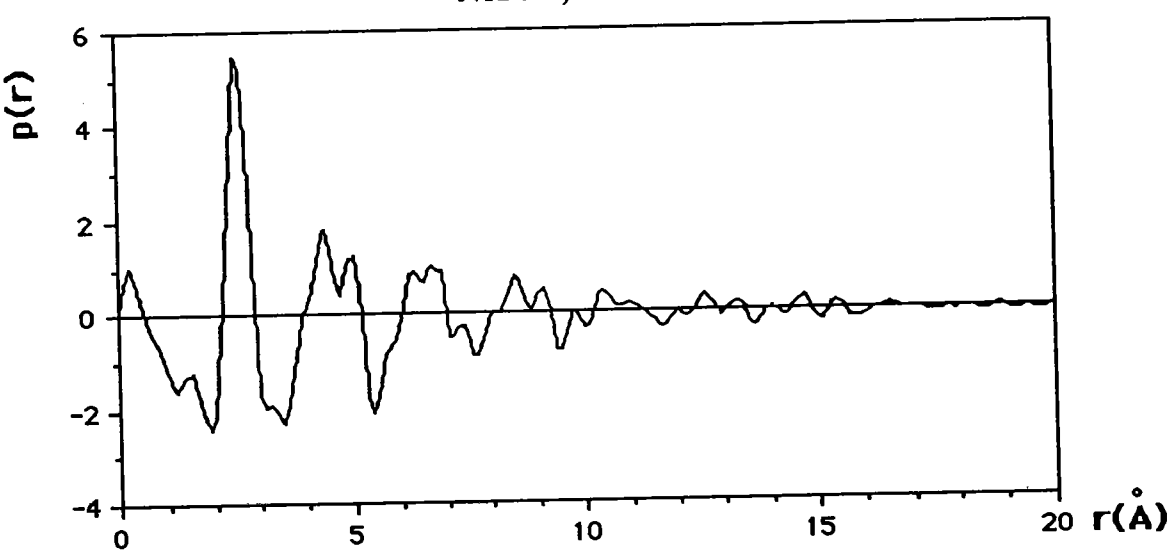


Figure 2F20(b): Fonction de répartition réduite de l'alliage NiP24,5%AtP



Pour calculer **la coordinence de nos alliages** à partir de la fonction de distribution radiale, quatres méthodes peuvent être employées
Pour les comparer, nous vous donnons les résultats pour le cuivre [2B16]:

Z(a)=9,9 Z(b)=10,3 Z(c)=10,9 Z(d)=11,3

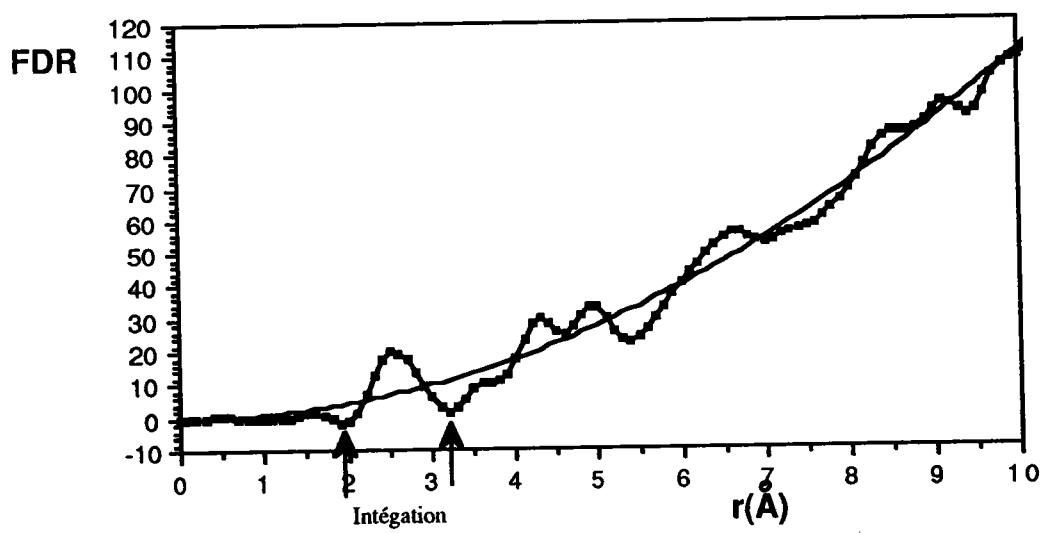
Nous avons utilisé la méthode (d) car elle tient compte de la dissymétrie du premier maxima. Les résultats sont obtenus par excès car cette méthode ne tient pas compte du chevauchement des deux premiers maximas.
A partir des courbes RDF(r) (Figure 2F21) qui oscillent autour de la parabole $4\pi r^2\rho_o$, nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau 2T3 suivant:

Tableau 2T3: Coordinence structurale

τ (%AtP)	13,5	15,5	20,5	24,5	[2B15]
Z	12,2	12,35	12,5	12,47	12

La coordinence des alliages est donc de l'ordre de 12,3 très proche de 12, valeur moyenne donnée par Mangin pour différents types d'alliages amorphes (Métal de transition-Métalloïde). Nos résultats sont de l'ordre de 12,3 donc en bon accord avec les données bibliographiques pour les alliages amorphes [2B15] et notamment avec les résultats obtenus par Karbal [2B2] pour des alliages électrodéposés avec agitation.

Figure 2F21: Fonction de distribution radiale de l'alliage Ni-P20,5%AtP



Nous pouvons donc après comparaison avec les résultats obtenus pour d'autres alliages considérer nos échantillons comme étant amorphes lorsque le taux de phosphore est supérieur à 14%AtP environ.

Afin de préciser l'influence des voisins dans la structure désordonnée, nous présentons dans le tableau 2T4 suivant les amplitudes relatives des anneaux et pics rapportées respectivement à celles du premier anneau de la fonction d'interférence et du premier pic de la fonction de répartition.

Tableau 2T4: Amplitude relative des différents pics Pi/P1->Fonction de répartition et des différents anneaux Ii/I1->Fonction d'interférence)

	P2/P1 I2/I1	P3/P1 I3/I1
13,5%	0,418 0,484	0,215 0,444
15,5%	0,303 0,422	0,196 0,391
20,5%	0,404 0,452	0,220 0,372
24,5%	0,327 0,430	0,164 0,347

Nous constatons que l'amplitude du 2ème pic de la fonction de répartition correspond à 35% environ de celle du pic principal. Une observation similaire peut être faite concernant le 2ème anneau de la fonction d'interférence mais la diminution est moins importante. Le troisième pic ne correspond plus qu'à 20% environ comparé à l'amplitude du 1er pic. La diminution d'amplitude est très rapide définissant un ordre à courte distance et confirmant la valeur de la longueur de cohérence obtenue et comparée avec celle d'autres alliages amorphes tels Co-P et PdSi [2B47] ainsi que NiP Chimique[2B1]

***Comparaison avec l'analyse des modèles se rapportant aux alliages NiP**

La modélisation de matériaux amorphes se présente actuellement sous deux approches différentes:

-Empilement compact aléatoire de sphères dures dont l'ordre local résulte d'un assemblage de sphères dures dont la compacité est maximale

-ordre local se référant à des unités structurales définies

Le modèle D.R.P.S. (Dense random packing of hard spheres) a été proposé par Bernal [2B15] pour décrire la structure des métaux liquides monoatomiques. Il a été repris par Finney [2B19] [2B20] puis appliqué aux

alliages de types NiP par Cargill [2B14] pour comparer la fonction de distribution radiale à celle calculée par Finney pour un taux de remplissage de 0,63.

Le diamètre des sphères dures utilisées par Cargill est de 2,42Å. L'épaulement apparait sur la fonction d'interférence.

Machizaud a repris le modèle de Finney et Bernal en remplaçant les sphères dures par des motifs élémentaires rigides afin de déterminer la dimension de ces éléments rigides [2B8]. Il en déduit que la structure de l'alliage NiP Chimique peut être formée d'unités structurales corrélées entre elles formant un amas de 7,5Å de diamètre sur lequel les sphères dures du modèle de Finney viennent s'agglomérer en D.R.P.

Par l'analyse de nos fonctions de répartitions réduites, nous avons tenté d'effectuer une approche similaire.

Le tableau suivant consigne les valeurs des positions des pics des voisins rapportées à celles du pics des premiers voisins ainsi que les rapports correspondant dans l'approche théorique de Finney et Bernal.

Tableau 2T5: Comparaison entre les positions relatives des voisins dans l'alliage NiP avec l'approche théorique de Finney (Sphères dures)

	Finney	Echentillons NiP électrodéposés				
	D.R.P.	ri (Å)	ri/r1	ri/r2*1,732	ri/r3*1,992	ri/r4*2,65
Ech.13,5%	1	2,49	1	1,0164	1,0164	1,0177
	1,732	4,243	1,704	1,732	1,7319	1,734
	1,992	4,88	1,96	1,992	1,992	1,995
	2,65	6,484	2,604	2,647	2,647	2,65
	3,5	8,386	3,368	3,423	3,423	3,4275
Ech. 15,5%	1	2,52	1	1,007	1,018	1,0175
	1,732	4,335	1,72	1,732	1,752	1,75
	1,992	4,93	1,956	1,97	1,992	1,9905
	2,65	6,562	2,604	2,622	2,651	2,65
	3,5	8,5	3,376	3,4	3,438	3,435
Ech. 20,5%	1	2,51	1	1,012	1,018	1,016
	1,732	4,297	1,712	1,732	1,743	1,739
	1,992	4,91	1,956	1,979	1,992	1,987
	2,65	6,546	2,608	2,6385	2,656	2,65
	3,5	8,474	3,376	3,4155	3,438	3,43

Dans son étude, Machizaud obtient une concordance satisfaisante à

partir du troisième voisin en choisissant comme référence le pic à 4,85Å. Il en déduit qu'un noyau centrale doit déjà être formé de diamètre 7,5Å (soit 4,85 + 2*1,24) sur lequel viennent s'agglomérer les atomes en D.R.P.

Le tableau 2T5 présente les résultats obtenus pour nos alliages.

L'échantillon à 13,5%AtP présente une bonne concordant à partir du deuxième voisin en prenant comme référence le pic à 4,243Å avec toutefois un léger écart sur le 5ième voisin. Mais cet écart subsiste lorsque l'on analyse l'évolution par rapport au troisième voisin. La dimension du motif élémentaire rigide parait être de (4,243 + 1*1,24) 6,75Å.

L'accord entre le modèle de Finney et les résultats obtenus pour l'échantillon à 15,5%AtP est acceptable à partir du troisième voisin en prenant comme référence le pic à 4,93A. Ceci correspond donc à un élément rigide de diamètre (4,93 + 2*1,24) soit 7,41Å légèrement supérieur au précedent.

Le troisième voisin est également le pic de référence pour l'échantillon à 20,5%AtP correspondant à 4,91Å soit un diamètre du motif de (4,91 + 2*1,24) 7,39Å.

***Discussion**

De cette étude comparative, nous pouvons qualitativement en déduire une analogie entre la dimension des agrégats ou motifs rigides (7,5Å) de la structure locale des dépôts chimiques NiP [2B8] et électrolytiques.

Nos alliages NiP électrodéposés sans agitation du bain serait donc formés d'éléments rigides définits constituant l'ordre local de la structure avec toutefois une légère singularité vers 14%AtP concentration atomique pour laquelle le diamètre du motif de base parait être plus faible.

Plusieurs motifs élémentaires ont été proposés pour expliquer le comportement structural de l'alliage NiP partant de l'hypothèse de sphères dures de Finney et Bernall.

Parmis ceux ci, les plus adaptés sont les suivantes d'après Machizaud [2B8]:

*Tétradécaèdre irrégulier existant dans la structure Ni_3P tétragonale

*Tétradécaèdre dont le prisme à base triangulaire est droit du type Ni_2P.

*Icosaèdre pour les dépôts chimiques

En supposant avec Finney (à partir des mesures de densité

effectuées par Cargill) que 55% des atomes de Phosphore se situent au centre des motifs et peuvent donc combler les trous dans l'alliage amorphe, il parvient à expliquer l'apparition de la structure amorphe à 13,75%AtP et son affirmation au delà [2B8].

Cette hypothèse est vérifiée pour nos alliages électrodéposés. En effet, ils présentent une singularité vers 14%AtP

-un seul pic de cristallisation sur les thermogrammes
-Largeur à mi-hauteur stabilisée à partir de 14%AtP
-Aire minimale du premier anneau
-Diamètre minimal du motif élémentaire rigide

Nous pouvons donc supposer que nos alliages électrodéposés sans agitation se comportent en général comme les dépôts chimiques étudiés par Fléchon [2B13] et Machizaud [2B8] mais dont le motif élémentaire est toutefois différent; l'alliage amorphe est composé d'éléments rigides centré sur un atome de Phosphore et, si la composition dépasse 14%AtP environ, les atomes de Phosphore viennent se répartir entre les arrangements assurant la corrélation entre les unités.

L'échantillon de composition proche de 14%AtP se trouve alors dans une configuration structurale privilègiée [2B8], la corrélation entre les unités étant minimale.

Une étude précise sur l'ordre à moyenne distance permettrait de lever l'indétermination qui subsiste quant à l'arrangement des motifs rigides entre eux en fonction du taux de Phosphore.

3) Analyse structurale en fonction des traitements thermiques

Introduction

Pour analyser nos échantillons après différents recuits, nous avons utilisé le rayonnement $\lambda CuK\alpha$. Le support en cuivre laminé a été au préalable retiré des dépôts à étudier pour éviter toute diffusion du Cu dans l'alliage. Les compositions retenues pour cette analyse sont les suivantes:

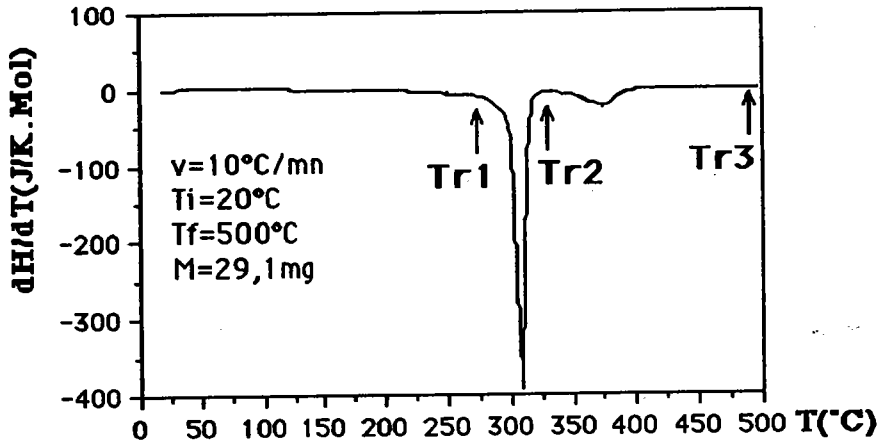
5,5 - 10,5 - 14,5 - 15,5 - 20,5 - 24,5%AtP

Par la composition en phosphore de ces échantillons, nous couvrons donc l'ensemble du domaine de concentration.

Pour choisir les températures de traitement thermique, nous nous sommes inspirés des résultats obtenus lors de l'analyse thermique effectuée précédemment. La figure 2F22 correspondant à l'échantillon

15,5%AtP illustre ce choix (Deuxième Partie, Ch. III, 3.C.)

Figure 2F22: Chaleur spécifique apparente (Ech.15,5%AtP)



* **Tr1:** Premier recuit à 280°C afin d'éliminer l'excés de volume libre dans la structure brute de fabrication. Aucune étape de cristallisation n'a été détectée avant cette température

* **Tr2:** Deuxième recuit à 350°C afin d'analyser le dépôt après la première phase de cristallisation.

* **Tr3:** Troisième recuit à 500°C correspondant à la stabilisation finale des dépôts après la deuxième étape de cristallisation.

Nous avons donc placé chaque échantillon dans un four à la température de 280°C pendant 10mn. Les deuxième et troisième traitements ont été rélisé dans les mêmes conditions aux températures de 350°C puis 500°C. Aprés chaque traitement thermique, l'échantillon a été refroidi lentement puis analysé aux rayons X à la température ambiante.

Avant d'étudier ces différentes étapes dans l'évolution structurale, rappelons que les échantillons ont été analysés dans l'état brut de fabrication. L'intensité diffusée par ces alliages dont la concentration est supérieure à 4,5%AtP se présente sous la forme d'un anneau diffus et de faible amplitude dont le maxima se situe à 22,3°.

Les intensités expérimentales enregistrées après traitement thermique des alliages ont été corrigées du bruit de fond et l'intensité des raies a été râpportée à celle de la raie la plus intense: soit pour le Nickel soit pour le Phosphure Ni_3P.

Le système de diffraction utilisé n'offrant pas une reproductibilité parfaite entre chaque série de mesures (le faisceau d'ayant pas une intensité parfaitement équivalente entre deux series de mesures), aucune

corrélation d'amplitude n'a été tentée d'un échantillon à l'autre. Nous présenterons donc nos spectres en intensité relative selon les critères suivants:

*Pour le pic principale Ni(cfc) I=200 et pour le pic le plus intense de la structure Ni3P I=100 si le pic du nickel est le plus intense.

*I=100 pour le pic le plus intense de la phase Ni3P et le pic du nickel sera rapporté à celui de la structure Ni3P de référence si le pic du Nickel n'est pas le plus intense.

Les éléments théoriques qui nous permettrons d'analyser l'évolution thermique et structurale de nos échantillons sont consignés dans le tableau 2T6 suivant [2B22]. Les intensités des différentes raies sont rapportées à la structure correspondante: cubique à faces centrées pour le Nickel et tétragonale pour le Phosphure Ni3P

a) Analyse pour le traitement thermique à 280°C

α)Analyse générale

Ce traitement thermique correspond à la relaxation sans cristallisation d'aprés l'analyse microcalorimétrique.

Tableau 2T6: Données structurales théoriques de Ni(cfc) et Ni3P tétragonale

Plan réticulaire	θ (°)	Intensité rel.
Ni3P (301)	15,75	5
Ni3P (400)	20,08	5
Ni3P (002)	20,52	5
Ni3P (321)	20,835	100
Ni3P (330)	21,36	45
Ni3P (112)	21,775	40
Ni (111)	22,25	100
Ni3P (420)	22,575	80
Ni3P (202)	22,97	20
Ni3P (411)	23,26	100
Ni3P (222)	25,29	20
Ni (200)	25,865	42
Ni3P (510)	25,955	35
Ni3P (312)	26,315	55
Ni3P (431-501)	27,62	30
Ni3P (440)	29,05	?
Ni3P (402)	29,38	5
Ni3P (521)	29,63	10

L'anneau diffus observé sur les échantillons bruts de fabrication traduit le

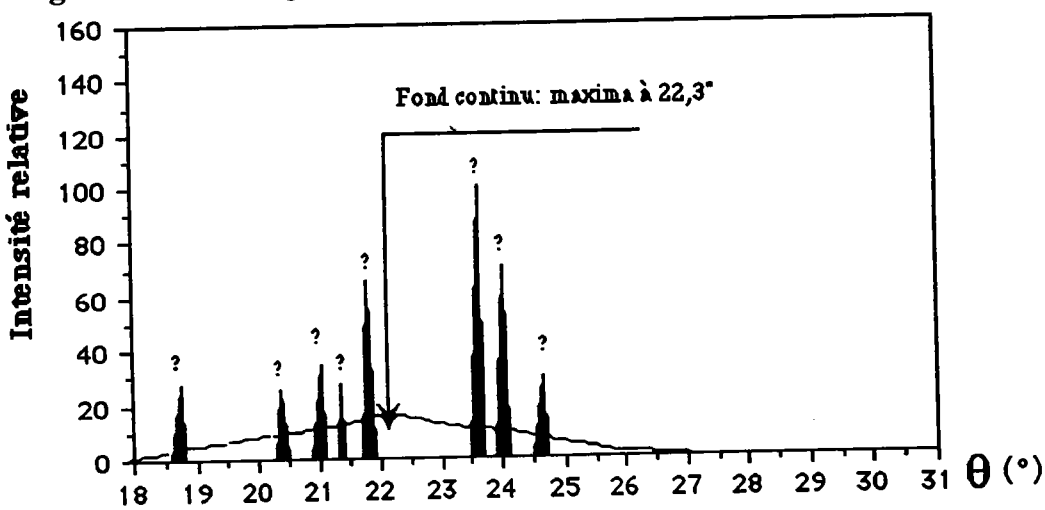
désordre de la structure (Ni-P). En effectuant un traitement thermique, le système tend à se restructurer partiellement par élimination du volume libre à l'origine de la relaxation structurale des amorphes.

Ce phénomène de réorganisation se traduit sur nos spectres par l'apparition d'un anneau plus intense à 22,25° et celà pour tous nos échantillons.

La structure amorphe antèrieure subsiste toutefois confirmée par l'abscence de raie correspondant à une structure cristalline.

β) Cas particulier: Echantillon 24,5%AtP Tr1=280°C

Figure 2F23: Spectre R.X.(CuKα) - Ech. 24,5%AtP (Tr=280°C)



Les positions angulaires (en degré) et les amplitudes relatives des pocs de diffraction relevés sur le diagramme X (Figure 2F23) sont consignées dans le tableau 2T7 suivant:

Tableau 2T7: Position angulaire et amplitude des raies de l'alliage 24,5%AtP recuit à 280°C

θ (°)	20,4	21,05	21,35	21,75	21,8	23,65	24,05	24,65
Intensité	25,45	34,5	28,6	68,6	62,45	100	70,9	29,1

Un anneau diffus se superpose à cette serie de pics dont le maxima se situe vers 22,3°. L'apparition aux rayons X de cette phase (Ni-P) intermédiaire est donc provoquée par la réorganisation progressive d'une

Figure 2F24(a): Diagramme R.X.(CuKα) - Ech.5,5%AtP (Tr=350°C)

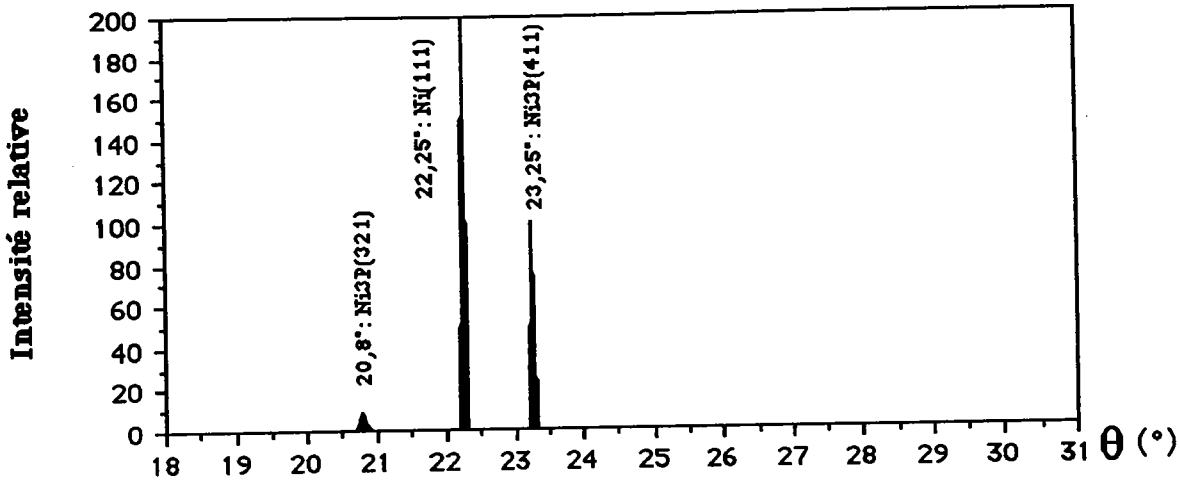


Figure 2F24(b): Diagramme R.X.(CuKα) - Ech.10,5%AtP (Tr=350°C)

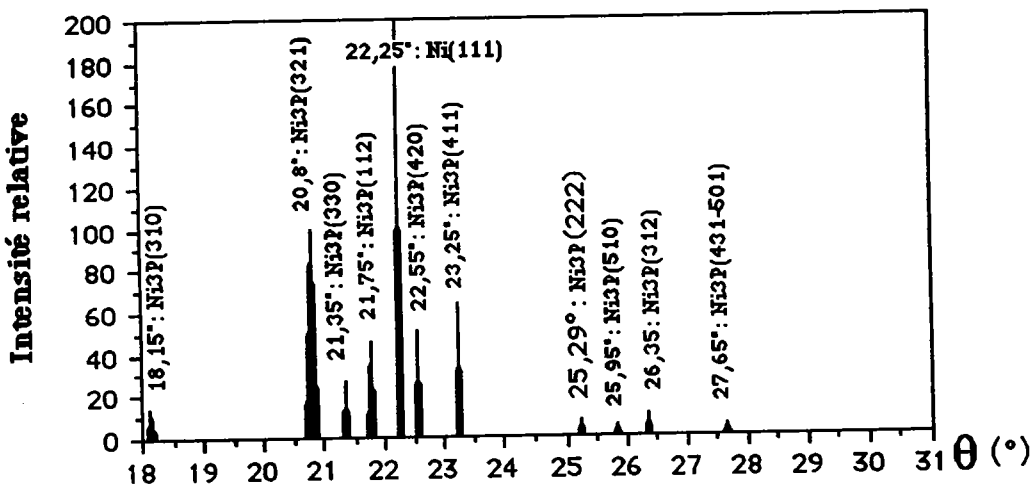
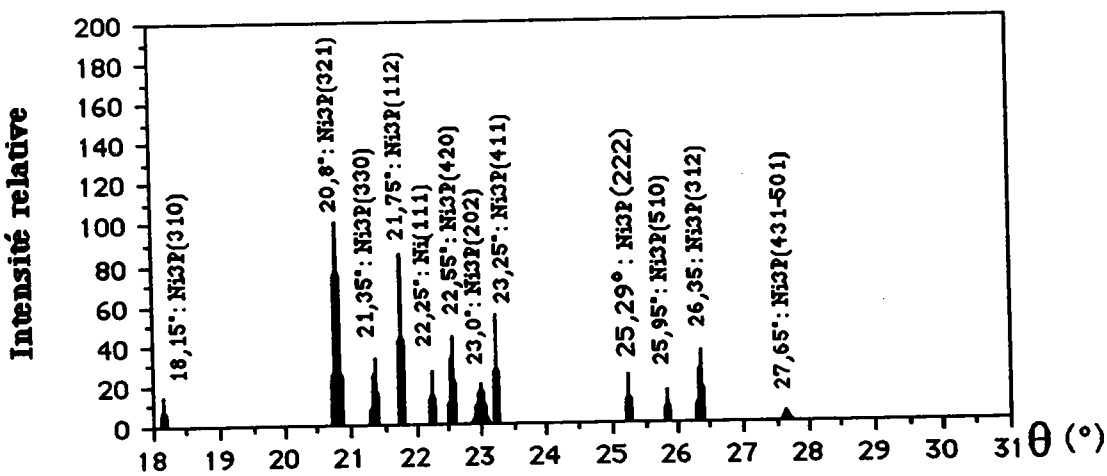


Figure 2F24(c): Diagramme R.X.(CuKα) - Ech.13,5%AtP (Tr=350°C)



partie de la phase amorphe; le reste conservant sont aspect désordonné d'origine. D'après Bouroukba, cette phase structurale métastable aurait la composition Ni_3P [2B3].

Machizaud a pu observé les mêmes anomalies sur ces dépôts chimiques à 25%AtP [2B23] ainsi que Mbemba sur les dépôts électrolytiques avec agitation du bain [2B1]. Des études systématiques à des traitements thermiques voisins et dans un domaine de concentration plus large permettraient d'identifier cette phase et d'en étudier sa présence en fonction de la concentration en métalloïde.

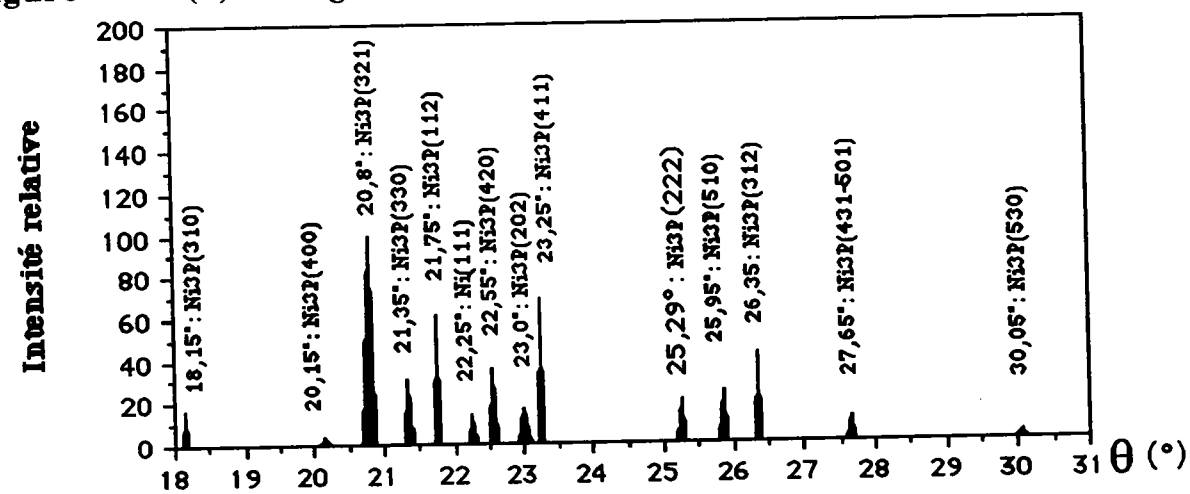
b)Analyse des échantillons recuits à 350°C

Cette température correspond à la fin de la première étape de cristallisation et au début de la deuxième étape de cristallisation.

A cette température, tous les échantillons sont, d'aprés l'analyse thermique, soit dans un état métastable intermédiaire soit en court de transformation quasi achevée de la première étape de cristallisation. Les figures 2F24(a)(b)(c) et (d) illustrent cette transformation structurale. Par rapport à la configuration structurale à 280°C où seule la raie (111) du Nickel apparaissait, dans cette nouvelle phase coéxistent la structure Ni(cfc) et Ni_3P(tétragonale).

Il est toutefois à noter qu'à partir de 13,5%AtP (Figure 2F24(c)), l'amplitude de la raie principale du Nickel est très faible devant celle de la phase Ni_3P comme l'illustrent les figures 2F24(b) et 2F24(c).

Figure 2F25(d): Diagramme R.X.(CuKα) - Ech.15,5%AtP (Tr=350°C)



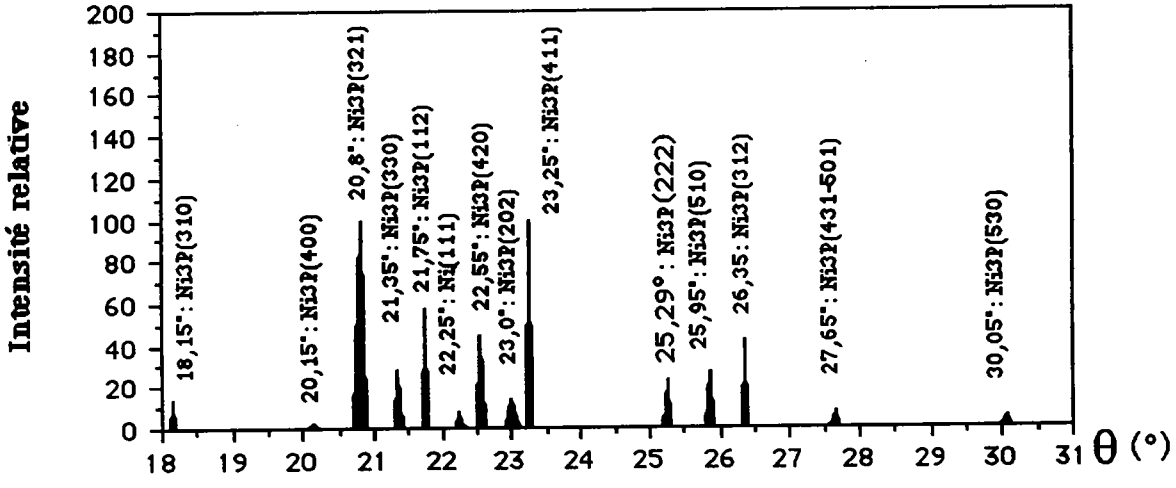
L'échantillon correspondant à 24,5%AtP subit les mêmes transformations structurales durant ce traitement thermique(figure 2F25).

Les raies particulières observées pour le recuit à 280°C disparaissent au profit des raies caractèrisant la structure Ni_3P tétragonale.

Il apparait toutefois que pour la plupart de nos échantillons la première étape de cristallisation est achevée. Ceci explique les modifications sensibles observées sur les diagrammes précédent.

Afin d'analyser avec précision l'évolution de la phase structurale métastable sitée au chapitre précédent il serait nécessaire de disposer d'un diffractomètre pouvant relever les diagrammes durant les traitements thermiques succécifs.

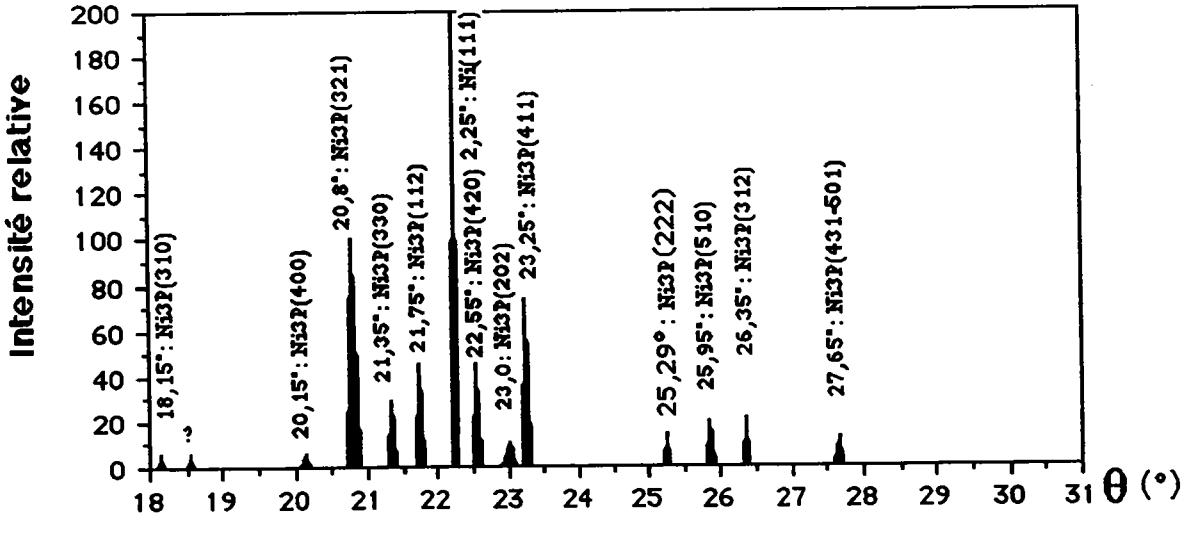
Figure2F25: Diagramme R.X.(CuKα)Ech.24,5%AtP(Tr=350°C)



c) Analyse des échantillons recuits à 500°C

α)Etude générale (Figure 2F26)

Figure 2F26: Diagramme R.X.(CuKα) - Ech.13,5%AtP (Tr=500°C)



Le recuit à 500°C correspond à la stabilité finale des dépôts. Les intensités diffusées ne présentent que de trés faibles modifications par rapport au recuit à 350°C (figure 2F24(c)). Ceci est du précédent traitement thermique à 350°C entrainant l'apparition de la première étape de cristallisation et l'amorce de la deuxième étape de cristallisation de l'échantillon.

Comme l'on démontrés Pittermann [2B5] puis Bouroukba [2B3], la phase finale est composée de la coéxistance d'une structure Ni_3P (tétragonale) et Ni (cfc) quelque soit le type de fabrication.

En particulier, on peut noter la détection de la raie Ni(200) pour les faibles concentrations et des raies Ni_3P(202), Ni_3P(400) et Ni_3P(530) pour les concentrations plus élevées. Les différentes structures cristallines s'affirment donc et leur importance relative dépend du taux de phosphore dans le dépôt.

Notament la raie (111) du Nickel ne subit pratiquement aucune modification d'amplitude lorsque l'on passe de 350°C à 500°C pour les échantillons de concentration inférieure à 13,5%AtP. La première étape de cristallisation est donc caractérisée par la réorganisation du Nickel (cfc).

4) Conclusion

L'état structurale des dépôts électrolytiques présente certaines similitudes avec les dépôts chimiques étudiés par Machizaud aussi bien à l'état brut qu'après différents recuits notament la dimension des motifs rigides ainsi que la coordinance structurale mais la symétire locale est différente.

L'analyse des fonctions de répartitions réduites en complément de l'analyse calorimétrique nous ont permis d'identifier partiellement le motif élémentaire rigide constituant la base de l'état structurale amorphe:

-Coordinance structurale égale à 12 identiques aux dépôts électrolytiques avec agitation du bain et chimiques.

-ordre local étendu jusqu'au troisième anneau

-Dimension des motifs rigides de l'ordre de 7,4A avec un minimum de taille à 14%AtP

-Forte compacité

-Stabilisation de la largeur à mi-hauteur et diminution de l'aire des anneaux jusqu'à un minimum vers 14%AtP puis augmentation peu sensible similaire aux alliages électrodéposés étudiés par Sonnberger et Dietz [2B33].

Des différences sont toutefois à noter [2B23] entre dépôts chimiques et électrolytiques:

-Dépôts chimiques: ordre local icosaédrique prépondérant

-Dépôts électrolytique: ordre local composé de prismes Ni-P prépondérant .

Nous pouvons également, des remarques précédentes, dégager deux domaines caractérisant l'alliage NiP:

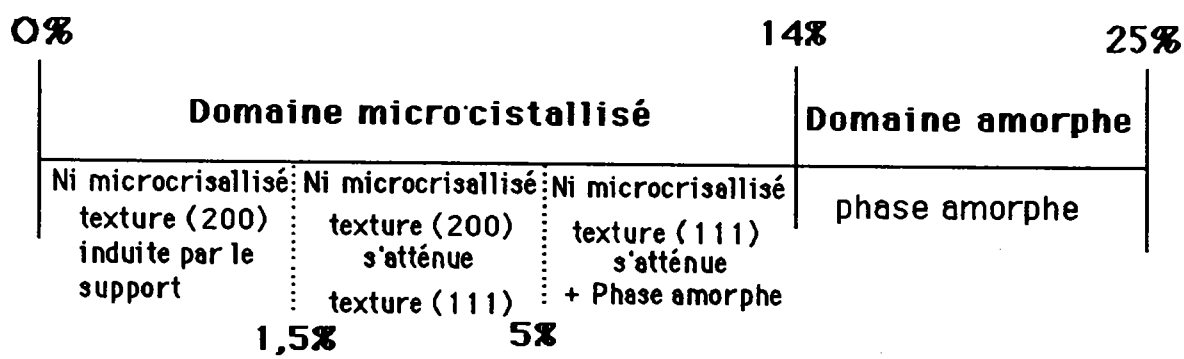
*** De 0 à 14%AtP environ: Domaine microcrisatallisé**

Ce domaine parait en partie similaire à celui proposé par Dietz et Sonnberger [2B33] excepté pour l'intervalle O%AtP-5%AtP

Texture (200) de 0 à 1,5%AtP caractérisée par une modification relative de l'amplitude des raies caractéristiques du Nickel cubique faces centrées. Puis de 1,5%AtP jusqu'à 5%AtP environ on observe une atténuation de la texture (200) induite par le support attribué à la substitution du Nickel par le Phosphore dans la maille cfc Ni. Enfin jusqu'à 14%AtP diminution de la texture (111) et établissement progressif de la phase amorphe provenant d'une réorganisation de la maille cfc par insertion du Phosphore dans cette maille.

*** De 14 à 25,5%AtP: Phase amorphe**

Comme pour l'analyse thermique, ces domaines peuvent être représentés schématiquement:



Les traitements thermiques ont permis de confirmer les observations faites sur l'état brut de fabrication notament pour la

transformation de l'alliage 13,5%AtP ainsi que sur la carctérisation des étapes de cristallisation:

- Relaxation jusqu'à 280°C
- Transformation partielle de la phase amorphe en une structure tétragonale à 350°C pour les concentrations supérieures à 13,5%AtP et réorganisation des structures Ni(cfc) et Ni_3P tétragonale entre 350 et 500°C
- Réorganisation de la structure Ni(cfc) entre 280°C et 350°C pour les concentrations inférieures à 13,5%AtP
- Existence d'une phase intermédiaire après recuit à 280°C pour les alliages dont le taux de phosphore est proche de 25%At
- Existence de deux structures dans les alliages après traitement à 500°C caractérisées par Ni cfc et Ni_3P tétragonale comme le suggère le diagramme d'équilibre du système (NiP).

CHAPITRE III: PROPRIETES MAGNETIQUES

Introduction

Historique [2B4]: Pierre Curie a été le précurseur du magnétisme en tant que science moderne. Dans sa thèse de 1895, il étudie l'influence de la température sur les propriétés magnétiques des corps. Deux lois fondamentales s'en dégagent:

- **Diamagnétisme:** aimantation opposée au champ, coefficient d'aimantation très faible, négatif et indépendant de la température.
- **Paramagnétisme:** coefficient d'aimantation positif et variant inversement avec la température soit M=C.H/T où C est appelée constante de Curie.

Puis la théorie de Weiss (présentée en 1907) donne une forme mathématique aux idées qualitatives de Pierre Curie sur le ferromagnétisme. De ces travaux résulte la loi de Curie-Weiss concernant les variations thermiques de l'aimantation:

$$M = \frac{C\,H}{T-Tc}$$

Tc est ici la température (de Curie) au-delà de laquelle le corps concerné devient paramagnétique. Lorsque la température se trouve en dessous de cette limite, le corps est alors ferromagnétique et présente une aimantation spontanée même en l'absence de champ appliqué.

La théorie de Weiss prévoit également l'existence de domaines magnétiques pour expliquer cette aimantation. Elle conduit donc à la formation de cycles d'hystérésis plus ou moins larges selon les particularités du corps étudié.

Par la suite, d'autres phénomènes ont été observés dont les principaux sont l'antiferromagnétisme en 1932, le ferrimagnétisme vers 1948 et le superparamagnétisme en 1938.

La pluspart des études ont été faites sur des corps purs. L'étude des alliages métalliques n'est apparue systématiquement qu'un peu plus tard.

Les alliages de type métal de transition - métalloïde: D'une façon générale, les alliages de type métal de transition(MT) - métalloïde(m) possèdent un moment magnétique moyen. Ce moment est toutefois plus faible que celui des métaux de transitions qu'ils contiennent. Cet effet résulte essentiellement du désordre chimique introduit par les métalloïdes [2B24]. Une température d'ordre magnétique caractérise donc également ces matériaux. Cette température de Curie varie avec la nature et la concentration en métal de transition.

Dans ce chapitre, nous traiterons donc particulièrement les propriétés magnétiques de nos dépôts (Ni-P) de type MT-m.

Nous analyserons dans un premier temps la réponse des différents alliages (brut de fabrication) à température constante (4,2K) en fonction du champ extérieur appliqué. Ceci nous permettra, à partir des cycles d'hystérésis obtenus, de caractériser l'aimantation spécifique à saturation, l'aimantation rémanente ainsi que le champ coercitif.

Nous nous pencherons ensuite sur l'évolution thermo-magnétique des échantillons à champ fort ou faible mais constant. Nous étudierons donc l'évolution de l'aimantation spécifique, de la susceptibilité et de la température de Curie en fonction du taux de métalloïdes.

Nous achèverons cette étude par l'analyse des échantillons bruts et recuits à 800K à température constante (300K) en fonction du champ appliqué.

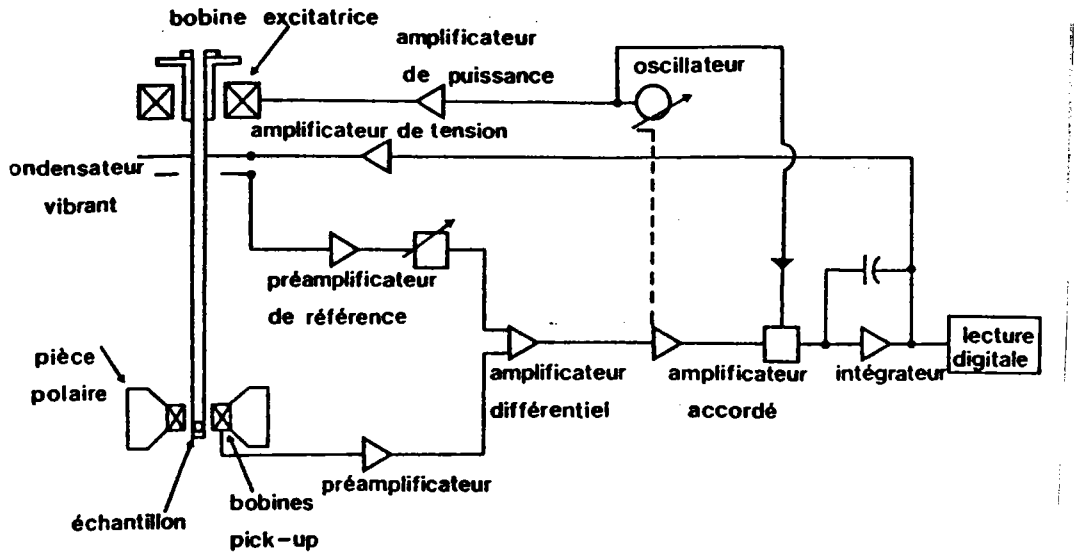
1) Techniques de mesures et d'analyses

a)Appareillage [2B25]

Nous avons utilisé, pour déterminer l'évolution du moment magnétique, un magnétomètre de Foner (Service commun de l'Université de NancyI sous la responsabilité de Mr Hubsch)

La méthode utilisée, pour ce type d'appareil, est basée sur l'induction créée par un échantillon vibrant à l'extrémité d'une tige (porte-échantillon en Plexiglas pour les températures inférieures à l'ambiante et en Nitrure de Bore pour les hautes températures) dans un champ magnétique. Le champ magnétique oscillant du dipôle résultant induit une tension dans des bobines fixes. Une seconde tension est induite dans une

bobine similaire de référence. Le rapport tension de référence sur tension de l'échantillon est alors proportionnel au moment de l'échantillon.
Le principe du magnétomètre de Foner est représenté sur ce schéma



L'échantillon est placé au centre d'un électro-aimant dont les pièces polaires sont munies de bobines pick-up. La vibration de l'échantillon est assurée par un système transducteur piloté par un oscillateur. Le signal induit dans les bobines pick-up est comparé au signal de référence fourni par un condensateur vibrant dont une plaque est solidaire du transducteur. Les deux signaux synchronisés, amplifiés et redressés sont envoyés dans un amplificateur différentiel. Le signal de sortie ne résulte donc que de l'interaction de la matière étudiée avec le champ magnétique appliqué. Après passage dans un intégrateur, il est proportionnel au moment magnétique de l'échantillon.

Les caractéristiques du magnétomètre sont:

- Champ magnétique : de -1600KA/m à +1600KA/m
- Réglage de la position dans l'entrefer dans les trois directions
- Possibilité de démagnétiser l'échantillon avant une série de mesures
- Pilotage de l'ensemble par ordinateur TEK-4051
- Sensibilité des mesures : 8 calibres de 10^{-6} à 10^{2} emu

Les échantillons utilisés sont des dépôts cylindriques. La masse Δm effective de (Ni-P) étudiée est prédéterminée en connaissant l'épaisseur e du dépôt, la longueur L et le diamètre ϕ de l'échantillon, par la relation suivante:

$\Delta m = \pi.L.e.d.\phi$ (d est la masse volumique du dépôt étudié)

(L:longueur, e:épaisseur, ϕ:diamètre de l'échantillon)

Puisque le support du dépôt est une tige cylindrique de cuivre, le diamagnétisme du cuivre peut intervenir dans les mesures d'aimantations de nos divers échantillons. La susceptibilité magnétique du cuivre est de $-6,16.10^{-6}$ cm^3/mole et n'influencera la mesure que pour des champs forts et une aimantation inférieure à 5KA/m (à champ fort).

b) Rappel sur les grandeurs magnétiques [2B18]

Afin d'éliminer toute ambiguité concernant les différentes grandeurs mesurées ou calculées dans le système (SI) ou (cgs), nous vous rappelons les équations aux dimensions suivantes:

- Aimantation spécifique M

  $M = \sigma.d$ (d masse volumique)

  M en $[emu/cm^3]$ -> σ en [emu/g] $[g/cm^3]$

  avec $[emu/cm^3]$ -> 10^3[A/m]

- Champ magnétique H

  [Oe] -> $(10^3/4\pi)$ [A/m]

- Induction magnétique

  $B = 4\pi.M$

  [G] -> $[emu/cm^3]$

  10^{-4} [G] -> [T]

- Nombre de magnétons de Bore n

$$\bar{n} = \frac{A\sigma_s}{\mathcal{N}\mu_B}$$

A masse molaire

$\mathcal{N} = 6,02.10^{23}\ mole^{-1}$ (nombre d'Avogadro)

magnéton de Bore $\mu_B = 9,2741.10^{-24}\ JT^{-1}$

$[JT^{-1}]$ -> $[erg/G].10^3$

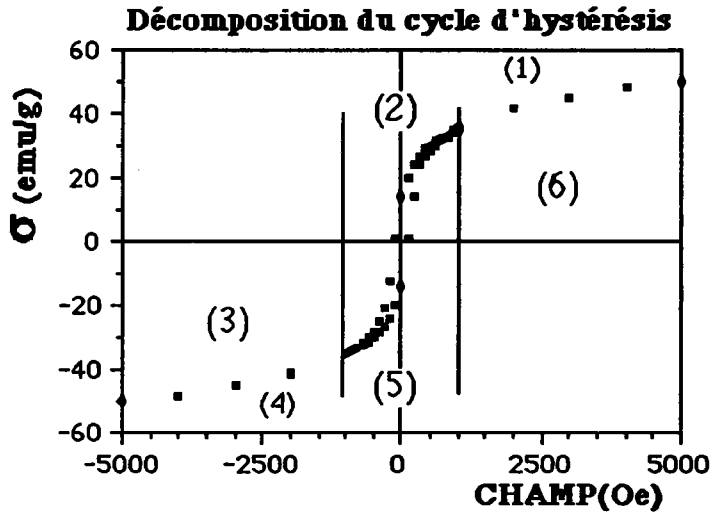
c) Techniques d'analyses

Dans ce chapitre, nous étudierons comme nous l'avons indiqué précédemment, les différentes grandeurs permettant de caractériser les propriétés magnétiques.

Cette analyse s'étend de 4,2K à 800K et cela à champ ou à température constant pour les échantillons bruts de fabrication ou recuits à 800K.

α)Les cycles d'hystérésis (température constante: 4,2K ou 300K)

La température est maintenue constante durant chaque série de mesures soit à 4,2K soit à 300K. Le paramètre extérieur est alors le champ appliqué. Afin d'éviter un phénomène de traînage magnétique dû aux fortes variations de champ, nous avons effectué toutes les mesures suivant le même schéma de travail illustré sur le cycle correspondant à la figure suivante:



Nous avons subdivisé le cycle d'hystérésis en six parties distinctes:

(1) de +1600KA/m à +80KA/m: variation ΔH= -80KA/m
(2) de +80KA/m à -80KA/m: variation ΔH= -4KA/m
(3) de -80KA/m à -16O0KA/m: variation ΔH= -80KA/m
(4) de -1600KA/m à -8OKA/m: variation ΔH= +80KA/m
(5) de -80KA/m à +80KA/m: variation ΔH= +4KA/m
(6) de +80KA/m à +1600KA/m: variation ΔH= +80KA/m

Les différents cycles nous permettent donc de déterminer l'aimantation spécifique à 1600KA/m (quasi-saturation magnétique).

Pour déterminer, par extrapolation, l'aimantation rémanente, il est nécessaire de s'affranchir de la rémanence des pièces polaires introduisant un décalage d'environ 1,6KA/m sur la courbe d'aimantation.

Le champ coercitif peut être déterminé par la méthode de mesure directe à aimantation nulle (pendant l'expérience) ou par extrapolation de la courbe $\sigma(H)$ à $\sigma=0$. Nous avons utilisé les deux méthodes mais leur différence est très faible puisque le pas de mesure choisi dans ce domaine de champ est très faible.

β) **L'analyse thermo-magnétique (à champ constant)**

Afin d'obtenir des résultats significatifs sur les différentes grandeurs magnétiques, notamment l'aimantation, les mesures thermiques ont été effectuées en deux étapes:

- Analyse à champ faible (8KA/m) pour déterminer la température de Curie de chaque dépôt et les éventuelles transitions de phase structurale.
- Analyse à champ fort (800KA/m) pour obtenir une approche de l'évolution thermique de l'aimantation à saturation.

Cette étude nous permet donc d'évaluer la température d'ordre magnétique par extrapolation de la courbe $M^2(T)$ à T=0. En effet, l'aimantation varie, au voisinage du point de Curie dans l'approximation du champ moléculaire lorsque elle est faible devant l'aimantation à saturation, avec la racine carré de Tc-T.

A champ faible, l'aimantation spécifique est très faible et est donc sujet à modifications si la structure évolue. Elle nous permet donc, de par la sensibilité des mesures à champ faible, de caractériser magnétiquement les transitions de phase structurale.

Les mesures à champ fort nous permettent également de définir l'influence du désordre chimique sur les courbes M(T), image de l'aimantation à saturation en fonction de la température.

2) Analyse des échantillons bruts de fabrication-Mesures à 4,2K

Introduction

Nous utilisons, pour définir les propriétés magnétiques de nos échantillons, les cycles d'hystérésis sur lesquels plusieurs grandeurs peuvent être déduites.

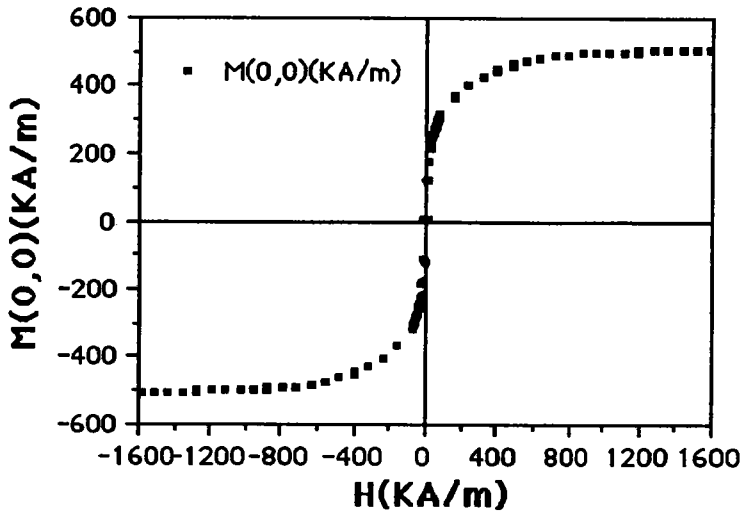
- L'aimantation à saturation peut être approchée en déterminant l'aimantation à champ fort (1600KA/m) si le matériau présente dans ce domaine de champ une saturation magnétique.
- L'aimantation rémanente correspondant à l'aimantation à champ nul. Elle est déterminée après avoir éliminé la rémanence des pièces polaires de l'appareil de mesure.
- Le champ coercitif correspondant au champ magnétique nécessaire pour inverser l'aimantation de la structure ferromagnétique.

Toutes ces grandeurs sont évaluées en fonction du taux de métalloïdes dans le dépôt.

a) Echantillon de Nickel (concentration 0%AtP)

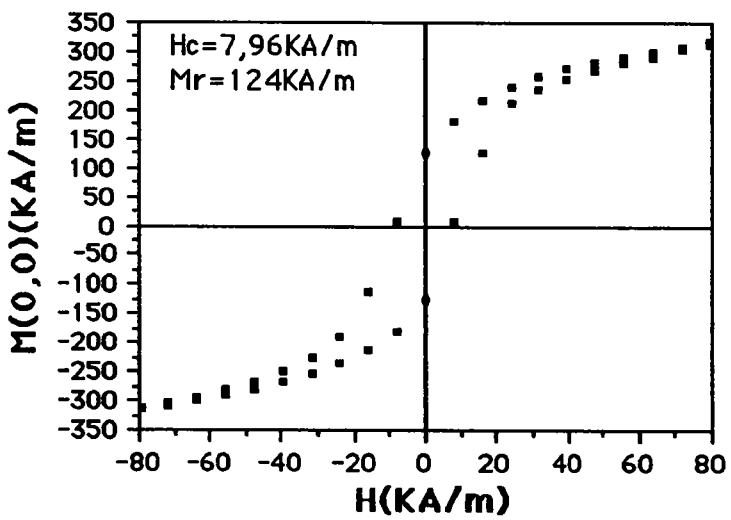
Le cycle d'hystérésis, représenté sur la figure 2F27(a) pour l'échantillon ne contenant pas d'atome métalloïde, présente une saturation à champ fort.

Figure 2F27(a): Aimantation à 4,2K, Ech. O%AtP



L'aimantation à saturation est de 509,44KA/m soit 0,5965μ_B. L'aimantation à saturation théorique du nickel est de 509,436KA/m [2B26] correspondant à 0,6017μ_B. L'écart entre la valeur théorique et le résultat expérimental est dû à la précision relative de la mesure de la masse de l'échantillon.

Figure 2F27(b): Cycle d'aimantation à 4,2K, Ech. 0%AtP



Le champ coercitif mesuré sur la figure 2F27(b) est de 7690A/m. Cette valeur, relativement élevée pour un matériau massif, est dûe aux

tensions internes introduites par la forme cylindrique du dépôt. En effet, du fait de la forte magnétostriction du Nickel, l'effet des tensions internes a un rôle prépondérant sur le champ coercitif [2B27].

b)Analyse de l'aimantation spécifique des dépôts NiP

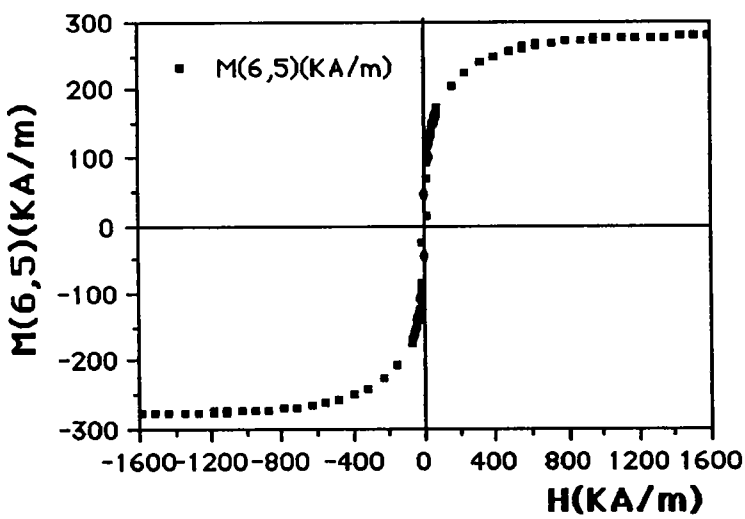
En introduisant des atomes de Phosphore dans la structure cfc du Nickel, le métalloïde "piège" certains atomes de Nickel pour former une cellule individuelle (Ni-P) comme nous l'avons noté au chapitre précédent. Les figures 2F27(b) 2F28 et 2F29 nous montrent que l'aimantation diminue lorsqu'augmente le taux de Phosphore.

Pour des échantillons dont la concentration est inférieure à 10%AtP, la saturation est atteinte alors qu'audelà de cette valeur l'aimantation à saturation sera définie à partir de l'aimantation à 1600KA/m comme l'indique la figure 2F29.

Le ferromagnétisme du Nickel disparait progressivement au profit d'une phase magnétique (Ni-P) plus complexe dont l'aimantation spécifique Ms parrait beaucoup plus faible.

Cette diminution de l'aimantation à 1600KA/m en fonction du pourcentage atomique en Phosphore, représentée sur la figure 2F30(a), est linéaire aux faibles concentrations (0%AtP<τ<15%AtP).

Figure 2F28: Aimantation à 4,2K, Ech. 6,5%AtP



Cette diminution s'atténue progressivement lorsqu'augmente le taux de métalloïde (au delà de 15%AtP) pour s'annuler vers 25%AtP.

Figure 2F29: Aimantation à 4,2K, Ech. 16,5%AtP

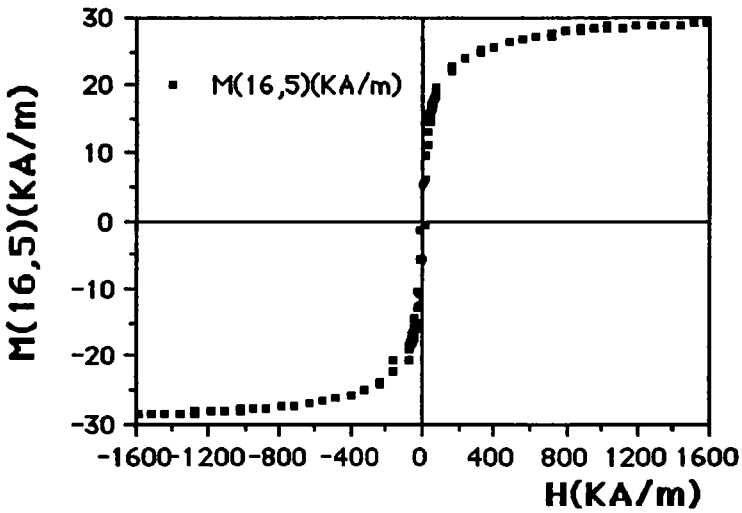
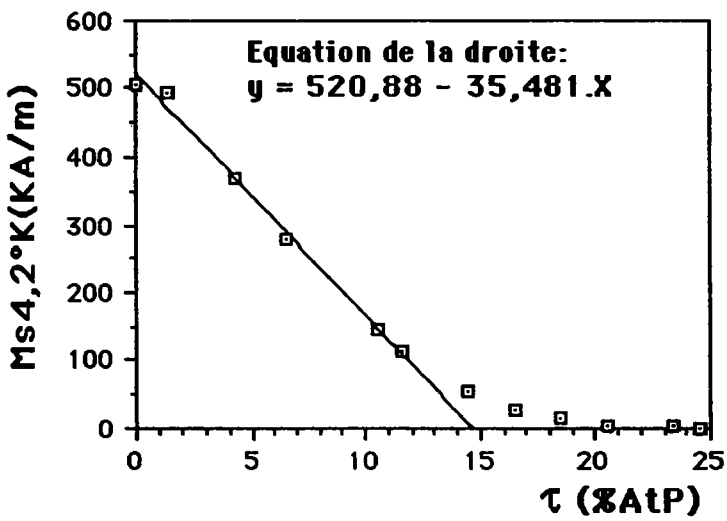


Figure 2F30(a): Aimantation à 4,2K pour H=1600KA/m en fonction de la concentration atomique de Phosphore



L'équation que l'on peut déduire de la partie linéaire est la suivante:

$$Ms = (520,88 - 35,481.\tau).10^3 \text{ [A/m]} \qquad (\tau \text{ en } \%AtP)$$

Cette droite s'écarte de la courbe Ms=f(τ) vers 14%AtP correspondant à une aimantation à saturation de 47,7KA/m.

Si l'on suppose l'existence de cellules élémentaires (Ni-P) individuelles, elles auraient une aimantation à saturation propre de 47,7KA/m. Nous étudierons en détail, dans la troisième partie, les phénomènes responsables de cette linéarité et de l'influence du phosphore sur l'aimantation à saturation dans les différents domaines de concentration définis aux chapitre I et II de cette deuxième partie.

En effet, par analogie avec les analyses structurales et thermodynamiques, nous pouvons déduire de cette variation d'aimantation trois domaines distincts:

- **De 0%AtP à 14%AtP environ:** Variation linéaire de l'aimantation spécifique à 1600KA/m en fonction du taux de métalloïde

-**Au-delà de 15%AtP:** Ecart entre la droite et la courbe avec une diminution de l'aimantation à saturation plus lente et non linéaire en fonction de τ.

***Comparaison avec d'autres études magnétiques**

Les analyses de l'aimantation spécifique (à champ fort et trés basse température) entreprises par Pan et Turnbul puis par Albert pour les dépôts de type NiP sont illustrées sur la figure 2F30b [2B29][2B30].

La variation d'aimantation est légèrement moins rapide pour les deux courbes représentées. Le changement de pente se situe vers 16,5%AtP. Les études effectuées par Berrada [2B28] suppose une modification brusque de la variation de Ms en fonction du taux de Phosphore vers 18,5%AtP.

La comparaison ne peut être que qualitative car nous ne pouvons pas à priori supposer que les échantillons sont issus du même type de fabrication. En effet, Albert [2B30] a obtenu des résultats similaires à ceux présentés sur la figure 2F30a correspondant à nos échantillons. Cette similitude a également été observée dans le domaine (1O%AtP à 20%AtP) par Mboko sur des dépôts électrolytiques avec agitation [2B31] .

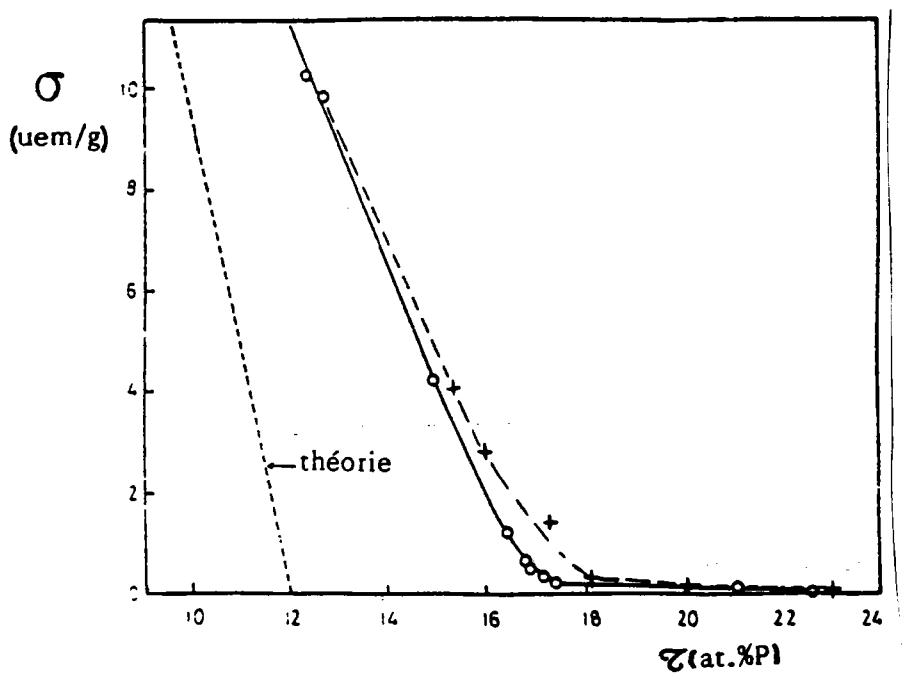
Cette linéarité n'a pu être clairement définie par ces auteurs car le

domaine d'étude magnétique s'étendait de 10%AtP ou 12%AtP à 25%AtP.

Nous pouvons, par notre analyse à champ fort et 4,2K confirmer cette linéarité de Ms dans le domaine allant de 0%AtP à 14%AtP environ pour des dépôts NiP électrolytiques sans agitation.

Une analyse théorique détaillée sera entreprise dans la troisième partie pour caractériser cette linéarité.

Figure 2F30b: Aimantation en fonction de la composition Données bibliographiques (+—>[2B29])(o—>[2B30])



c) Champ coercitif

Après l'analyse de l'évolution de l'aimantation , nous allons étudier le comportement du champ coercitif en fonction de la concentration en Phosphore dans le dépôt (figure 2F31).

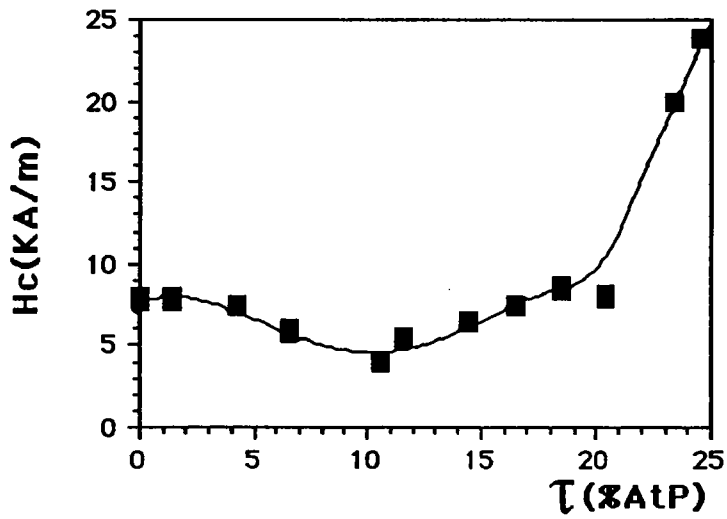
La variation de cette grandeur magnétique dépend de plusieurs paramètres dont les principaux sont:

- Aimantation à saturation Ms
- tensions internes
- forme de l'échantillon étudié
- inclusions non magnétiques

- dislocations dans la structure

Le champ coercitif (de 7690A/m pour 0%AtP) présente un minimum de 3846A/m vers 10%AtP puis augmente brusquement vers 20%AtP pour atteindre 23KA/m à 24,5%AtP.

Figure 2F31: Champ coercitif à 4,2K



***De 0%AtP à 10%AtP environ**

Le champ coercitif (noté Hco) de l'échantillon à 0%AtP présente une valeur relativement élevée. Ceci est du essentiellement aux tensions internes et à la forme de l'échantillon. Cette contribution à la variation du champ coercitif Hc se répercute sur tous les échantillons [2B27] [2B4].

La subdivision des domaines de Weiss par l'introduction d'inclusions non-magnétiques et par la diminution de l'aimantation à saturation semble être les causes principales de la décroissance du champ coercitif lorsque la concentration en Phosphore augmente [2B32].

Parallèlement, si l'on considère, comme nous l'avons sité au chapitre précédent, que les motifs rigides élémentaires existent dans la structure pour $\tau<14\%$AtP, ceux-ci se comporteraient alors pour les domaines de Weiss du Nickel comme des inclusions non-magnétiques dont la dimension est de l'ordre de 6,5A environ. La densité de ces éléments croit avec la concentration en Phosphore et a pour effet de diminuer la taille des domaines de Weiss caractérisés par des régions de forte concentration en mailles Ni (cfc).

Le champ coercitif de nos échantillons peut donc être représenté par une relation empirique fonction de la taille des domaines (notée D) par rapport à celle des inclusions (notée d) composées d'éléments rigides Ni-P de 6,5A de diamètre:

$$Hc = Hco.(1-f(D/d))$$

La taille de ces domaines de Weiss tend alors vers une limite de subdivision maximale au delà de laquelle l'alliage ne peut plus être considéré comme ferromagnétique [2B4].

***De 14%AtP à 25%AtP**

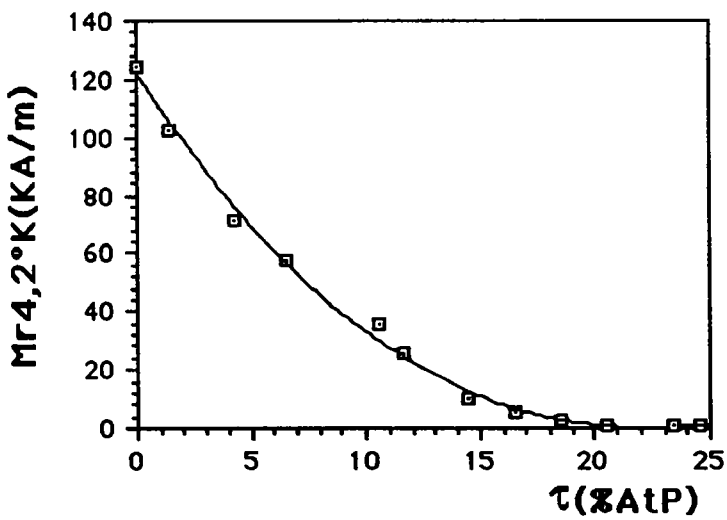
Le champ coercitif est alors directement lié à la diminution de l'aimantation à saturation. Il augmente donc fortement avec la concentration en Phosphore et peut être représenté par la relation de proportionnalité suivante:

$$Hc \alpha 1/Ms$$

Ces deux relations n'apportent que des éléments qualitatifs de réponse à l'évolution du champ coercitif en fonction du domaine de concentration étudié. Elles ne peuvent pas se généraliser à l'ensemble des alliages de types NiP; le champ coercitif étant sensible à la forme de l'échantillon et aux tensions internes donc à la nature du support et aux traitements thermiques subits par l'échantillon.

d) Aimantation rémanente

Figure 2F32: Aimantation rémanente à 4,2K



L'aimantation rémanente caractérise avec le champ coercitif le phénomène de mémoire magnétique des corps ferromagnétiques. La figure 2F32 représente cette aimantation à champ nul en fonction de la

concentration en métalloïde.

Elle présente une diminution relativement importante entre 0%AtP et 15%AtP. Cette brusque diminution s'atténue au-delà de 15%AtP et tend vers zéro lorsque l'on se rapproche de 25%AtP.

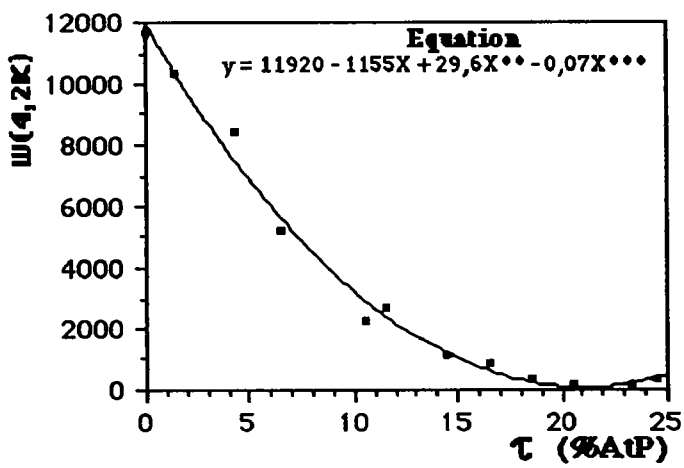
Mboko, pour des dépôts électrolytiques avec agitation, obtient une courbe similaire dans le domaine de concentration de 12%AtP à 18%AtP [2B31].

Il apparait donc, d'après nos résultats en comparaison avec ceux obtenus par Mboko dans un domaine de concentration plus restreint, que l'agitation n'affecte que trés peu les variations de l'aimantation rémanente.

e) Energie magnétique

Afin de définir avec précision l'évolution des cycles d'hystérésis, nous avons évalué leur surface traduisant l'énergie magnétique emmagasinée. La figure 2F33 représentant cette variation d'énergie magnétique en fonction de τ nous indique que, malgré l'augmentation du champ coercitif au-delà de 14%AtP, la surface des cycles diminue et par la même l'energie magnétique.

Figure 2F33: Surface des cycles à 4,2K



Dans le domaine inférieur à 15%AtP, le matériau responsable du magnétisme est le Nickel cfc perturbé par la présence de motifs rigides non-magnétiques comme nous l'avons précisé aux paragraphes précédents.

Au-delà de 15%AtP, la diminution est plus faible traduisant une modification des phénomènes responsables de l'existence de cycles d'hystérésis . Dans ce domaine de concentration, l'alliage n'est plus caractérisé par le ferromagnétisme du Nickel; l'energie magnétique tend vers zéro.

3)Variation thermique de l'aimantation à champ constant

Introduction

Après avoir analysé les différentes grandeurs magnétiques à très basse température, nous allons étudier leurs comportements thermiques sous champ constant.

Rappelons brièvement les bases théoriques de l'analyse thermique des corps purs et les grandeurs mesurables à partir des expériences effectuées.

La théorie classique de Langevin est à l'origine de l'étude thermique du paramagnétisme des atomes libres. Partant de la loi de répartition de Boltzmann, il analyse mathématiquement le comportement du moment magnétique porté par chaque atome et en déduit l'aimantation résultante du corps étudié. Il obtient, en prenant comme paramètre d'étude l'énergie potentielle issue de la relation du moment μ avec le champ H, la loi de Langevin du paramagnétisme:

$$M = N\mu\,\mathcal{B}_\infty(x) \qquad \text{où} \quad x = \frac{\mu H}{k_B T}$$

(k_B constante de Boltzmann)

$\mathcal{B}_\infty$ étant la fonction de Brillouin caractérisée par la relation suivante:

$$\mathcal{B}_\infty = \coth(x) - 1/x$$

Cette théorie a été utilisée par P. Weiss pour expliquer le comportement des ferromagnétiques.

Un corps ferromagnétique est un cristal comportant des atomes porteurs de moments magnétiques exerçant entre eux de fortes interactions entraînant l'existence d'un champ moléculaire (d'après la théorie de P. Weiss). Ce champ moléculaire agit lui-même sur les atomes porteurs de moments magnétiques μ:

$H=Ho+\lambda M$ où $\lambda M=Hm$(champ moléculaire) et Ho est le champ extérieur

(λ:coefficient de champ moléculaire)

En introduisant ce champ dans la fonction de Brillouin, on obtient l'aimantation du corps étudié: [2B5]

$$M = N\mu_o\,\mathcal{B}_\infty(x) \quad \text{(Théorie classique)}$$

$$\begin{cases} \dfrac{M}{M_0} = \dfrac{M}{N\mu_0} = \mathcal{B}_\infty(x) \\ x = \dfrac{\mu_0 H_0}{k_B T} + \dfrac{\lambda Mo}{k_B T}\left(\dfrac{M}{M_0}\right) \end{cases}$$

Mo=N.μo est l'aimantation à saturation au zéro absolu.

Cette théorie donne une signification à la température de Curie Tc. En effet, si l'on développe la fonction de Brillouin, il en résulte:

$$\mathcal{B}_\infty(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \varepsilon(x^4)$$

En se plaçant dans le cas où M/Mo tend vers zéro, alors $\mathcal{B}_\infty(x)$ tend vers x/3. On en déduit alors la loi de Curie-Weiss suivante: [2B17]

$$M = \frac{\dfrac{\mu_0 H_0 M_0}{3 k_B}}{T - \dfrac{\lambda Mo \mu_0}{3 k_B}} \quad \text{avec } Tc = \frac{\lambda Mo \mu_0}{3 k_B}$$

Nous voyons donc que Tc dépend de l'interaction entre moments individuels.

Cette théorie classique ne s'applique pas directement à nos alliages mais nous renseigne toutefois sur l'origine qualitative des grandeurs mesurées.

La théorie quantique de Brillouin, étudiant les effets de saturation, peut également apportée certaines conclusions qualitatives. Son application au cas des alliages et systèmes désordonnés sera traitée dans la troisième partie.

Nous nous limitons dans ce paragraphe à l'étude des variations des différentes grandeurs mesurables en apportant certains éléments de réponses qualitatives. Leur modélisation ou approche théorique fera l'objet d'une étude ultérieure.

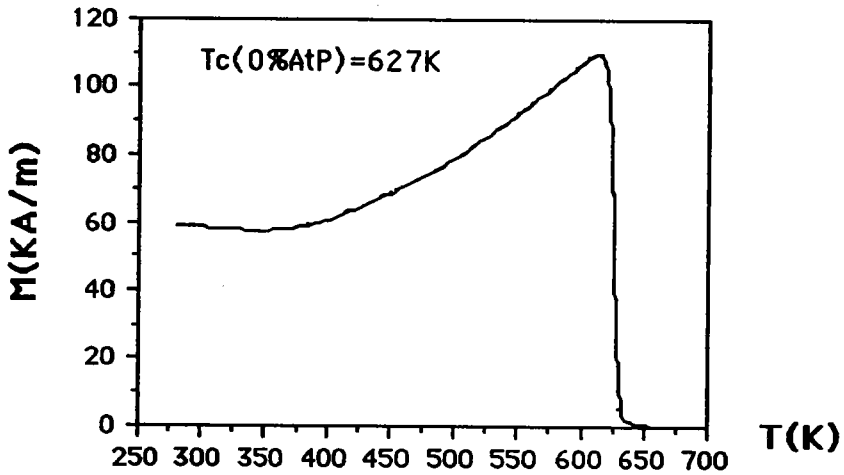
a) Variation à Champ faible (Hext=8KA/m).

Une première étude a été faite à champ faible (8KA/m) afin d'analyser les modifications de l'aimantation au voisinage du point de transition magnétique ainsi que les variations structurales susceptibles de modifier l'aimantation résultante.

α)Echantillon de Nickel (concentration 0%AtP)

L'analyse de l'échantillon à 0%AtP (figure 2F34) présente une augmentation inattendue de l'aimantation avant le point de Curie.

Figure 2F34: Aimantation à 8KA/m, Ech. 0%AtP



Puisque l'on effectue les mesures à champ faible, l'aimantation mesurée sur l'échantillon subit plusieurs modifications dont les principales sont:

-Variation structurale de l'échantillon
-Variation thermique
-Influence du champ démagnétisant

Cette dernière a une importance significative à champ faible et parait être la cause de cette augmentation d'aimantation à température croissante. En effet, le point de Curie sur la figure2F34 se situe à 627K et l'analyse thermique du chapitre (I) ne présente aucune transition de phase pour cette échantillon.

L'analyse théorique effectuée par Popov [2B33] sur l'influence du champ démagnétisant sur les courbes thermomagnétiques confirme notre hypothèse. Il obtient des variations similaires près de la température de Curie lorsque le champ appliqué est inférieur au champ anisotrope.

Nous sommes donc dans les conditions expérimentales d'application de cette théorie puisque le champ magnétique extérieur est proche de la valeur correpondante du champ coercitif de l'échantillon étudié. Le champ extérieur est donc inférieur au champ anisotrope.

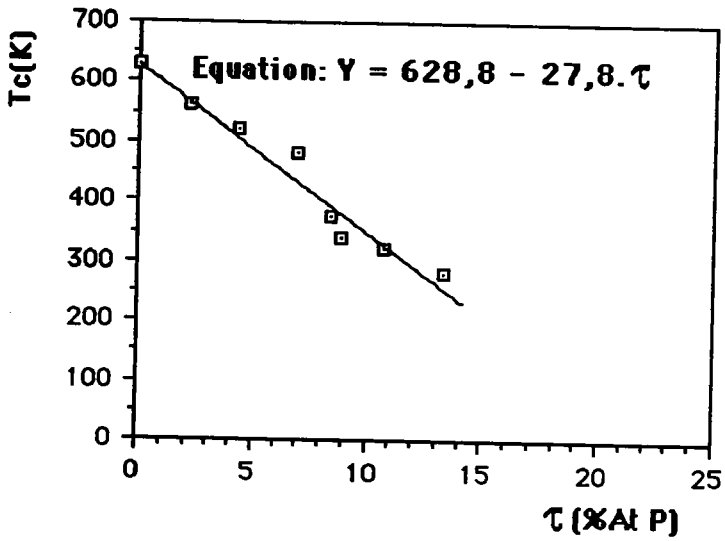
β) Détermination et évolution de la température de Curie

Nous avons, à partir des courbes $M^2(T)$ à 8KA/m, défini les points de

transition ferromagnétique Tc des échantillons. La figure 2F35, représentant la variation de Tc avec la concentration atomique de Phosphore de nos échantillons NiP électrodéposés sans agitation, est une droite d'équation

$$Tc = 628,8 - 27,8.\tau$$

Figure 2F35: Température de Curie



Les points représentés sur la figure sont les données mesurées par la méthode précédente. Aucune transition ferromagnétique n'a été détecté au-delà de 14,5%AtP. Les figures 2F36(a)et(b) illustrant les variations de l'aimantation de l'échantillon 15,8%AtP ne présente aucune transition d'ordre ferromagnétique.

***Comparaison avec les résultats antérieurs**

Pan et Turnbull observe, pour leurs alliages NiP, une diminution trés rapide de Tc entre 15%AtP et 17%AtP (Tc varie de 200K à 4K) confirmant partiellement les résultats obtenus pour nos dépôts [2B29] mais n'ont pas étendus leurs analyses aux concentrations inférieures à 15%AtP.

Berrada obtient, pour des dépôts électrolytiques une variation quasi linéaire entre 15%AtP et 22%AtP mais son étude reste également limitée au domaine 15-22%AtP [2B29].

La variation de Tc en fonction de la concentration inférieure à 12%AtP a été entreprise par Albert [2B30] pour des couches minces NiP. Il obtient une droite identique à celle représentée par la figure 2F35. La linéarité de sa courbe Tc=f(τ) est applicable dans le domaine 0%AtP-12%AtP puis extrapolée jusqu'à 22,5%AtP environ.

Figure 2F36(a): Variation de l'aimantation réduite, Ech. 15,8%AtP

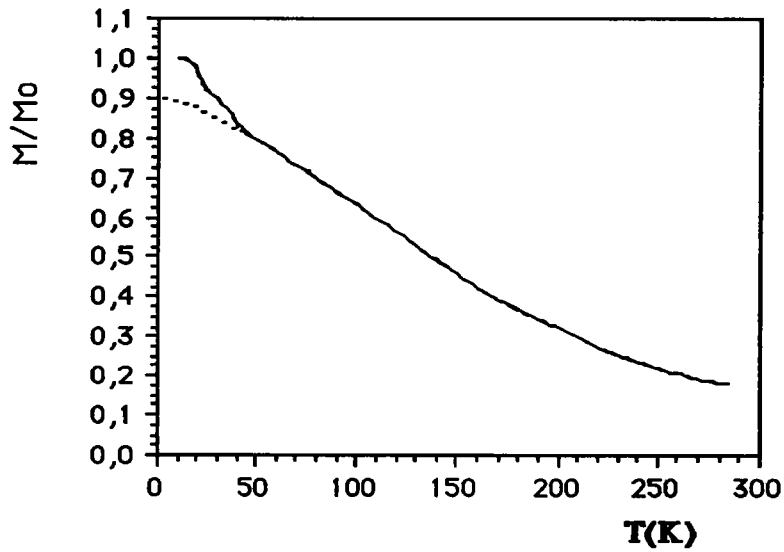
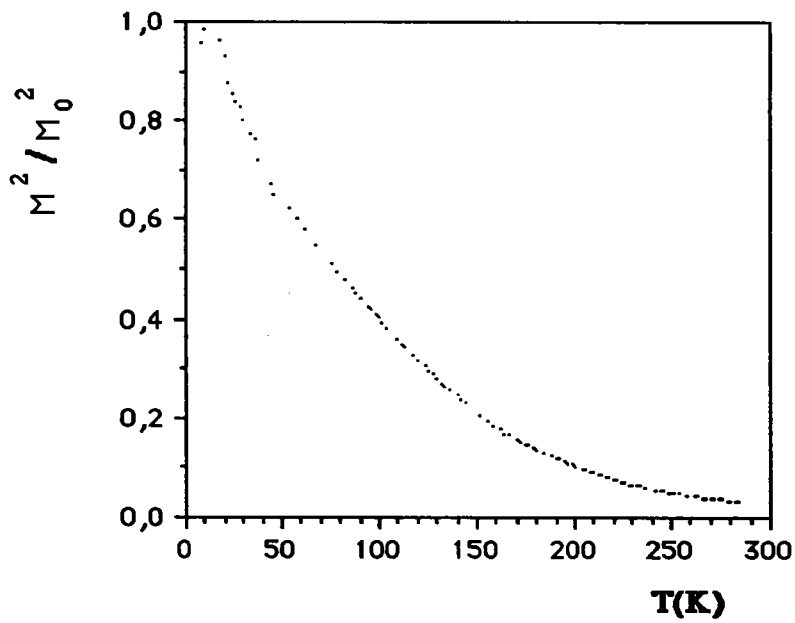


Figure 2F36(b): Variation du carré de l'aimantation réduite, Ech.15,8%AtP



La linéarité de la courbe Tc=f(τ) est valable en dessous de 15,8%AtP confirmant et complètant les résultats obtenus par Albert.

Si l'analogie entre les couches minces et les dépôts electrolytiques sans agitation est démontrée, elle n'est applicable que dans le domaine 0%AtP-15,8%AtP; nos alliages ne présentant au delà de 15,8%AtP aucune transition d'ordre ferromagnétique.

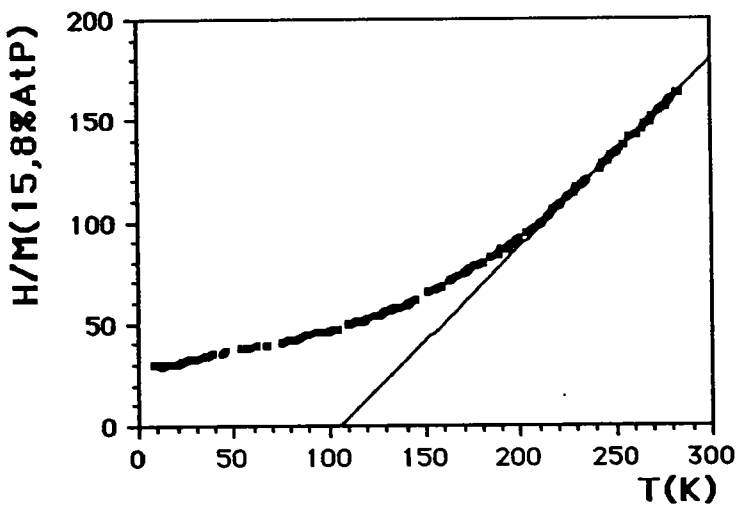
Une étude a été effectuée par Dietz sur des dépôts similaires suggèrant l'existence d'une phase superparamagnétique au delà de 15%AtP [2B34].

***Limite de validité de la linéarité de Tc=f(τ)**

A partir de 15,8%AtP, l'alliage NiP se caractérise par un phénomène magnétique différent.

En effet, si l'on représente (figure 2F37) les variation de H/M(T), nous obtenons une partie linéaire à partir de 200K caractéristique d'un corps paramagnétique ou superparamagnétique.

Figure 2F37: Inverse de la susceptiblité, Ech. 15,8%AtP



-Absence de transition d'ordre ferromagnétique

-Susceptibilité initiale grande par rapport au paramagnétique

La présence à 4,2K de cycles d'hystérésis pour des concentrations supérieurs à 15,8%AtP infirme cette hypothèse.

Mais, si l'on extrapole la variation de M(T) à T=0K, l'aimantation présente une variation singulière vers 50K (Figure 2F36(a)). La coexistence de deux phases magnétiques semble être responsable de cette anomalie.

L'hypothèse d'existence d'une phase superparamagnétique au delà de

15%AtP est donc probable mais ne peut toutefois pas être démontrée avec certitude pour nos échantillons.

γ)Transition de phase structurale

Nous avons pu définir la position des transitions de phase structurale pour certains échantillons à partir de ces données thermomagnétiques.

La diminution de l'aimantation des alliages bruts par rapport au Nickel pur est dûe à la présence du Phosphore dans la structure ainsi qu'au désordre chimique caractérisant les systèmes microcristallisés et amorphes.

En effectuant un recuit sur nos échantillons NiP, nous avons constaté que la structure Ni(cfc) s'affirmait à partir de 598K (350°C). Cette réorganisation est caractérisée magnétiquement par une modification brusque de la variation thermique de l'aimantation (figure 2F38(a) (b) et(c)),.

En effet, les atomes de Nickel porteurs de moments magnétiques "gelés" par le Phosphore et le désordre structurale se recombinent par transformation structurale aboutissant à la structure Ni(cfc) caractérisant le ferromagnétisme du Nickel.

Cette variation d'aimantation est caractérisée par un maxima vers 598K (+/-5K) de la courbe M(T) à champ faible.

Tous ces maximas sont suivis d'une diminution s'arrétant vers 625K, température de Curie du Nickel.

La vitesse de montée en température étant identique à celle correspondant à l'analyse thermique différentielle, nous pouvons en déduire que la transition de phase structurale détectée au magnétomètre correspond à la première transition de phase détectée au DSC "Perking". Les éléments responsables de l'apparition de cette transition de phase sont les atomes de Nickel par les électrons du niveau 3d responsables du ferromagnétisme.

Cette approche différente de la caractérisation des étapes de cristallisation confirme donc les hypothèses que nous avons faites en analyse thermique (Deuxième partie, chapitre II) par rapport aux résultats obtenus pour des dépôts de fabrication différente.

b) Variation de l'aimantation à champ fort

Afin d'obtenir l'image de l'aimantation à saturation en fonction de la température, nous avons effectué nos mesures à 800KA/m.

Figure 2F38(a):Transition de phase structurale, Ech.9,75%AtP

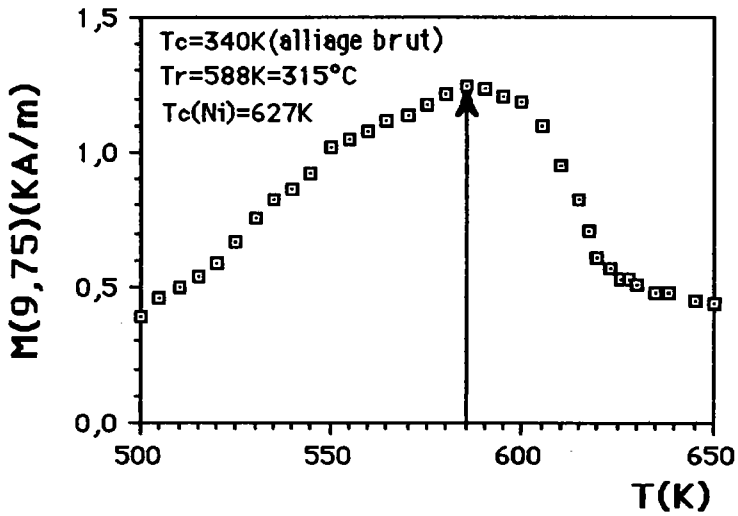


Figure 2F38(b): Transition de phase structurale, Ech.10,4%AtP

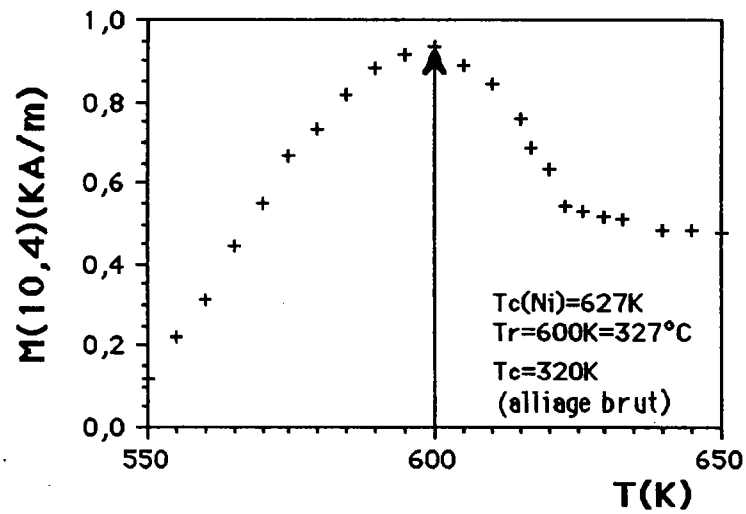
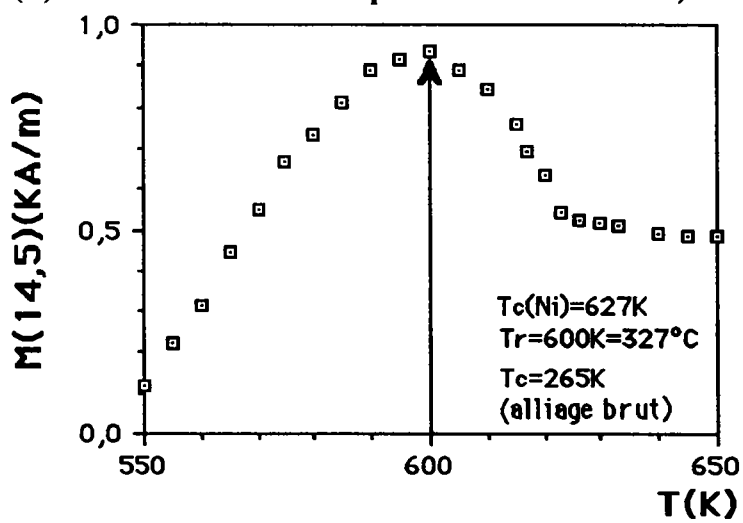


Figure 2F38(c): Transition de phase structurale, Ech.14,5%AtP



L'aimantation du Nickel à champ fort peut se caractériser par une fonction de Brillouin comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre. L'origine de la variation est dû au champ moléculaire donc à l'interaction entre Nickel voisins. Le comportement des alliages ordonnés ou désordonnés est en partie similaire aux métaux de transitions les constituant.

L'agitation thermique provoque une diminution de l'aimantation, lente aux basses températures et rapide lorsque l'on se rapproche du point de Curie.

Nous observons sur nos échantillons (figure 2F39(a)(b)et(c)) une diminution d'aimantation d'autant plus rapide que l'alliage posséde une concentration en Phosphore plus élevée. L'échange entre atomes de Nickel parait être perturbé par la présence du métalloïde et l'augmentation du désordre structurale. Cette variation présente toutefois les caractéristiques d'un corps ferromagnétique lorsque la concentration n'atteind pas 15,8%AtP. Un paramètre d'ordre structurale doit donc être introduit dans la fonction de Brillouin pour définir les variations thermomagnétiques des alliages NiP.

A partir de 15,8%AtP, la variation d'aimantation ne peut plus être assimilée à celle d'un corps ferromagnétique car aucune approche à saturation n'est observée.

4) Analyse des propriétés magnétiques à température constante (300K)

a) Mesures à 300K - Echantillons bruts

Pour tracer les cycles d'hystérésis, nous avons utilisé la méthode expérimentale présentée au paragraphe 1.a de ce chapitre.

Les données théoriques concernant l'aimantation spécifique à saturation du Nickel (cfc) sont les suivantes [2B26]:

$Ms(20°C)=484,1KA/m$ soit $n(20°C)=0,572\mu_B$

Le cycle d'hystérésis obtenu pour la composition 0%AtP présente une saturation à champ fort (figure 2F40) dont l'aimantation spécifique correspond à 474KA/m soit $n=0,56\mu_B$.

Figure 2F39(a): Aimantation à 800KA/m, Ech.2,3%AtP

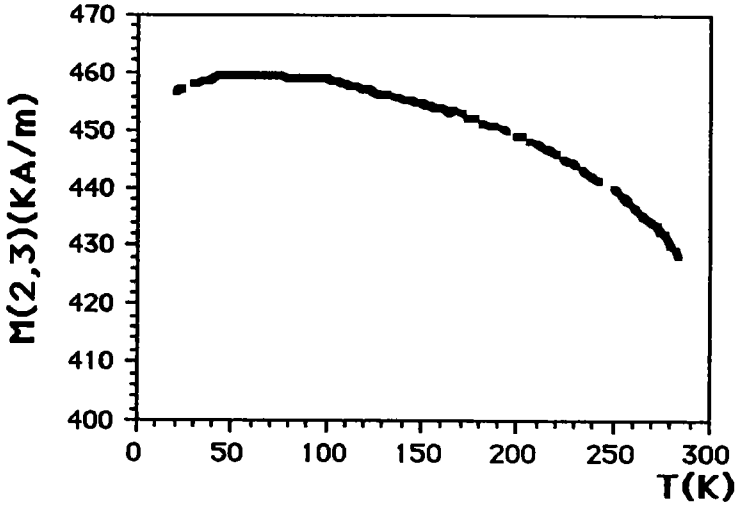


Figure 2F39(b): Aimantation à 800KA/m, Ech.10,4%AtP

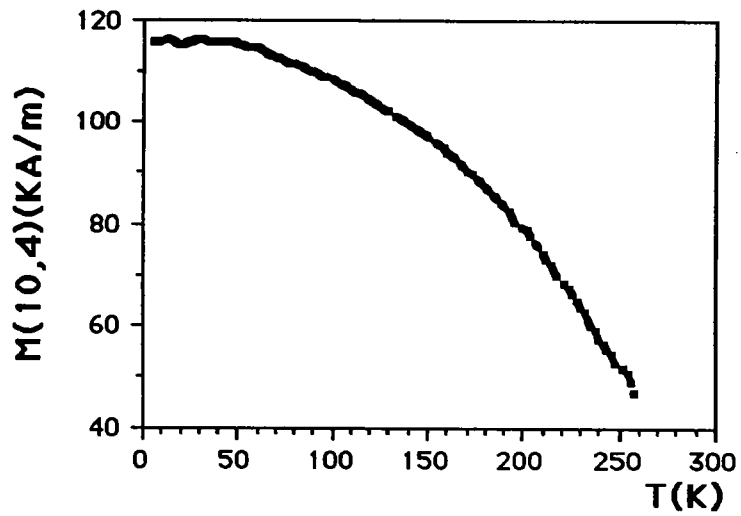


Figure 2F39(c): Aimantation à800KA/m, Ech.14,5%AtP

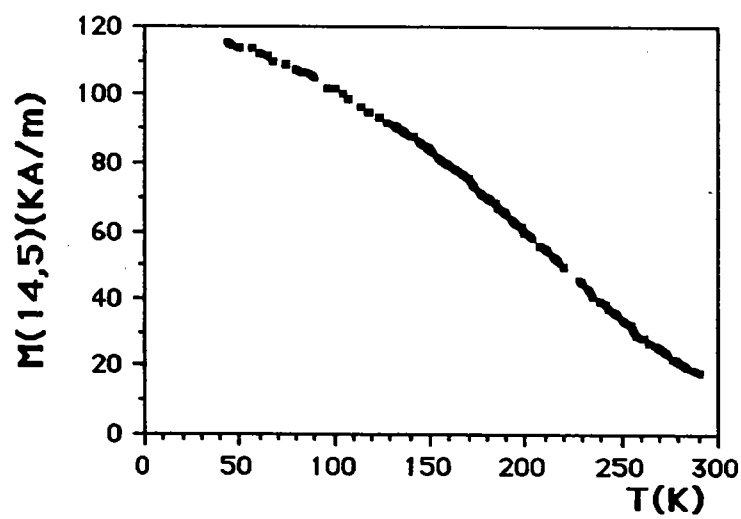
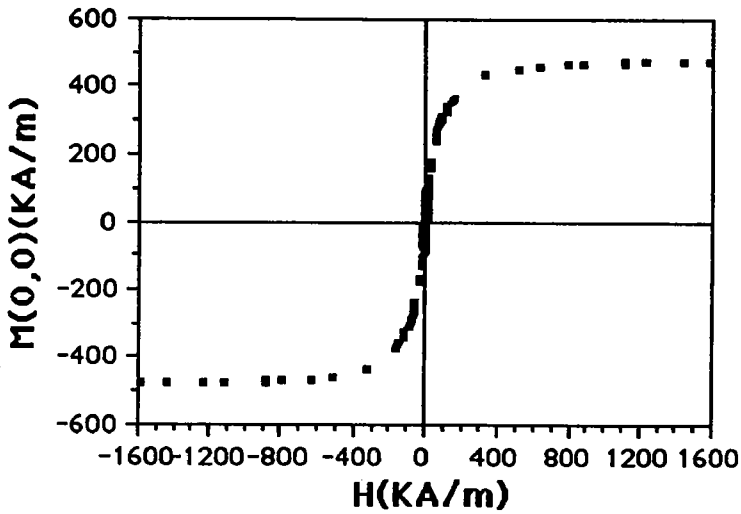


Figure 2F40: Cycle d'hystérésis à 300K, Ech.O,O%AtP brut (Saturation)

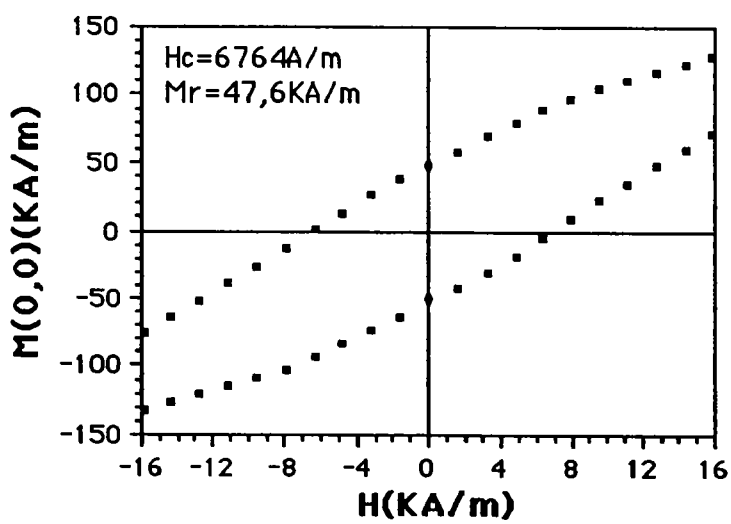


L'analyse détaillée du cyle (figure 2F41) permet d'évaluer le **champ coercitif** ainsi que **l'aimantation rémanente** soit:

Hc(300K)=6764KA/m et Mr(300K)=47,6KA/m

Si l'on compare les résultats obtenus à 300K et à 4,2K, une différence importante apparait sur la mesure d'aimantation rémanente (Mr(4,2K)=124KA/m). Les tensions internes étant l'élément principale de la forme des cycles d'hystérésis du Nickel pur, celles-ci paraissent plus faibles lorsqu'on augmente la température [2B27]. Cette diminution s'observe également sur le champ coercitif qui passe de 7960KA/m à 6764KA/m.

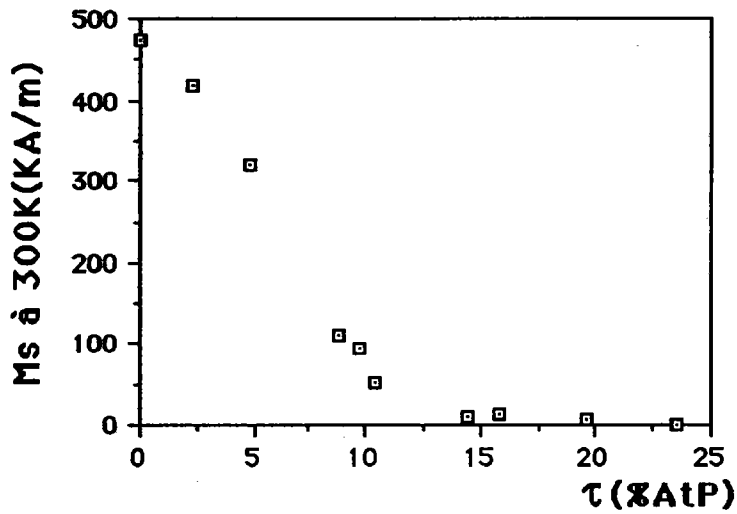
Figure 2F41: Cycle d'hystérésis à 300K, Ech.O,O%AtP brut (Forme du cycle)



Lorsque l'on introduit des atomes de métalloide dans la structure du Nickel, on constate comme pour les mesures à 4,2K une

diminution de **l'aimantation à 1600KA/m** (Figure 2F30a). Cet abaissement est toutefois plus prononcé que celui observé pour l'aimantation à 4,2K (figure 2F42).

Figure 2F42: Aimantation spécifique à 16OOKA/m et 300K en fonction de la concentration en Phosphore (Echantillons bruts)

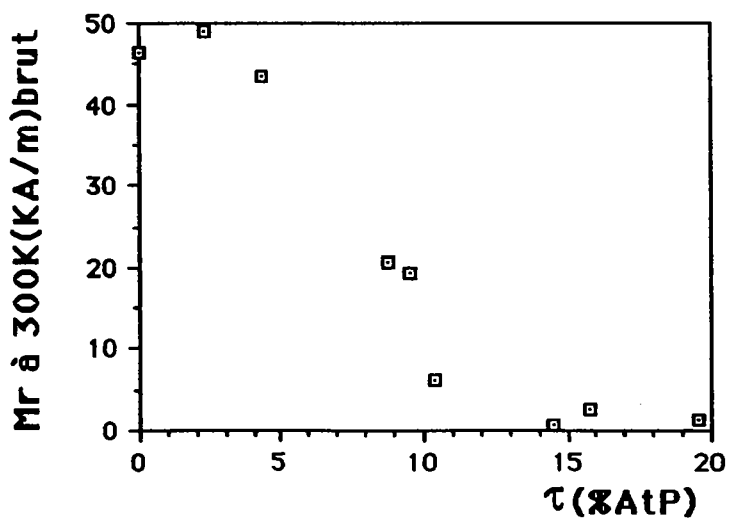


En effet, la raison essentielle de cette variation brusque est la température de Curie des éléments étudiés (Voir figure 2F35).

Rappelons que, pour les échantillons dont la concentration atomique en Phosphore est **supérieure à 10%AtP**, la **température de Curie** est de l'ordre de **300K** voir inférieure à l'ambiante. Ces corps deviennent **paramagnétiques à l'ambiante** et ne présentent plus les caractéristiques classiques d'un corps ferromagnétique.

Ce comportement magnétique se caractérise également par la variation en fonction τ de l'aimantation rémanente (figure 2F43).

Figure 2F43: Aimantation rémanente à 300K en fonction de la concentration en Phosphore (Echantillons bruts)



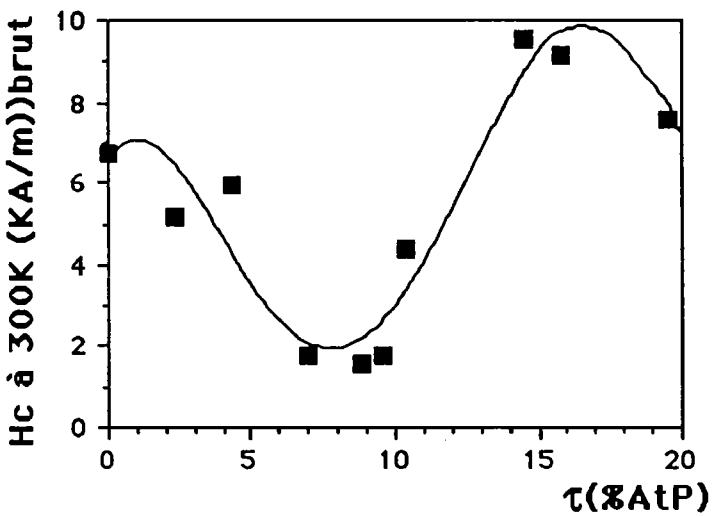
L'aimantation rémanente est pratiquement nulle au-delà de 10%AtP.

La présence de cycles d'hystérésis au-delà de 10%AtP, alors que la température de Curie des échantillons est inférieure à la température de mesure, ne peut se justifier que par l'éxistance de deux ordres structuraux différents lorsque l'on tend vers l'amorphe. Des **fortes densités locales de mailles Nickel(cfc)** semblent responsables de ce phénomène.

La variation du champ coercitif avec la concentration atomique de phosphore permet de confirmer cette hypothèse (figure 2F44). Lorsque l'on tend de O%AtP vers 10%AtP, Hc diminue considérablement.

La subdivision des domaines de Weiss par l'insertion d'atomes non magnétiques ou d'éléments faiblement magnétiques est la cause essentielle de la diminution du champ coercitif.

Figure 2F44: Champ coercitif à 300K en fonction de la concentration en Phosphore (Echantillons bruts)



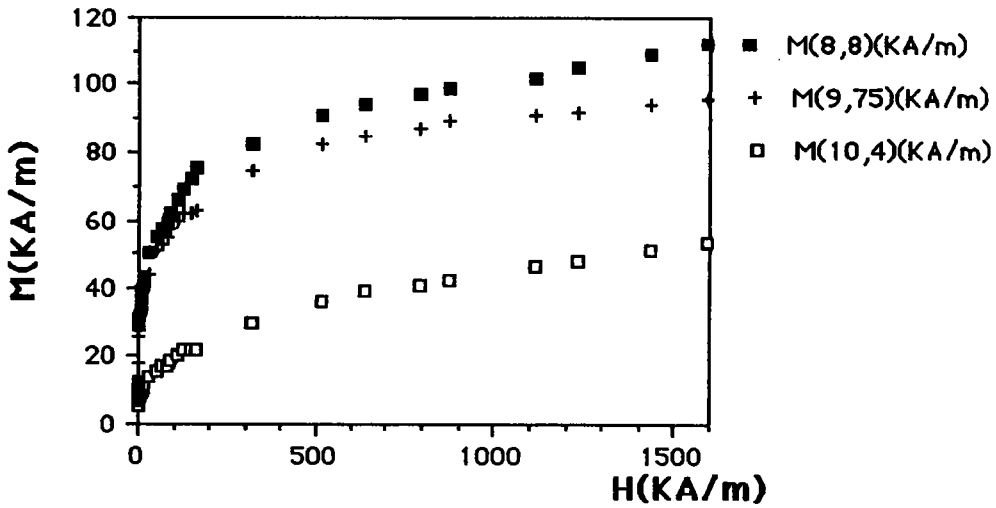
Le phénomène s'inverse au-delà de 10%AtP environ. Le champ coercitif augmente brusquement; l'apparition de domaines de Weiss de nature différentes dûe à la coexistence d'une phase paramagnétique avec des amas Ni ferromagnétiques localisés parait en être la cause.

Cette variation s'inverse à nouveau vers 15%AtP; le matériau présente un comportement différent au-delà de cette concentration. La densité d'amas de Nickel diminue progressivement.

L'hypothèse de coexistence de deux phases magnétiques différentes (paramagnétique ou superparamagnétique et ferromagnétique)

se confirme par l'aspect des courbes d'aimantations (figure 2F45).

Figure 2F45: Aimantation en fonction du champ extérieur à 300K (Echantillons bruts)



La saturation n'est pas atteinte pour nos échantillons dont la concentration est proche ou supérieure à 10%AtP. La coexistence d'une phase superparamagnétique comme le suggère Dietz[2B33] pour des dépôts similaires avec une phase ferromagnétique se confirmerait par les analyses magnétiques précédentes et par la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour nos dépôts (bruts) de concentration supérieure à 14,5%AtP à 300K(figure 2F46):

-Température d'ordre magnétique indéterminable

-Abscence d'approche à saturation de l'aimantation en fonction de la température (à basse température - champ fort)

-Présence de cycles d'hystérésis à 4,2K et à 300K

-Cycles d'hystérésis ne présentant aucune saturation à champ fort (mesure à 4,2K et à 300K)

-Modification de la variation de M(T) entre OK et 50K (Figure 2F36(a))

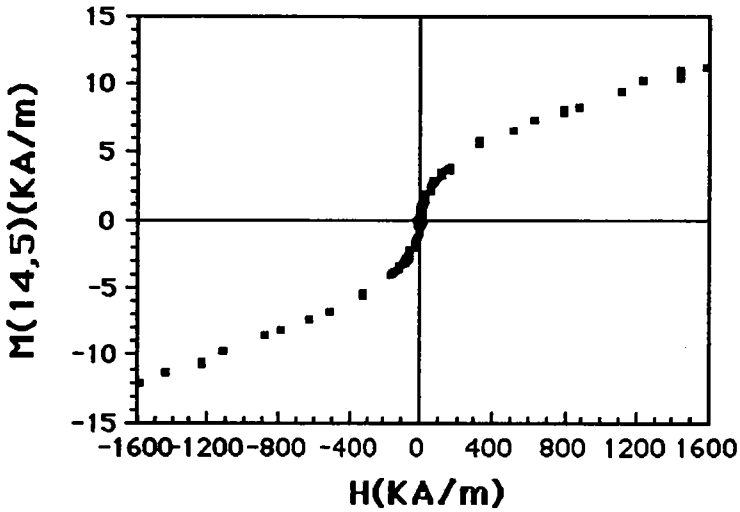
-Variation linéaire de l'aimantation avec le champ appliqué (à champ fort)

b)Mesures à 300K - Echantillons recuit à 800K

Le recuit à 800K provoque une réorganisation structurale pour tous les dépôts (Chapitre I et II). Les amas amorphes se décomposent pour former une structure composée de mailles Nickel(cfc) et Ni_3P(trigonale). La

structure Ni_3P est amagnétique alors que la structure Ni(cfc) est ferromagnétique comme l'ont noté Karbal [2B2] pour les dépôts électrolytiques et Fléchon pour les dépôts chimiques [2B13].

Figure 2F46: Aimantation à 300K, Ech.14,5%AtP (brut)



α) **L'alliage à O%AtP**

La relaxation, provoquée par le recuit sur l'échantillon à 0%AtP, entraine une légère augmentation de l'**aimantation à saturation**:

Ms(300K)=474KA/m (brut) et Ms(300K)=477,6KA/m (recuit)

Cette réorganisation s'accompagne également d'une nette augmentation de l'**aimantation rémanente**:

Mr(300K)=47,6KA/m (brut) et Mr(300K)=94,8KA/m (recuit)

Le champ coercitif ne varie que trés peu:

Hc(300K)=6764KA/m (brut) et Hc(300K)=5172KA/m (recuit)

β) **Les alliages NiP**

L'introduction d'atomes de Phosphore entraine l'apparition de mailles Ni_3P(tétragonale) amagnétiques provoquant la diminution de l'aimantation à saturation. La variation de Ms(1600KA/m) avec la concentration en Phosphore τ (figure 2F47) est une droite d'équation:

$$Ms(1600KA/m) = (473,27 - 19,78.\tau) \ [KA/m]$$

Cette variation peut être assimilée à **l'aimantation à saturation à 300K** car tous les échantillons présentent une saturation à champ fort comme l'indique la figure 2F48.

Figure 2F47: Aimantation à 1600KA/m et 300K en fonction de la concentration en Phosphore (Echantillons recuits)

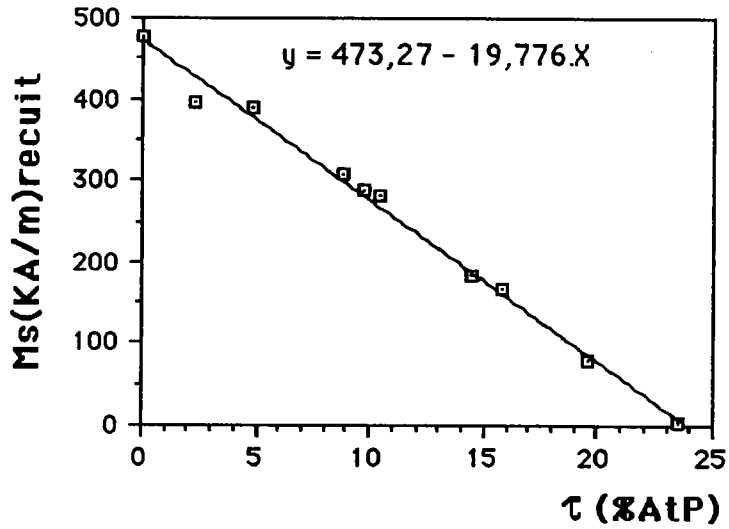
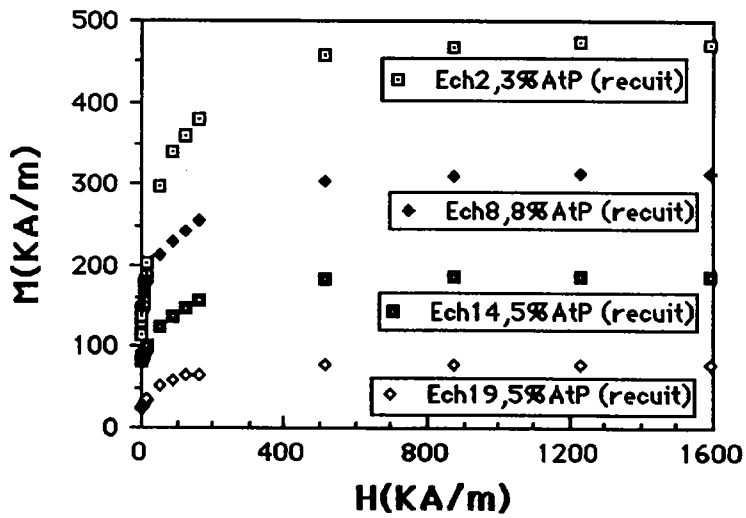


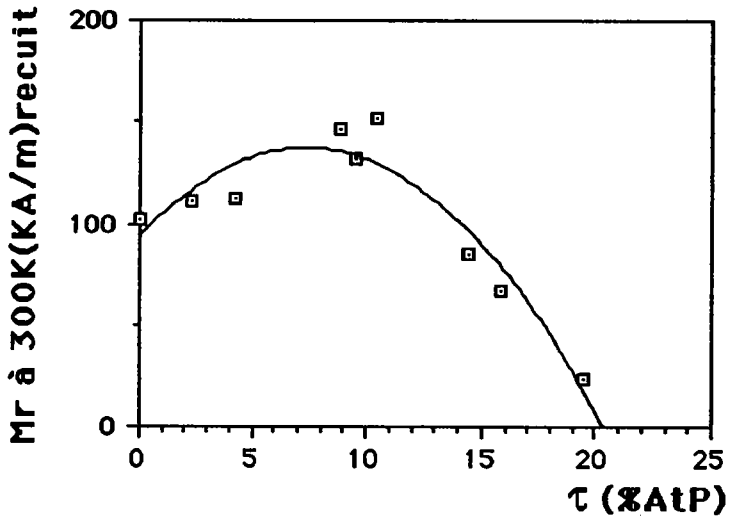
Figure 2F48: Aimantation à 300K en fonction du champ appliqué (Echantillons recuits)



Le comportement de l'aimantation rémanent est plus complexe. Le système ayant subit un recuit, les tensions internes sont modifiées par la redistribution des atomes. Elle augmente légèrement pour

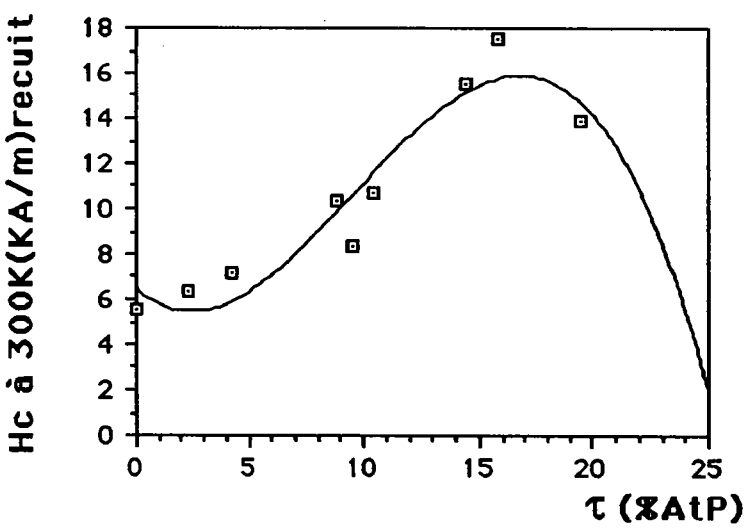
chuter lorsque l'on tend vers 25%AtP (figure 2F49). Cette variation de Mr est suivie d'une augmentation quasi continue du champ coercitif (figure 2F50).

Figure 2F49: Aimantation rémanente à 300K en fonction de la concentration en Phosphore (Echantillons recuits)



Les mailles tétragonales jouant le rôle d'inclusions amagnétiques, le **champ coercitif** est donc directement lié à l'introduction d'atomes de phosphores [2B32].

Figure 2F50: Champ coercitif en fonction de la concentration en Phosphore (Echantillons recuits)

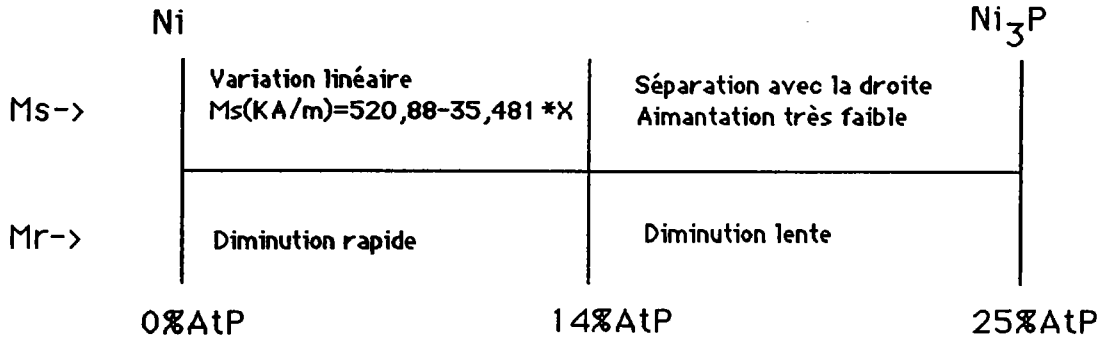


Celui-ci paraît chuter brusquement lorsque l'on tend vers 25%AtP; la structure devenant amagnétique.

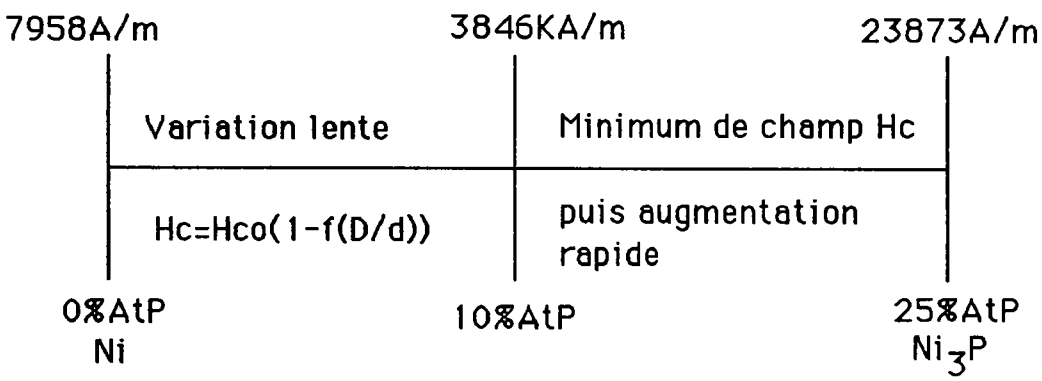
5) Conclusion

Par analogie avec les résultats obtenus aux chapitre I et II, nous pouvons, à partir de cette étude magnétique, subdiviser le domaine de variation des grandeurs magnétiques en fonction de la concentration atomique en deux parties distinctes représentées sur les schémas suivants:

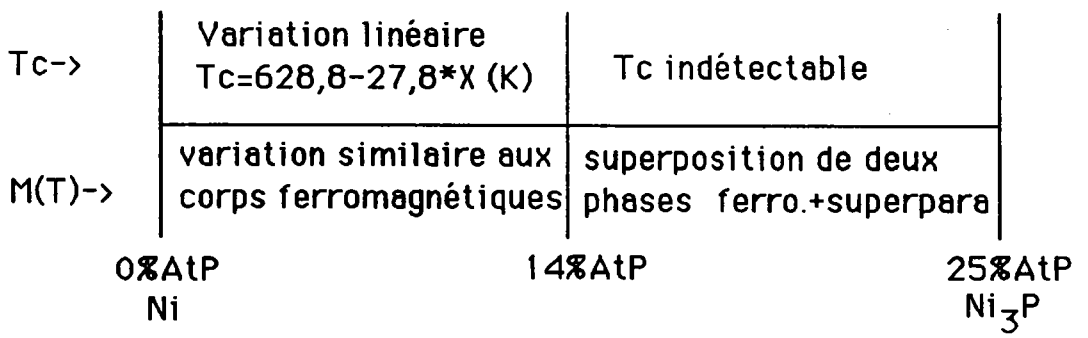
***Aimantation saturation Ms et rémanente Mr à 4,2K**



***Champ coercitif**



***Température de Curie et variation thermique de l'aimantation**



Pour toutes les grandeurs magnétiques précédemment citées, fondamentales pour caractériser magnétiquement un matériau, les variations sont similaires dans le sens où elles subissent des modifications

significatives vers 14%AtP excepté le champ coercitif.

En dessous de cette concentration (14%AtP), les propriétés magnétiques subissent une variation en rapport direct avec l'introduction d'atomes de Phosphore. Le corps étudié est alors ferromagnétique.

La variation de l'aimantation à saturation de nos échantillons NiP électrodéposés sans agitation, linéaire entre O%AtP et 14%AtP, est analogue à celle obtenue par Albert [2B30] concernant des couches minces NiP dans le domaine 0%AtP à 12%AtP. Les analyses faites par d'autres auteurs tels Berrada [2B28], PAN [2B29] et Mboko [2B31] sur des dépôts NiP similaires semblent analogues mais leur domaine d'étude se limite à la région de transition et au domaine amorphe (10%AtP-25%AtP) ne mettant pas en évidence les variations de Ms(4,2K) jusqu'à O%AtP.

La variation de $Tc=f(\tau)$ est linéaire et présente les mêmes analogies avec les couches minces NiP étudiées par Albert. Pan et Turnbull puis Berrada ont étudié la variation de Tc lorsque la concentration tend vers l'amorphe mais leurs résultats sont très divergent et n'ont pus être comparés que partiellement à nos échantillons.

Le champ coercitif semble sensible à plusieurs paramètres dont les tensions internes et la forme des échantillons en sont les principaux.
La variation de Hc en fonction de la concentration dépend de la taille des domaines de Weiss en rapport direct avec la densité de cellules élémentaires rigides assimilées à des inclusions non magnétiques. Aucune corrélation ne peut être faite directement entre les analyses des différents auteurs notemment ceux de Mboko [2B31] se rapportant aux dépôts électrolytiques avec agitation; les paramètres intervenant dans la variation $Hc=f(\tau)$ ne peuvent pas être généralisés.

Au-delà de 14%AtP environ, les modifications sont plus complexes; la diminution de Ms et de Mr s'atténue, le champ coercitif croît fortement et la température de Curie n'est plus mesurable. Le système se trouve dans un ordre magnétique différent qui semble être un ordre superparamagnétique comme l'a suggéré Dietz [2B33] et que nous avons vérifié partiellement.

D'autres éléments ont été déduits de cette étude magnétique.

*La transition de phase structurale détectée correspond en partie à la première étape de cristallisation mesurée au DSC"Perking".

L'hypothèse formulée par Pittermann [2B5] selon laquelle la première étape de cristallisation correspond à l'apparition de la structure Ni (cfc) se confirme donc par nos mesures magnétiques. La température de Curie du Nickel perturbe partiellement la variation du signal de cette transition structurale.

***Les variations de Ms(1600KA/m) à 300K** sont liées, d'après nos observations, à la variation de $Tc=f(\tau)$:

-Variation brusque entre 0%AtP et 10%AtP; Tc>300K

-Atténuation et valeur trés faible au-delà, correspondant au paramagnétisme lorsque Tc<300K et probablement au superparamagnétisme pour les concentrations supérieures à 15%AtP.

***Le recuit à 800K,** provoquant la réorganisation structurale, libére une partie des atomes de Nickel caractérisant la première étape de cristallisation lorsque la concentration est inférieure à 14%AtP; l'aimantation spécifique est plus élévée pour les échantillons recuits que pour ceux de même concentration bruts de fabrication.

CHAPITRE IV: PROPRIETES ELECTRIQUES

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'évolution de la résistivité électrique $\rho(T)$ et du coefficient de température de la résistivité $\alpha(T)=1/\rho(d\rho/dT)$ des alliages NiP en fonction de la température entre 25°C et 500°C et en fonction de la concentration atomique de Phosphore entre 0%AtP et 25%AtP.

Aprés avoir rappelé les techniques expérimentales permettant de mesurer la résistivité, nous étudierons l'évolution thermique de $\rho(T)$ afin d'en définir les variations dont les causes principales sont, d'aprés J. Rivory [2B35]:

- Elimination des défauts en phase amorphes ou microcristallisée ->relaxation, disparition du volume libre
- Affinement de l'ordre structural avec réorganisation locale ou générale->transition de phase structurale
- Stabilisation de l'état structural final

Nous nous intéresserons ensuite à l'évolution, en fonction du taux de Phosphore, de la résistivité mesurée à 25°C pour les échantillons bruts de fabrication et recuits à 500°C.

L'étude de l'évolution du coefficient de température α de la résistivité en fonction de τ nous permettra alors de comparer les résultats obtenus avec les critères théoriques et les études antérieures faites sur cet alliage.

Nous tenterons, dans le dernier paragraphe, de modéliser qualitativement l'évolution thermique de la résistivité de l'alliage NiP.

1) Techniques de mesures.

Plusieurs méthodes de mesures peuvent être utilisées pour déterminer la résistivité électrique des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs. Parmi celles-ci, notons les plus fréquemment utilisées.

a) Méthode potentiométrique [2B36]

Elle nécessite l'utilisation d'une résistance étalon ou d'un pont de Wheatstone. Les échantillons doivent présenter une section constante et être suffisament long afin de considérer les lignes de courant uniformes.

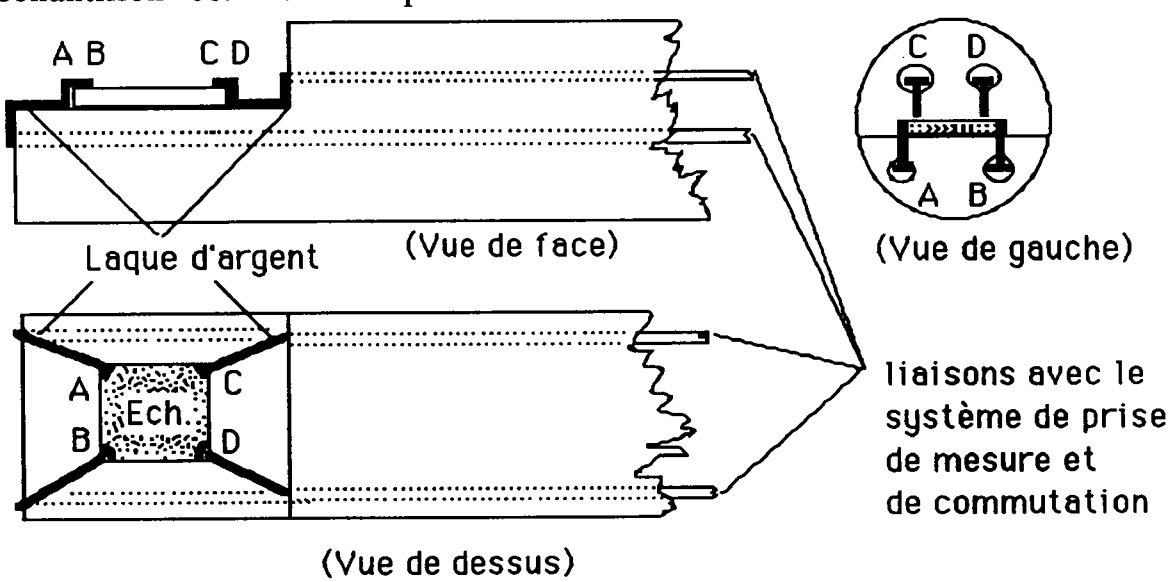
b)Méthode de Van der Pauw [2B37]

Elle est appliquée aux échantillons plans et de formes quelconques, et nécessite la connaissance de l'épaisseur pour l'analyse des dépôts.

c)Méthode des quatres points allignés ou en carré [2B38]

Elle dérive de la méthode de Van der Pauw et permet la détermination de la résistivité des échantillons de petites dimensions.

Pour nos dépôts NiP plans d'épaisseur uniforme d'environ 40µm retirés de leur support, nous avons utilisé la technique de Van der Pauw. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'Université de NancyI. Les échantillons sont découpés en forme de petits carrés et fixés à l'aide de laque d'argent sur un porte-échantillon comme l'indique le schéma suivant



L'ensemble est placé dans un four dont la température peut être régulée par un système automatisé. Un système de commutation permet de

faire passer un courant entre les points A et B et de mesurer la tension aux bornes de C et D. Ceci nous permet de mesurer la résistance R_{AB-CD}. Puis, après commutation, le courant circule entre les points B et C et la tension est mesurée aux bornes de A et D donnant ainsi la valeur de la résistance R_{BC-DA}. La mesure de ces deux résistances et la connaissance préalable de l'épaisseur e du dépôt étudié permettent de déterminer la résistivité $\rho(T)$ à une température T mesurée avec un thermocouple.

Cette résistivité électrique est calculée en utilisant l'expression suivante établie par Van der Pauw:

$$\rho = \frac{\pi e}{\mathrm{Log}(2)} \frac{R_{AB-CD} + R_{BC-DA}}{2} f\left(\frac{R_{AB-CD}}{R_{BC-DA}}\right)$$

où la fonction $f(R_{AB-CD}/R_{BC-DA})$ ne dépend que du rapport R_{AB-CD}/R_{BC-DA}

Pour ces mesures thermiques de résistivité, nous avons utilisé une vitesse de montée en température de 10°C/min (Vitesse identique à celle correspondant aux autres analyses que nous avons effectuées)

2) Généralités

Les alliages amorphes de type métal de transition- métalloïde présentent depuis longtemps un grand intérêt pour l'étude de l'influence du désordre topologique sur les propriétés de transport.

Les différentes théories de transport électronique ont été établies pour les liquides (Théorie de Mott, de Faber-Zimann et de Nagel). [2B39] [2B40] [2B41]

Mooij a montré qu'il existait une corrélation entre le signe du coefficient de température de la résistivité α et la valeur de la résistivité ρ à l'ambiante [2B42]. Le coefficient α diminue lorsqu'augmente ρ et devient négatif lorsque la résistivité est de l'ordre de $150\mu\Omega cm$.

La résistivité électrique des métaux est dûe principalement aux collisions des électrons de conduction avec les phonons lorsque la température de l'échantillon est supérieure à l'ambiante [2B43]. Aux très basses températures, par contre, les atomes d'impuretés et les défauts du réseau sont prépondérant. La résistivité des métaux suit donc la relation :

$\rho = \rho_L + \rho_i$ où ρ_L est due à l'agitation thermique

ρ_i est due à la diffusion des ondes d'électrons par les impuretés et défauts du réseau

Si le matériau ne présente aucune impureté alors, lorsque T tend vers zéro, ρ_i tend vers ρ_o appelée résistivité résiduelle; ceci est connu sous le nom de règle de Matthiesen.

Les matériaux ferromagnétiques [2B43] présentent en plus une anomalie qui se manifeste par une décroissance brutale de $\rho(T)$ au dessus de la température de Curie. L'anomalie est liée à l'état magnétique de la substance car le terme ρ_L ne dépend plus uniquement de l'état structural mais également de l'état magnétique.

Une brusque variation de résistivité est également observée lors d'une transition de phase structurale puisqu'elle modifie la densité des électrons de conduction par une redistribution des interactions électron-phonon.

Nous nous limiterons dans ce chapitre à une étude qualitative des propriétés électriques et de leurs modifications par le recuit et notre étude ne s'étend que de 25°C à 500°C.

3) Variations thermiques (T>300K)

L'analyse électrique s'effectue de 25°C à 500°C pour l'étude des échantillons bruts de fabrication. Puis, aprés recuit à 500°C pendant 10min, l'échantillon est stable et la résistivité $\rho(T)$ en fonction de la température est réversible.

Les variations $\rho(T)$ entre 25°C et 500°C pour nos dépots électrolytiques obtenus sans agitation du bain ont le même aspect générale quel que soit la concentration en phosphore (τ> 0%AtP) (figure 2F51)

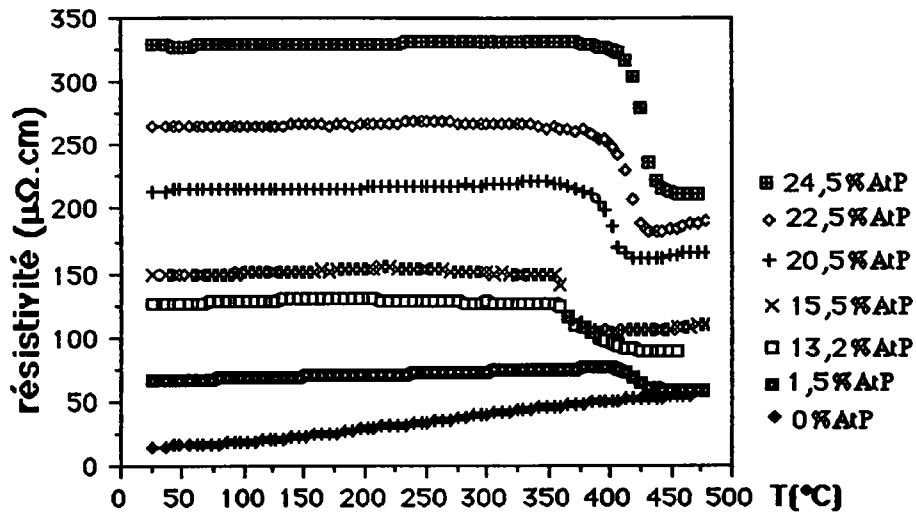
-Accroissement quasi linéaire de $\rho(T)$, la pente paraît s'atténuer lorsqu'augmente la concentration en phosphore dans le dépôt.

-Fluctuations de résistivité à partir de 150°C environ traduisant une modification locale de la structure originelle (figure 2F52).

-Diminution brutale de $\rho(T)$ entre 300°C et 400°C selon l'échantillon étudié définissant une transition de phase structurale et une modification radicale de la distribution des électrons de conduction dans le réseau.

-Retour à un équilibre stable au-delà de 450°C.

Figure 2F51: Variation de la résistivité en fonction de T



Afin d'affiner l'analyse thermique de la résistivité, nous avons calculé les variations $\Delta\rho$ en fonction de la température (figure 2F53 et 2F54). Les fluctuations de résistivité vers 150°C se traduisent par des variations de $\Delta\rho(T)$ trés marquées autour d'une valeur moyenne. En comparant ces résultats par rapport à l'étude calorimétrique, nous pouvons associer ces fluctuations à la relaxation de la structure désordonnée avant transition de phase structurale (Voir figure 2F8 page 44).

En effet, cette réorganisation stabilise la distance entre atomes de Nickel en diminuant le libre parcourt moyen des électrons de conduction donc la résistivité. Mais, parallèlement, elle semble augmenter localement la distance entre amas NiP avant stabilisation finale tendant ainsi à augmenter le libre parcourt moyen d'où ces fluctuations avant la cristallisation.

Cette étape de cristallisation est marquée par un minimum du coefficient de température dont l'amplitude à la transition est de l'ordre de $10^{-2}K^{-1}$. La diminution de résistivité associée à cette transition est de 15µΩcm pour l'échantillon à 1,5%AtP et atteind 120µΩcm pour 24,5%AtP. La chute brutale de résistivité à la transition de phase est d'autant plus marquée que la structure est plus désordonnée et la concentration en Phosphore plus élevée.

Figure 2F52: Variation de la résistivité en fonction de T

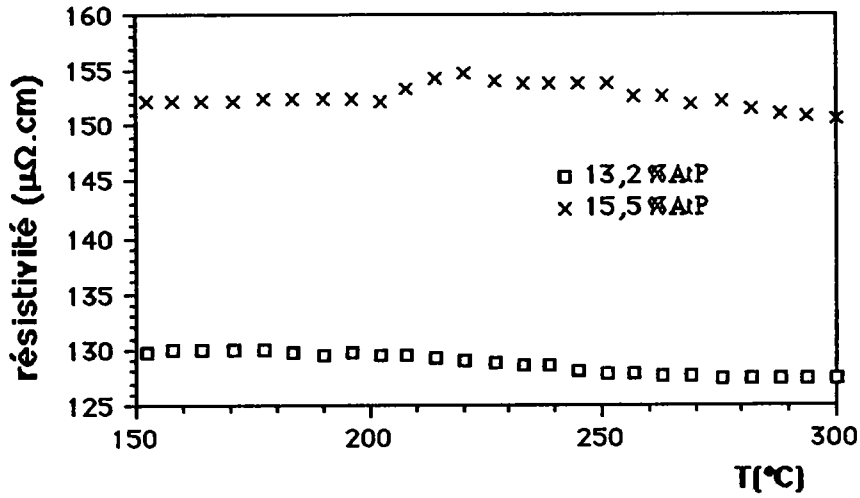


Figure 2F53(a $\Delta\rho$ de l'echantillon 13,2%AtP

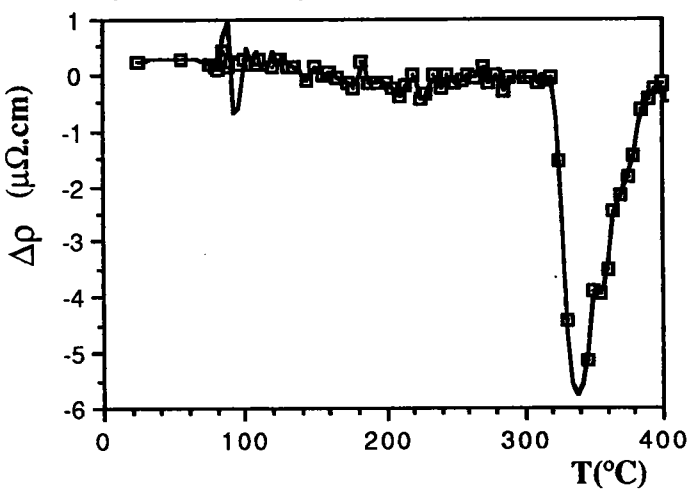
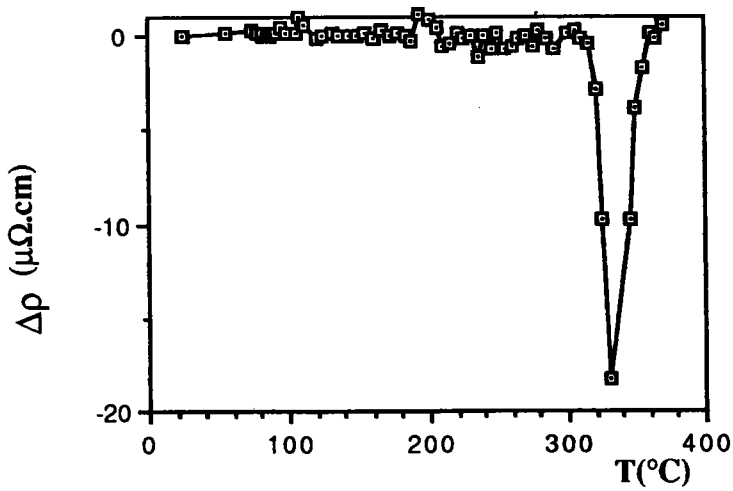


Figure 2F54: $\Delta\rho$ de l'echantillon 15,5%AtP



Mbemba [2B1] puis Karbal [2B2] ont observé des variations thermiques de la résistivité analogues à nos échantillons mais avant la transition, la résistivité subit une variation sensible que nous n'avons pas détecté sur nos diagrammes.

Aprés recuit à 500°C, la variation de $\rho(T)$ est linéaire traduisant une structure stable; la résistivité à 25°C des échantillons recuits est nettement plus faible que leurs amologues bruts de fabrication.

4) Schématisation de la résistivité $\rho(T)$ en fonction de T

Nous pouvons, à partir des résultats obtenus aux paragraphes précédents, schématiser les variations de la résistivité en fonction de la température pour des concentrations atomiques supérieures strictement à 0%AtP. La courbe théorique $\rho(T)$ illustrée par la figure 2F55 se décompose en cinq parties distinctes:

Première montée en température

(1) de 20°C à 100°C environ -> Variation quasi linéaire de la résitivité avec un coefficient de température de l'ordre de $10^{-4}K^{-1}$ à $10^{-5}K^{-1}$ selon les concentrations atomiques de métalloïdes dans les dépôts

(2) de 100°C à 300°C environ -> Fluctuation de la résistivité traduisant un domaine de relaxation puis vers 300°C, l'amorce d'une transition de résistivité

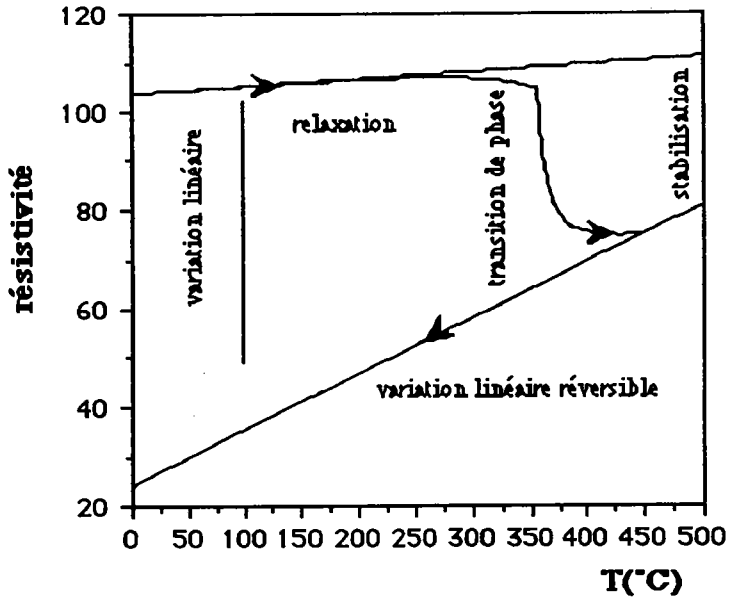
(3) Entre 300°C et 400°C environ -> Chute brutale de la résistivité traduisant une transistion de résistivité donc une étape de cristallisation

(4) Au-delà de 400°C environ -> Stabilisation de la structure finale (Ni + Ni_3P) et retour vers un équilibre électrique stable et réversible

Deuxième montée en température

(5) à partir de 20°C -> Variation linéaire de la résistivité correspondant à un coefficient de température de l'ordre de $10^{-3}K^{-1}$ à $10^{-4}K^{-1}$ (variation thermique réversible)

Figure 2F55: Schématisation de la variation thermique de la résistivité



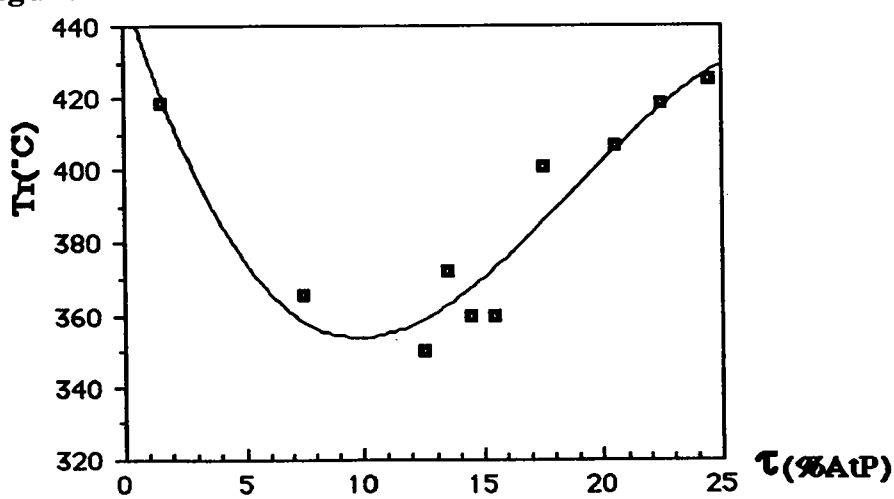
4) Variations en fonction de la concentration.

Les analyses précédentes nous permettent de définir qualitativement les propriétés électriques de l'alliage NiP en fonction de τ (concentration atomique de Phosphore).

a) Transition de phase structurale

Nous n'avons observé qu'une transition de phase structurale sur tous nos échantillons précédée d'une forte fluctuation de $\rho(T)$ et $\alpha(T)$. Cette température de variation de résistivité correspond apparemment à la deuxième étape de cristallisation observée pour l'analyse calorimétrique (figure 2F56 et 2F8).

Figure 2F56: Position des transition de résistivité



La transition observée sur la variation de résistivité présente un minimum de cette température vers 10%AtP puis augmente de façon continue jusqu'à 25%AtP.

Le rôle du Nickel étant de fournir les électrons de conduction, la formation de la structure "cfc", aprés transition de phase structurale, est la conséquence directe de la diminution de ρ et de l'écart entre les étapes de cristallisation observées pour l'analyse calorimétrique et la transition de résistivité.

b) Résistvité ρ

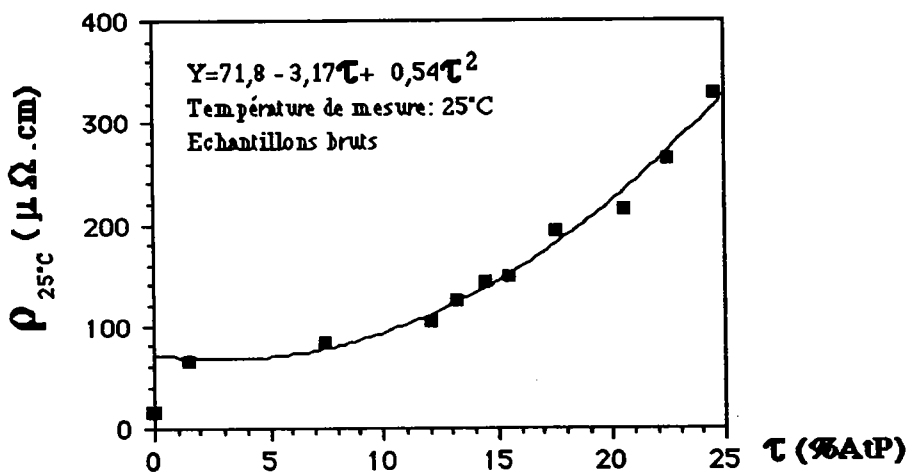
Nous avons mesuré la résistivité électrique à 25°C pour les différents échantillons. La figure 2F57 traduit son évolution en fonction de la concentration τ.

L'introduction d'atomes du métalloïde provoque une augmentation de la résistivité dont l'équation empirique peut se déduire de la courbe:

$$\rho_{25°C}(\mu\Omega cm) = [\ 71{,}8 - 3{,}17.\tau + 0{,}54.\tau^2\ ] \quad (\tau \text{ en \%AtP})$$

Cette équation en τ^2 laisse suggérer une contribution due à la présence d'impuretés (par le métalloïde) et une contribution due au désordre structurale provoqué par cette impureté.

Figure 2F57: Résistivité électrique à 25°C (Ech. brut)



En effet, le terme en τ^2 devient prépondérant aux concentrations supérieures à 10%AtP.

Lorsque le taux de Phosphore est supérieur à 24%AtP, la résistivité dépasse 300$\mu\Omega$c, valeur trés élevée pour ce type d'alliage.

La courbe extrapolée à O%AtP renseigne sur la valeur théorique de la résistivité du **Nickel brut** dont la structure et désordonnée soit **71,8μΩcm**. La **valeur expérimentale** de l'échantillon à 0%AtP est de **15,2μΩcm** alors que les données bibliographique du Nickel massif suggère ρ_{Ni}=7μΩcm environ.

L'écart observé entre les données expérimentales et théorique est du à l'excés de volume libre dans le dépôt brut de fabrication. Ce désordre traduit une diminution du libre parcourt moyen des électrons de conduction dans le réseau et une déformation importante de ce réseau dés les faibles concentrations.

Le recuit à 500°C provoque une réorganisation structurale par élimination du volume libre dans le matériau étudié et par transition de phase structurale. En réduisant ce volume libre, les joints de grains tendent à diminuer, ce qui a pour effet de diminuer la résistivité en augmentant le libre parcourt moyen des électrons de conduction. L'exemple qui permet d'illustrer parfaitement ce phénomène est l'échantillon à 0%AtP:

$\rho_{25°C}$(brut)=15,2μΩcm et $\rho_{25°C}$(recuit à 500°C)=13,5μΩcm

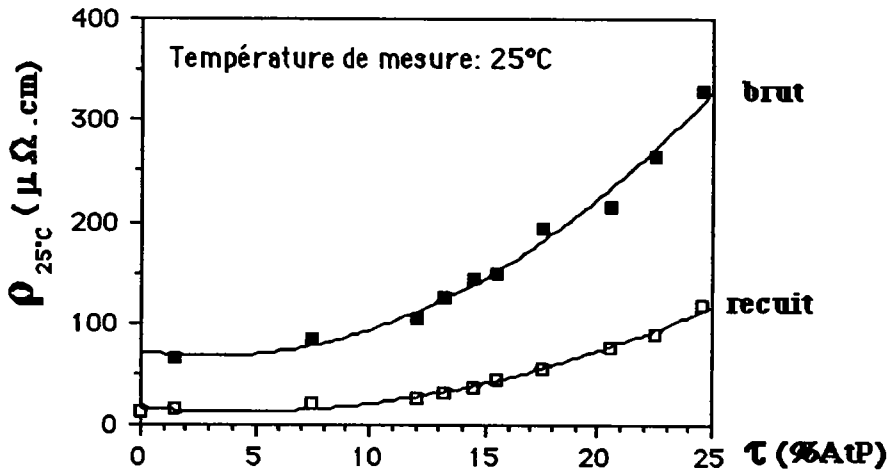
La résistivité a chuté de 12,5% par rapport à l'échantillon recuit à 500°C. Cette différence de valeur ne peut qu'être associée à la relaxation puisqu'aucune transition de phase n'a été détectée pour cette concentration.

La différence de variation de résistivité des échantillons bruts de fabrication et recuits nous renseigne sur l'effet de réorganisation structurale par relaxation et transition de phase (figure 2F59).

Nous constatons une diminution de résistivité d'autant plus importante que la phase antérieure était plus désordonnée et la concentration en Phosphore plus élevée. Toutefois, la résistivité des échantillons recuits ne varie plus aussi fortement avec le taux de Phosphore.

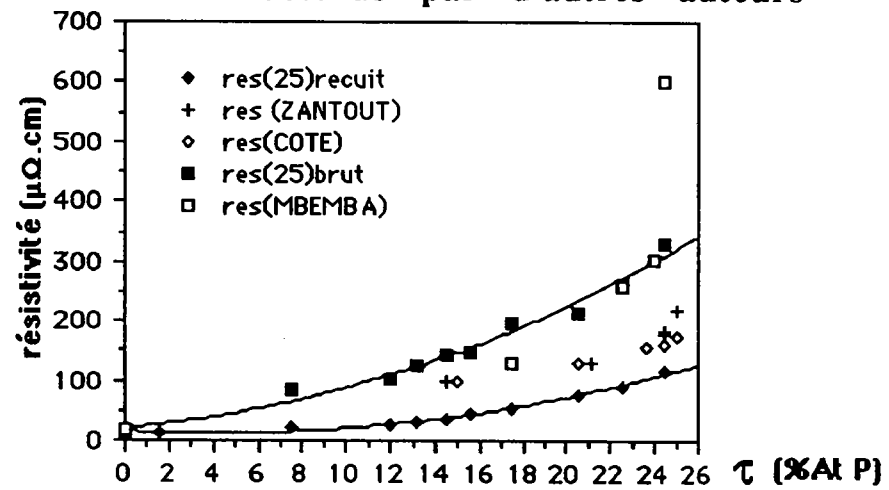
Le libre parcourt moyen diminue donc toujours par l'introduction d'atomes de métalloïde dans la phase du Nickel mais la structure, plus stable aprés recuit, présentent des joints de grains moins important atténuant l'augmentation de ρ en fonction de τ. L'influence des impuretés, caractérisées par la présence du Phosphore, semble réduite par la réorganisation de la phase Ni_3P finale.

Figure 2F59: Résistivité électrique à 25°C (Ech. brut et recuit à 500°C)



Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres méthodes d'élaborations de l'alliage NiP (figure 2F60)[2B45] [2B1] [2B47].

Figure 2F60: Comparaison de nos alliages NiP non recuits avec les résultats obtenus par d'autres auteurs



Nous constatons que les résultats obtenus par Cote et Zantout se situent entre nos valeurs obtenues avant et aprés recuit. Par contre, les résultats présentés par Mbemba (électrolytique avec agitation) sont similaires lorsque la concentration est inférieure à 25%AtP.

L'effet de l'agitation dans l'élaboration des dépôts ne semble **pas affecter** l'évolution, en fonction de τ, de la **résistivité** lorsque cette **agitation est faible.**

Par contre, les dépots électrolytiques élaborés par Zantout l'ont été avec une **agitation** relativement **importante** et les valeurs de **résistivités** correspondantes sont **plus faibles** que celles obtenues pour nos échantillons sans agitation du bain électrolytique.

c) Coefficient de température de la résistivité $\alpha=1/\rho(d\rho/dT)$

Le coefficient de température de la résistivité traduit l'évolution thermique relative des échantillons. Il est défini par la relation $\alpha=1/\rho(d\rho/dT)$ et s'exprime généralement en $[K^{-1}]$.

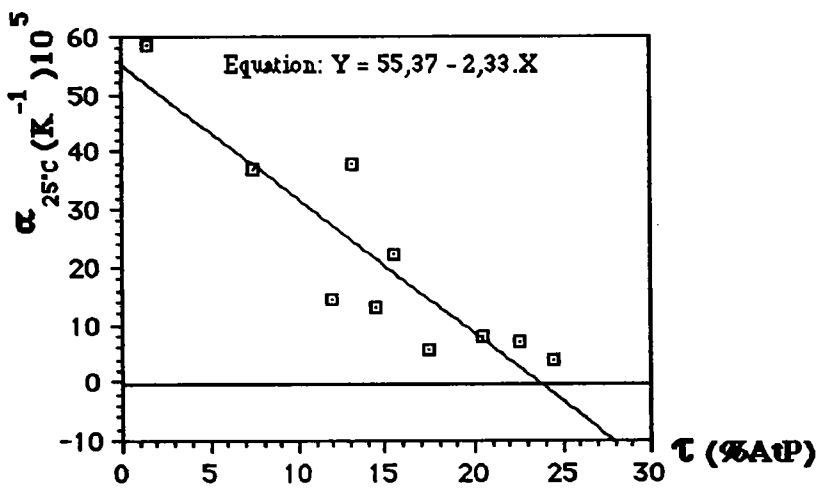
Les valeurs typiques de ce coefficient sont positives et de l'ordre de $10^{-4}K^{-1}$ pour les alliages NiP électrodéposés obtenus par Sonnberger [2B46] et Varga [2B48].

Les résultats expérimentaux obtenus sur nos échantillons s'échelonnent de $3,67.10^{-5}K^{-1}$ pour 24,5%AtP à $58,45.10^{-5}K^{-1}$ pour 1,5%AtP.

A partir de la courbe $\alpha=f(\tau)$ représentée par la figure 2F61, nous pouvons, en première approximation, en déduire une droite d'équation:

$$\alpha_{25°C}(K^{-1}) = (55,37 - 2,33.\tau).10^{-5}$$

Figure 2F61: Coefficient de température de la résistivité (Echantillons bruts, mesures à 25°C)



Le coefficient de température, toujours positif, tend vers zéro lorsque la concentration tend vers 25%AtP. La droite théorique passe par l'axe des abscisses pour un taux de Phosphore d'environ 24%AtP. Les fluctuations de α autour de la droite théorique sont dues à la difficulté de mesure de ce coefficient.

En effet, la relaxation s'amorce autour de 100°C et perturbe la mesure de $\rho(T)$ comme nous l'avons observé au paragraphe précédent.

Le système n'étant pas stable, nous n'avons pu, pour déterminer α, qu'extrapoler les résultats sur quelques points de mesures.

Il apparait toutefois sur la courbe théorique de $\alpha(\tau)$ que le coefficient de température de la résistivité change de signe lorsque τ tend vers 25%AtP; la résistivité correspondante est de l'ordre de 300$\mu\Omega$cm.

Les résultats obtenus par Sonnberger [2B46], pour des dépôts électrolytique avec un bain électrolytique différent, sont similaires à ceux obtenus par Zantout [2B47]; le critère de Mooij [2B42] est applicable:

-> Résistivité d'environ 150$\mu\Omega$cm pour α nul

-> Au-delà de 150$\mu\Omega$cm, le coefficient de température devient négatif

D'autres études antérieurs effectuées sur les alliages NiP présentent en générale des variation $\rho(T)$ et $\alpha(T)$ en bon accord avec le critère de Mooij comme on peut le déduire des résultats obtenus par Varga [2B48]. Ces mesures ont été effectuées entre 4,2K et 300K.

Le coefficient de température de la résistivité, de l'ordre de $-0{,}5.10^{-5}K^{-1}$ est négative à partir de 24%AtP environ pour une résistivité de 155$\mu\Omega$cm.

Le critère de Mooij [2B42] n'est pas vérifié pour nos alliages NiP obtenus par voie électrolytique sans agitation. Une observation similaire peut être faite pour les résultats obtenus par Mbemba [2B1] (dépôts électrolytiques avec agitation) et ceux de Karbal [2B2] (alliages NiP obtenus par voie chimique).

Il apparaît, donc de cette étude que les échantillons obtenus par voie électrolytique sans agitation se rapprochent, pour les propriétés électriques, des dépôts chimiques et des dépôts électrolytiques élaborés avec une faible agitation.

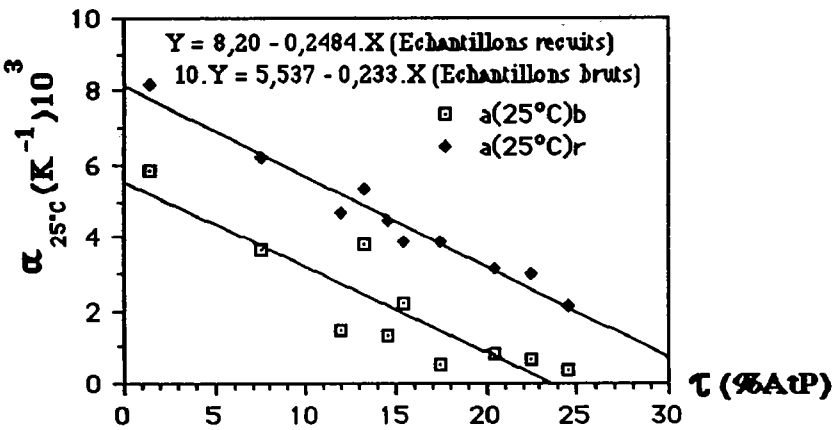
Aprés recuit à 500°C, le coefficient de température diminue d'environ 10 fois sa valeur par rapport à leurs homologues bruts de fabrication. La figure 2F62, représentant la comparaison des coefficients de température de la résistivité des échantillons bruts (notés a(25°C)b) et recuits (notés a(25°C)r), illustre cette modification des propriétés électriques.

L'influence de l'agitation thermique sur les variations relatives de la résistivité $\alpha_{25°C}(T)$ s'atténue. L'équation de la droite extrapolée de la courbe a(25°C)r correspond alors à:

$$\alpha_{25°C}(K^{-1}) = (8{,}20 - 0{,}2484.\tau).10^{-3}$$

Le coefficient de température diminue toujours avec la concentration en Phosphore mais la valeur de τ théorique pour laquelle $\alpha<0$ est de 33%AtP. Elle correspond à une résistivité électrique extrapolée de 150$\mu\Omega$cm environ. Le critère de Mooij peut alors être appliqué pour les échantillons NiP recuits.

Figure 2F62: Comparaison des coefficients de température (Echantillons bruts et recuits à 500°C)



6)Conclusion

Les propriétés électriques des alliages NiP, obtenus par voie électrolytique sans agitation, sont d'après nos analyses, analogues qualitativement à leurs homologues obtenus par voie chimique et aux dépôts électrolutiques dont l'agitation du bain est faible:

-Une seule étape de cristallisation est détectée

-Un coefficient de température positif jusqu'à 25%AtP (échantillons bruts)

-Une résistivité relativement importante lorsque le taux de Phosphore tend vers 25%AtP

Le critère De Mooij s'applique aux alliages de type métal-métalloïde d'après ses études comparatives [2B42] et ceux effectuées par Sonnberger sur différents alliages (CoP, NiB, FeB et NiP) [2B45].

Par contre, les variations de la résistivité $\rho(\tau)$ et du coefficient de température de la résistivité $\alpha(\tau)$ ne peuvent être associées au critère de Mooij pour nos échantillons bruts de fabrication de type NiP électrodéposés sans agitation et ceux réalisés avec une faible agitation réalisés par Mbemba [2B1].

Ce critère, associant la variation de résistivité à la variation du coefficient de température de la résistivité, ne peut, d'après nos études comparatives, se généraliser à tous les types de dépôts NiP

Par contre, aprés recuit à 500°C et linéarisation de $\rho(\tau)$ et $\alpha(\tau)$ pour nos échantillons, le critère de Mooij peut être appliqué (résistivité théorique d'environ $150\mu\Omega cm$ pour $\alpha=0$ avec une concentration de 33%AtP). Mais cette concentration théorique est impossible à atteindre pour ce système d'alliages obtenus par voie électrolytique sans agitation comme le suggére l'étude faite en première partie. Des échantillons de concentration supérieure à 25%AtP ont toutefois été élaborés (Pittermann[2B5]) mais n'ont pas fait l'objet d'études précises concernant leur analogie électrique avec le critère de Mooij.

Nous ne pouvons associer les propriétés électriques aux différents domaines proposés dans les conclusions des chapitres précedents (Domaine I microcristallisé, Domaine II amorphe). En effet, les variations des différentes grandeurs électriques ne présentent aucune singularité entre O%AtP et 25%AtP.

BIBLIOGRAPIE DE LA DEUXIEME PARTIE

[2B1] **MBEMBA G.** : Thèse 3° cycle NANCY (1981)

[2B2] **KARBAL S .** : Thèse NANCY (1986)

[2B3] **BOUROUKBA M.** : Thèse de l'université de NANCY (1989)

[2B4] **HERPIN A. :** " Théorie du Magnétisme " , Presse universitaire de France Paris (1968)

[2B5] **PITTERMANN U. and RIPPER S.:** Phys. Stat. Soli. (A) 93, 131 (1986)

[2B6] **"Les Amorphes Métalliques"**: Aussdois 1983, Ecole d'hiver, Editions de Physique (1983)

[2B7] **RANDIN J.P. et MAIRE P.A.** : J. Electro . chem . soc . 114, 442, (1967)

[2B8] **MACHIZAUD F.** : Thèse Nancy (1973)

[2B9] **International Table for X Ray crystallographe** ,P. 407, Edition Dunod (1956)

[2B10] **DEBYE:** Ann. Phys., 46, 809 51915)

[2B11] **ZERNICKE F. and PRINS J.A.** : Z. Phys. 184, 41,(1927)

[2B12] **GUINIER A.** : "Théorie et technique de la radiocristallographie, p. 407, Edition Dunod (1956)

[2B13] **FLECHON J. :** Thèse Nancy (1960)

[2B14] **CARGILL G.S.** :J. Appl. Phys., 41, 12 (1970)

[2B15] **MANGIN Ph. :** "Les Amorphes Métalliques3, Aussois 1983, p. 175, Edition de Physique

[2B16] **WASEDA Y. :** "The structure of non crystalline materials (Mc Grawhill International Bood Company) 1980

[2B17] **BOZORTH R.M. :** " Ferromagnetism " (Von Nostrand, New York) 1951

[2B18] **BOUHOUCH L. :** Thèse Nancy (1988)

[2B19] **FINNEY J.L.:** Thèse London (1968)

[2B20] **FINNEY J.L. and BERNAL J.D.:** Ins. Congr. cryst., Stonybroock, New York, 1969

[2B21] **ELIOT R.P.:** Constitution of binow alloys, McGrawHill, New York, 1965

[2B22] **ARONSSON B., LUNDSTROM T.,RUNDQVIST S. :** Boride, silicide,phosphide, Methuen and C.O.L.T.D. London (1965)

[2B23] **MACHIZAUD F.:** Communication privée

[2B24] **LUBORSKI F.E.:** Ferromagnetic materials, North Holland Pub. Co. (1979)

[2B25] **FONER S.** : Rev Sci. Inst., 30, 548 (1959)

[2B26] **Handbook of chemistry and physics,** 49th, Edition 1968-1969

[2B27] **NEEL L.** : Ann. Univer. Grenoble, 22, 299-343 (1946)

[2B28] **BERRADA A.** : Thèse de 3° cycle Strasbourg (1976)

[2B29] **PAN D. and TURNBULL D.:** J. Appl. Phys. 45 (1974)

[2B30] **ALBERT P.A., KOVAC Z., LILIENTHAL H.R., McGUIRE T.R., NAKAMURA Y.** : J. Appl. Phys. 38, 3,1258-9 (1987)

[2B31] **MBOKO H.** : Thèse Nancy (1987)

[2B32] **PAUL D.I.:** AIP conf Proc. 29, 545 (1976)

[2B33] **POPOV O. and MIKHOV M.:** J. of Magn. Magn. Mat., 96, L23-25 (1991)

[2B34] **DIETZ G., LASKA T., SCHNEIDER H.D. and STEIN F.:** J. of the less common metals,145, 573-580 (1988)

[2B35] **RIVORY J.** : "Les Amorphes Metalliques", Aussois 1983, Edition de physique

[2B36] **PISTOULET B.** : "L'onde électrique", XXXV N°334, 71-76 (1955)

[2B37] **Van der Pauw J.L.** ; "Phylips Res. Reports, 13 n°1, 1-9 (1958)

[2B38] **LAPLUME J.** : "L'onde electrique",XXXV n°335, 113-125 (1955)

[2B39] **MOTT N.F.** : Philos. Mag., 29, 1249 (1972)

[2B40] **FABERT.E., ZIMAN J.M.,GASSER J.G., BATA A., KLEIM R.** : Phys. Lett., A74, 245 (1979)

[2B41] **NAGEL S.R.** : Phys. Rev., B16, 1694 (1977)

[2B42] **MOOIJ J.H.** : Phys. Stautus Solidi, A17, 521 (1973)

[2B43] **ZIMAN J.M.** : "Electrons and Phonons", Oxford Universite Press, New York (1960)

[2B44] **WEISS R.J. and MAROTTA A.S.** : J. Phys. Chem. Solids, 9, 302-308 (1959

[2B45] **COTE P.J.** : Solids States Comm. 18, 1311 (1976)

[2B46] **SONNBERGER R., DIETZ G.** : Z. Phys. B , 66, 459-467 (1987)

[2B47] **ZANTOUT H.** : Thèse Université Nancy (1988)

[2B48] **VARGA L.K. and SCHMITT T.**: Phys. Stat. Sol. (A),74, 279 (1982)

TROISIEME PARTIE:

ANALYSE THEORIQUE DES PROPRIETES MAGNETIQUES

CHAPITRE I: Aimantation à saturation des alliages Ni-P en fonction de la concentration

Introduction

L'analyse générale des propriétés magnétiques de l'alliage NiP, effectuée en deuxième partie au chapitre III, a permis de mettre en évidence deux domaines distincts d'évolution des grandeurs magnétiques (l'aimantation spécifique et la température de Curie) séparés par un domaine de transition:

- Domaine microcristallisé caractérisé par une diminution linéaire de M_S et de Tc (de 0 à 14%AtP environ)

- Domaine de transition entre 14 et 15%AtP caractérisé par un changement de comportement de σ_S et de Tc et minimum de champ coercitif.

- Domaine amorphe au-delà de 15%AtP caractérisé par une diminution plus lente de M_S et chute brutale de Tc (Tc indétectable à partir de 15,8%AtP); augmentation rapide de Hc.

De ces conclusions, nous pouvons en déduire que les phénomènes responsables de la variation de l'aimantation à saturation de l'alliage NiP électrolytique sans agitation sont différents selon le domaine considéré (microcristallisé ou amorphe). Il apparaît que les variation de M_S et de Tc entre 0%AtP et 14%AtP se rapprochent des modélisations proposées par différents auteurs. La validité de ces modèles dépend en partie des approximations effectuées pour les mettre en oeuvre et du caractère plus ou moins désordonné du corps étudié.

Dans ce chapitre, nous tenterons, après avoir présenté les conditions d'existence du magnétisme et les généralités se rapportant au ferromagnétisme des alliages de type T-M ((T) métal de transition (M) métalloïde), d'appliquer à nos alliages microcristallisés un modèle qui tienne compte à la fois de l'état désordonné de la structure et des caractéristiques des constituants de base.

1) Généralités sur le magnétisme et les corps ferromagnétiques

a)Le magnétisme

Les premières lois quantitatives permettant de concevoir une théorie atomique du magnétisme ont été proposées par P. Curie en 1895 en expliquant le comportement thermique de la susceptibilité des corps paramagnétiques. Cette théorie a été reprise par Langevin; il considère l'existence d'un gaz formé d'atomes sans interactions entre eux, chacun étant porteur d'un moment magnétique μ.

Sous l'effet du champ magnétique extérieur **H**, ces moments tendent à s'orienter parallèlement à la direction du champ dont en résulte une énergie potentielle magnétique: [3B1]

$$\varepsilon_m = - \mu \, . \, \mathbf{H} \quad (1)$$

En appliquant la statistique de Maxwell-Boltzmann, il en déduit les variations thermiques de l'aimantation, l'expression de μ en fonction des paramètres du système ainsi que la loi de Curie aux hautes températures.

Mais la théorie classique ne pouvait prédire l'existence d'un moment magnétique propre à l'atome car elle traduit le défaut de sphéricité de l'atome, ce qui ne peut arriver que si certaines couches sont incomplètement remplies. Il fallait donc faire appel à des notions de magnétisme quantique.

Nous allons donc présenter brièvement l'aspect quantique de l'atome et de ses niveaux d'énergie explicités dans le modèle atomique de Russel-Sanders. Leurs applications à la notion de moment magnétique propre dépendent des approximations faites sur la séparation des niveaux d'énergie.

Puis nous présenterons un aspect différent d'évaluation du moment de l'atome par l'influence du champ cristallin sur la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie.

Ces modèles atomiques ne s'appliquent toutefois qu'à des atomes isolés. Le concept d'électrons collectifs que nous examinerons ensuite permettra d'analyser le comportement des corps ferromagnétiques dans leur aspect réel: les métaux. Plusieurs modèles ont été déduits de ce concept dont nous rappelerons les plus importants.

b) Le modèle d'atome de Russel-Sanders [3B2]

La théorie qui suit est basée sur des ions isolés non perturbés par leur entourage.

L'état d'un atome est déterminé, relativement à son énergie, par les données des nombres quantiques n_i et l_i de ses divers électrons dont

l'ensemble de ces valeurs est appelé configuration. Les métaux de transition ont tous une couche 3d incomplète et donc fortement dégénérée.

A partir des règles de Hund et du principe d'exclusion de Pauli, les nombres quantiques L et S définis par $\mathbf{L}=\Sigma_i(\mathbf{l}_i)$ et $\mathbf{S}=\Sigma_i(\mathbf{s}_i)$ peuvent être déterminés levant partiellement la dégénérescence.

Une couche électronique incomplète, caractérisée par le nombre quantique l peut contenir au maximum 2l(l+1) électrons. Supposons qu'elle contienne z électrons et que la couche est moins qu'à moitié remplie, alors S=z/2. Le moment orbital aura alors pour valeur L=zl-z(z-1)/2. Le couplage spin-orbite permet donc de lever partiellement la dégénérescence du niveau fondamental. La seule constante du mouvement est alors le moment cinétique total $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ et sa projection sur l'axe Oz est $\mathbf{M}=\mathbf{M_L}+\mathbf{M_S}$. La dégénérescence est alors de (2J+1). Ce modèle appelé modèle de Russel-Sanders implique que le couplage spin-orbite soit relativement faible.

L'effet du champ magnétique sur cet atome libre est alors de supprimer complètement la dégénérescence. En présence d'un champ H dirigé suivant l'axe Oz, les possibilités d'orientation du moment cinétique J sont décrites par le nombre quantique M. Nous obtenons alors le moment magnétique de l'atome par la relation suivante:

$\mu = \mu_B(\mathbf{J}+\mathbf{S})$ (2) **énergie** $\varepsilon = \mu\,\mathbf{H}$ (μ_B magnéton de Bohr)

Après diagonalisation de la matrice représentant l'hamiltonien de couplage avec le champ extérieur (Hamiltonien de Zeemann), on en déduit la valeur diagonalisée représentant l'énergie soit $-\mu_B.\mathbf{H}.g_J$ (3) où g_J correspond au facteur de Landé

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Nous obtenons donc la relation donnant le moment magnétique de l'ion isolé:

$$\mu = \mu_B\, g_J \sqrt{J(J+1)} \qquad (4)$$

(Pour une séparation des multiplets large devant k_BT)

Pour une séparation des multiplets petite devant k_BT, la relation correspondant au moment magnétique est alors la suivante:

$$\mu = \mu_B \sqrt{L(L+1)+4S(S+1)} \qquad (5)$$

La situation des ions du groupe du Fer, par le couplage spin-

orbite relativement faible, correspond à l'approximation dans laquelle on suppose la distance entre multiplet petite devant k_BT. Mais les variations expérimentales du moment magnétique en fonction du remplissage de la couche 3d en nombre de magnétons de Bohr n'est pas en accord avec cette théorie. L'accord serait meilleur en admettant que seul le spin contribue au moment magnétique selon la relation suivante:

$$\mu = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)} \qquad (6)$$

La comparaison des relations (5) et (6) suggère le blocage des moments orbitaux comme le proposa Stoner. [3B3]

c)Rôle du champ cristallin [3B1]

Le couplage spin-orbite est dans les ions du groupe du Fer plus faible que le champ cristallin qui agit directement pour lever la dégénérescence des termes (L,S). Il suffit alors de considérer le spin comme pratiquement libre.

Un électron 3d soumis à ce champ cristallin de symétrie cubique possède deux niveaux d'énergie:

- un état doublet noté e_g dont les fonctions d'ondes ont la symétrie suivante

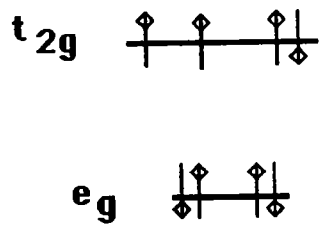
$$\frac{3r^2 - z^2}{r^2} \quad (7) \quad \text{et} \quad \frac{x^2 - y^2}{r^2} \quad (7')$$

-un état triplet noté t_{2g} dont les fonctions d'ondes ont la symétrie suivante

$$\frac{yz}{r^2} \quad (8) \quad \frac{zx}{r^2} \quad (8') \quad \frac{xy}{r^2} \quad (8'')$$

Lorsqu'il y a plusieurs électrons 3d, il est énergétiquement favorable de peupler successivement les niveaux e_g puis t_{2g}.

Le cas de l'ion nickel Ni^{2+} correspond alors au schéma suivant:



Etat triplet orbital avec S=1

et $\mu = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)}$

L'anisotropie est très faible, le couplage du spin est presque parfait, le facteur de Landé g=2

Le niveau de symétrie t_{2g} est responsable du magnétisme ayant un nombre inégal de spin(up) et spin(down).

d) Le modèle d'électrons collectifs - Interactions d'échange

Si le principe des différentes théories précédentes parait approprié lorsqu'on attribue aux électrons entourant un ion donné un certain moment magnétique résultant, il n'en va pas de même pour leurs appliquations aux métaux.

Le modèle d'électrons collectifs ou itinérants a permis d'expliquer par des considérations plus simples le comportement magnétiques des métaux de transition. Il est basé sur la théorie des bandes en considérant la différence de distribution des électrons dans les bandes 3d(up) et 3d(down). Plusieurs modèles ont été élaborés à partir de ce concept d'électrons collectifs dont celui de Heitler-London [3B1] , de Heisenberg-Dirac [3B4] , de Stoner [3B5] et plus récemment de Mott [3B6] et Friedel [3B7].

α) Modèle de Heitler-London [3B1]

Cette méthode d'approche du ferromagnétisme décrit, en première approximation, l'état électronique du système au moyen des fonctions d'ondes des atomes libres. Elle conduit à l'approximation des liaisons fortes.

La détermination de l'énergie mutuelle de deux noyaux par cette méthode conduit, en première approximation, à déterminer l'intégrale d'échange entre les électrons des couches externes ainsi qu'à calculer l'énergie électrostatique mutuelle des deux noyaux.

L'hamiltonien de spin qui caractérise le magnétisme est alors représenté par la relation suivante:

$$\mathcal{H}_S = -2J(\vec{S}_1.\vec{S}_2) + \text{cste} \qquad (9)$$

Cette hamiltonien est aussi appelé hamiltonien de Heisenberg-Dirac dont la généralisation de deux atomes au cristal a été tentée par Van Vleck.

β) Modèle dans l'approximation des bandes.

Le modèle de Heisenberg-Dirac généralisé par Van Vleck n'est valable, en première approximation, que dans le cas d'électrons localisés par la notion d'orbitales "atomiques" [3B8].

Les électrons sont, dans l'approximation des bandes dans une première approche par la notion d'orbitales "moléculaires", considérés, sans faire intervenir le couplage spin-orbite, comme un gaz d'électrons quasi-libres. Dans cette théorie, les électrons extérieurs d'un métal remplissent plus ou moins complètement la bande 3d. Les électrons de conductibilité des couches 4s (ou 4sp) ne participent pas au dénombrement des porteurs magnétiques étant en nombres égals de spins opposés.

Considérons, pour schématiser, la répartition des spins dans les bandes 3d(up) et 3d(down); l'énergie ε des électrons en ordonnée et $n(\varepsilon)$ la densité d'état dans la bande en abscisse (schémas a,b,c et d). Soit p le nombre total d'électrons de spin +1/2 ou -1/2 et q la fraction de spins correspondant à la différence entre s=+1/2 et s=-1/2.

Le métal paramagnétique aura alors p/2 électrons de spins +1/2 et p/2 électrons de spins -1/2 (schéma a) anihilant l'effet de porteur magnétique.

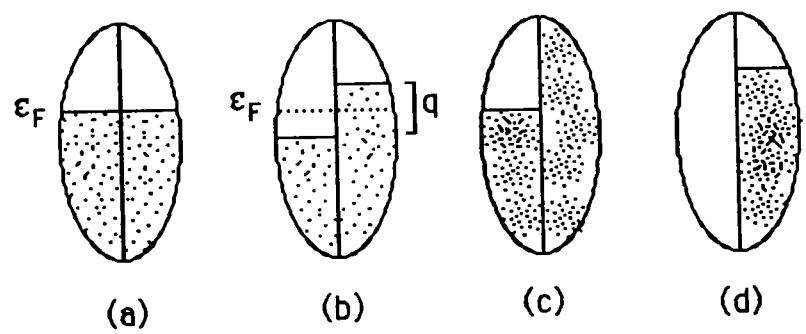
Dans un métal ferromagnétique, les deux demi-bandes sont inégalement peuplées conduisant à trois situations distinctes pour lesquelles l'aimantation moyenne correspondant au déséquilibre du nombre de spins antiparallèles est définit par la relation suivante:

$$M=\mu_B.q.N \quad (10)$$

Pour N atomes ferromagnétiques dans le système étudié, le moment magnétique moyen par atome ferromagnétique sera alors:

$$\mu=\mu_B.q \quad (11)$$

Schémas pour l'explication du magnétisme
dans le modèle d'électrons collectifs



Les situations de répartition des électrons dans les deux demi-bandes sont les suivantes:

-Schéma (b): les deux demi-bandes sont inégalement remplies

-Schéma (c): l'une des demi-bandes est complètement remplie, l'autre l'est partiellement

-Schéma (d): l'une des demi-bandes est complètement vide (p=0) et l'autre possède q spins parallèles.

Ces remarques ne sont qu'empiriques et permettent de présenter de façon simple les bases qui ont permis à Stoner puis Mott et enfin Friedel d'élaborer leur méthode respective d'analyse du ferromagnétisme dans l'approximation des bandes.

γ) Théorie de Stoner [3B5] [3B2]

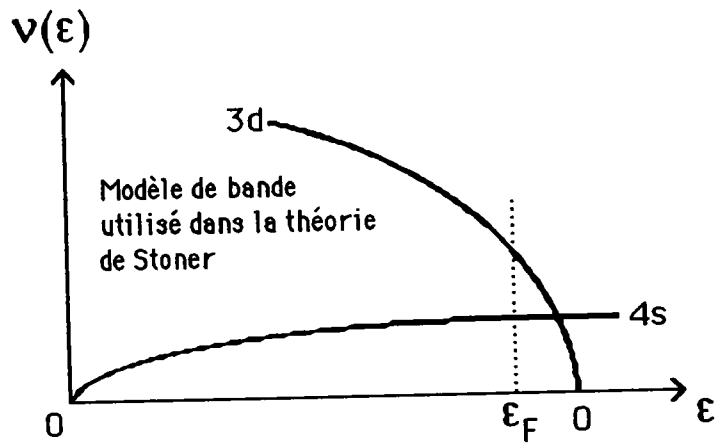
Le ferromagnétisme ne peut exister, comme nous l'avons souligné dans le paragraphe précédent, que dans le cas de métaux ou alliages contenant des couches internes incomplètes (ou niveaux d'énergie dégénérés). Stoner utilise, pour décrire le ferromagnétisme des métaux de transition, un modèle de bandes rigides dans lesquelles la densité d'état de la bande 3d est caractérisée par la relation suivante:

$$\frac{d\nu}{d\varepsilon} = \frac{3}{4}\frac{N^{1/2}}{\varepsilon_F^{3/2}}\,\varepsilon^{1/2} \qquad (12)$$

N : nombre d'électrons

ε_F : Energie de Fermi zéro absolu

Ce modèle est représenté par le schéma suivant:



Dans le cas de métaux de la famille du Fer, l'énergie d'échange entre spins est introduit comme proportionnelle au carré de l'aimantation. L'origine de cette relation simple correspond au champ moléculaire de Weiss noté Hm. Ce champ est proportionnel, aux basses températures, au moment par la relation suivante:

$$Hm = \lambda.M \quad (13)$$

(λ correspond au facteur de proportionnalité de Weiss)

Ce champ correspond, d'après Weiss, à une énergie magnétique d'échange $\mathcal{E}$ proportionnelle au carré de l'aimantation par la relation:

$$\mathcal{E} = \int_0^M H_m . dM = \frac{1}{2}\lambda M^2 \qquad (14)$$

L'énergie d'un électron, dont le spin est parallèle ou antiparallèle à l'aimantation totale, est alors, d'après Stoner, représentée par la relation suivante:

$$\varepsilon_1 = \pm k_B \theta' \frac{M}{N\mu_B} = k_B \theta' \xi \qquad (15)$$

(θ' est une température caractéristique du matériau étudié et correspond à la température de Curie pour le traitement classique du gaz de spin)

Le gaz d'électrons étant soumis à un champ magnétique extérieur, une énergie magnétique supplémentaire apparaît d'expression $\varepsilon = \pm \mu.H$

En utilisant la statistique de Fermi-Dirac, il obtient alors la variation de densité d'énergie suivante:

$$\frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{d\nu}{d\varepsilon} \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T} - \eta\right) + 1} \qquad (16)$$

$$\varepsilon_t = \mathcal{E} + \varepsilon_1 + \varepsilon_m$$

La constante chimique η est définie à partir de la condition $N=N^+ + N^-$

Stoner définit, par la relation précédente, l'expression de l'aimantation du corps étudié

$$M = N\mu_B \xi = \frac{3}{4} N\mu_B \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^{3/2} \left[F_{1/2}(\eta + x + h) - F_{1/2}(\eta - x - h) \right] \qquad (17)$$

$$\text{avec } x = \frac{\theta'}{T}\xi \quad \text{et} \quad h = \frac{\mu_B H}{k_B T}$$

$$\text{moment magnétique moyen du corps étudié } \mu = \frac{M}{N}$$

La fonction $F_{1/2}$ est définie par la relation mathématique générale suivante:

$$F_\alpha(y) = \int_0^\infty \frac{x^\alpha dx}{\exp(\alpha - y) + 1} \qquad (18)$$

La théorie de Stoner est basée sur l'intégrale d'échange comme paramètre ajustable et demande une résolution numérique de l'équation (17).

δ) Echange intra-atomique et théorie des bandes

Friedel a repris l'étude de Stoner et ne considère l'influence des électrons entre eux que dans un polyèdre atomique représenté pour le Nickel, par le schéma suivant:[3B8]

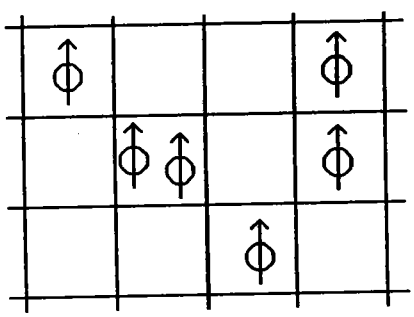


Schéma proposé par Friedel pour définir le ferromagnétisme à saturation du Nickel. Les cercles surmontés de flèches sont les porteurs avec leurs spins et les carrés schématisent les polyèdres atomiques.

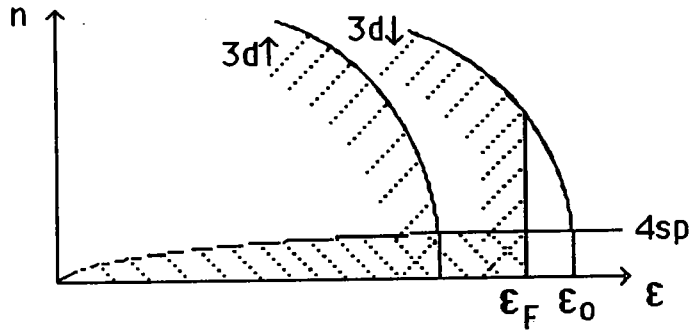
La valeur du moment magnétique moyen à saturation Ms, quand les porteurs p par atome ont des moments parallèles, est définie par la relation:

$$Ms = p.g.S.\mu_B \qquad (19)$$

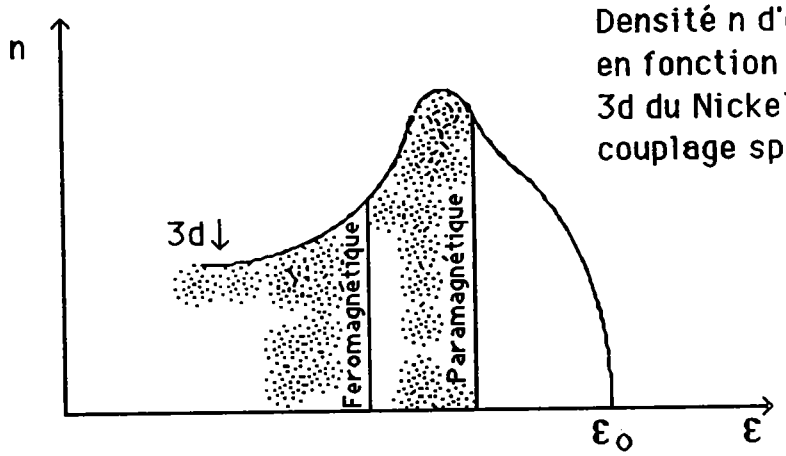
Pour le Nickel, où S=1/2 et g=2,2, il en déduit ainsi par Ms la valeur p=0,55. Il n'y a donc qu'un porteur environ tous les deux atomes et des mesures de diffractions de neutrons montrent que ces porteurs ne forment pas une structure. Ils sont donc, d'après Friedel, répartis plus ou moins inégalement dans une série de polyèdres de dimension égale.

Enfin, Mott a remarqué que les fortes chaleurs spécifiques (proportionnelles à la température) observées à basses températures ne peuvent s'expliquer que si le gaz des porteurs obéit à la statistique de Fermi-Dirac. Les trous positifs constituant les porteurs se trouvent en plus dans une bande 3d étroite pour avoir une forte densité d'état. Les porteurs ferromagnétiques sont alors des trous représentés par le schéma suivant dont la densité d'état est définie par: [3B9]

$$n(\varepsilon)=\frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar}\right)^{1/2}(\varepsilon_0-\varepsilon)^{3/2} \qquad (20)$$



Le schéma précédent ne tient pas compte de l'interaction spin-orbite qui déforme, d'après Fletcher [3B10], la bande 3d du Nickel comme l'indique le schéma suivant. Le couplage spin-orbite peut donc permettre d'expliquer les valeurs de g légèrement supérieures à 2.



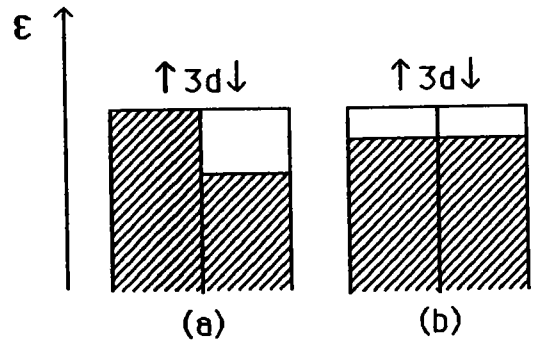
Densité n d'état par unité de volume en fonction de l'énergie dans la bande 3d du Nickel en considérant le couplage spin-orbite d'aprés Fletcher

2) Ferromagnétisme dans les alliages binaires de type T (métal de transition) - M (métalloïde) et APPLICATIONS

a)Application de la théorie des Bandes

α) Modèle de simple dilution dans le cas de l'alliage NiP

La théorie générale des bandes rigides permet de déterminer la fraction q de spin correspondant à la différence de spin(up) et de spin(down) dans la bande 3d schématisée à partir des analyses de Mott pour le Nickel par la figure suivante:



Remplissage des demi-bandes 3d du nickel d'aprés Mott:
a) état ferromagnétique à saturation
b)état paramagnétique à haute température

La différence de spin correspond pour le Nickel à q=0,6.

L'aimantation totale, pour un échantillon ne comportant que des atomes de Nickel est alors définie par $M=N.\mu_B.q$. Si l'on introduit dans ce système une proportion c d'atomes étrangers non magnétiques, l'aimantation serait alors, par simple dilution, de $M(all.)=N.\mu_B.q(1-c)$ soit respectivement pour le moment magnétique moyen μ et le nombre de magnétons de Bohr n:

$$\mu = M(all.)/N = \mu_B.q.(1-c) \quad (21) \qquad \text{et } n=q.(1-c) \quad (22) \qquad \text{avec } \tau=100.c$$

Expérimentalement, on constate que le moment magnétique moyen des alliages amorphes ou cristallisés de type T-M est inférieur à ce qu'indiquerait cette relation notamment pour nos dépôts NiP comme l'indique la figure 2F30 de la deuxième partie.

β) **Modèle de transfert de charge - bande rigide**

La variation du moment magnétique μ de l'alliage est plus accentuée que ne le suppose la simple dilution.
Yamauchi et Mizoguchi [3B11] suggèrent un transfert de charge du métalloïde au métal de transition. Ils supposent que "a" électrons transférés du métalloïde vont remplir les "q" trous des bandes 3d du métal de transition (paragraphe I.1.d.β), diminuant ainsi le moment μ qui serait alors représenté par la relation suivante:

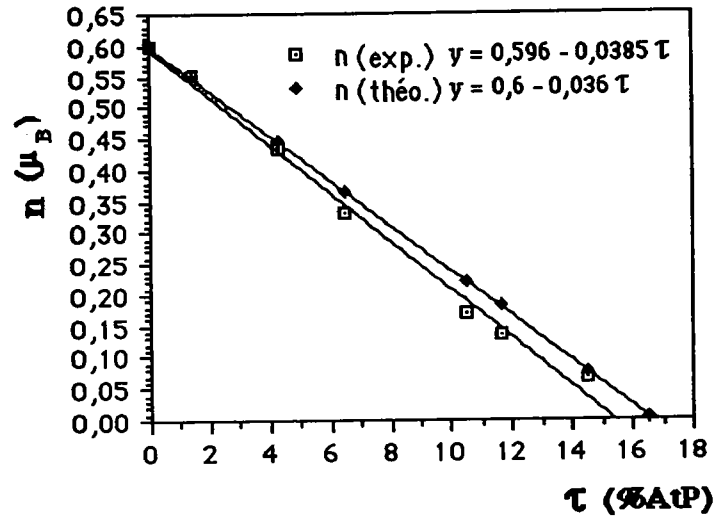
$$\mu = \mu_B.[q.(1-c)-ac] \quad (23) \qquad \text{avec } q=0,6 \text{ pour le Nickel}$$

Pour la configuration $3S^2 3p^3$ du Phosphore $a=3$
Nous obtenons alors pour l'alliage NiP l'expression théorique suivante:

$$\mu = \mu_B.(0,6-3,6.c) \quad (24) \qquad \text{avec } c=\tau/100$$

La relation (24) conduit à la variation théorique du moment magnétique moyen de l'alliage NiP illustrée par la figure 3F1 comparée à nos résultats correspondant aux dépôts NiP électrolytique sans agitation.

Figure 3F1: Variation du nombre de magnétons de Bohr avec la concentration (modèle de transfert de charges)



***Comparaison avec les résultats expérimentaux**

L'équation, déduite de la partie linéaire des résultats expérimentaux et ramenée à la concentration atomique τ en %AtP, est la suivante:

$$\mu = \mu_B.(0{,}596 - 3{,}85.c) \quad (25)$$

$$\text{soit } \mu = \mu_B.(0{,}596 - 0{,}0385.\tau) \quad (26)$$

L'accord entre l'expérience et le modèle de Yamauchi et Mizoguchi [3B12] n'est pas suffisant pour considérer que seul le transfert de charge serait responsable de la décroissance de l'aimantation. L'écart entre le modèle et les données expérimentales s'accentue avec l'augmentation du taux de métalloïdes. La pente de la droite théorique de 0,036 (en fonction du %AtP) est donc trop faible pour expliquer l'évolution du moment magnétique des alliages NiP non recuits (mesures à 4,2K à champ fort). On peut toutefois en conclure que la notion de transfert de charge peut en première approximation s'accorder à ce type d'alliages NiP.

***Discussion**

Ce modèle suppose les bandes 3d rigides; c'est à dire que l'introduction d'atomes de type métalloïde consiste simplement à les remplir progressivement sans déformation.

Cette notion de donneurs d'électrons attribuée au Métalloïde a

été critiquée par Alben [3B13] sur la base de calculs de la structure de bande pour Fe_3Si qui montrent que l'énergie des électrons sp est plus basse que celle des électrons 3d rendant impossible tout transfert.

L'étude de la structure électronique des amorphes effectuée par Messmer [3B34] révèle que le transfert de charge entre le métalloïde P et le métal de transition Ni est impossible.

La densité d'état des amorphes et structures microcristallisées est mal connue théoriquement et expérimentalement mais certains renseignements qualitatifs peuvent toutefois aider à la compréhension de l'évolution du magnétisme dans les systèmes désordonnés.

D'après Krey [3B14], les distances interatomiques moyennes paraissent augmenter quand on passe du cristal à l'amorphe; les positions des niveaux 3d et 4s dans le métal de transition se rapprochent de celles de l'ion libre. Le modèle de transfert de charge révèle également une forte hybridation des électrons 3d de Ni et 3p de P qui fera l'objet de la modélisation du paragraphe suivant.

δ) Modèle empirique

Un modèle empirique similaire a été proposé par Sadron pour les alliages Ni-X se basant sur la notion de transfert de charge dans l'approximation des bandes rigides. Les variations du moment magnétique moyen avec la concentration c suivent une loi linéaire d'équation: [3B2]

$$\mu = \mu_B.(q - \alpha.c) \quad (27)$$ **q** nombre de magnétons de Bohr

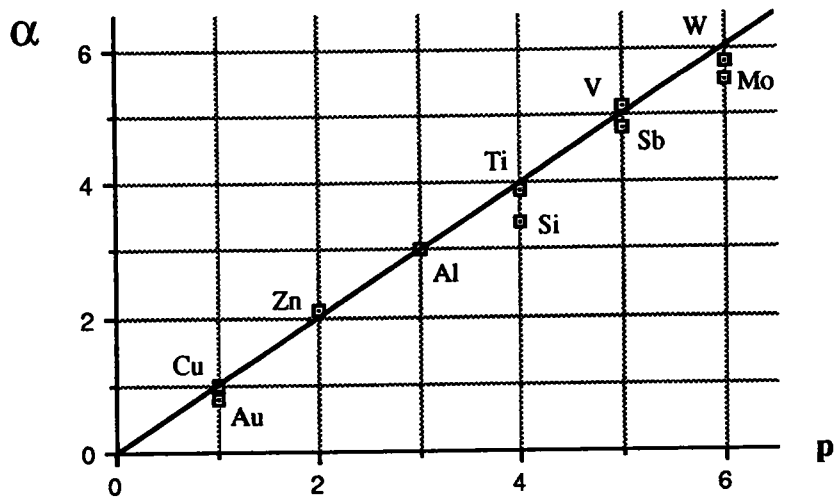
La pente α , d'après l'auteur, est égale au nombre p d'électrons extérieurs (électrons de valence) du corps dissous comme l'illustre la figure 3F2.

Si l'on considère la configuration $3S^2 3p^3$ du phosphore comparé à la configuration $5S^2 5p^3$ relative à Sb, le nombre p d'électrons extérieurs du phosphore correspondrait à $\alpha=5$.

Par contre, en ne considérant comme électrons extérieurs que ceux occupant le niveau **3p**, la pente serait représenté par $\alpha=3$.

La pente de la droite déduite de la relation (27) et des configurations du phosphore attribuant à α les valeurs 5 ou 3 n'est pas en bon accord avec les résultats expérimentaux. Elle paraît convenir pour $\alpha=3$ aux échantillons recuits dont la variation d'aimantation est plus faible (Figure 2F47 deuxième partie).

Figure 3F2: Pente de la variation du moment magnétique en fonction du nombre d'électrons extérieurs de l'atome étranger



γ)Autres modèles dans l'approximation des bandes

Dans son étude sur l'origine du ferromagnétisme dans les métaux de transition, Friedel [3B15] obtient des résultats similaires à ceux de Sadron en utilisant l'approximation des bandes rigides dont les notions de base sont présentées au paragraphe (d) du chapitre précédent.

La relation déduite de son étude sur les variations du nombre moyen de spin(up) et de spin(down) dans les alliages est la suivante:

$$\mu = \mu_{T^\circ} - \mu_B.c.(10 + Z_M - Z_T) \quad (28)$$

μ_{T° moment magnétique du métal massif

Il attribue à Z_M la valeur correspondant à la valence électronique du métalloïde et à Z_T celle du métal de transition. A cette différence de valence s'ajoute le nombre maximum possible de spins correspondant, pour les orbitales 3d responsables du ferromagnétisme, à la valeur 10.
En attribuant à Z_T la valeur 10 la relation (28) se simplifie pour le Nickel:

$$\mu = \mu_{T^\circ} - \mu_B.c.Z_M \quad (29)$$

Or Z_M correspond à 3 pour le Phosphore conduisant à la relation(30) s'appliquant aux alliages de type NiP:

$$\mu = \mu_B.(0,6 - 3.c) \quad (30)$$

***Comparaison et discussion**

Cette relation ne s'applique pas à la modélisation du moment magnétique moyen de nos alliages électrodéposés sans agitation non recuits car elle est identique à la relation (27) correspondant au modèle de Sadron.

Plusieurs auteurs ont tenté de perfectionner la théorie des bandes rigides pour l'appliquer au cas des alliages de type (T-M) comme Terakura et Kanamori [3B16], Malozemoff and Al. [3B17] puis R.C.O'Handley [3B18] en utilisant comme paramètre l'hybridation entre les orbitales sp de M et 3d de T entraînant une diminution de densité près du niveau de Fermi.

Les résultats obtenus ne s'appliquent convenablement qu'aux alliages à base de Fer ou de Cobalt [3B19].

b) Modèle de coordinence magnétique

Introduction

Le modèle proposé par B. W. Corb et R. C. O'Handley [3B20] est élaboré à partir du principe des liaisons entre orbitales 3d du métal de transition et p du métalloïde. La contribution d'un atome M (métalloïde) central dans un entourage d'atomes T (métal de transition) est la configuration structurale de base pour analyser les variations d'aimantation d'un alliage binaire de type T-M donné. Pour expliquer cette décroissance, le concept de transfert de charge présenté dans le chapitre précédent est remplacé par celui d'hybridation 3d-p des orbitales 3d des atomes de type T et p des atomes de type M. L'ordre local a donc une importance particulière dans la modélisation du magnétisme des alliages vu sous cet aspect théorique.

α) Hybridation des orbitales dans le cas du Cobalt. [3B21]

Afin de modéliser l'influence du métalloïde sur l'aimantation d'un alliage à base de Cobalt, il est nécessaire, d'après les auteurs, de choisir un cluster représentatif du solide à étudier.

L'atome métalloïde interagit alors de façon prédominante sur les premiers voisins comme c'est le cas dans les amorphes et structures microcristallisées.

L'insertion d'un atome M dans une matrice de type T est considérée à partir d'un cluster élémentaire de Z_M atomes de T entourant un atome centrale M; cet amas a alors une symétrie locale particulière. Les

orbitales 3d des atomes T et p des atomes M se combinent pour former des liaisons orbitales par diminution des énergies des orbitales atomiques. Les orbitales s du métalloïde sont supposées être sans interaction avec leur entourage.

Les trois orbitales de type p de M sont alors réparties entre les Z_M orbitales 3d pour former Z_M liaisons de valence.

S'il y a N_T atomes de type T et N_M atomes de type M dans l'alliage alors le système possédera $5N_T - Z_M.N_M$ orbitales 3d non liées donc responsables du ferromagnétisme.

Supposons en plus que chaque orbitale 3d porte q/5 trous (répartition statistique du nombre de magnétons de Bohr sur les niveaux 3d) et que les liaisons T-M soient non magnétiques. Alors le nombre de magnétons de Bohr par atome de T sera défini par la relation (31) suivante: [3B20]

$$n\left(\frac{\mu_B}{Tat.}\right) = q.\left(1 - \frac{Z_M}{5}.\frac{N_M}{N_T}\right) \qquad (31)$$

(q=1,8 pour Co)

Cette relation est essentiellement basée sur l'hybridation des orbitales et non sur la valence du métalloïde. On obtient finalement le nombre de magnétons de Bohr de l'alliage en fonction de la concentration c (relation 32):

$$n_{all.} = q.\left(1 - \left(1 + \frac{Z_M}{5}\right).c\right) \qquad (32)$$

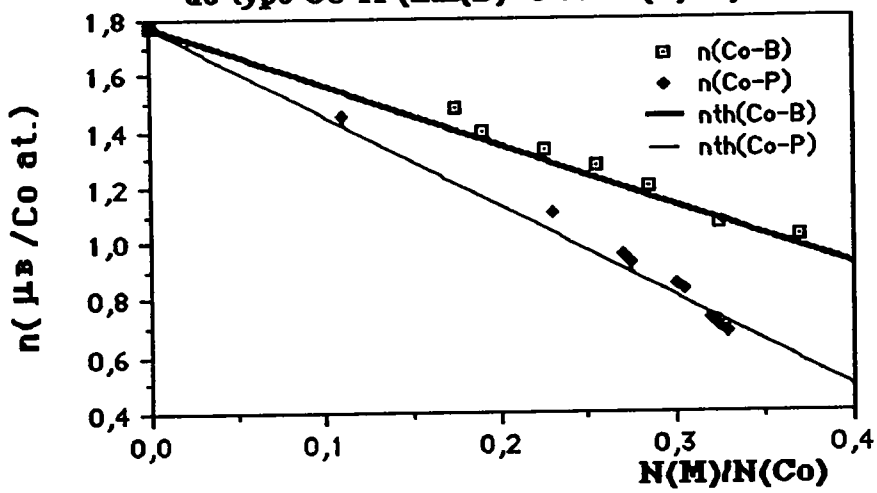
$$\left(q=1,8 \text{ pour Co et } c = \frac{N_M}{N_M + N_T}\right)$$

***Applications aux alliages Co-P et Co-B**

Ce modèle s'applique parfaitement aux alliages à base de Cobalt et dans certains cas particuliers d'alliages à base de Fer [3B22].

La figure 3F3 représentant les variations du nombre de magnétons de Bohr par atome de Co pour l'alliage Co-P (Z_M=9) et Co-B (Z_M=6) en fonction de la fraction de métalloïde N_M/N_{Co}. L'accord entre la théorie et les résultats expérimentaux non recuits est très bonne.[3B21]

Figure 3F3: Nombre de magnétons de Bohr des alliages de type Co-M (Zm(B)=6 et Zm(P)=9)



Le modèle de coordinence magnétique ainsi formulé ne s'applique pas directement aux alliages à base de Nickel. La haute symétrie cfc du Nickel atténue l'influence de l'ordre local, donc du champ cristallin (voir chapitre I.1.c) pour la décroissance de l'aimantation.

β) **Hybridation des orbitales dans le cas du Nickel [3B23] [3B20]**

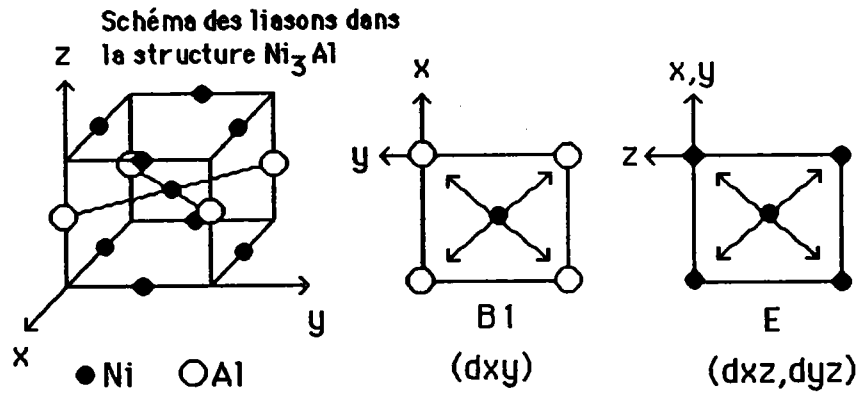
***Présentation de l'approche théorique de Corb**

Les niveaux d'énergie du Nickel sont, par le **champ cristallin**, décomposés en niveau **t_{2g} et e_g** pour **l'ion libre**.

L'influence de la forte symétrie cfc sur l'hybridation des orbitales 3d et p est étudiée par Corb sur l'alliage Ni_3Al puis généralisée à l'ensemble des alliages de type Ni-M afin d'expliquer le comportement magnétique de ces alliages. La structure élémentaire et sa décomposition en liaisons de type Ni-Ni et Ni-Al sont repésentées sur le schéma suivant.

Comme nous l'avons déjà mentionné au paragraphe (c) du chapitre précédent, **le niveau e_g des orbitales d** de l'ion libre transformé dans l'alliage en niveaux **$A_1(d_{z^2})$** et **$B_2(d_{x^2-y^2})$** dans la structure est **non magnétique** et ne contribue donc pas à la modélisation.

Seul le niveau **t_{2g} des orbitales d de l'ion libre** transformé en niveaux **$B_1(d_{xy})$** et **$E(d_{xz}, d_{yz})$** dans la structure **influe** directement sur l'évolution **magnétique**.



Nous constatons d'après le schéma précédent que la liaison Ni-M s'effectue à partir de l'orbitale d_{xy} du niveau B_1 alors que les liaisons Ni-Ni sont caractérisées par les orbitales d_{xz} et d_{yz} du niveau E.

Les études en diffraction des neutrons effectuées par Felcher [3B24] ont permis de démontrer que le niveau de liaison B_1 se remplissait par l'apport d'électrons du métalloïde et passait au-delà du niveau de Fermi alors que le niveau E de liaison conservait son état partiellement peuplé. Cette étude complétée par l'étude d'absorbtion de Please[3B23] a permis à Corb de conclure que le nombre d'états 3d partiellement occupés **reste constant** par rapport à la concentration en métalloïdes **malgré la diminution d'aimantation.**

Le modèle de coordinence magnétique des alliages à base de **Nickel** doit donc être étudié à partir de **l'hybridation d_{xy}-p** qui se remplie graduellement avec l'introduction de métalloïdes.

Corb fait alors intervenir la valence du métalloïde pour expliquer la décroissance plus rapide du moment magnétique par rapport au modèle s'appliquant au Cobalt.

A l'équation (31) s'ajoute donc un terme supplémentaire correspondant à la valence V_p du métalloïde.

Il obtient alors la relation suivante correspondant au nombre de magnétons de Bohr par rapport au Ni:

$$n\left(\frac{\mu_B}{\text{Ni at.}}\right)=q\cdot\left(1-\frac{Z_M}{5}\cdot\frac{N_M}{N_T}\right)-V_p\cdot\frac{N_M}{N_T} \qquad (33)$$

(q=0,6 pour Ni)

On obtient alors la relation correspondant au nombre de magnétons de Bohr de l'alliage de type Ni-M:

$$n_{all.} = q\cdot\left(1 - \left(1 + \frac{Z_M}{5}\right)\cdot c\right) - Vp\cdot c \qquad (34)$$

$$\left(q=0,6 \text{ pour Ni et } c = \frac{N_M + N_T}{N_T}\right)$$

Le nombre Z_M de premiers voisins représente alors le nombre de liaisons orbitales de **type d_{xy}Ni-M** et Vp représente le taux de remplissage des orbitales hybridées d_{xy}-p. La notion de **transfert de charge** est alors, d'après l'auteur, **remplacée** par la notion **d'occupation des orbitales** de liaisons Ni-M.

Le moment magnétique est alors représenté par la relation suivante déduite de la relation (34):

$$\mu_{all.} = \mu_B\cdot\left[q\cdot\left(1 - \left(1 + \frac{Z_M}{5}\right)\cdot c\right) - Vp\cdot c\right] \qquad (35)$$

$$\left(q=0,6 \text{ pour Ni et } c = \frac{N_M + N_T}{N_T}\right)$$

La difficulté d'interprétation des résultats à partir de la relation (35) réside dans l'évaluation du nombre de premiers voisins Z_M dans le cluster élémentaire.

*** Application à l'alliage Ni-P non recuit**

Le nombre de premiers voisins évalué pour les alliages NiP par Y. Waseda [3B25] est d'environ 8,8 pour un taux de phosphore de 20%At.

Une étude effectuée par Fléchon [3B26] a permis d'évaluer la composition d'une cellule élémentaire mise en évidence par attaque chimique à la soude. Il apparaît que le cluster élémentaire est composé de 14,5%AtP environ correspondant à neuf proches voisins Ni entourant un atome P. La base de ce cluster est formée d'une structure proche de Ni_3P tétragonal relaxé [3B28].

Si l'on attribue à V_p la valeur 3 relative au Phosphore et au nombre de premiers voisins la valeur Z_M=6 pour la structure Ni_3P tétragonal, nous obtenons la relation (36) suivante pour la variation du moment magnétique moyen de l'alliage Ni-P:

$$\mu = \mu_B.\{q(1 - c - Z_M .c/5) - V_p .c\} \qquad (36)$$

Soit avec q=0,6 , Vp=3 et Z_M=6

$$\mu = \mu_B.(0,6 - 4,32.c) \qquad (37)$$

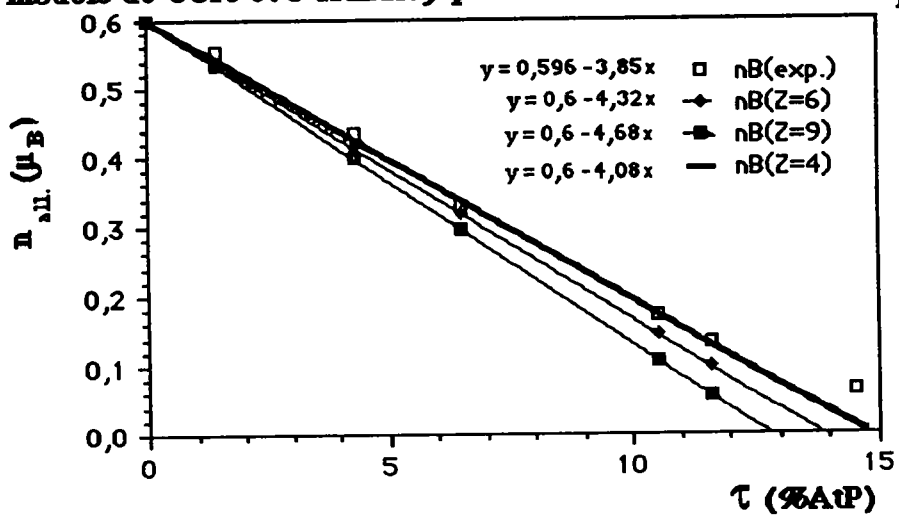
Cette relation est déduite de l'analogie marquée entre l'ordre local dans l'état amorphe ou microcristallisé et la structure Ni_3P tétragonal comme l'a noté Bouroukba [2B35].

Si, par contre, nous supposons, avec Waseda, que le nombre de premiers voisins Ni autour d'un atome P est $Z_M=9$ et en appliquant la relation (36) nous obtenons pour le moment magnétique de nos alliages la relation (38) suivante:

$$\mu = \mu_B.(0,6 - 4,68.c) \qquad (38)$$

La comparaison des résultats expérimentaux avec les modélisations, représentées par les relations (37) pour $Z_M=6$ et (38) pour $Z_M=9$ et Vp=3, est illustrée sur la figure 3F4.

Figure 3F4: Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle de Corb et o'Handley pour différentes valeurs de Z_M



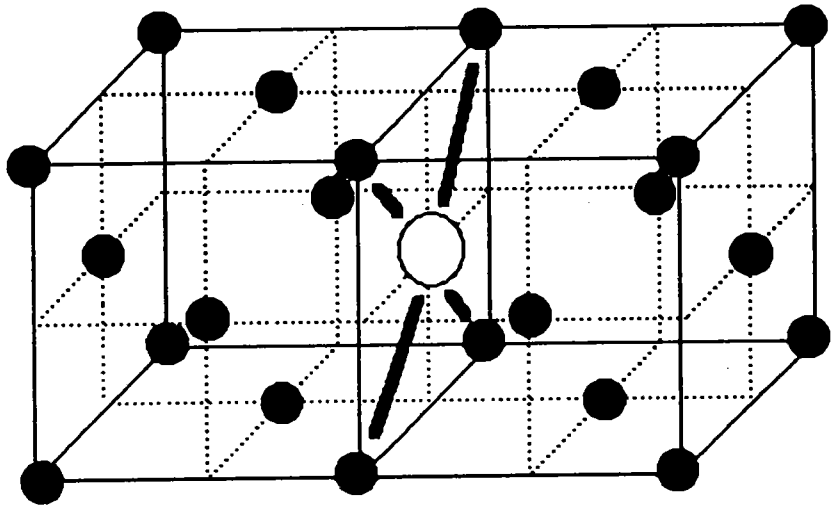
La concentration atomique de 14,5%AtP (figure 2F9 et 2F10, deuxième partie) correspondant à une étape de cristallisation unique, a une structure de base dont l'équation stoechiométrique est proche de Ni_6P.

Si l'on suppose également que les corrélations entre unités élémentaires sont faibles, l'analyse théorique précédente permet (figure 3F4) d'affirmer cette remarque sans toutefois en déduire une modélisation fidèle du moment magnétique moyen de l'alliage étudié avec $Z_M=6$.

Mais d'après la figure 3F4 la coordinence magnétique la plus appropriée pour expliquer la décroissance de l'aimantation correspond d'après nos études théoriques à $Z_M=4$. Le nombre de premiers voisins Nickel entourant un atome central de Phosphore dont la liaison est caractérisée par l'hybridation 3dxy-p est donc de quatres atomes.

SCHEMA N°1

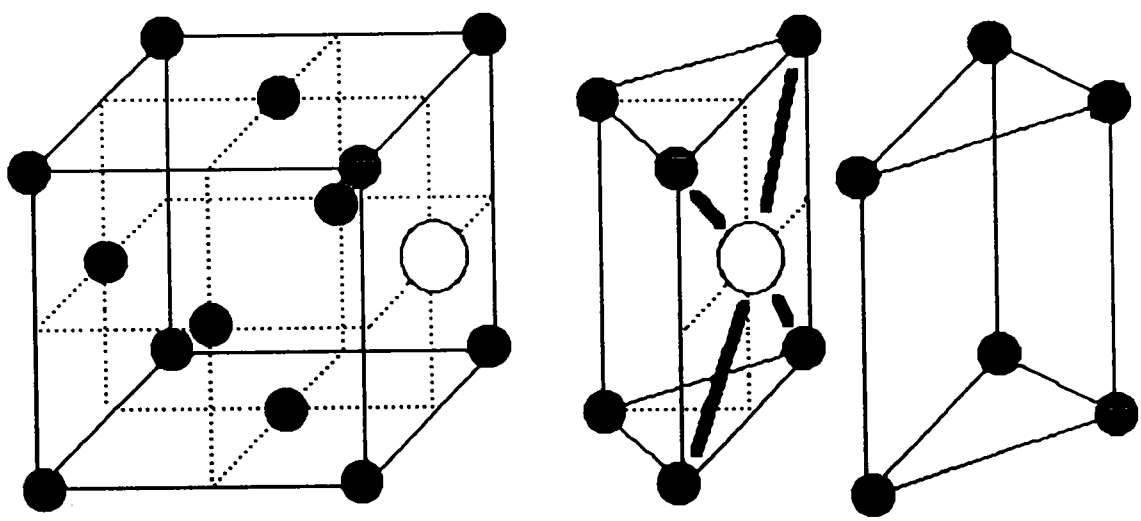
Ni(cfc) avec insertion du Phosphore correspondant à l'existance de liaisons dxy-sp (Coordinence magnétique égale à 4)



●Ni ○P — liaisons dxy-sp dans la maille Ni cfc avec un atome de Phosphore en substitution

SCHEMA N°2

Apparition de prismes trigonaux par transformation de la maille Ni(cfc) aux concentrations proche de 14%AtP (Certains prismes ne comportent pas d'atomes de Phosphores d'autres comporten un atome de Phosphore en conservant les caractéristiques de l'hybridation dxy-p)



●Ni ○P — liaisons dxy-sp dans la maille Ni cfc avec un atome de Phosphore en substitution

***Discussion**

Le nombre $Z_M=4$ de premiers voisins correspond aux hybridations dxy-sp des orbitales de Ni et P.

Dans le domaine de concentration [0-14%AtP], les mailles Ni cfc sont graduellement perturbées par l'introduction d'atomes de Phosphore en substitution (schéma 1 de la page 160) puis en **insertion par transformation** fondamentale de la **maille** (Schéma é de la page 160).

L'analyse théorique de l'aimantation permet donc de supposer que l'atome de Phosphore central est lié à quatre atomes de Nickel par hybridation dxy-sp dans un plan de référence (xy) et celà dés les faibles concentrations.

Cet arrangement se conserve dans tout le domaine de concentration de 0%AtP à 14%AtP et se sont les atomes situés dans les plans parallèles adjascents qui se déplacent et caractérisent la déformation de la maille Ni cfc puis la formation des motifs rigides composant l'arrangement final de l'amorphe.

Si l'on suppose que le Phosphore est introduit par insertion ou substitution dans la maille Ni cfc par analogie avec la structure Ni_3Al pour de faibles concentrations, cet apport de Métalloïdes transforme la maille cubique dés les très faibles concentrations (Solubilité de 0,6% de Phosphore dans la structure Ni cfc).

Cette transformation pourrait conduire à la formation de structures locales de type Fe_3P relaxées car elle conserve l'arrangement Ni-P dans le plan de référence (xy).

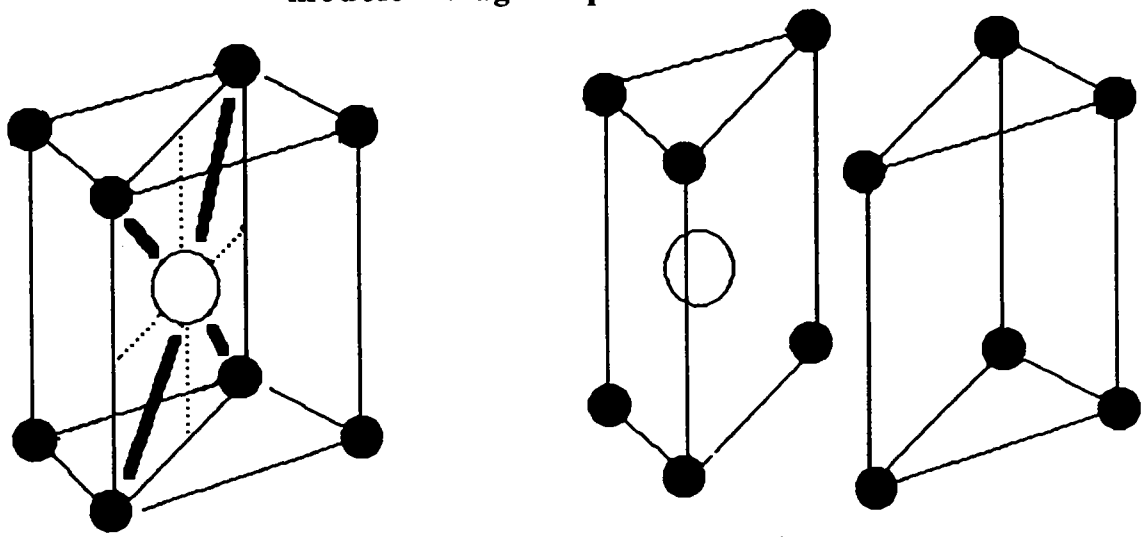
Le cluster élémentaire serait formé d'un atome central de Phosphore entouré de

- quatre atomes de Nickel dont les liaisons correspondraient à l'hybridation dxy-sp
- d'atomes dont les liaisons sont soit dans la direction perpendiculaire à ce plan soit déformées par le désordre structural.

Les unités élémentaires sont corrélées entre elles par les atomes de Nickel répartis autour de ce cluster. Cette corrélation entre unités diminue comme l'aimantation avec la concentration en Phosphore pour atteindre une valeur minimale vers 14%AtP.

SCHEMA N°3

Transformation de la maille Ni(cfc) et apparition de prismes Ni-P (caractérisant l'amorphe, concentrations supérieures à 14%AtP) pour lesquels l'atome de Phosphore se situe au centre entrainant la disparition des liaisons dxy-sp et caractérisant la limite du modèle magnétique de coordinence



A cette concentration, l'alliage Ni-P est amorphe d'après l'analyse structurale. Les atomes de phophore se placent au centre des prismes (Schéma 3) correspondant, d'après les études faites par Machizaud, à l'élément caractéristique de l'ordre local. Cette transformation structurale n'est pas incompatible avec les variations de l'aimantation en fonction de τ car celle-ci ne suit plus une variation linéaire au delà de cette concentration.

Au delà de cette concentration, les atomes de Phosphore supplémentaires assurent la corrélation entre les unités, comme l'a suggèré Fléchon [3B26] puis Machizaud [3B27], mais ne modifient que faiblement l'unité centrale donc l'aimantation.

Des analyses effectuées par Belin et Al. [3B29] en diffraction par spectroscopie X ont permis de caractériser l'influence des liaisons Ni-P sur l'ordre à courte distance. Il en résulte que l'interaction des orbitales 3s3p du Phosphore avec les orbitales 3d du Nickel est caractérisée par une forte hybridation sp-d sans transfert de charge. Cette étude faite sur des dépôts NiP électrolytiques et par implantation confirme donc l'influence

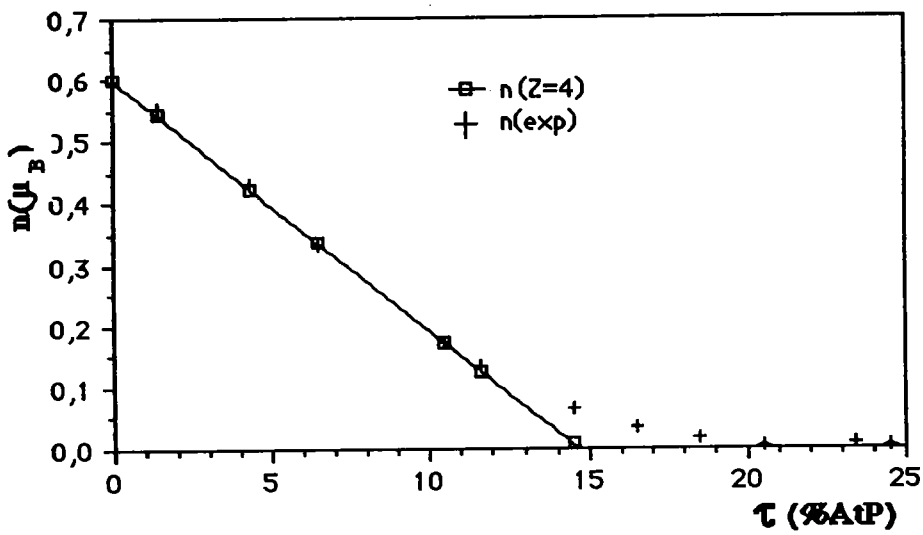
primordiale de l'hybridation sur les modifications des niveaux magnétiques 3d du Nickel dans l'alliage NiP éléctrodéposé.

Cette nouvelle approche de modélisation du moment magnétique moyen de dépôts NiP électrolytiques est donc représentée par la relation (39) suivante basée sur le modèle de coordinence magnétique proposé par Corb et O'Handley :

(39) $\mu=\mu B.(0,6 - 4,08.c)$ avec $Z_M=4$ et Vp=3 pour le Phosphore

δ) Limite du modèle de coordinence magnétique

Figure 3F5: Comparaison entre le moment magnétique expérimental et le modèle théorique (Z(dxy-p)=4 et Vp=3) - Limite de la modèlisation



Le modèle de coordinence magnétique appliqué aux dépôts électrolytiques sans agitation concerne, comme nous l'avons cité au début de cette partie, les structures microcristallisées car elles présentent une partie linéaire de l'aimantation entre O%AtP et 14%AtP.

La limite du modèle correspondant à la séparation de la courbe théorique avec les résultats expérimentaux est illustrée par la figure 3F5

L'écart entre la droite théorique et la courbe expérimentale devient significatif vers 13%AtP.

Si l'on suppose que le cluster élémentaire est formé de six atomes de nickel entourant un atome de Phosphore, le modèle théorique avec quatres liaisons de type dxy-p suggère que ce cluster élémentaire ne possède aucune aimantation à saturation. Mais le moment magnétique moyen expérimental est d'environ 42,7KA/m.

Les atomes de phosphore en insertion entre les clusters, comme

l'a suggéré Fléchon, n'interviennent pas dans l'évolution du magnétisme de l'alliage au-delà de 14%AtP. Le système devenant désordonné à partir de 14%AtP, l'écart entre la courbe et la droite théorique est dûe au fait que la formation de ces clusters élémentaires n'est pas totalement achevée. Certaines mailles de type Ni(cfc) subsistent; elles sont en partie responsables de la présence de cycles d'hystérésis au-delà de 14%AtP.

Chapitre II:
Etude thermomagnétique de l'alliage NiP

Introduction

L'évolution de l'aimantation avec la température, dans le cas des métaux ferromagnétiques purs, est décrit avec une bonne approximation par la fonction de Brillouin. Elle a remplacé la théorie classique de Langevin et son application au ferromagnétisme par la notion de champ moléculaire de Weiss.

Stoner [3B5], par son étude sur les interactions d'échange et cela à partir de la théorie des bandes rigides 3d a su expliquer différemment les variations de l'aimantation avec la température. Le formalisme de base a été présenté au paragraphe I.1 par l'équation (17). A partir de la notion de transfert de charges, il a expliqué qualitativement le comportement magnétique de l'alliage NiCu en fonction de la température [3B2]. Mais la difficulté de cette théorie provient de ce que l'équation (17) n'est résoluble que numériquement à partir de la fonction (18).

Nous allons donc, dans ce chapitre, nous intéresser à l'application de la fonction de Brillouin au cas des alliages ferromagnétiques purs.

Puis, à partir du formalisme de Handrich [3B20] sur les variations de cette fonction par rapport au désordre structural, nous comparerons nos résultats avec les propositions faites par cet auteur.

1) Etude théorique de l'aimantation en fonction de la température

α) Paramagnétisme des atomes libres

Le moment magnétique d'un atome libre s'exprime par la relation déduite de l'étude de Russel-Sanders cité au chapitre I.1, soit:

$$\mu = \mu_B.g.J \qquad (40)$$

Les niveaux d'énergie 2J+1 fois dégénérés sont caractérisés par

la relation issue de la diagonalisation de l'hamiltonien de Zeemann, soit:

$$E = g.\mu_B.H.mj \qquad (41)$$

Pour un atome de nombre quantique de moment cinétique J placé dans un champ magnétique, l'aimantation du système est alors définie par la relation suivante : [3B2]

$$M = N g J \mu_B \mathcal{B}_J(x) \qquad (42) \qquad \text{avec } x = \frac{g \mu_B H}{k_B T}$$

où la fonction de Brillouin $\mathcal{B}_J$ est définie par:

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} \qquad (43)$$

Cette approche quantique suppose les multiplets larges devant ($k_B T$) (paragraphe I.1.b). Nous obtenons alors la relation liant l'aimantation réduite M(T)/M(0) à la température:

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \mathcal{B}_J(x) \qquad (44)$$

$$\text{et } M(0) = N g J \mu_B \qquad (45)$$

La fonction de Brillouin présente une forme particulièrement simple lorsque J=1/2 soit:

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \text{th}\left(\frac{g \mu_B H}{2 k_B T}\right) \qquad (46)$$

L'expression (44) correspond à un corps ayant des propriétés particulières: [3B2]

- **Multiplets larges (cas des ions des terres rares)**
- **Interactions faibles entre le réseau et les ions magnétiques**
- **Interaction magnétique assez faible**

Dans les champs faibles, on retrouve, par la relation (44) le moment paramagnétique en utilisant un développement en série de la fonction de Brillouin lorsque x est petit:

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{J+1}{3J}x - \frac{((J+1)^2 + J^2)J + 1}{90\,J^3}x^3 + \ldots\ldots \qquad (47)$$

Soit au premier ordre:

$$M = \chi H = N\frac{J+1}{3} x\, g\,\mu_B \qquad (48)$$

Dans cette équation, le nombre effectif de magnétons de Bohr est défini à partir de la relation (4) (paragraphe I.2.b) par l'expression suivante:

$$n_B = g\sqrt{J(J+1)}$$

La loi de variation de Curie de l'aimantation s'exprime donc à partir de l'approche quantique du paramagnétisme des atomes libres. La constante de Curie est alors définie par le nombre quantique J représentant le moment cinétique de l'atome étudié.

β)**Ferromagnétisme des corps purs - Champ moléculaire**

Dans le cas du ferromagnétisme, l'interaction entre moments magnétiques atomiques ne peut plus être négligée.

Pour tenir compte de cette interaction, P. Weiss introduit l'hypothèse du "champ moléculaire" Hm de sorte que le champ auquel un atome est soumis est défini par:

$$H = Ho + Hm \text{ avec } Hm = \lambda.M \qquad (49)$$

La théorie de Langevin permet alors de calculer, par la mécanique classique, l'aimantation d'un corps ferromagnétique en remplaçant H par Ho+Hm représenté par l'équation suivante (2ème partie, Ch.III):

$$M = N\mu\,\mathcal{B}_\infty(x) \qquad \text{où} \quad x = \frac{\mu H}{k_B T}$$

(k_B constante de Boltzmann)

En utilisant les notions quantiques introduites par Brillouin, l'expression (44) devient alors:

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \frac{2J+1}{2J}\coth\frac{2J+1}{2J}(xo-x) - \frac{1}{2J}\coth\frac{(xo-x)}{2J} \qquad (50)$$

$$\text{avec} \quad xo = \frac{g\,\mu_B\,Ho}{k_B T} \quad (51) \quad \text{et} \quad x = \frac{g\,\mu_B\,\lambda M}{k_B T} \quad (52)$$

Le développement de l'expression (50) à haute température conduit à la relation simple suivante:

$$\frac{M(T)}{M(0)} \# \frac{J+1}{3J} \frac{g\mu_B}{k_B T} (Ho + \lambda M) \qquad (53)$$

D'où l'on déduit l'expression théorique de la température de Curie en fonction du coefficient d'échange introduit par P.Weiss:

$$Tc = \frac{\lambda J(J+1) g^2 N \mu_B^2}{3k_B} \qquad (54)$$

La relation liant l'aimantation réduite Ms(T)/Ms(0) à la température est par conséquent la suivante à champ nul:

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{3}{2} \cdot \frac{2(J+1)y}{J+1} - \frac{1}{2J} \coth \frac{3y}{2(J+1)} \qquad (55)$$

$$\text{avec } y = \frac{Ms(T)}{Ms(0)} \cdot \frac{Tc}{T} \quad \text{lorsque } Ho=0$$

Les études effectuées sur les corps ferromagnétiques indiquent que l'accord entre la théorie pour J=1/2 et l'expérience est acceptable sur l'ensemble du domaine ferromagnétique (T<Tc) sauf lorsque l'on se rapproche du point de Curie et à très basse température.

γ) Forme locale du champ moléculaire [3B2] [3B30]

L'étude faite au chapitre I.1 de cette partie nous a montré que l'interaction n'est forte qu'entre atomes relativement voisins par le modèle des liaisons fortes de Heitler -London puis par l'approche qualitative de Friedel. Heisenberg en a déduit un hamiltonien de spins pour deux spins premiers voisins (expressions (9)) qui se généralise à N voisins soit:

$$\mathcal{H}_s = - \sum_{i}^{N} \sum_{j \neq i}^{N} \mathcal{J}_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) \qquad (56)$$

où $\mathcal{J}_{ij}$ est une fonction rapidement décroissante caractérisant l'intégrale d'échange entre les spins i et j. Or comme l'a supposé Stoner, seul le spin contribue au moment magnétique par la relation suivante:

$$\vec{\mu_i} = g\,\mu_B\,\vec{S_i} \qquad (57)$$

D'où l'on déduit la simplification de l'expression (56):

$$\mathcal{H}_S = -\sum_i^N \vec{\mu_i} \sum_{j\neq i}^N \mathcal{J}_{ij} \frac{\vec{\mu_j}}{g^2\mu_B^2} \qquad (58)$$

Le champ moléculaire de Weiss étant la conséquence de l'interaction entre les voisins d'un atome, l'expression (58) peut se mettre sous la forme analogue à celle présentée par P.Weiss:

$$\mathcal{H}_S = -\sum_i^N \vec{\mu_i} \cdot \vec{H_i} \qquad (59a)$$

$$\text{avec} \quad \vec{H_i} = \sum_{j\neq i}^N \mathcal{J}_{ij} \frac{\vec{\mu_j}}{g^2\mu_B^2} \qquad (59b)$$

Les expressions (59a) et (59b) peuvent être traitée statistiquement en posant gi=gj=g

$$\mathcal{H}_S\rangle_T = -\sum_i^N \langle \vec{\mu_i} \rangle_T \langle \vec{H_i} \rangle_T \qquad (61)$$

$$\text{alors } Hm = \sum_{j\neq i}^N \frac{\mathcal{J}_{ij}}{g^2\mu_B^2} \langle \vec{\mu_j} \rangle_T \qquad (62)$$

Et pour z premiers voisins dont l'intégrale d'échange est supposée identique, on obtient alors la relation définissant le champ moléculaire sous une forme locale:

$$Hm = z \frac{\mathcal{J}}{g^2\mu_B^2} \langle \vec{\mu_j} \rangle_T = z \frac{\mathcal{J}\vec{M}}{4\mu_B^2 N} \qquad (62)$$

Le champ moléculaire est directement proportionnel à l'intégrale d'échange entre premiers voisins.

Le coefficient de champ moléculaire correspond alors à l'expression déduite de la relation (61):

$$\lambda = \frac{z\mathcal{J}}{g^2 \mu_B^2 N} \qquad (63)$$

L'expression de l'hamiltonien de Heisenberg, pour un système soumis à un champ extérieur Ho, devient alors:

$$\mathcal{H}_S = - \sum_i^N \vec{\mu}_i \sum_{j \neq i}^N \frac{\mathcal{J}_{ij}}{g^2 \mu_B^2} \vec{\mu}_j - \sum_i^N g_i \mu_B S_i^z Ho \qquad (64)$$

Si^z représente la composante suivant Oz du spin i (Ho étant supposée orienté suivant la direction Oz)

$$\text{d'où} \quad \mathcal{H}_S = - \sum_i^N g_i \mu_B S_i^z (Ho + Hm) \qquad (65)$$

Handrich propose alors, par la mécanique statistique [3B31], l'expression de la composante moyenne dans le temps du spin dans la direction Oz parallèle au champ Ho soit:

$$\overline{S_i^z} = S_i \mathcal{B}_{S_i} \left[\frac{g_i \mu_B S_i}{k_B T} (Ho + Hm) \right] \qquad (65)$$

On obtient alors en remplaçant Hm par son expression (61) la relation donnant les variations thermiques de Si^z en moyenne dans le temps:

$$\overline{S_i^z} = S_i \mathcal{B}_{S_i} \left[\frac{g_i \mu_B \vec{S}_i}{k_B T} \cdot \vec{Ho} + \sum_{j \neq i}^N \frac{\mathcal{J}_{ij} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_i}{k_B T} \right] \qquad (67)$$

Les variations de la fonction de Brillouin sont donc directement liées aux caractéristiques de l'échange entre voisins dans le corps ferromagnétique.

Si l'on considère que les sites sont identiques donc Si=S et gi=g alors on obtient l'expression du moment magnétique réduit:

$$\frac{\langle \overline{S^z} \rangle}{S} = \mathcal{B}_S \left[\frac{g \mu_B \vec{S}}{k_B T} \left(\vec{Ho} + \sum_{j \neq i}^N \frac{\mathcal{J}_{ij} \vec{S}_j}{g \mu_B} \right) \right] \qquad (68)$$

Le champ moléculaire de Weiss intervenant en terme d'échange, l'expression simplifiée conduisant à la variation paramagnétique à haute température sera définie par:

$$\langle \overline{S^z} \rangle \# \frac{(S+1)S}{3k_BT}\left[g\,\mu_B Ho + \sum_{j\neq i}^{N} \mathcal{J}_{ij} \langle S_j^z \rangle \right] \qquad (69)$$

La valeur de la température de Curie sera alors définie par l'intégrale d'échange entre premiers voisins soit:

$$Tc = \frac{(S+1)S}{3k_B} N \langle \mathcal{J}_{12} \rangle \qquad (70)$$

Cette expression s'applique aux structures ordonnées.

δ)**Champ moléculaire local-Désordre structural [3B31][3B32]**

A partir de l'influence du champ moléculaire local sur l'expression de l'aimantation réduite, Handrich analyse l'effet du désordre sur les variations thermiques de l'aimantation.

Lorsque la structure étudiée est désordonnée, l'échange entre premiers voisins d'un atome n'est plus équivalent pour tous les atomes. La moyenne sur tous les sites effectuée pour obtenir l'expression $\langle \mathcal{J} 12 \rangle$ n'est plus valable.

Supposons, pour simplifier l'étude, que le champ appliqué est nul, l'expression (67) devient alors pour S=Si et g=gi:

$$\overline{S_i^z} = S\,\mathcal{B}_S\left[\frac{S}{k_BT} \sum_{j\neq i}^{N} \mathcal{J}_{ij} \langle S^z \rangle \right] \qquad (71)$$

Posons alors $\sigma_i = \dfrac{\overline{S_i^z}}{S}$

L'aimantation réduite du site i sera alors:

$$\sigma_i = \mathcal{B}_S\left[\frac{S}{k_BT} \sum_{j\neq i}^{N} \mathcal{J}_{ij} \langle S^z \rangle \right] \qquad (72)$$

Le désordre structural affecte donc, d'après Handrich, le paramètre $\sum_{j\neq i}^{N} \mathcal{J}_{ij}$

Il dépend de la position relative de l'atome j par rapport à i. En développant le terme d'échange au premier ordre on obtient:

$$\sum_{j\neq i}^{N} \mathcal{J}_{ij} = N\langle \mathcal{J}_{12} \rangle + \sum_{j\neq i}^{N} \Delta \mathcal{J}_{ij} \qquad (73)$$

En injectant le développement (73) dans l'équation (72) et en effectuant la moyenne sur les N sites on en déduit l'expression de l'aimantation réduite m(t) suivante:

$$m(t) = \mathcal{B}_S \left[\frac{S\langle S^z \rangle}{k_B T} \left(N\langle \mathcal{J}_{12} \rangle + \sum_{j\neq i}^{N} \Delta \mathcal{J}_{ij} \right) \right] \qquad (74)$$

$$\text{alors } m(t) = \left\langle \mathcal{B}_S \left[x\left(1 + \frac{\sum_{j\neq i}^{N} \Delta \mathcal{J}_{ij}}{N\langle \mathcal{J}_{12} \rangle} \right) \right] \right\rangle \qquad (75a)$$

$$\text{avec } x = \frac{3S}{S+1} \frac{m(t)}{t} \qquad (75b) \quad (t=T/Tc)$$

En faisant, avec Handrich, un développement de Taylor au second ordre de la relation (72) et en effectuant la moyenne sur l'ensemble de la structure, on obtient l'expression approchée de m(t):

$$m(t) = \mathcal{B}_S(x) + \frac{1}{2!} x^2 \Delta^2 \mathcal{B}_S''(x) \qquad (76a)$$

$$\Delta^2 = \frac{\langle \sum_{j\neq i}^{N} \Delta \mathcal{J}_{ij} \rangle \langle \sum_{k\neq i}^{N} \Delta \mathcal{J}_{ik} \rangle}{N^2 \langle \mathcal{J}_{12} \rangle^2} \qquad (76b)$$

Le deuxième terme est négatif traduisant effectivement une atténuation de la courbe théorique de Brillouin par les fluctuations de l'intégrale d'échange représentées par le paramètre d'ordre Δ.

Remarquons que, pour des fluctuations faibles, avec $\langle \mathcal{J} 12 \rangle$ proportionnelle à Hm, la variation Δ^2 correspondra à la variation du carré du champ moléculaire de Weiss Hm, soit:

$$\Delta^2 = \frac{\langle \Delta Hm^2 \rangle}{\langle Hm \rangle^2} \qquad (77)$$

En négligeant les fluctuations de S, on obtient finalement l'expression simplifiée de l'aimantation réduite en fonction des fluctuations relatives Δ de l'intégrale d'échange $\mathcal{J}=N<\mathcal{J}12>$

$$m(t) = \frac{1}{2}\left\{ \mathcal{B}_S\left[x(1+\Delta)\right] - \mathcal{B}_S\left[x(1-\Delta)\right] \right\} \qquad (78a)$$

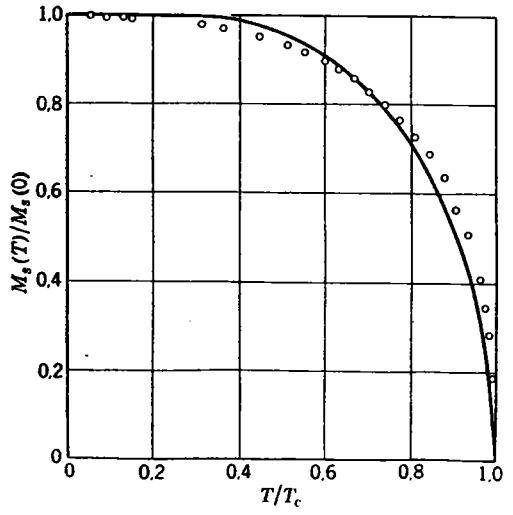
$$\text{avec} \quad \Delta = \frac{\langle \Delta \mathcal{J}_{12} \rangle \langle \Delta \mathcal{J}_{13} \rangle}{\langle \mathcal{J}_{12} \rangle^2} \qquad (78b)$$

2) Comparaison avec les résultats expérimentaux

Rappelons les conditions et approximations faites pour obtenir la relation (78a) correspondant aux variations thermiques théoriques de l'aimantation réduite d'un matériau ferromagnétique désordonné.

La fonction de Brillouin correspond à un matériau dont les atomes sont caractérisés par **des multiplets larges devant k_BT** alors que les ions du groupe du fer sont caractérisés par une **séparation des multiplets petit devant k_BT**. Cette première approximation n'affecte que très peu la modélisation des corps ferromagnétiques. L'approche de la courbe théorique par la fonction de Brillouin représentée par la relation (55) est relativement bonne comme l'indique la figure 3F1.

Figure 3F1: Comparaison entre les variations thermiques de l'aimantation réduite à saturation du Nickel pur et la fonction de Brillouin pour J=1/2



L'analyse théorique déduite des courbes proposées par Handrich ne peut être que qualitative car les approximations successivent qui ont permis d'aboutir à une forme simple des variations thermiques de l'aimantation réduite sont trop restrictives (équation 78a).

***La température de Curie** n'est pas affectée par les fluctuations de l'intégrale d'échange. Handrich propose que Tc augmente avec l'importance des fluctuations.

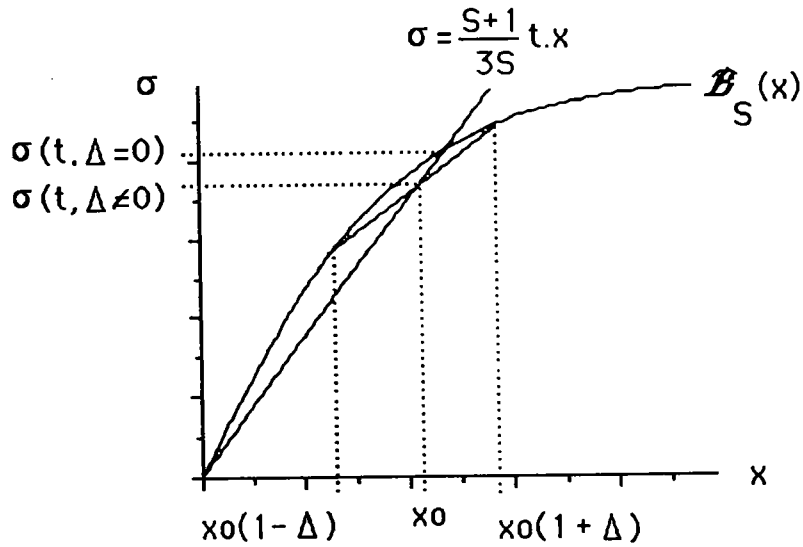
***Le paramètre Δ de fluctuations de l'intégrale d'échange** est relativement important traduisant ainsi le fait que les **variations** sont une **fraction importante de l'intégrale d'échange** (Δ de l'ordre de 0,3 à O,5).

***Le développement de l'intégrale** d'échange par rapport à ses fluctuations n'a été effectué qu'au **premier ordre** ainsi que celui de la fonction (72) de Brillouin.

***Les variations de l'intégrale d'échange** sont supposées **constantes** dans le domaine thermique étudié.

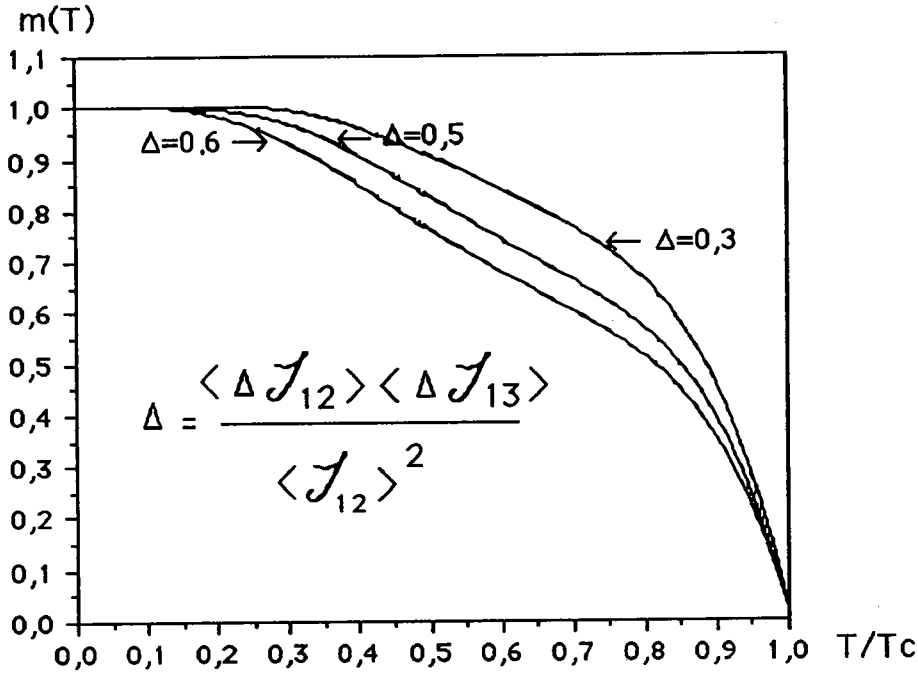
Construction de la courbe théorique de variation de l'aimantation réduite

Figure 3F2: Construction de la courbe théorique de variation de l'aimantation réduite [3B31]



A partir de cette construction on obtient la courbe théorique de variation de l'aimantation réduite d'un matériau ferromagnétique désordonné en atribuant à Δ les valeurs comprises entre O et 1. La figure 3F3 représente cette variation pour différentes valeurs du paramètre Δ de fluctuation de l'intégrale d'échange. [3B33]

Figure 3F3: Variations typiques de l'aimantation réduite en fonction de t=T/Tc d'après la théorie de Handrich [3B31] [3B33]



***Comparaisons avec les résultats expérimentaux**

Lorsque l'on analyse m(t), le paramètre réduit t=T/Tc tient compte de la valeur de Tc pour l'alliage étudié mais ne tient pas compte des variations de Tc en fonction de la température. Or les courbes théoriques des figures 3F4(a) (b) (c) et (d) s'écartent des courbes expérimentales lorsque T>0,5Tc en moyenne. Les fluctuations de Tc et Δ interviennent de façon significative lorsque T tend vers Tc. On peut donc supposer que Tc et Δ dépendent de la température. En effet, les courbes théoriques ont une décroissance moyenne moins rapide que les résultats expérimentaux lorsque T<0,5Tc et inversement leur décroissance est plus rapide lorsque T>0,5Tc quelque soit la concentration du dépôt étudié.

Nous avons donc, pour tenir compte de ces fluctuations thermiques, présenté dans le tableau 3T1 les résultats de quelques échantillons sous forme de domaine de validité de l'approche théorique de Handrich.

Le paramètre Δ définissant les fluctuation de l'intégrale d'échange est de l'ordre de 0,5 pour les dépôts dont la concentration est supérieure ou égale à 7%AtP définissant un désordre structural important. Ce désordre varie de façon significative entre O%AtP (Δ=O) et 7%AtP (Δ de

Figure 3F4a: Comparaison entre la théorie de Handrich et l'aimantation réduite de l'échantillon 10,4%AtP

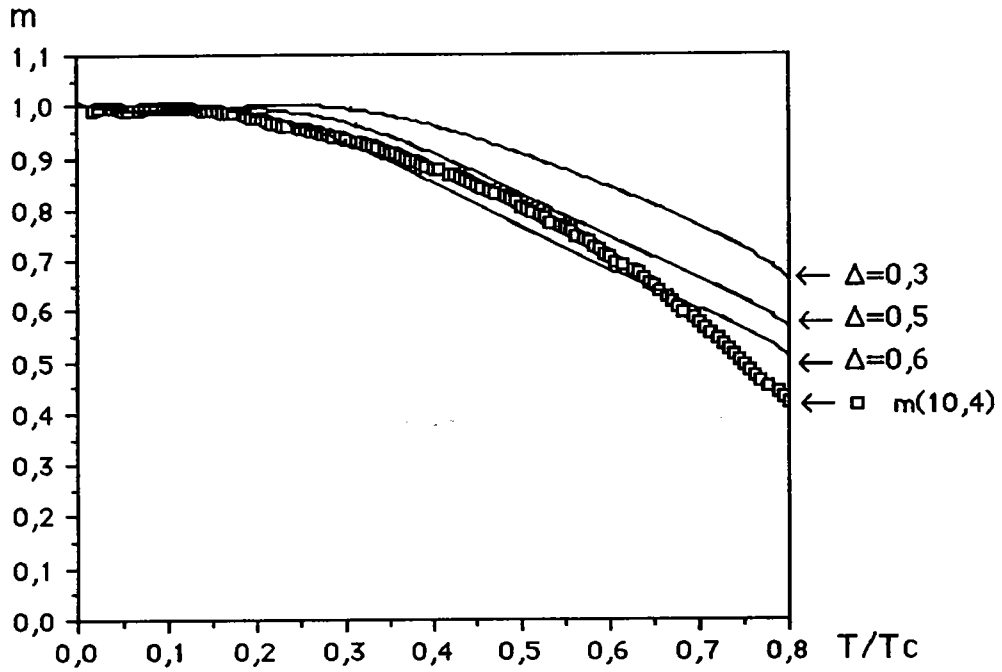


Figure 3F4b: Comparaison entre la théorie de Handrich et l'aimantation réduite de l'échantillon 2,3%AtP

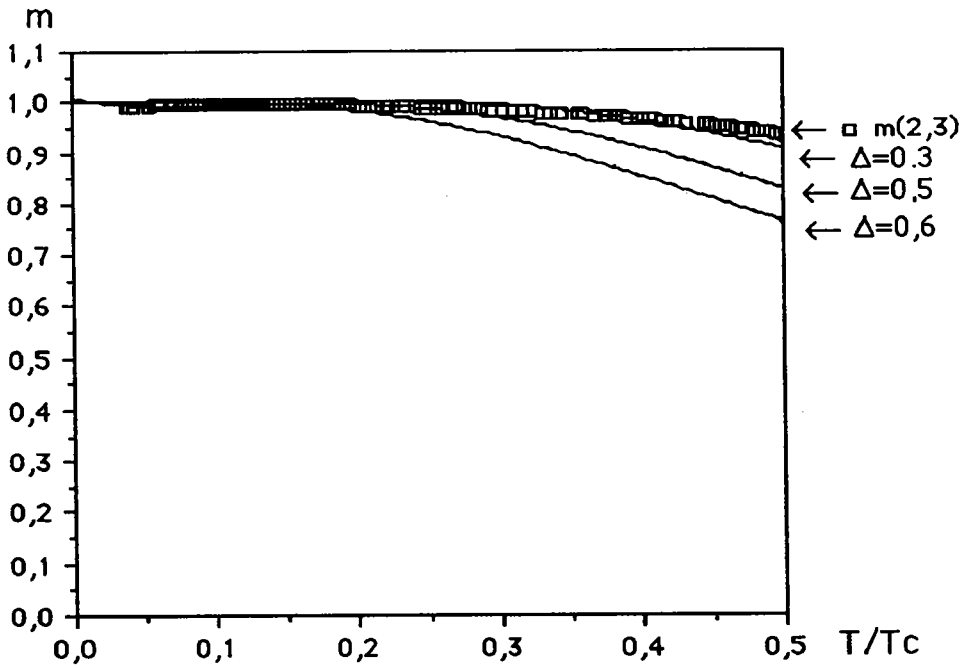


Figure 3F4c: Comparaison entre la théorie de Handrich et l'aimantation réduite de l'échantillon 7%AtP

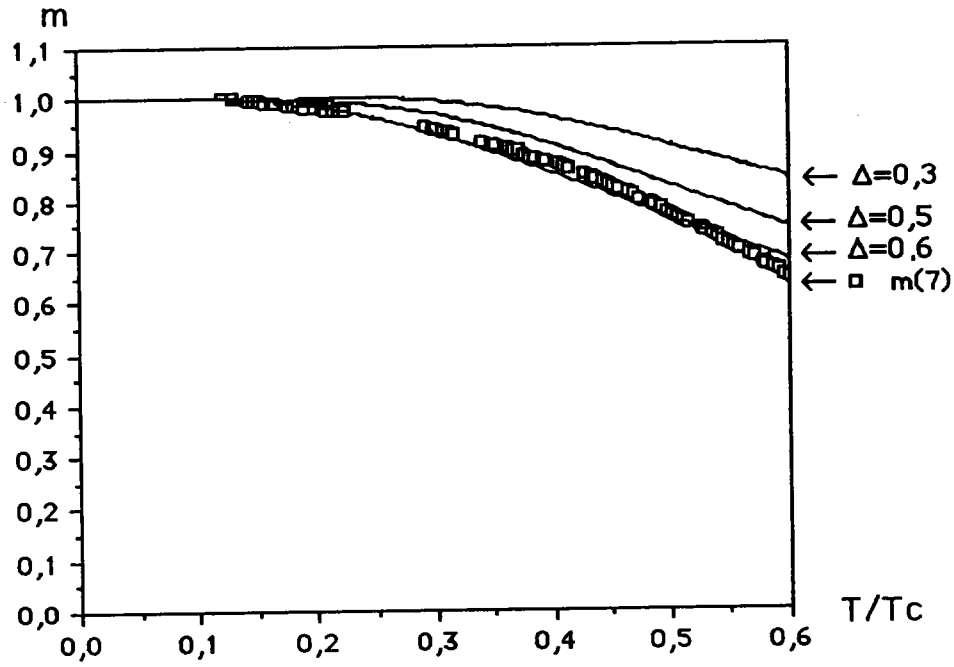
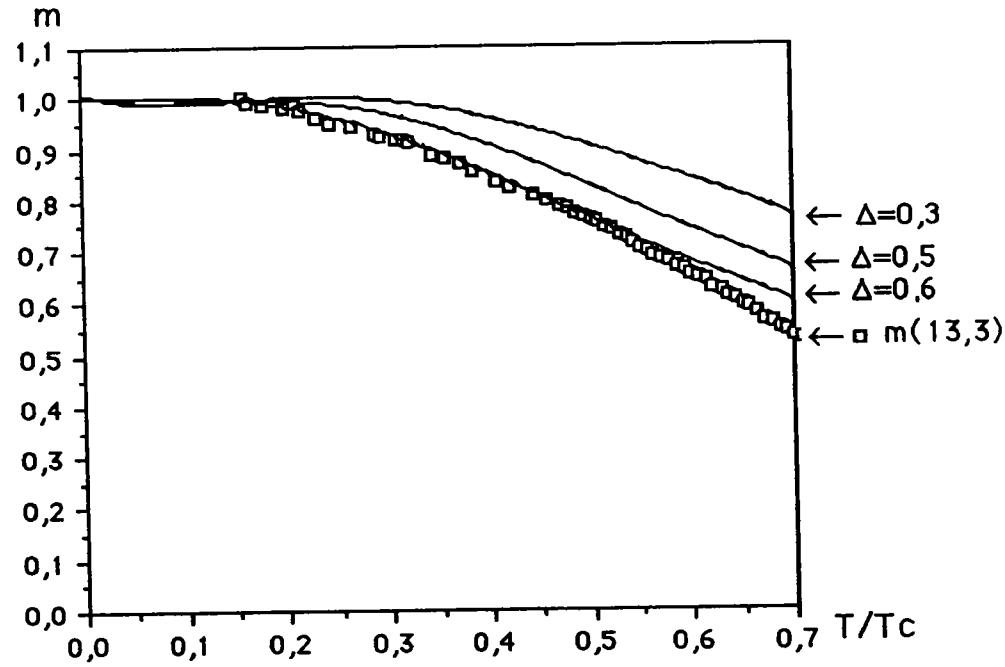


Figure 3F4d: Comparaison entre la théorie de Handrich et l'aimantation réduite de l'échantillon 13,3%AtP



l'ordre de 0,55) avec Δ=0,3 pour une concentration de 2,3%AtP. Ces mesures sont qualitatives et applicables dans un domaine de température T<0,5Tc.

L'échange entre atomes de Nickel (ferromagnétiques) est donc perturbé dés les faibles concentrations confirmant partiellement les observations faites lors de l'analyse théorique du chapitre précédent.

Tableau 3T1: Evaluation du paramètre de fluctuation de l'intégrale d'échange et du domaine de validité de l'approche théorique de Handrich pour pour l'alliage NiP électrodéposé

τ (%AtP)	Tc(K)	Paramètre de fluctuation Δ	Domaine de validité	
			T/Tc	T(K)
2,3	562	entre 0,2 et 0,3	de 0 à 0,5	de 0 à 280
7	430	entre 0,5 et 0,6	de 0 à 0,5	de 0 à 215
10,4	320	entre 0,5 et 0,6	de 0 à 0,5	de 0 à 160
13,3	260	entre 0,6 et 0,7	de 0 à 0,6	de 0 à 130

Le modèle théorique de Handrich peut donc exprimer qualitativement les variations de m(t) d'un échantillon de type NiP (non recuit électrodéposé sans agitation), comme nous venons de le démontrer, en terme de fluctuation de l'échange entre premiers voisins ferromagnétiques lorsque T<0,5Tc. Pour pouvoir effectuer une approche quantitative, il est nécessaire d'exprimer Δ sous la forme Δ=f(T) et, puisque Tc dépend en partie de l'intégrale d'échange, d'exprimer Tc sous la forme Tc=g(T).

Chapitre III:
Etude de la température de Curie Tc

1) Etude théorique [3B8]

La température de Curie d'un corps ferromagnétique correspond à la température à laquelle tous les moments sont orientés au hasard par l'agitation thermique; leur moyenne statistique étant nulle.

Cette température a été définie par la relation (54) du chapitre II de cette partie pour des matériaux massifs avec J=1/2 [3B2]

$$Tc = \frac{\lambda\, J(J+1)\, g^2 N\, \mu_B^{\,2}}{3k_B} \qquad (54)$$

Lorsque l'on étudie un corps ferromagnétique à partir de l'intégrale d'échange entre sites voisins, on assimile à Tc une variation proportionnelle à $\langle \mathcal{J} 12 \rangle$ (moyenne sur les sites premiers voisins) dont l'expression de Tc correspond à la relation (70) suivante: [3B31]

$$Tc = \frac{(S+1)S}{3k_B} N \langle \mathcal{J}_{12} \rangle \qquad (70)$$

Nous avons constaté que l'intégrale d'échange pouvait présenter des fluctuations importantes en fonction de la température. Ces fluctuations affectent donc directement la température de Curie d'un alliage. Handrich suggère, par une approche numérique de l'évolution de l'intégrale d'échange, que la température de Curie augmente avec le paramètre de fluctuation Δ. [3B32]

Nous nous limiterons dans cette étude à une approche empirique proposée par Friedel [3B8]. Dans son étude, il analyse les alliages à base de nickel afin d'en définir une limite inférieure de variation de Tc en fonction de la concentration c de métalloides ($c = \tau/100$).

Comme pour l'étude de l'aimantation, il analyse le nombre moyen de porteurs magnétiques q' par la différence de valence Z entre une impureté de substitution et le métal solvant. D'où il déduit la relation caractérisant q' :

$$q' = q - Z.\tau \qquad (79)$$

avec q=0,6 pour le Nickel et Z=3 pour le Phosphore

L'énergie magnétique est représentée par la relation déduite de l'analyse de Mott sur la théorie des bandes soit:

$$Ec = \frac{4{,}85 \cdot q^{2/3}}{\mu r_s^2} \qquad (80)$$

rs: rayon de la sphère atomique

μ: rapport entre la masse effective m* et la masse de l'électron de la bande considérée

En comparant l'énergie cinétique nécessaire pour passer de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique et l'énergie magnétique à saturation dûe au champ moléculaire de Weiss, l'existence d'une énergie thermique dûe précisément à la limite "paramagnétique - ferromagnétique" lui permet alors d'exprimer ces énergies par la relation suivante:

$$\epsilon_S = (1/2)\, Ms.Hm = q(k_B T_C + \Delta Ec) \qquad (81)$$

Il en déduit donc l'expression de ϵ_S

$$\epsilon_S = (1/2)\, Ms.Hm = \frac{1}{4} q^2 \Delta E \qquad (82)$$

avec ϵ_S : Energie magnétique

ΔE_C : Energie cinétique de passage de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique

ΔE : Energie cinétique des porteurs magnétiques

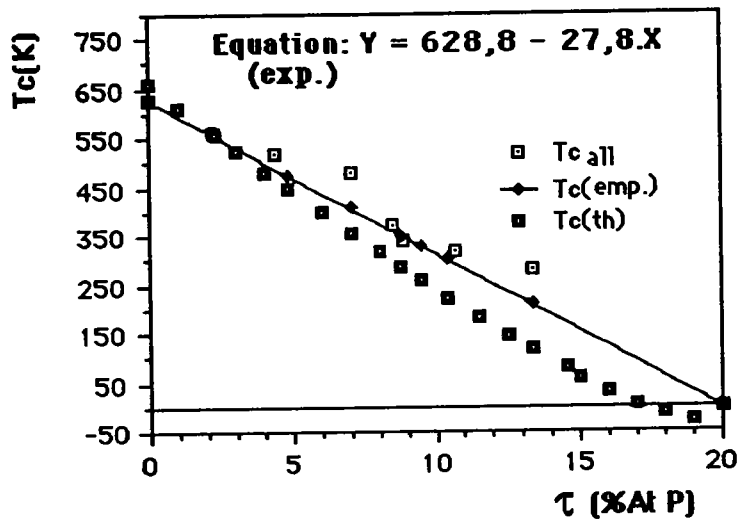
En supposons que $\Delta E = \Delta E' = 1eV$ pour le nickel, donc que la différence des potentiels dans les atomes dissous et solvants est négligeable, alors la relation donnant la température de Curie de l'alliage Tc_{all} s'exprime par:

$$Tc_{all} = \frac{\epsilon_S}{q' k_B} \left(\frac{q}{q'}\right)^2 - \frac{\Delta E_C}{k_B} \left(\frac{q}{q'}\right)^{2/3} \qquad (83)$$

Or cette variation est, d'après Friedel, trop forte pour définir la température de Curie des alliages à base de Nickel comme l'indique la figure 3F5.

2) Application à nos alliages NiP électrodéposés

Figure 3F5: Variation de la température de Curie de l'alliage NiP (courbe théorique, empirique et expérimentale)



Il propose alors une loi empirique qui s'approche de la variation expérimentale de la température de Curie Tc_{all} de l'alliage NiP

$$Tc_{all} = Tc_{Ni}\left(1 - \frac{Z.c}{q}\right) \qquad (84)$$

Cette variation correspond alors à l'équation (85) suivante que l'on compare aux résultats expérimentaux:

$$Tc_{all} = 627 - 31{,}35.\tau \qquad (85)$$

L'approche de la variation de la température de Curie des alliages électrodéposés de type NiP par la relation (85) empirique est relativement bonne dans le domaine ferromagnétique. Au-delà de 15,8%AtP elle n'est plus valable puisque l'analyse de l'aimantation en fonction de la température ne présente plus de transition ferromagnétique.

Conclusion

A partir de l'étude comparée effectuée pour modéliser le comportement de l'aimantation à saturation de nos alliages NiP électrodéposés sans agitation, il apparaît que le modèle de coordinence magnétique de Corb et O'handley est le plus approprié.

Ce modèle faisant intervenir l'hybridation 3sp-3d des orbitales sp du phosphore et 3d du nickel suggère quatre premiers voisins dont les liaisons sont de type 3dxy-p.

On peut donc en déduire un ordre local magnétique et une évolution structurale par les analogies observées entre notre approche théorique et l'étude faite par Belin et Al.[3B29] en diffraction par spectroscopie X et démontrer l'existence d'hybridations partielles dans la structure NiP électrodéposée.

Cette nouvelle approche de l'aimantation explique toutefois l'évolution magnétique de nos dépôts électrolytiques entre 0%AtP et 14%AtP ainsi que les modifications sensibles observées au delà de 14%AtP.

L'influence du désordre structural sur la variation thermique a pu être estimée qualitativement par l'application de la théorie de Handrich pour des températures inférieures à 0,5(T/Tc).

Il apparaît dans notre étude que l'échange entre premiers voisins Nickel est fortement perturbé par la présence du phosphore et celà dès les faibles concentrations; le paramètre d'ordre introduit par Handrich dans son approche théorique présente des valeurs élevées dès les faibles concentrations. Ceci confirme la transformation globale de la maille Ni cfc par l'introduction de Phosphore.

La diminution de l'aimantation à saturation et celle de l'intégrale d'échange sont les facteurs principaux de la décroissance de la température de Curie de l'alliage en fonction de la concentration.

Seul un modèle empirique, proposé par Friedel pour des alliages de type T-M et que nous avons appliqué à nos alliages NiP électrodéposés, a pu expliquer qualitativement les variations de $Tc(\tau)$. Il apparaît dans cette forme empirique que la valence du phosphore est, comme pour l'aimantation spécifique à saturation, le facteur déterminant de la diminution de la température d'ordre magnétique avec la concentration.

Bibliographie de la troisième partie

[3B1] **Bozorth R.M.** : "Ferromagnetism" ,Von Nostrand, New York (1951)

[3B2] **Herpin A.** : "Théorie du magnétisme", Presse Univeraitaire de France, Paris (1968)

[3B3] **Stoner E.C.** : Phil. Magn. , 8, 250 (1929)

[3B4] **Heisenberg W.** : Z. Physik, 49, 619 (1928)

[3B5] **Stoner E.C.** : J. de Physique et le Radium, 12, 372 (1951)

[3B6] **Mott N.F.** : Proc. Phys. ,9 ,158 (1935)

[3B7] **Friedel J.** : Ann. Phys. ,9 ,159 (1954)

[3B8] **Friedel J.** : J. Phys. ,11 ,831 (1955)

[3B9] **Mott N.F.** : Proc. Phys. Soc. , 62, 416 (1954)

[3B10] **Fletcher G.C.** : Proc. Phys. Soc. , 65A, 505 (1954)

[3B11] **Mizoguchi T.** : A.I.P. Conf. Proc. , 34, 286 (1976)

[3B12] **Yamauchi H. and Mizoguchi T.** :J. Phys. Soc. Japan , 39, 541 (1975)

[3B13] **Alben R., Budnick J.I. and Cargill G.S.** : Metallic Glasses, Ed. Gilman J.J. and Leamy H.J., A.S.M. (1978)

[3B14] **Krey V.** : J. Magn. and Magn. Mat. , 6, 27 (1977)

[3B15] **Friedel J.** : Nuovo Cimento , 10, suppl. n°2, 287 (1958)

[3B16] **Terakura K. and Kanamori J.** : Pro. Théo. Phys. , 46, 1007 (1971)

[3B17] **Malezimoff A.P. , Williams A.R. and Moruzzi V.L.** : Phys Rev. B , 29, 4 (1984)

[3B18] **O'Handley R.C. and HARA Y.**: Phys. Rev. B, Vol. 35,10 (1987)

[3B19] **O'Handley R.C.**: Sol. Stat. Comm. , 38, 703-708 (1981)

[3B20] **O'Handley R.C.** : J. Appl. Phys. , 62, 10 (1987)

[3B21] **Corb B.W. , O'Handley R.C. and Grant N.J.** : J. Appl. Phys. , 53, 11 (1982)

[3B22] **Corb B.W.** : Phys. Rev. B , 31, 4 (1985)

[3B23] **Corb B.W. , O'Handley R.C. and Grant N.J.** : Phys. Rev. B , 27, 2 (1983)

[3B24] **Felcher G.P. , Kuovel J.S. and Miller A.E.** :Phys. Rev. B , 16, 2124 (1977)

[3B25] **Waseda Y.** : "The Structurale of non crystalline materials" , Ed. MacGraw Hill Bood Company (1980)

[3B26] **Flechon J.** : Thèse Nancy (1960)

[3B27] **Machizaud F.** : Thèse Nancy (1973)

[3B28] **Machizaud F.** : Communication privée

[3B29] **Belin E., Travers A., SZASZ A. and Machizaud F.** : J. Phys. F , 17, 1913-1923 (1987)

[3B30] **Herpin A.** : J. de Phys. , Col. C1, suppl. n°2-3, 32, C1-4 (1971)

[3B31] **Handrich K. :** Phys Stat. soliditi, 32, K55-58 (1969)

[3B32] **Handrich K. and Kobe S. :** Acta Phys. Polo. , A38, 6 (1970)

[3B33] **Tsuei C.C. and Lilienthel H. :** Phys. Rev. B , 13, 11 (1976)

[3B34] **MESSMER R.P.:** Phys. review B, vol.23, n°4 (1981)

[3B35] **BOUROUKBA M.:** Thèse de l'Université de NancyI (1989)

CONLUSION GENERALE

L'élaboration des alliages NiP de teneur en phosphore de **0%AtP à 25%AtP** a été entreprise à partir des études antérieures effectuées par Mbemba puis reprises par Karbal et Mboko en maintenant constants tous les paramètres physico-chimiques excepté la concentration en phosphore dans le bain électrolytique. Les dépôts obtenus par cette nouvelle approche technique présentent **une bonne reproductibilité** permettant ainsi d'en élaborer en **quantité suffisante** pour un **large domaine d'utilisation.**

L'analyse thermique a permis de mettre en évidence leur caractère désordonné et l'analogie avec les dépôts électrolytiques avec agitation du bain lors de la fabrication pour certaines concentrations notamment vers 14,5%AtP.

L'évolution de la **relaxation** avec la teneur en phosphore caractérise un **désordre croissant** de la structure entre **0%AtP et 5%AtP** environ puis ce **désordre décroit** progressivement lorsque l'on **tend** vers l'état **amorphe**. A partir de 14,5%AtP environ l'existence d'un ordre local particulier a été mis en évidence, l'introduction des atomes de phosphore excédentaires tend à diminuer le volume libre au delà de cette concentration.

Les alliages NiP semblent être caractérisés par une structure générale hétérogène dont l'état **amorphe** semble être caractérisé localement par un **cluster élémentaire** qui s'étend à environ **6,5A** composé en grande partie de prismes trigonaux.

Quelle que soit la composition supérieure à 0%AtP, les transitions de phases structurales laissent apparaître la superposition de deux structures (une structure Ni(cfc) et une structure Ni_3P métastable) excepté l'échantillon à 24,5%AtP qui présente une phase structurale singulière après la relaxation.

Une transformation fondamentale a été observée vers 14%AtP: les **deux étapes de cristallisations** observées dans le domaine [O%AtP-14%AtP] **disparaissent vers 14%AtP** pour laisser place à une nouvelle **étape de cristallisation unique à 14%AtP** qui semble se **subdiviser**

en **deux nouvelles étapes de cristallisation** au delà de cette concentration.

Il apparait donc **deux domaines distincts** dans le comportement de nos alliages; un **domaine microcristallisé** jusqu'à 14%AtP caractérisé par la **coéxistence** d'une **structure Ni cfc déformée** et d'une **structure Ni_3P métastable** et un **domaine amorphe au-delà** de cette concentration.

Ces **domaines distincts** se retrouvent également dans le **comportement magnétique**:

***Microcristallisé**

-linéarité de l'aimantation

-linéarité de la température de Curie

-diminution du champ coercitif

***Amorphe**

-Modification de la décroissance (plus lente) de l'aimantation

-Augmentation du champ coercitif

-Température de Curie inexistante

Les mesures magnétiques à 300K présentent certaines modifications dues à l'éxistence de **températures de Curie proches** de **l'ambiante** pour les dépôts de concentration supérieure à 10%AtP.

L'hypothèse, émise par Dietz, d'existence d'une phase **superparamagnétique coexistant** avec une phase **ferromagnétique** a été partiellement démontrée: elle s'emble **s'étendre de 15%AtP à 25%AtP.**

La résistivité et son coefficient de température ont un comportement **différent** des autres **propriétés physiques.** La création de centres de diffusion et le désordre introduit par le phosphore provoque une augmentation de la résistivité par rapport au nickel massif et aux dépôts cristallisés mais la variation est continue.

Les **éléments responsables de la conductivité électrique** sont les **électrons 4s** de la bande de conduction de l'atome de nickel alors que les variations de **l'aimantation** sont **contrôlées** par les **électrons 3d** de la couche interne incomplète. Il n'y a donc **aucune contradiction** du comportement de l'alliage sur le **plan magnétique** par rapport à son **évolution électrique.**

Les analyses physiques générales ont donc mis en évidence un

système général polycristallin dont la modélisation magnétique n'a pu être faite que de façon approchée et partielle.

Les modèles magnétiques, dont le **modèle de coordinence** magnétique élaboré par **Corb** semble **s'accorder** à nos **alliages NiP**, permettent toutefois d'expliquer partiellement l'évolution de l'aimantation et de sa température de Curie ainsi que l'influence du désordre sur les variations thermomagnétiques.

L'aimantation est fortement **influencée par l'hybridation dxy-sp** des orbitales du Nickel liées au Phosphore. Cette nouvelle approche nous a permis de **démontrer l'existence de motifs rigides** caractérisés par une **ordre local particulier** et par la même d'expliquer le **comportement singulier de l'aimantation au delà de 14%AtP**. Lorsque la concentration est inférieure à 14%AtP, la structure Ni(cfc) se déforment partiellement en une structure locale caractérisée par l'hybridation dxy-sp entre quatres atomes de Nickel entourant un atome de Phosphore pour aboutir à 14%AtP à la structure locale prismatique proposée par Machizaud. Cette transformation s'accompagne d'une diminution linéaire de l'aimantation comme nous l'avons démontré à partir du modèle de coordinence magnétique de Corb.

Le modèle théorique de **fluctuation de l'intégrale d'échange**, élaboré par **Handrich**, que **nous avons adapté** à l'évolution thermique de l'aimantation, a permis de **caractériser**, dans un domaine de température **T<0,5Tc**, le **désordre structural** et son **influence** sur l'**aimantation** en fonction de la concentration en **Phosphore**.

Nous avons donc pu, en **adaptant ces différents modèles** à nos alliages **NiP électrodéposés sans agitation**, aboutir à une vision **qualitative de l'évolution magnétique**.

Une analyse des propriétés mécanique permettra de complèter cette étude par l'évaluation de l'influence de l'ordre local sur la microdureté de ces alliages de concentration proche de 14%AtP.