



**HAL**  
open science

# EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DE SURFACES DE FER IMPLANTEES EN IONS AZOTE ETUDE DU NITRURE ALPHA"-FE(16)N(2)

Éric Leroy

► **To cite this version:**

Éric Leroy. EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DE SURFACES DE FER IMPLANTEES EN IONS AZOTE ETUDE DU NITRURE ALPHA"-FE(16)N(2). Matériaux. Université Paris Sud, 1995. Français. NNT: . tel-01592758

**HAL Id: tel-01592758**

**<https://theses.hal.science/tel-01592758v1>**

Submitted on 26 Apr 2019

**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.

## ABSTRACT

This work is focused on the effect of N<sup>+</sup> implantation on iron surfaces : bulk ARMCO iron and <sup>57</sup>Fe enriched Fe films with 50 nm thickness elaborated by RF sputtering on either glass, NaCl or monocrystalline MgO substrate (001). The resulting phases with a special interest for α''-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> were identified by means of Conversion Electron Mossbauer Spectroscopy (CEMS), x-rays diffraction with small incident angle (θ<sub>i</sub> < 2°), x-rays Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The values of the various Fe magnetic moments being undefined, their measurement was attempted with polarised neutron diffraction technique.

- i) in the bulk iron N<sup>+</sup> implanted samples, the analysis of the hyperfine field distribution as a function of the annealing temperature show that the octahedral sites O<sub>c</sub> are not statistically occupied unlike in the case of the martensite α'-Fe-N except after a 100°C annealing. The hyperfine field increments ΔH<sub>1</sub> and ΔH<sub>2</sub> associated to a nitrogen atom 1<sup>st</sup> or 2<sup>nd</sup> neighbour of an iron atom have been defined as ΔH<sub>1</sub>=-58 kOe and ΔH<sub>2</sub>=+14 kOe.
- ii) the thin films were implanted with various fluences from 1.5x10<sup>16</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> up to 3.0x10<sup>16</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> at 20 keV by steps of 0.5 x10<sup>16</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. Subsequent annealings at 150, 200 and 250°C were performed during 2 hours, leading to several phases : 2 types of ε-Fe<sub>3-x</sub>N phases ε<sub>r</sub> and ε<sub>p</sub> (rich or poor in N content), a solid solution α'-Fe-N and, for the 2 highest fluences, the α''-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> phase. This latter phase was observed for a fluence of 3.0x10<sup>16</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> after an annealing at 150°C. In such conditions, from the Mossbauer spectra, the relative fraction of iron atoms assigned to α'' reaches 31% and decreases down to 15 % for higher temperature annealings, in agreement with the thermal stability range given for this phase in the case of conventional ordered martensites. Evidence is given about substrate effect upon the α'' phase formation : the relative proportion of the resonant atoms belonging to the α' phase and α'' precursors increases from 55% for the glass substrate to 85% for the MgO one, to the prejudice of the ε nitrides. This difference is ascribed to the preferential orientation of the iron films (<001> perpendicular to the film plane) induced by the crystallographic orientation relationships between the substrate and the deposited film.
- iii) The polarised neutron study of samples nitrated by chemical process showing the α'' phase has proved the feasibility of the magnetic moment determination. However, problems connected to the non saturation of the sample, in spite of the application of a 1.1 T magnetic field (value higher than the saturation field of α'') have affected measurements. Fuller information about the saturation of α'' in polyphased samples are necessary to achieve the experiment.

Key words : implantation, thin films, iron nitride, α''-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, Mössbauer spectroscopy, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, low angle X-ray diffraction, neutron diffraction.

ORSAY

N° D'ORDRE : 3871

# UNIVERSITE DE PARIS SUD U.F.R SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES

DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR

Eric LEROY

## SUJET :

Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote -  
Etude du nitrure α''-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>

Soutenue le 5 octobre 1995 devant la commission d'examen

MM.	H. BERNAS	Président
	G. CIZERON	
Mme	C. DJEGA-MARIADASSOU	
MM.	G. FERREY	
	J. FOCT	Rapporteur
	J.M. GENIN	
Mme	A. PERCHERON	Rapporteur

ORSAY

N° D'ORDRE :

**UNIVERSITE DE PARIS SUD  
U.F.R SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

présentée

Pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES**

**DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

PAR

**Eric LEROY**

---

SUJET :

Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote -  
Etude du nitrure  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>

Soutenue le 5 octobre 1995 devant la commision d'examen

MM.	H. BERNAS	Président
	G. CIZERON	
Mme	C. DJEGA-MARIADASSOU	
MM.	G. FERREY	
	J. FOCT	Rapporteur
	J.M. GENIN	
Mme	A. PERCHERON	Rapporteur

## Remerciements

A Valérie...



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Structure des Matériaux Métalliques de l'Université Paris Sud Orsay dirigé par M. le professeur Georges CIZERON. La thèse a été dirigée par Mme le professeur Catherine DJEGA-MARIADASSOU. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour l'intérêt constant et croissant qu'elle a porté à ce travail.

Monsieur Jacques FOCT, professeur à l'Université Lille 1 et Madame Annick PERCHERON-GUEGAN, directeur de recherche au CNRS, ont accepté de juger ce travail et m'ont permis d'améliorer la qualité du manuscrit par leurs conseils éclairés. Je les en remercie vivement.

Messieurs Jean-Marie R. GENIN et Georges FERREY, ont accepté d'honorer de leur présence le jury de cette thèse. Qu'ils veuillent bien agréer l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Harry BERNAS, directeur de recherches au CNRS, pour les nombreuses discussions fructueuses que nous avons eu sur un sujet qui n'était pas évident de prime abord et pour son constant soutien. Il a su, tout au long de ce travail, me faire profiter de sa grande compétence, de son amitié et il a réussi à ce que je tire le meilleur de moi-même. Je le remercie aussi d'avoir accepté de présider ce jury.

Toute ma gratitude va également vers Monsieur Georges CIZERON qui m'a permis tout au long de ce travail de maintenir une exigence de rigueur et de cohérence dans les différentes orientations que j'ai eu à décider.

Les couches minces ont été élaborées par Monsieur R. KRISHNAN du Laboratoire de Magnétisme et Matériaux Magnétiques de Bellevue, je tiens à le remercier pour son accueil cordial et son écoute.

Les implantations ioniques, ainsi que les expériences de microscopie électronique en transmission a Centre de Spectrométrie Nucléaire et Spectrométrie de Masse (CSNSM) d'Orsay avec l'aide de Mesdames Odile KAITASOV et Marie-Odile RUAULT. Elles ont été formidables à la fois par la qualité de leur accueil leur patience et leurs compétences. J'ai pu grâce à elles, m'initier à la fois à microscopie électronique en transmission et à l'implantation ionique.

Je tiens aussi à remercier tous les amis du CSNSM (Laurent, Catherine, Évelyne, Franck et tous les autres que j'oublie qu'ils veuillent bien m'excuser...) pour leur concours amical et spontané en toutes circonstances. Je souhaite aussi remercier Monsieur Vincent LEPELTIER du Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire d'Orsay qui m'a consacré du temps pour m'aider à comprendre le fonctionnement du compteur à électrons, ce qui m'a permis de mettre cet appareillage indispensable à toutes mes

## Remerciements

expériences CEMS.

Que les membres du Laboratoire de Métallurgie Structurale, plus particulièrement Messieurs Claude SEVERAC et Christian HAUT ainsi que Mesdames Françoise NICOL et Colette SERVANT soient remerciés pour leur aide constante tout au long de mon travail.

Je tiens aussi à remercier Mademoiselle Béatrice DECAUDIN pour sa bonne humeur permanente, Messieurs Gilbert VEZE dit "Gibouille la fripouille" et Paul URVAL pour leur aide et le soutien moral de tous les instants qu'ils ont su distiller tout au long de ce long périple, ainsi que Laid et tous les autres thésards du bâtiment 410.

Je tiens aussi à associer à ces remerciements ma famille pour son constant soutien moral.

Enfin, je souhaite exprimer mon profond amour et mes plus vifs remerciements à Mademoiselle Valérie LALANNE qui m'a permis d'arriver au bout de ce travail à force de patience, de réconfort et d'amour. Elle a su partager mes joies et mes peines durant la préparation de cette thèse que je lui dédie.

## Introduction

La nitruration du fer est un processus largement étudié. C'est un traitement de surface qui permet d'obtenir un durcissement superficiel par diffusion d'azote. L'agent nitrurant peut être de plusieurs natures :

- liquide : la nitruration se fait alors dans un bain de sels fondus,
- solide : on utilise des poudres contenant des composés azotés,
- gazeuse : l'azote est alors soit actif à l'état atomique (c'est le cas de la nitruration gazeuse classique) soit à l'état d'ions, dispersés dans un plasma (nitruration ionique) ou accélérés à l'aide d'un accélérateur de particules (implantation ionique).

Plusieurs nitrides de fer sont produits lors de ce traitement de surface :

- $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N de structure cubique à faces centrées qui est une phase ductile,
- $\epsilon$ -Fe<sub>3-x</sub>N de structure hexagonale compacte, phase fragile possédant de bonnes propriétés tribologiques,
- $\alpha$ '-Fe-N de structure quadratique centrée qui est une solution solide d'azote en insertion.

Si l'on effectue un recuit à basse température (de l'ordre de 150°C) sur de tels échantillons, les interstitiels azote de la solution solide  $\alpha'$  peuvent s'ordonner pour donner un composé métastable nommé  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ce composé, découvert en 1951 par Jack, présente des propriétés tribologiques et magnétiques très intéressantes (matériau pour enregistrement), mais le fait que l'on n'ait pas encore réussi à le produire en phase pure et en grandes quantités, fait qu'il intéresse de nombreux laboratoires universitaires et industriels. C'est à cette phase que nous allons plus particulièrement nous intéresser.

De manière classique, pour effectuer le traitement de nitruration gazeuse, il est nécessaire de porter l'échantillon à une température de l'ordre de 700°C dans une atmosphère qui est un mélange d'hydrogène et d'ammoniac. Il faut ensuite tremper l'échantillon puis lui faire subir un revenu. Dans certains cas, il n'est pas possible de faire subir de tels traitements aux pièces que l'on veut car les pièces se déforment et deviennent alors impropres à l'emploi ou nécessitent un réusinage après traitement; de plus, dans le but d'obtenir la phase  $\alpha''$  pure, la présence des différentes phases formées lors de la nitruration est gênante. Le recours à d'autres procédés d'élaboration est alors à envisager.

Un de ces procédés peut être l'implantation ionique. Nous nous proposons dans ce travail d'étudier l'effet de l'implantation d'ions azote N<sup>+</sup> sur des échantillons de fer massif puis sur des couches minces, et d'essayer de déterminer les facteurs

influençant la formation des différentes phases formées lors de l'implantation ionique.

Nous allons tout d'abord caractériser des échantillons de fer ARMCO massif que nous allons implanter à deux doses extrêmes d'azote. Un premier type d'échantillons sera implanté avec une faible dose afin d'étudier la solution solide fer-azote. Dans le cas d'un second type d'échantillon, la dose implantée correspondra à une concentration atomique de 18%, ceci pour étudier les phases formées lors d'une implantation d'azote à forte dose.

Nous nous intéresserons ensuite à l'étude de couches minces de fer implantées en ions  $N^+$ . Le point particulier de cette étude sera de déterminer si le nitrure métastable  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  peut être obtenu par implantation ionique en précisant dans quelles conditions et proportions. Nous essayerons de définir les facteurs favorisant éventuellement la formation de ce nitrure.

Enfin, la structure magnétique du nitrure  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  étant peu connue, nous essayerons d'apporter des précisions à l'aide de la diffraction neutronique sur cette structure, en tentant d'effectuer une mesure des moments magnétiques des atomes de fer qui constituent cette structure.

## Chapitre I : Bibliographie



2θ Cu	2θ Co	d (Å)	X <sub>N</sub>	Phase (IR)	hkl	2θ Cu	2θ Co	d (Å)	X <sub>N</sub>	Phase (IR)	hkl
28.378	33.077	3.145 <sup>a</sup>	0.111	8 (-)	002	76.807	92.340	1.241 <sup>b</sup>	0.111	8 (28)	224
36.175	42.268	2.483	0.111	8 (f)	112	76.953	92.532	1.239 <sup>b</sup>	0.111	8 (28)	332
41.201	48.234	2.191	0.20	4 (100)	111	77.696	93.511	1.229	0.111	8 (-)	105
42.966	50.339	2.105	0.0868	A (~90)	111	77.922	93.810	1.226	0.0868	M (31)	112
44.731	50.059	2.116	0.111	8 (-)	202	80.672	97.472	1.191	0.0868	M (100)	211
44.707	52.420	2.027	0.0	F (100)	110	81.001	97.913	1.187	0.111	8 (86)	314
44.823	52.560	2.022	0.111	8 (61)	220	81.166	98.136	1.185	0.111	8 (86)	422
46.123	54.117	1.968	0.111	8 (f)	103	82.430	99.844	1.170	0.0	F (30)	211
47.928	56.287	1.898	0.20	4 (77)	200	84.732	102.991	1.144	0.20	4 (83)	311
50.032	58.824	1.823	0.0868	A (~51)	200	89.088	109.097	1.099	0.0868	A (~100)	311
56.603	66.814	1.626 <sup>b</sup>	0.111	8 (8)	213	89.397	109.538	1.096	0.20	4 (38)	222
58.692	69.380	1.573 <sup>b</sup>	0.111	8 (11)	004	93.545	115.596	1.058 <sup>b</sup>	0.111	8 (43)	404
58.898	69.633	1.568 <sup>b</sup>	0.111	8 (11)	312	93.660	115.767	1.057 <sup>b</sup>	0.111	8 (43)	512
59.863	70.824	1.545	0.0868	M (22)	002	94.125	116.465	1.053	0.0868	A (~44)	222
63.451	75.277	1.466	0.111	8 (-)	114	94.715	117.353	1.048 <sup>a</sup>	0.111	8 (-)	006
65.090	77.326	1.433	0.0	F (20)	200	98.842	123.774	1.015	0.111	8 (61)	116
65.244	77.518	1.430	0.111	8 (25)	400	99.372	124.629	1.011	0.111	8 (61)	440
65.501	77.842	1.425	0.0868	M (68)	200	99.106	124.199	1.013	0.0	F (10)	220
70.121	83.688	1.342	0.20	4 (67)	220	102.860	130.450	0.986 <sup>b</sup>	0.111	8 (46)	325
73.462	87.980	1.289	0.0868	A (~48)	220	103.152	130.957	0.984 <sup>b</sup>	0.111	8 (46)	206
75.093	90.097	1.265	0.111	8 (6)	323	108.648	141.248	0.949	0.20	4 (44)	200
						116.616	162.330	0.906	0.0	F (12)	310

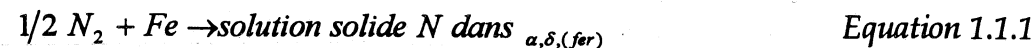
<sup>a</sup> Uniquement observé sur films minces (Refs. 2, 3, 4, 5, 6 et 7). <sup>b</sup> les réflexions de α'-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> sont assez intenses.

tableau 1.1.1 : Positions, intensités relatives (pour chaque phase), et indices de Miller des pics de diffraction X des composés fer-azote pour la fraction molaire d'azote X<sub>N</sub> spécifiée. Code des phases (F : ferrite, 4 : γ-Fe<sub>4</sub>N, 8 : α'-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, A : austénite, M : martensite contenant 8.68% at. N).

I.1.1 La ferrite ou fer α.

Cette phase est de structure cubique centrée (a=0.28665 nm à 25°C, groupe d'espace Im3m, n°229)<sup>8</sup>. Les différents travaux effectués montrent que l'évolution du paramètre de maille de la ferrite est de (7.1 ± 0.4) × 10<sup>-4</sup> nm / at.% N en solution<sup>1</sup>.

La solubilité de l'azote dans cette phase est très faible puisqu'elle est égale à 0.01% atomique à 100°C et 0.05% atomique à 200°C. Elle a été déterminé expérimentalement<sup>1</sup> pour la réaction :



et elle suit la relation suivante dans le domaine des températures allant de 50°C à 350°C :

$$\log(\text{at}\% C_N) = 2.48 - 1770/T \quad \text{Equation 1.1.2}$$

Il n'a pas été observé de mise en ordre des atomes d'azote dans cette solution diluée.

En spectrométrie Mössbauer, les valeurs des effets quadripolaires et déplacements isomériques sont données par rapport au fer α pur. Donc par définition, pour le fer α, on a

δ=0.00 mm/s et ε=0.00 mm/s. Par ailleurs, le champ hyperfin de la ferrite (fer α) vaut 330 kOe à température ambiante.

I.1.2 La martensite fer-azote ou phase α'.

La martensite fer-azote α' est de structure quadratique centrée (I4/mmm, groupe d'espace 139). Dans ce travail, nous allons étudier des échantillons de fer implantés en ions azote. Nous n'effectuerons pas de nitruration à 700°C, qui, suivie d'une trempe à l'azote liquide, induit une transformation martensitique. Nous ne serons donc pas en présence d'une phase formée à partir d'une trempe. Nous appellerons tout de même cette phase martensite fer-azote, même si cette terminologie n'est pas, du point de vue métallurgique, strictement exacte.

Les atomes d'azote occupent les sites octaédriques de la maille. Mais, sur la totalité des sites disponibles, seulement ceux qui induisent une elongation de la maille selon l'axe c sont occupés<sup>9</sup> (Figure 1.1.2 et Figure 1.1.3). Ce sont les sites dénommés O<sub>c</sub>. Ils représentent 1/3 des sites octaédriques.

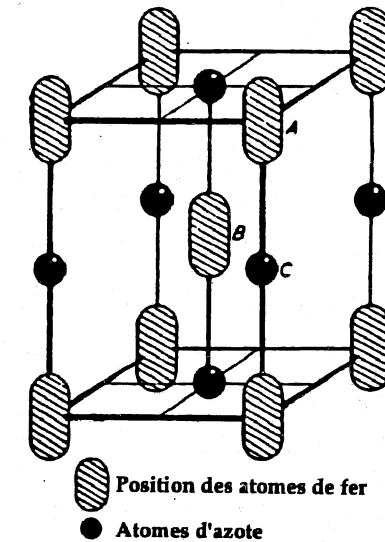
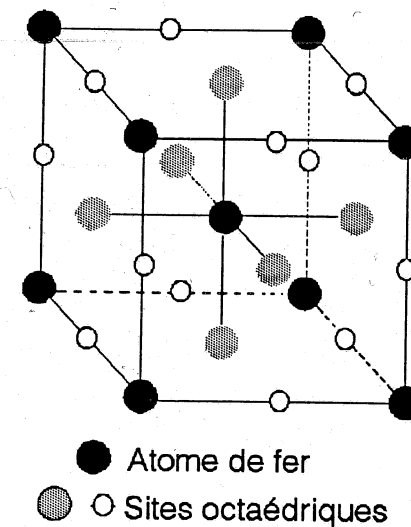


Figure 1.1.2 : structure de α-Fe montrant tous les sites octaédriques. Figure 1.1.3 : structure cristallographique de la martensite α' fer-azote avec les sites occupés effectivement par l'azote.

La variation des paramètres de maille de la martensite suit les équations suivantes<sup>10</sup> :

$$a = 0.28664 - (0.00018 \pm 0.00003) \cdot X_N^f \text{ (nm)} \quad a = 0.28664 - (0.00017 \pm 0.00002) \cdot X_N^r \text{ (nm)}$$

$$c = 0.28664 + (0.00263 \pm 0.00006) \cdot X_N^f \text{ (nm)} \quad c = 0.28664 + (0.00242 \pm 0.00006) \cdot X_N^r \text{ (nm)}$$

$$c/a = 1 + (0.0098 \pm 0.0002) \cdot X_N^f \text{ (nm)} \quad c/a = 1 + (0.0090 \pm 0.0002) \cdot X_N^r \text{ (nm)}$$

avec  $X_N^f$  le pourcentage atomique d'azote dissous, et  $X_N^r$  le nombre d'atomes d'azote dissous pour 100 atomes de fer

Equation 1.1.3 : variation des paramètres de la martensite  $\alpha'$ -Fe-N en fonction de sa composition.

Les paramètres Mössbauer de cette phase varient avec la concentration en azote. Selon que l'interstitiel azote se place en premier ou second voisin, son effet sera différent et induira soit une baisse, soit une augmentation de la valeur absolue du champ hyperfin. On associe à cette variation de champ, une valeur que l'on nomme incrément de champ traduisant l'effet de ces atomes sur le champ hyperfin des différents sites de fer. L'incrément de champ associé aux atomes azote premiers voisins est négatif et celui associé aux azote second voisins est positif<sup>11</sup>.

Selon I. Fall et J.M.R. Génin<sup>12</sup>, les sextuplets  $A_1, A_2, A_3$  représentent une distribution asymétrique continue de champs hyperfins. Elle caractérise les atomes de fer sans azote premier voisin avec un nombre indéterminé de second voisins associés à des distances Fe-Fe variables résultant de contraintes. Les sites  $B_a$  et  $B_c$  sont des sites bien définis.  $B_a$  est caractéristique d'atomes de fer avec 1 azote premier voisin dans le plan perpendiculaire à l'axe c de la martensite.  $B_c$  correspond aux atomes de fer avec un atome d'azote premier voisin dans la direction c. Le site  $C^*$  mis en évidence tout d'abord par J.M.R. Génin<sup>12,13</sup> a été attribué aux atomes de fer ayant deux voisins N selon  $\langle 110 \rangle$ . (Tableau 1.1.2)

	$A_3$	$A_2$	$A_1$	$B_a$	$B_c$	$C^*$
H (kOe)	382	360	344	323	300	283
4s (mm/s)	-0.08	0.00	0.20	0.04	-0.20	1.26
IS (mm/s)	0.17	0.14	0.17	0.21	0.14	0.18
Int. Relative	13	28	20	20	13	6

Tableau 1.1.2 : exemple de paramètres hyperfins à 77K pour une martensite brute de trempe à 10.05% at. d'azote après remontée à 20°C.<sup>12</sup>

### I.1.3 L'austénite ou fer $\gamma$ .

C'est la phase haute température ; elle est cubique à faces centrées (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , n°225), paramagnétique et la solubilité maximale de l'azote dans cette phase atteint 10.3% atomique à 650°C (2.8% pondéral). Son domaine de stabilité s'étend de  $X_N=0.0$  à 0.0868 ou 0.106<sup>4,1,14</sup>.

Pour cette phase, la variation de paramètre est donnée par<sup>15,10</sup> :

$$a = 0.3573 + 0.00080 \cdot X_N^f \text{ (nm)} \quad a = 0.3573 + 0.00072 \cdot X_N^r \text{ (nm)}$$

avec  $X_N^f$  le pourcentage atomique d'azote dissous, et  $X_N^r$  le nombre d'atomes d'azote dissous pour 100 atomes de fer

Equation 1.1.4 : variation du paramètre de la solution solide  $\gamma$ -Fe-N.

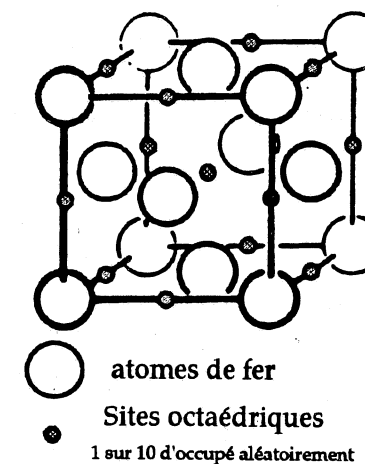


Figure 1.1.4 : structure cristallographique de l'austénite.

Comme on peut le constater sur le diagramme de phases, il existe deux réactions eutectoïde avec l'austénite : l'une à 595°C où l'austénite  $\gamma$  donne de la ferrite et le nitrure  $\gamma'$ - $Fe_4N$ , et l'autre à 650°C où le nitrure  $\epsilon$  donne  $\gamma'+\gamma$ .

Le spectre Mössbauer de l'austénite<sup>12</sup> est un spectre complexe qui peut être déconvolué à température ambiante en 5 composantes : 2 singulets  $\Gamma_{00}$  et  $\Gamma_{0m}$  et 3 doublets  $\Gamma_{10}, \Gamma_{1m}$  et  $\Gamma_{20}$ . La composante  $\Gamma_{ij}$  est attribuée aux atomes de fer ayant i et j atomes d'azote premiers et seconds voisins. Les abondances relatives des différentes composantes n'obéissent pas à une loi de distribution binômiale ce qui montre que la distribution des atomes d'azote n'est pas aléatoire. Le Tableau 1.1.3 rassemble les paramètres hyperfins de 3 échantillons Fe-Nx, x étant le taux d'occupation des sites interstitiels.

site de fer	$\Gamma_{00}$	$\Gamma_{0m}$	$\Gamma_{10}$	$\Gamma_{1m}$	$\Gamma_{20}$
$x=0.1005$ (2.49 % poids)					
$\delta$ (mm/s)	-0.11	0.02	0.20	0.09	0.29
$2\varepsilon$ (mm/s)	—	—	0.67	0.37	0.95
IR (%)	4.4	31.2	7.4	54.8	2.2
$x=0.1051$ (2.53 % poids)					
$\delta$ (mm/s)	-0.11	0.05	0.20	0.10	0.26
$2\varepsilon$ (mm/s)	—	—	0.67	0.37	0.95
IR (%)	1.1	24.8	9.9	57.4	6.8
$x=0.1110$ (2.71 % poids)					
$\delta$ (mm/s)	-0.11	0.06	0.20	0.11	0.20
$2\varepsilon$ (mm/s)	—	—	0.67	0.37	0.95
IR (%)	0.3	21.8	8.5	66.4	3.0

Tableau 1.1.3 : paramètres hyperfins (à température ambiante) de l'austénite pour différentes compositions d'azote<sup>16,12</sup>

#### I.1.4. Le nitrure $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub>

Cette phase est de structure cubique (groupe d'espace Pm3m, n°221)<sup>17</sup>. Son domaine de composition varie entre 19.3 et 20.0 % atomique en azote. Pour la composition Fe<sub>4</sub>N, son paramètre de maille vaut 0.37988 nm. La relation entre le paramètre de maille et la concentration en azote est donnée par l'Equation 1.1.5<sup>18</sup> :

$$a = 0.37988 + 14.82 \times 10^{-4} \cdot (c_N - 20) \quad (\text{nm}) \text{ si } c_N \text{ est le pourcentage atomique en azote,}$$

$$a = 0.37988 + 42.92 \times 10^{-4} \cdot (c_N - 5.9) \quad (\text{nm}) \text{ si } c_N \text{ est le pourcentage massique en azote}$$

Equation 1.1.5 : dépendance du paramètre de maille de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N avec la concentration en azote

La structure de  $\gamma'$  est représentée sur la Figure 1.1.5. Les atomes de fer occupent les positions 0 0 0,  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ ,  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , et il y a un atome d'azote en  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . Il y a trois autres sites possibles équivalents pour les atomes d'azote en  $\frac{1}{2} 0 0$ ,  $0 \frac{1}{2} 0$  et  $0 0 \frac{1}{2}$ , mais ces sites restent inoccupés.

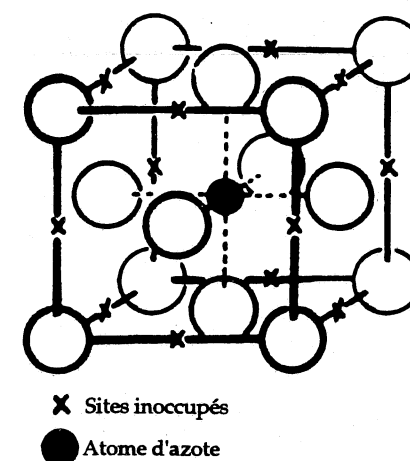


Figure 1.1.5 : structure de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N

La spectrométrie Mössbauer discerne trois environnements nommés  $\Gamma_1'$ ,  $\Gamma_2'$ ,  $\Gamma_3'$ <sup>12,16,19,30</sup>. Cette phase est ferromagnétique ce qui se traduit par un spectre composé de sextuplets.  $\Gamma_1'$  est attribué aux atomes de fer sur les arêtes du cube avec zéro azote premier voisin.  $\Gamma_2'$  et  $\Gamma_3'$  sont associés aux atomes de fer situés sur le centre des faces du cube.  $\Gamma_2'$  est attribué aux atomes de fer tels que la direction Fe-N soit parallèle à l'axe de facile aimantation (H=222 kOe) alors que pour  $\Gamma_3'$  la direction Fe-N est perpendiculaire à l'axe facile (H=220 kOe).

Les mesures de diffraction neutronique effectuées sur ce composé ont permis de déterminer la structure magnétique de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sup>20</sup> : le point de Curie se trouve à 488°C, l'aimantation à saturation  $\mu_s$  est proche de 9 magnétons de Bohr. Le moment moyen par atome de fer est donc proche de celui du fer  $\alpha$  (2.22  $\mu_B$ ) puisqu'il y a 4 atomes de fer. Les moments des atomes de fer sont égaux à 2.86  $\mu_B$  pour les atomes de fer placés aux sommets de la maille, et à 2.01  $\mu_B$  pour ceux situés au centre des faces. Comme on peut le constater, il n'existe que deux moments magnétiques différents dans la maille pour trois environnements identifiés. C'est pourquoi les champs hyperfins et les déplacements isomériques des sites  $\Gamma_1'$  et  $\Gamma_2'$  sont égaux. Par contre, les effets quadrupolaire varient dans un rapport -2 (cf Tableau 1.1.4).

Site	H (kOe)	$\delta$ (mm/s)	$\varepsilon$ (mm/s)	Proportion (%)
$\Gamma_1'$	352	0.10	0.21	25
$\Gamma_2'$	220	0.35	0.10	50
$\Gamma_3'$	222	0.09	-0.17	25

Tableau 1.1.4 : paramètres hyperfins de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N à température ambiante (d'après<sup>43</sup>)

#### I.1.5. Le nitrure $\varepsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N

Cette phase est de structure hexagonale de groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc (n°194) avec un domaine de composition variant de 15 à 33% at. N.



$$c = 0.422594 + 0.0006_{14671} * X_N \text{ (nm)}$$

$$a = 0.250414 + 0.0008_{15111} * X_N \text{ (nm)}$$

$$c/a = 1.682_{65} - 0.002_{60485} * X_N$$

Equation 1.1.6 : évolution des paramètres de maille et du rapport c/a pour les nitrures de fer  $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$  (d'après Jack<sup>21</sup>).

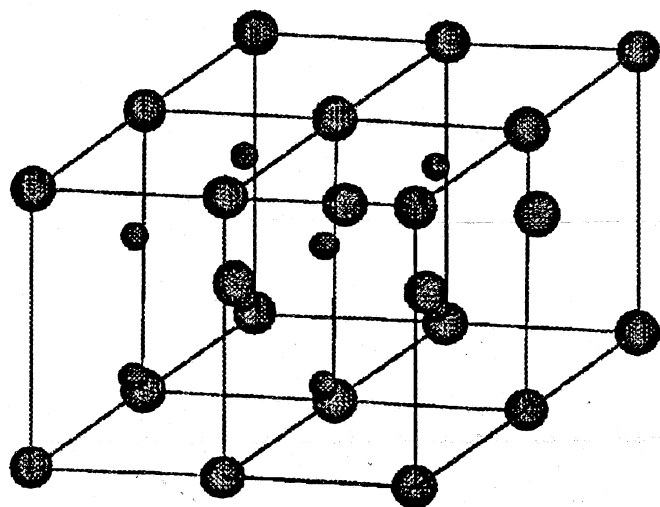


Figure 1.1.6 : Structure du nitrure  $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$ .

Les propriétés magnétiques de ce nitrure ont été étudiées depuis les années 60. Nous allons en donner un résumé rapide. La température de Curie ( $T_C$ ) de ces nitrures varie de façon importante en fonction de leur teneur en azote (Figure 1.1.7). Pour une composition de 23.4% atomique, la température de Curie est de 293°C ce qui représente la valeur maximale obtenue pour les nitrures  $\epsilon$ . Ces valeurs de  $T_C$  sont faibles notamment par rapport à celle du fer  $\alpha$  (770°C), ce qui explique que les champs hyperfins observés en spectrométrie Mössbauer sont petits, voire nuls (Tableau 1.1.5). La spectroscopie Mössbauer identifie jusqu'à trois environnements dans les nitrures  $\epsilon$  nommés FeI, FeII et FeIII. Ils correspondent à des atomes de fer ayant respectivement 1, 2 et 3 atome d'azote premier voisin<sup>22</sup>.

La lecture du diagramme de phases nous apprend qu'il existe un certain nombre de transformations dans lesquelles les nitrures  $\epsilon$  sont impliqués. Pour ceux dont les compositions en azote sont les plus faibles, la phase  $\epsilon$  est en équilibre avec  $\gamma$  Fe, ceci à partir de la température du palier eutectoïde situé à 650°C. Pour les plus fortes concentrations, la phase  $\epsilon$  coexiste avec le nitrure  $\zeta$   $\text{Fe}_2\text{N}$  en dessous de 500°C.

Dans notre étude, nous allons explorer un domaine de température compris entre l'ambiante et 250°C, et un domaine de composition allant de 0 à 20% at. De plus, les matériaux seront élaborés par implantation ionique qui est un procédé d'élaboration conduisant à des phases hors équilibre thermodynamique (cf Chapitre III §1). Dans ce cas, le

diagramme d'équilibre ne nous permet pas de prévoir les phases en présence après l'implantation et il faut établir un nouveau diagramme de phases en fonction de la fluence d'implantation et de la température, ceci pour chaque énergie d'implantation. Nous reviendrons sur ce fait dans le paragraphe I.3.

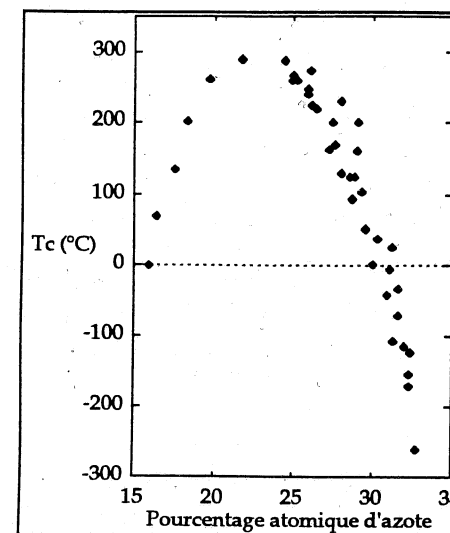


Figure 1.1.7 : Variation de la température de Curie des nitrures  $\epsilon$  en fonction de leur teneur en azote<sup>1</sup>

Composition (N at.%)	Aimantation (uem/g)	Site	H (kOe)	$\delta$ (mm/s)	IR (%)
27.3 $\epsilon\text{-Fe}_{2.67}\text{N}$	166	Fe I	273	0.26	$\cong 3$
		Fe II	205	0.34	63
		Fe III	99.5	0.40	37
28.8 $\epsilon\text{-Fe}_{2.47}\text{N}$	142	Fe II	186	0.35	52
		Fe III	84	0.41	48
31.3 $\epsilon\text{-Fe}_{2.20}\text{N}$	100		0	0.42	100
32.5 $\epsilon\text{-Fe}_{2.08}\text{N}$	41		0	0.42	100

Tableau 1.1.5 : paramètres hyperfins de différents nitrures  $\epsilon$ <sup>22</sup> à température ambiante (IR : intensité relative).

D'après le diagramme de phases, nous voyons que de  $\cong 300^\circ\text{C}$  à  $680^\circ\text{C}$  (point de transformation congruente de  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ ) la phase  $\epsilon$  coexiste avec  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ .

Le diagramme de phases ne nous donne pas d'indication concernant la stabilité de ces nitrures aux températures inférieures à  $350^\circ\text{C}$ , et notamment sur la stabilité du nitrure  $\epsilon$  par rapport au nitrure  $\gamma'$ . Cependant, si l'azote est introduit à une température inférieure à  $350^\circ\text{C}$ , on observe la formation préférentielle du nitrure  $\epsilon$  lequel par recuit à des températures supérieures à  $150^\circ\text{C}$  est transformé en  $\gamma'$ . L'énergie d'activation thermique de la transformation  $\epsilon \rightarrow \gamma'$  est égale à 52 kJ/mole<sup>23</sup>.

#### I.1.6 Le nitrure $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ .

L'existence de cette phase a été déterminée par Hägg<sup>24</sup>. Son domaine de solubilité est, comme on peut le voir sur le diagramme de phases (Figure 1.1.1), très restreint puisqu'il s'étend de 33.2 à 33.7 % at. N suivant les auteurs. On l'observe pour des températures inférieures à  $500^\circ\text{C}$ .

Son groupe d'espace est Pbcn (symbole de Pearson oP12). Les atomes de fer forment un réseau orthorhombique centré contenant quatre atomes par maille, les atomes d'azote sont en site octaédrique<sup>1</sup>.

## I.2 Le nitrure $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ .

Nous nous sommes particulièrement intéressé à ce nitrure métastable tout au long de ce travail ; aussi, il nous semble important d'effectuer un bilan le plus complet possible (si c'est possible !!) des connaissances relatives à cette phase particulière du système fer-azote.

Ce nitrure, depuis sa découverte par K.H. Jack en 1951<sup>25</sup>, a fait l'objet de nombreuses études et a déjà été synthétisé par un certain nombre d'équipes (Tableau 1.2.1). Il existe deux grandes voies d'élaboration :

- une première voie que nous appellerons chimique. Elle fait appel à des réactions chimiques consistant à effectuer un traitement thermique de nitruration gazeuse sous une atmosphère contrôlée composée d'un mélange  $\text{NH}_3\text{-H}_2$  à des températures variant de 590 à 750 °C, traitement suivi d'une trempe et d'un revenu à environ 150°C,
- une seconde, non conventionnelle, qui met en œuvre des procédés d'élaboration du matériau tels que l'implantation ionique, l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) et la pulvérisation radiofréquence ou continue.

Selon que l'on emploie l'une ou l'autre des méthodes, le matériau obtenu contient des phases différentes, et dans tous les cas, l'échantillon n'est pas uniquement composé de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . Par exemple, les échantillons élaborés par voie chimique contiennent toujours, après traitement, une part d'austénite résiduelle provenant du traitement thermique. La présence de cette austénite pose un problème lorsque l'on veut utiliser la phase  $\alpha''$  pour ses propriétés magnétiques ou mécaniques (la dureté de la phase  $\alpha''$  a été donnée comme étant égale à environ 300 Hv<sup>26</sup>, Figure 1.2.1) : en effet l'austénite est paramagnétique, donc la présence d'une telle phase dans un échantillon abaisse son aimantation ; c'est aussi une phase molle ce qui va abaisser la dureté de l'échantillon.

La structure cristalline de la phase  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  est représentée sur la Figure 1.2.2, les détails concernant sa structure<sup>1</sup> sont donnés dans le Tableau 1.2.2. Son groupe d'espace est  $I4/mmm$  (n°139), et ses paramètres de maille sont  $a=0.572$  nm et  $c=0.629$  nm,  $c/a=1.1$ . Les moments magnétiques calculés pour chaque site dans la structure, sont donnés dans le Tableau 1.2.3. Ces valeurs obtenues sur la base de calculs théoriques de structure de bande varient entre 2.21 et 2.89  $\mu_B$ . Ceci est à comparer avec le moment magnétique du fer dans la ferrite qui est de 2.21  $\mu_B$ . Compte-tenu également de la dureté du matériau, nous pouvons constater le grand intérêt qu'il suscite. En effet, il retient l'attention de nombreux laboratoires comme le montre le Tableau 1.2.1.

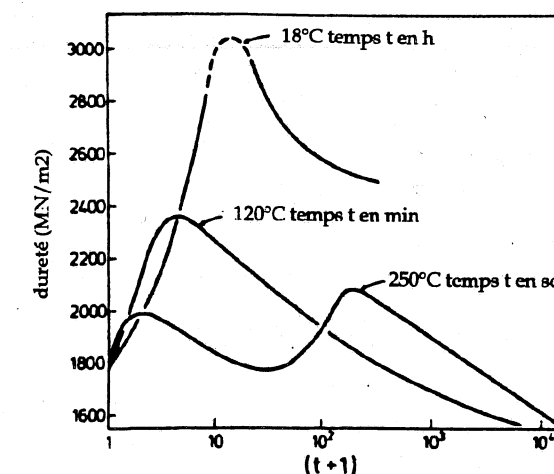


Figure 1.2.1 : Evolution de la dureté de la martensite au cours du temps selon la température de vieillissement<sup>28</sup>.

A ce jour, aucune mesure directe des moments des différents sites d'atomes de fer n'a pu être effectuée. Les seules valeurs obtenues à partir de données expérimentales le sont, soit à partir de mesures Mössbauer en extrapolant la valeur du moment à partir de celle du champ hyperfin, soit à partir de mesures d'aimantation faites sur des échantillons polyphasés. On sent bien ici la nécessité d'obtenir une mesure directe des ces moments qui permettrait de valider les hypothèses de calcul faites pour connaître la nature de la liaison fer-azote, ainsi que l'origine de ce magnétisme géant s'il existe. Il faut souligner cependant que certains auteurs ont récemment mis en doute ce phénomène<sup>27,28,29</sup>. Les discussions portent sur la mise en ordre totale ou partielle des atomes d'azote dans la martensite pour une composition de 11% at d'azote. Il semble que cette aimantation très élevée soit directement liée à cet ordre et qu'il faille être vigilant sur le degré d'ordre lors des expériences ainsi que sur leur interprétation. D'après Jack<sup>30</sup>, les écarts observés proviennent de cette mise en ordre bien que les déterminations faites par diffraction des rayons X donnent une tétragonalité ( $c/a$ ) identique dans le cas de la martensite  $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$  désordonnée et dans le composé  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  ordonné.

Code Labo	Matériau de départ	Tailles (µm)	Température de traitement (°C) [temps] (NH <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> )	Temp. de trempe (°C)	Temp. de revenu (°C) [temps] atmosphère
CAM <sup>25</sup>	poudre α-Fe	<53 µm	700-750[?] (1:5-1:20)	25	120 [7-19 jours]
CMU <sup>31</sup>	poudre α-Fe	6-9 µm	660-670 [2-3 h]	-196, -269	120-150 [0.5-2 h] vide
DUT <sup>32</sup>	feuille α-Fe	t=200 µm	742-877	-196	200 [?]
LBL <sup>33</sup>	feuille α-Fe	t=100 µm	590 (1:9)	-50	<200 [?]
TCD <sup>34</sup>	poudre α-Fe	30 µm	760 [plusieurs h]	...	120 [7 jours]
	feuilles α-Fe	t=25, 100 µm	760 [plusieurs h]	...	120 [7 jours]
UAL <sup>29</sup>	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300x60x60 nm	650-700 (1:7-1:10)	-196	120-200 [1-4 h] N <sub>2</sub>
UAL <sup>29</sup>	Fe <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub> SO <sub>4</sub>	300x60x60 nm	650-700 (1:7-1:10)	-196	120-200 [1-4 h] N <sub>2</sub>
UAL <sup>35</sup>	Fe <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	70x70x70 nm	650-700 (1:8-1:10)	-196	150 [2-6 h] N <sub>2</sub>
IML <sup>Erreur non défini.</sup>	feuilles α-Fe	16x16 nm, e=50µ	700 [2h30-4h] (1:7)	-196	50-130

Labo	Substrat	Épaisseur	Conditions
HIT <sup>36</sup>	Fe sur GaAs(100)	7-100 nm	MBE 30 nm Fe (0.5 Å/s, T=300 °C) + Fe(0.04 Å/s, T=150 °C) + N <sub>2</sub> 5*10 <sup>-4</sup> Torr
HIT <sup>37,38</sup>	InGaAs(001)		MBE
HIT <sup>39</sup>	InGaAs(001)	50 nm	MBE: Fe(0.004 Å/s, T=150 °C + N <sub>2</sub> : NH <sub>3</sub> (4-9:1)10 <sup>-5</sup> - 10 <sup>-4</sup> Torr
NAG <sup>40</sup>	Fe sur verre	200 nm	Sputt; implantation 150 keV N <sup>+</sup> (2 - 4*10 <sup>16</sup> cm <sup>-2</sup> )
NAG <sup>41,42</sup>	Fe sur MgO(100)	200 nm	Sputt; impl. (1 - 11*10 <sup>16</sup> cm <sup>-2</sup> ) 80 - 150 keV N <sup>2+</sup> + recuit.
TOU <sup>4</sup>	MgO	200 nm	évaporation dc plasma; recuit à 150 °C durant 2 h
TOU <sup>4</sup>	MgO	30-3000 nm	Sputtering; Ar + N <sub>2</sub> ; recuit à 150 °C durant 2-20 h
TOU	MgO	3000 nm	dc sputt. sur MgO + 5 nm Fe(001), Ar + N <sub>2</sub> air, recuit
UAL	verre	200-250 nm	rf sputtering Fe + N <sub>2</sub> (15 sccm) + Ar(6 mTorr)

-Mn ajouté pour stabiliser l'austénite azote à température ambiante.

Tableau 1.2.1 : Conditions de synthèse de α"-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub><sup>29</sup>.

(Code des laboratoires : CAM = Université de Cambridge, CMU = Carnegie-Mellon U., DUT = Delh University of Technology, HIT = Hitachi Research Laboratory, IML = Institut Maurice Letort, LBL = Lawrence Berkeley Laboratory, NAG = Nagaoka University of Technology, TCD = Trinity College Dublin, TOU = Tohoku University, UAL = University of Alabama).

Site	Site symm.	x/a	y/b	z/c	Première [seconde] coordinnence	Fe-N
N	2a(4/mmm)	0	0	0	2 Fe2 à 1.95 Å, 4 Fe3 à 2.01 Å [8 Fe1 à 3.24 Å]	
Fe1	4d(4m2)	0	1/2	1/4	8 Fe3 à 2.55 Å [4 Fe2 à 2.86 Å] 2 N à 3.26 Å	3nn
Fe2	4e(4mm)	0	0	0.31	1 N à 1.95 Å, 4 Fe3 à 2.33 Å, 1 Fe2 à 2.39 Å [4 Fe3 à 2.80 Å, 4 Fe1 à 2.86 Å]	1nn
Fe3	8h(mm)	1/4	1/4	0	1 N à 2.01 Å, 2 Fe2 à 1.33 Å, 4 Fe1 à 2.55 Å [2 Fe2 à 2.80 Å, 4 Fe3 à 2.84 Å]	2nn

Tableau 1.2.2 : Structure cristalline de la phase α"-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.

La nature métastable du nitrure α" fait qu'il est difficile à obtenir pur. Il est le résultat d'une mise en ordre des interstitiels d'azote dans la martensite fer-azote α'. Lorsque la composition de cette martensite est de 11 % at., on se trouve dans une situation où un site octaédrique sur deux est occupé. Si cette occupation se fait de manière ordonnée, on se trouve alors en présence du nitrure α"-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Partant de cette constatation, on peut mieux comprendre et admettre les dispersions observées en spectrométrie Mössbauer (Tableau 1.2.4) par les différents auteurs. Comme nous le soulignons précédemment, selon que la martensite est plus ou moins bien ordonnée, on obtiendra des paramètres hyperfins légèrement différents d'un échantillon à l'autre, la technique Mössbauer étant très sensible à

l'environnement local autour des atomes de fer. Une étude précise de la mise en ordre des interstitiels azote a été effectuée par J.M.R. Génin et I. Fall<sup>Erreur! Signet non défini.,12,43</sup>. Il a montré que l'on passait d'une distribution de champs hyperfins assimilable à trois sites A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> dont les valeurs de champ évoluaient, à une situation où il existait quatre environnements dans α"-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> baptisés A", A, B<sub>a</sub> et B<sub>c</sub> avec des champs respectivement de 399, 330, 314 et 288 kOe. L'environnement A est celui du fer non perturbé, A" correspond aux atomes de fer en position 4d, B<sub>a</sub> aux atomes de fer 8h et B<sub>c</sub> aux atomes de fer 4e (voir Figure 1.2.2). On notera que les sites ayant les champs hyperfins les plus élevés sont aussi ceux dont les moments magnétiques sont les plus importants : 2.81 µ<sub>B</sub> pour Fe 4d, 2.21 µ<sub>B</sub> pour Fe 4e et 2.39 µ<sub>B</sub> pour Fe 8h montrant ainsi la relation entre champ hyperfin et moment magnétique. Pour Fall et Génin, la valeur élevée du moment magnétique est liée à la distance entre les atomes de fer. Ils observent dans leurs échantillons deux types de précipités de Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> : des précipités cohérents et des précipités semi-cohérents avec la matrice. Les valeurs de champs hyperfins sont plus faibles dans le cas cohérent que dans le cas semi-cohérent. Ceci est expliqué par le fait que dans le cas d'un précipité cohérent avec la matrice, ce précipité va subir des contraintes de compression de la part de la matrice. Il en résulte une diminution du paramètre de maille qui a pour effet de rapprocher les atomes de fer, et d'abaisser les moments magnétiques des atomes de fer correspondants.

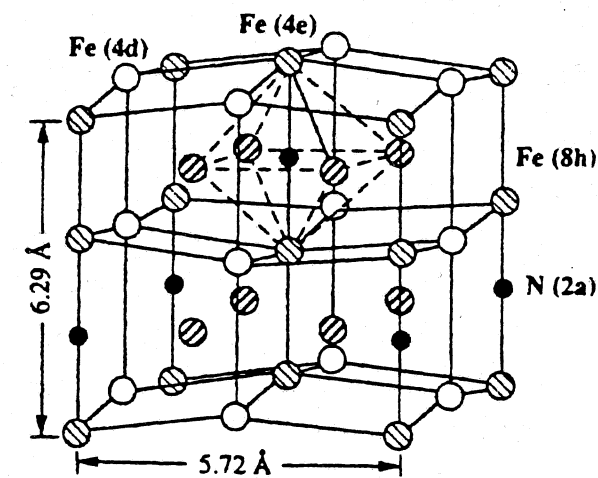


Figure 1.2.2 : structure cristalline de α" Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>

Site (symétrie)	Distance Fe-N (Å)	Fe-N	µ <sub>Fe</sub> (µ <sub>B</sub> ) calculé (Ref)
Fe1 (4d-4m2)	3.26	3 nn	2.83 <sup>(44)</sup> 2.81 <sup>(45)</sup> 2.74 ou 2.89 <sup>(46)</sup>
Fe2 (4e-4mm)	1.95 or 1.93 <sup>a</sup>	1 nn	2.25 <sup>(14)</sup> 2.21 <sup>(15)</sup> 2.30 ou 2.29 <sup>(16)</sup>
Fe3 (8h-mm)	2.01 or 1.79 <sup>a</sup>	2 nn	2.27 <sup>(14)</sup> 2.39 <sup>(15)</sup> 2.37 ou 2.21 <sup>(16)</sup>
Moyenne			2.41 2.45 <sup>(15)</sup> 2.45 ou 2.40 <sup>(16)</sup>

<sup>a</sup>On utilise z=0.3060 pour la position 4e, et x=0.222 pour la position 8h.

Tableau 1.2.3 : Moments magnétiques calculés (en magnétons de Bohr) des différents types de Fe dans la structure α"-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> et distances Fe-N (d'après<sup>29</sup>).

Fe1 (4d)mm2 (3nn)				Fe2 (4e) 4mm (1nn)a				Fe3 (8h) mm (2nn)				Moy.
H <sub>hf</sub>	ΔEQ	IS	Fe	H <sub>hf</sub>	ΔEQ	IS	Fe <sub>i</sub>	H <sub>hf</sub>	ΔEQ	IS	Fe	(H <sub>hf</sub> )
kOe	mm/s	mm/s	(%)	kOe	mm/s	mm/s	(%)	kOe	mm/s	mm/s	(%)	
418	+0.27	-0.08		302	0.14	-0.15		325	0.3	0.1		342.0
372.8				297.9				315.9				325.6
400.2	0.15	-0.06	13.9	289.8	0.04	-0.10	19.4	321.7	0.16	0.06	47.2	333.3
399	0.12	-0.07	17.9	296	-0.07	-0.09	18.7	316	0.15	0.06	34.9	332.0
397	-0.04	0.07	9.7	292	-0.17	0.01	9.7	317	0.15	0.10	15.8	331.0
397	-0.12	0.03	8.5	289	-0.17	-0.11	7.3	318	0.14	0.29	21.8	331.0
406	0.25	-0.18		307	0.05	-0.49		316	0.21	0.21		336.0
391	0.26	-0.05	12.5	289	0.16	-0.05	20.6	316	0.32	0.04	37.7	328.0

Tableau 1.2.4 : Paramètres hyperfins de α"-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (T<sub>amb</sub>) obtenus par différents auteurs<sup>29</sup>.

La voie non-conventionnelle d'élaboration de Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> connaît une actualité assez fournie. En effet, de nombreux auteurs ont tenté de synthétiser la phase α" soit par implantation ionique, soit par pulvérisation cathodique. Par cette dernière méthode, en introduisant une pression partielle contrôlée d'azote lors du dépôt, Sun et al.<sup>47,48</sup> ont réussi à préparer des films polyphasés contenant Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, mais aussi les nitrures γ', ε et ζ. Les films préparés présentent une aimantation supérieure à celle du fer pur, ce qu'ils attribuent à la présence de Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> dans la couche. Ils ont montré aussi qu'en déposant des films de fer sur des monocristaux de NaCl en maintenant le substrat à une température de 150°C, on arrivait à provoquer une croissance épitaxiale de films de Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.

### I.3 Phases formées par implantation ionique d'azote dans le fer.

L'implantation ionique étant un processus d'élaboration dans des conditions hors-équilibre thermodynamique, on ne peut utiliser le diagramme de phases pour prévoir et comprendre les phases susceptibles de se former lors de l'implantation. Il faut établir un nouveau diagramme de phases pour chaque énergie d'ions en fonction de la température de recuit. Ce type de diagramme a été établi par Kopcewicz et al.<sup>49,50</sup> dans le cas de l'implantation d'ions N<sub>2</sub><sup>+</sup> à 100 keV pour des doses allant de 5x10<sup>16</sup> à 6x10<sup>17</sup> at./cm<sup>2</sup>, et des températures de recuit de 150 à 500°C (Figure 1.3.1).

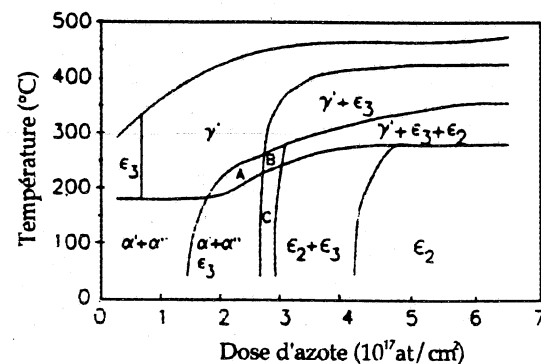


Figure 1.3.1 : diagramme de phases du fer implanté en ions azote N<sub>2</sub><sup>+</sup> accélérés à 100 keV (d'après<sup>49</sup>) (ε<sub>3</sub> : ε-Fe<sub>3-x</sub>N, ε<sub>2</sub> : ε-Fe<sub>2</sub>N, α' : sol. solide Fe-N, α'' : α''-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, γ' : γ'-Fe<sub>4</sub>N)

Un autre effet de l'implantation, est la transformation sous irradiation des phases déjà formées dans l'échantillon. Dans son travail, De Wit<sup>23</sup> a comparé l'énergie d'activation de la transformation ε → γ' activée thermiquement avec celle sous irradiation. La valeur trouvée sous irradiation (16 kJ/mole) est environ trois fois inférieure à celle trouvée dans le cas de l'activation thermique (56 kJ/mole). Ceci s'explique par le fait que, lors d'un processus de transformation activé thermiquement, il est nécessaire de déplacer des atomes à partir de défauts créés. L'énergie mise en oeuvre est alors la somme de deux contributions : une énergie de création de défauts et une énergie de migration. Dans le cas de l'implantation ionique, il n'y a pas d'énergie de création de défauts car elle provient directement de l'implantation elle-même (cf Chapitre III). Lorsque l'on chauffera l'échantillon implanté, la seule énergie à fournir pour réaliser la transformation sera l'énergie de déplacement qui est plus faible que l'énergie de création des défauts. En conséquence, lorsque l'on travaille sur des matériaux implantés, les processus de transformation se produisent à des températures très différentes et plus faibles que celles observées dans le cas de matériaux obtenus par voie chimique.

### I.4 Relations d'orientation cristallographique entre les différentes phases

Il est intéressant de connaître les différentes relations cristallographiques entre les phases qui apparaissent après implantation et au cours du retour à l'équilibre, soit les ferrites ou martensites α' et α'' sursaturées en interstitiels, soit les nitrures de fer ε.

Nous allons préciser les relations entre α, α', α'', γ et γ' puis celles entre ε, α'', α et γ'. Ces relations sont données dans le Tableau 1.4.1

Système	Relations d'orientation	Remarques
$\gamma - \alpha'$	$(111)_\gamma \parallel (011)_{\alpha'}$ $[112]_\gamma \parallel [011]_{\alpha'}$ $[110]_\gamma \parallel [100]_{\alpha'}$ $[112]_\gamma \parallel [011]_{\alpha'}$	le passage de $\gamma$ à $\alpha'$ se fait par trempe à 77 K
$\alpha - \alpha''$	$(100)_{\alpha''} \parallel (100)_\alpha$ $[001]_{\alpha''} \parallel [001]_\alpha$	$\alpha''$ métastable et de structure proche de celle de $\alpha$
$\alpha' - \alpha''$	$(001)_{\alpha'} \parallel (001)_{\alpha''}$ $[100]_{\alpha'} \parallel [100]_{\alpha''}$	$\alpha''$ : martensite $\alpha'$ mise en ordre
$\alpha - \gamma'$	$(102)_\alpha \parallel (1\bar{1}2)_{\gamma'}$ $[010]_\alpha \parallel [110]_{\gamma'}$ $(001)_\alpha \parallel (001)_{\gamma'}$ $[110]_\alpha \parallel [100]_{\gamma'}$ $(101)_\alpha$ à 5° de $(111)_{\gamma'}$ $[11\bar{1}]_\alpha \parallel [1\bar{1}0]_{\gamma'}$	Dans le cas de la relation de Bain, si on considère que les directions $[110]_\alpha$ et $[100]_{\gamma'}$ sont strictement parallèles, elle entraîne un angle de 10° entre $(1\bar{1}2)_{\gamma'}$ et $(102)_\alpha$ et, $[110]_{\gamma'}$ strictement parallèle à $[010]_\alpha$ . La 3 <sup>ème</sup> famille est proche des ROC trouvées dans la martensite.
$\varepsilon - \alpha$	$(001)_\varepsilon \parallel (111)_\alpha$ $[100]_\varepsilon \parallel [211]_\alpha$ $(001)_\varepsilon \parallel (111)_\gamma$ $\parallel (101)_\alpha$	
$\varepsilon - \gamma' - \alpha$	$[210]_\varepsilon \parallel [110]_{\gamma'}$ $\parallel [111]_\alpha$ $(001)_\varepsilon \parallel (111)_{\gamma'}$ $\parallel (101)_\alpha$ $[\bar{2}10]_\varepsilon \parallel [1\bar{1}0]_{\gamma'}$ $\parallel [010]_\alpha$	

Tableau 1.4.1 : Relations d'orientation cristallographique (ROC)<sup>51</sup>

Index du Chapitre I

**Figures :**

Figure 1.1.1: Diagramme de phases du système fer-azote<sup>29</sup>.....I.2  
 Figure 1.1.2 : structure de  $\alpha$ -Fe montrant tous les sites octaédriques.....I.4  
 Figure 1.1.3 : structure cristallographique de la martensite  $\alpha'$  fer-azote avec les sites occupés effectivement par l'azote.....I.4  
 Figure 1.1.4 : structure cristallographique de l'austénite.....I.6  
 Figure 1.1.5 : structure de  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N.....I.8  
 Figure 1.1.6 : Structure du nitrure  $\epsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N.....I.9  
 Figure 1.1.7 : Variation de la température de Curie des nitrures  $\epsilon$  en fonction de leur teneur en azote<sup>1</sup> .I.10  
 Figure 1.2.1 : Evolution de la dureté de la martensite au cours du temps selon la température de vieillissement<sup>29</sup>.....I.12  
 Figure 1.2.2 : structure cristalline de  $\alpha''$  Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.....I.14  
 Figure 1.3.1 : diagramme de phases du fer implanté en ions azote N<sub>2</sub><sup>+</sup> accélérés à 100 keV(d'après<sup>38</sup>)..I.15

**Tableaux :**

tableau 1.1.1 : Positions, intensités relatives (pour chaque phase), et indices de Miller des pics de diffraction X des composés fer-azote pour la fraction molaire d'azote X<sub>N</sub> spécifiée. Code des phases (F : ferrite, 4 :  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N, 8 :  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, A : austénite, M : martensite contenant 8.68% at. N).I.3  
 Tableau 1.1.2 : exemple de paramètres hyperfins à 77K pour une martensite brute de trempe à 10.05% at. d'azote après remontée à 20°C.....I.5  
 Tableau 1.1.3 : paramètres hyperfins (à température ambiante) de l'austénite pour différentes compositions d'azote.....I.7  
 Tableau 1.1.4 : paramètres hyperfins de  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N à température ambiante (d'après<sup>32</sup>).....I.8

Tableau 1.1.5 : paramètres hyperfins de différents nitrures  $\epsilon$  à température ambiante (IR : intensité relative).....I.10

Tableau 1.2.1 : Conditions de synthèse de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. 13  
 Tableau 1.2.2 : Structure cristalline de la phase  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.....I.13  
 Tableau 1.2.3 : Moments magnétiques calculés (en magnétons de Bohr) des différents types de Fe dans la structure  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> et distances Fe-N (d'après<sup>30</sup>).....I.14  
 Tableau 1.2.4 : Paramètres hyperfins de  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (T<sub>amb</sub>) obtenus par différents auteurs<sup>30</sup>. .....I.15

Tableau 1.4.1 : Relations d'orientation cristallographique (ROC)..... 17

**Equations :**

Equation 1.1.1.....I.3  
 Equation 1.1.2.....I.3  
 Equation 1.1.3 : variation des paramètres de la martensite  $\alpha'$ -Fe-N en fonction de sa composition.I.5  
 Equation 1.1.4 : variation du paramètre de la solution solide  $\gamma$ -Fe-N. ....I.6  
 Equation 1.1.5 : dépendance du paramètre de maille de  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N avec la concentration en azote.....I.7  
 Equation 1.1.6 : évolution des paramètres de maille et du rapport c/a pour les nitrures de fer  $\epsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N (d'après Jack).....I.9

**REFERENCES DU CHAPITRE I**

<sup>1</sup> H.A. WRIEDT, N.A. GOKCEN, R.H. NAFZIGER, Bull. Alloy Phase Diagr., 8, 355, (1987)  
<sup>2</sup> H. TAKAHASHI, K. MITSUOKA, M. KOMURO, Y. SUJITA, J. Appl. Phys., 73, (10), 6060-6062, (1993)



- <sup>3</sup> C. GAO, W.D. DOYLE, M. SHAMSUZZOHA, J. Appl. Phys., 73, 6579 (1993)
- <sup>4</sup> M. TAKAHASHI, H. SHOJI, H. TAKAHASHI, T. WAKIYAMA, M. KINOSHITA, W. OHTA, IEEE Trans. Magn. MAG-29, 3040, (1993)
- <sup>5</sup> K. NAKAJIMA, S. OKAMOTO, Proceedings of the International Symposium on Third Transition Semi-Metal Thin Films, Sendai, Japon, 5-8 mars 1991, (Japan Soc. Prom. Sci. Committee 131-Thin Films), p. 21
- <sup>6</sup> M. TAKAHASHI, H. SHOJI, H. TAKAHASHI, T. WAKIYAMA, Mater. Res. Soc. Symp. Proc.
- <sup>7</sup> K. NAKAJIMA, S. OKAMOTO, IEEE Trans. J. Magn. Jpn., 6, 45, (1991)
- <sup>8</sup> ASTM p 6-0696, Swanson, NBS Circular 539, vol. 4, part 3, 1955
- <sup>9</sup> N. De CRISTOFARO, R. KAPLOW, Metall. Trans. A, 8, 35, (1977)
- <sup>10</sup> L. CHENG, A. BÖTTGER, Th.H. de KEIJSER, E.J. MITTEMEIJER, Scripta Met. Mater., 24, 509, (1990)
- <sup>11</sup> P. ROCHEGUDE, J. FOCT, C.R. Acad. Sc. Paris, 298, série II, n°14, 583-586, (1984)
- <sup>12</sup> I. FALL, J.M.R. GENIN, Met. Transactions A, 26, (à paraître 1995)
- <sup>13</sup> J.M.R. GENIN, J. FOCT, Phys. Stat. Sol. (a), 17, 395-406, (1973)
- <sup>14</sup> Y. IMAI, M. IZUMIYAMA, M. TSUCHIYA, Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ. A, 17, 173, (1965)
- <sup>15</sup> J. FOCT, Thèse de docteur ès sciences physiques, Nancy (1973)
- <sup>16</sup> J.-M.R. GENIN, I. FALL, Proc. High Nitrogen Steels Conf., (1993), Institute for metal physics, Kiev, UKR., n°1, p. 261
- <sup>17</sup> K.H. JACK, Proc.Roy. Soc. London Ser. A, 195, 34, (1948)
- <sup>18</sup> M.A.J. SOMERS, N.M. VAN DER PERS, D. SCHALKOORD, E.J. MITTEMEIJER, Met. Transactions A, 20, 1533, (1989)
- <sup>19</sup> A.J. NOZIK, J.C. WOOD Jr, G. HAAKE, Sol. State Com., 7, 288-304, (1969)
- <sup>20</sup> B.C. FRAZER, Phys. Rev., 112, 3, 751, (1958)
- <sup>21</sup> K.H. JACK, Acta Cryst., 5, 404, (1952)
- <sup>22</sup> G.M. CHEN, N.K. JAGGI, J.B. BUTT, E.B. YEH, L.H. SCHWARTZ, J. Phys. Chem., 87, 5326-5332, (1983)
- <sup>23</sup> L. de WIT, T. WEBER, J.S. CUSTER, F.W. SARIS, Phys. Rev. Lett., 72, 3855, (1994)
- <sup>24</sup> G. HÄGG, Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis, 4, 7 (1), 6, (1928)
- <sup>25</sup> K.H. JACK, Proc.Roy. Soc. London Ser. A, 208, 216, (1951)
- <sup>26</sup> P. FERGUSSON, Met. Transactions A, 16, 45, (1985)
- <sup>27</sup> J.M.D. COEY, J. Appl. Phys., 76, 10, 6632, (1994)
- <sup>28</sup> K.H. JACK, J. Appl. Phys., 76, 10, 6620, (1994)
- <sup>29</sup> R.M. METZGER, X BAO, M. CARBUCICCHIO, J. Appl. Phys., 76, 10, 6626, (1994)
- <sup>30</sup> K.H. JACK, J. Alloys and Compounds, 222, 160-166, (1995)
- <sup>31</sup> M.Q. HUANG, W.E. WALLACE, S. SIMIZU, A.T. PEDZIWIATR, R.T. OBERMYER, S.G. SANKAR, J. Appl. Phys., à paraître
- <sup>32</sup> A. VAN GENT, F.C. VAN DOORN, E.J. MITTEMEIJER, Metall. Trans., 16A, 1371, (1985)
- <sup>33</sup> U. DAHMEN, P.FERGUSON, K.H. WESTMACOTT, Acta Metall., 35, 1037, (1987)

- <sup>34</sup> J.M.D. COEY, K. O'DONNELL, Q. QI, E. TOUCHAIS, K.H. JACK, J. Phys. CM, 6, L23, (1994)
- <sup>35</sup> X. BAO, M. SHAMSUZZOHA, R.M. METZGER, M. CARBUCICCHIO, IEEE Trans. Magn., à paraître
- <sup>36</sup> M. KOMURO, Y. KONOZONO, M. HANAZONO, Y. SUJITA, J. Appl. Phys., 67, 5126, (1990)
- <sup>37</sup> Y. KONOZONO, M. KOMURO, M. HANAZONO, Y. SUJITA, J. Magn. Soc. Jpn., 15, 59, (1991)
- <sup>38</sup> Y. SUJITA, K.MITSUOKA, M. KOMURO, H. HOSHIYA, Y. KONOZONO, M. HANAZONO, Proceedings of the International Symposium on Third Transition Semi-Metal Thin Films, Sendai, Japan, 5-8 March 1991 (Japan Soc. Prom. Sci. Committee 131-Thin Films), p 12
- <sup>39</sup> Y. SUJITA, K.MITSUOKA, M. KOMURO, H. HOSHIYA, Y. KONOZONO, M. HANAZONO, J. Appl. Phys., 70, 5977, (1991)
- <sup>40</sup> K. NAKAJIMA, S. OKAMOTO, T. OKADA, J. Appl. Phys., 65, 4357, (1989)
- <sup>41</sup> K. NAKAJIMA, S. OKAMOTO, Appl. Phys. Lett., 54, 2536, (1989)
- <sup>42</sup> K. NAKAJIMA, S. OKAMOTO, Appl. Phys. Lett., 56, 92, (1990)
- <sup>43</sup> I. FALL, "Distribution des interstitiels dans l'austénite et au cours du vieillissement et revenu des martensites fer-azote - Formation du nitrure Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>", Thèse Nancy 1, (1993)
- <sup>44</sup> A. SAKUMA, J. Magn. Magn. Mater., 102, 124, (1991)
- <sup>45</sup> J.M.D. COEY, K. O'DONNELL, Q. QI, E. TOUCHAIS, K.H. JACK, J. Phys. CM, 6, L23, (1994)
- <sup>46</sup> S. MATAR, Z. Phys. B, 87, 91, (1992)
- <sup>47</sup> D.C. SUN, E.Y. JIANG, C. LIN, S.L. MING, S.W. WU, Phys. Stat. Sol. (a), 148, 267, (1995)
- <sup>48</sup> D.C. SUN, C. LIN, E.Y. JIANG, J. Phys. : Condens. Matter, 7, 3667-3674, (1995)
- <sup>49</sup> M. KOPCEWICZ, J. JAGIELSKI, G. GAWLIK, A. TUROS, Nucl. Instrum. Meth. B, 68, 417-421, (1992)
- <sup>50</sup> M. KOPCEWICZ, J. JAGIELSKI, G. GAWLIK, A. TUROS, D.L. WILLIAMSON, J. Appl. Phys., 71, 4217-4226, (1992)
- <sup>51</sup> C. CORDIER-ROBERT, "Influence des éléments substitutionnels sur les distributions d'interstitiels et la précipitation de nitrures dans les solutions solides et les composés du fer et de l'azote", Thèse Lille, (1989)

## Chapitre II : Techniques expérimentales



<b>Chapitre II : Techniques expérimentales .....</b>	<b>II.1</b>
<b>II.1 La spectroscopie Mössbauer en électrons de conversion.....</b>	<b>II.2</b>
II.1.1 Le fonctionnement du compteur à électrons.....	II.2
II.1.1.1 Principe .....	II.3
II.1.1.2 Calcul du gain.....	II.6
II.1.1.3 Facteurs intervenant pour l'obtention d'un comptage optimum. ....	II.8
II.1.1.5 Conclusions.....	II.12
II.1.2 Quelques remarques concernant les spectres Mössbauer et leur déconvolution.....	II.13
II.1.3 Cas particulier du CEMS.....	II.17
<b>II.2 La Spectroscopie de photo électrons (ESCA ou XPS).....</b>	<b>II.18</b>
II.2.1 Principe de la photo émission.....	II.19
II.2.2 Application de l'ESCA à l'étude de couches minces.....	II.20
<b>II.3 Diffraction des rayons X en incidence faible. ....</b>	<b>II.24</b>
II.3.1 Conditions expérimentales.....	II.24
Détermination de la divergence du faisceau $\Delta\omega$ .....	II.24
II.3.2 Étalonnage du goniomètre.....	II.25
II.3.3 Divergence expérimentale du faisceau de rayons X incident. ....	II.25
<b>II.4 La rétrodiffusion Rutherford : RBS.....</b>	<b>II.27</b>
II.4.1 Principe de la RBS.....	II.27
II.4.2 Ordre de grandeur des résolutions obtenues par cette technique.....	II.29
II.4.2.1 Résolution en profondeur.....	II.29
II.4.2.2 Résolution en masse.....	II.29
II.4.2.3 Détermination de la composition d'une couche. ....	II.30
<b>II.5 Les mesures d'aimantation : le magnétomètre à échantillon vibrant de Foner.....</b>	<b>II.32</b>
II.5.1 Principe de la mesure .....	II.32
II.5.2 Mise en œuvre expérimentale, précision de la mesure.....	II.33
<b>II.6 Microscopie électronique en transmission, étude in-situ.....</b>	<b>II.34</b>
<b>INDEX du chapitre II.....</b>	<b>II.35</b>

## II.1 La spectroscopie Mössbauer en électrons de conversion.

Pour caractériser les matériaux implantés ioniquement, nous avons utilisé différentes méthodes d'analyse de surface. Du fait que nous étudions des surfaces de fer implantées, une technique s'avère très utile : la spectroscopie Mössbauer en électrons de conversion, couramment appelée CEMS d'après la terminologie anglo-saxonne (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy).

Cette technique d'analyse est fondée sur l'absorption résonnante sans recul, par les noyaux de  $^{57}\text{Fe}$ , de photons (gamma) d'énergie égale à 14.4 keV. Lors de l'absorption de ces photons par les noyaux de la cible, ceux-ci passent de l'état fondamental, de spin nucléaire  $I=1/2$ , à l'état excité de spin  $I=3/2$ . Lors de la désexcitation, ils émettent un certain nombre de particules secondaires (émission  $\gamma$  14.4 keV 10%, émission d'un électron de conversion interne de 7.3 keV 90%). La mesure des électrons de conversion émis lors de la réaction donne directement la profondeur maximum analysable par cette technique. En effet, les électrons émis par les noyaux de l'échantillon, pour être détectés, doivent parvenir à sa surface. Le libre parcours moyen donne la distance que peut parcourir une particule dans un milieu quelconque. C'est donc le libre parcours moyen des électrons de 7.3 keV dans le matériau étudié, considéré en première approximation comme étant du fer pur, qui va permettre d'estimer la profondeur analysée. Pour cette énergie, nous obtenons une valeur de l'ordre de 200 nm. Nous voyons bien, grâce à ce raisonnement, que le CEMS constitue bien une technique d'analyse de surface et que, grâce à cette méthode, nous pourrions bien observer la totalité de l'épaisseur implantée, la profondeur d'implantation pour les énergies que nous avons utilisées n'excédant pas 200 nm.

Les principes théoriques de la spectroscopie Mössbauer ne seront rappelés dans ce chapitre ; aussi nous nous proposons seulement d'aborder ici de manière plus détaillée deux points précis concernant cette technique :

- le fonctionnement du compteur à électrons, mis au point par nos soins et fiabilisé,
- le principe du dépouillement des spectres Mössbauer ; nous discuterons notamment des hypothèses faites lors de nos calculs.

### II.1.1 Le fonctionnement du compteur à électrons.

Afin de détecter les électrons de conversion émis, nous avons utilisé un compteur proportionnel à gaz en régime Geiger-Müller. Lors de la mise en œuvre de cet appareillage, nous avons rencontré certains problèmes liés aux processus physiques mis en jeu dans ce type de compteur et qu'il nous semble utile de rappeler ici. Le lecteur désirant une description complète du principe des chambres à fils se reportera à la référence [1].

II.1.1.1 Principe

Le principe des compteurs proportionnels est basé sur l'ionisation d'un gaz par des particules ; les ions créés sont accélérés par un champ électrique et une avalanche provoque un phénomène d'amplification, les ions sont ensuite collectés par des électrodes en forme de fil.

Un choix judicieux du gaz de remplissage doit être fait en fonction des particules à détecter. Dans le cas des électrons de 7.3 keV, le gaz ionisable est un mélange (He 95%-CH<sub>4</sub> 5%).

On peut modéliser le comportement du champ électrique autour d'une électrode par un condensateur coaxial cylindrique de rayon b, dont le conducteur central de rayon a est porté à un potentiel positif V<sub>0</sub>. Le champ électrique à l'intérieur du condensateur et le potentiel ont respectivement pour expression :

$$E(r) = \frac{CV_0}{2\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \tag{2.1.1}$$

$$V(r) = \frac{CV_0}{2\pi\epsilon_0} \ln \frac{r}{a}, \text{ avec } C = \frac{2\pi\epsilon_0}{\ln(b/a)}$$

ε<sub>0</sub> est la constante diélectrique du gaz (ε<sub>0</sub> ~ 8.85 pF/m)

et C est la capacité du condensateur par unité de longueur.

Loin des électrodes, le phénomène dominant est l'ionisation des molécules du gaz de remplissage, par les électrons incidents ; ensuite, les ions créés sont déplacés sous l'effet du champ électrique régnant dans le condensateur. Le champ électrique est polarisé de telle façon que les électrons simultanément libérés soient attirés par l'anode constituée par un fil central, tandis que les ions sont attirés par la cathode.

Du fait de la variation du champ électrique en 1/r, celui-ci devient très élevé au voisinage du conducteur central. Il s'en suit que les électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour entamer une réaction d'avalanche très près du fil, ce qui amorce une multiplication du nombre d'électrons émis.

Ce processus est très important et il est la clé du fonctionnement des compteurs proportionnels. Il y a alors le développement d'une avalanche en forme de goutte d'eau (Figure 2.1.1) avec les électrons à l'avant et les ions à l'arrière. A cause de la diffusion latérale et du faible rayon du fil, l'avalanche entoure le fil au bout d'un certain temps (environ 1 nano seconde). Le fil collecte les électrons tandis que les ions sont transférés vers la cathode.

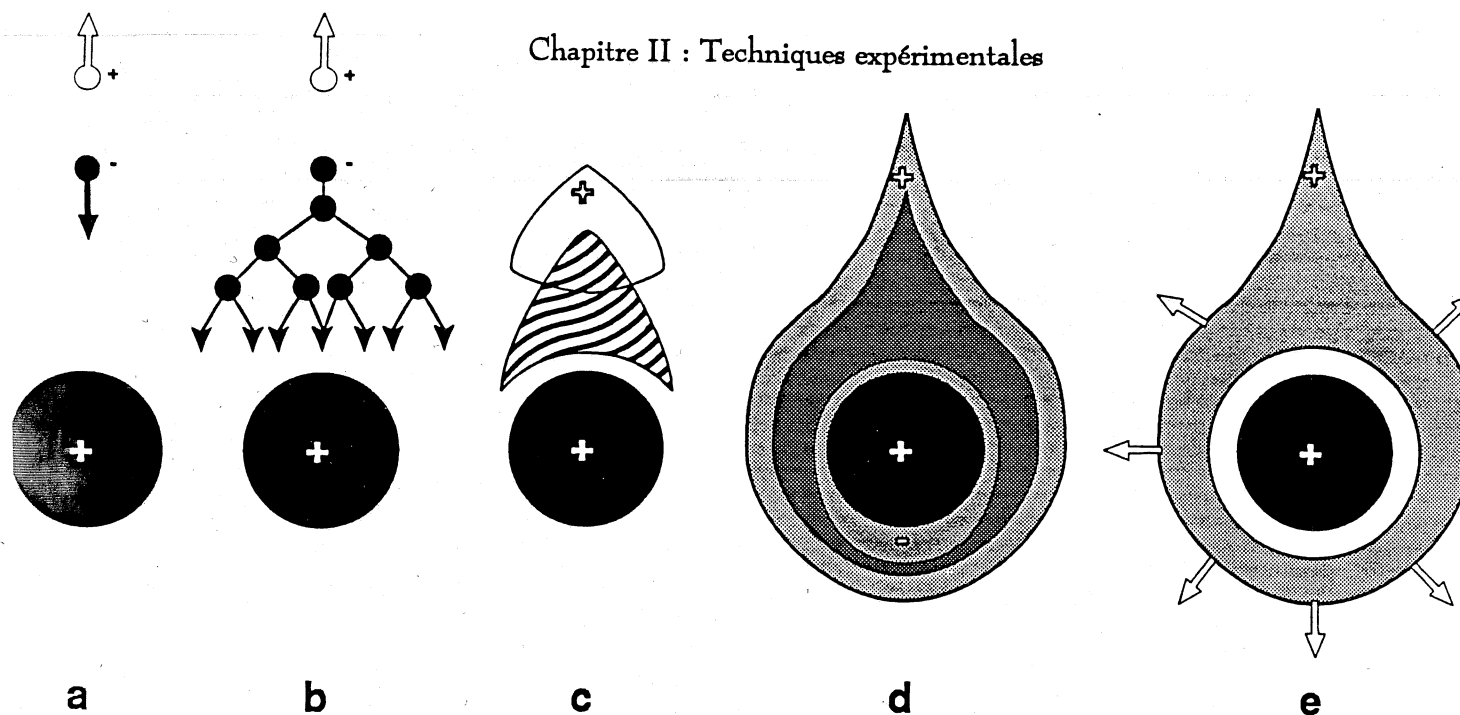


Figure 2.1.1 : Processus de déclenchement d'une avalanche dans un compteur proportionnel. (a) un électron primaire provenant de l'ionisation est acheminé vers l'anode, (b) à l'approche de l'anode le champ électrique devenant de plus en plus intense, l'avalanche se déclenche (c), et à cause de la diffusion latérale (d) l'avalanche prend alors une forme de goutte d'eau autour du fil puis se développe (e)

La Figure 2.1.2 montre la dépendance de la charge collectée en fonction de la différence de potentiel V<sub>0</sub> appliquée entre anode et cathode. Nous y distinguons 6 régions différentes :

- à faible tension, la collection de charge commence à se manifester mais elle reste très minoritaire, le processus de recombinaison des molécules ionisées étant prédominant.
- lorsque l'on commence à collecter des charges, on passe en mode dit "Chambre d'ionisation".
- ensuite, à partir d'une certaine tension appelée "Tension de seuil", le champ électrique au voisinage du fil est suffisamment élevé pour permettre la multiplication. En augmentant la tension au delà de ce seuil, le gain peut dépasser 10<sup>4</sup>. La charge détectée est toujours proportionnelle à l'énergie des électrons incidents. On se trouve alors en régime "Proportionnel".
- en continuant à augmenter la tension, la proportionnalité cède graduellement la place à un gain de plus en plus élevé, jusqu'à être totalement perdue : on entre alors en régime "Geiger-Müller". Cette plage de fonctionnement correspond à l'ionisation maximale que l'on peut atteindre dans ce type de compteur sans déclencher une décharge et donc un "claquage" complet dans le compteur. Le gain est alors de l'ordre de 10<sup>10</sup> à 10<sup>11</sup>. Dans ce mode particulier, il y a émission de photons lors de la désexcitation des molécules de gaz ionisé.

A ce stade, nous pouvons comprendre les critères qui ont guidé le choix du mélange gazeux. En effet, lors de l'augmentation du champ électrique, un seuil est atteint au-delà duquel de plus en plus d'électrons reçoivent énormément d'énergie entre deux collisions

tandis que se produisent des phénomènes inélastiques, des excitations de différents types ainsi que des ionisations. Le détail de tous les phénomènes inélastiques susceptibles de se produire dans un gaz ionisé dépasse notre propos ; cependant nous en fixerons quelques aspects afin de mieux comprendre les phénomènes intervenant dans les compteurs, notamment la différence de comportement qui existe entre les gaz nobles et les gaz hétéroatomiques tels que les alcanes.

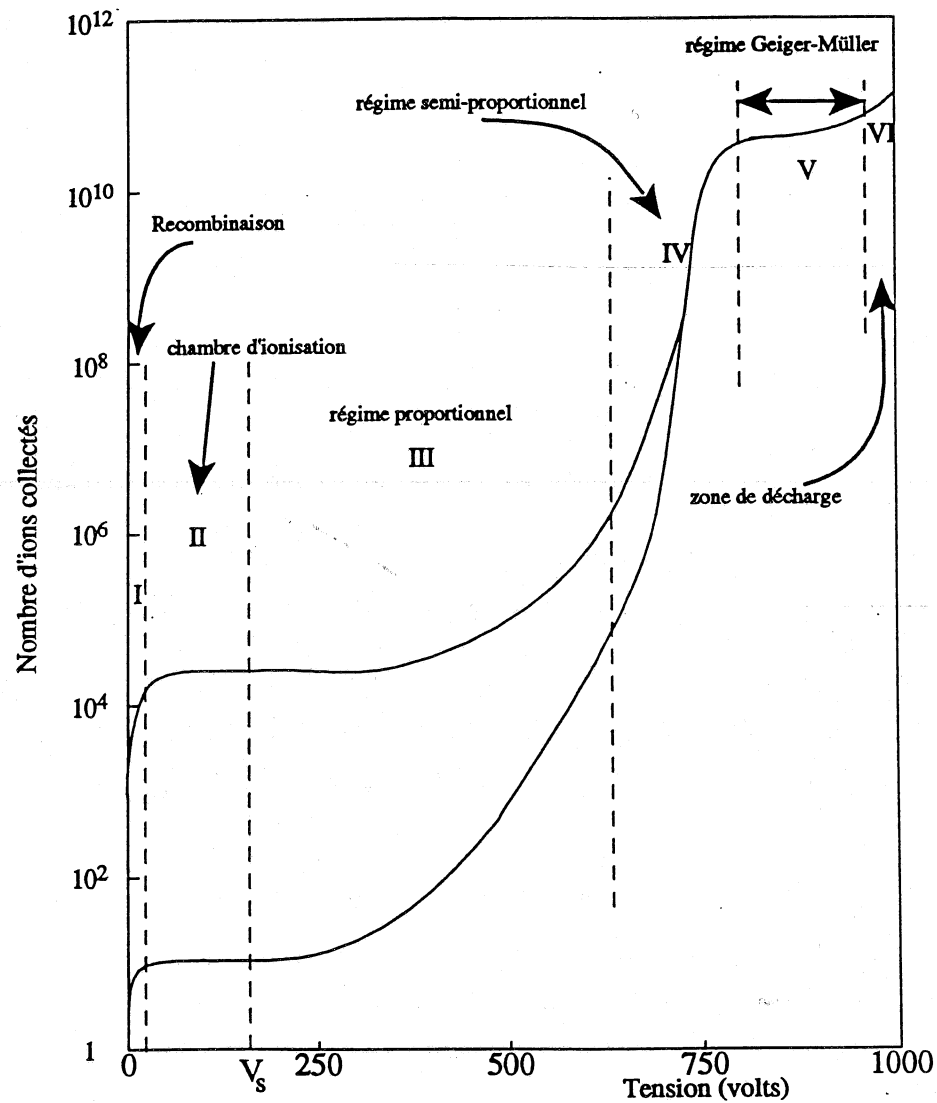


Figure 2.1.2 : Caractéristique Gain-Tension d'un compteur proportionnel. (d'après W. Price<sup>2</sup>)

Une molécule peut être excitée suivant différents modes qui deviennent de plus en plus variés et complexes dans le cas des molécules hétéroatomiques. La particularité des gaz rares est de ne pouvoir s'exciter que par absorption ou émission de photons, tandis que les molécules polyatomiques ayant des liaisons faibles comme les hydrocarbures ou les alcanes admettent des modes d'excitation non radiative de nature rotationnelle ou vibratoire. C'est pour cela que l'on ajoute une faible quantité de ce type de molécules aux gaz rares ce qui permet d'obtenir des gains élevés et stables en absorbant les transitions non radiatives. C'est la raison pour laquelle a été ajoutée, dans l'atmosphère du compteur, une faible quantité de méthane (la concentration de méthane est de 5 % dans le mélange).

II.1.1.2 Calcul du gain

Une caractéristique importante d'un compteur est évidemment son gain. Nous allons expliciter sa dépendance en fonction de la tension appliquée  $V_0$ .

Les expressions respectives du champ et du potentiel électrique à l'intérieur d'un condensateur cylindrique ont été rappelées en (2.1.1). Suivant Staub et Korff<sup>3,4</sup>, il est possible de calculer le facteur de multiplication dans un compteur proportionnel en faisant l'hypothèse de la proportionnalité entre le coefficient de Townsend  $\alpha$  (inverse du libre parcours moyen des électrons dans le gaz), le nombre  $N$  de molécules par unité de volume et le gain d'énergie obtenu entre deux chocs  $\epsilon$ . L'augmentation d'énergie vaut donc  $E/\alpha$  ce qui donne pour expression de  $\alpha$  :

$$\alpha = kN\epsilon \quad (2.1.2)$$

d'où en utilisant (2.1.1) :

$$\epsilon = \sqrt{\frac{CV_0}{2\pi\epsilon_0 kN} \frac{1}{r}} \quad (2.1.3)$$

et donc :

$$\alpha(r) = \sqrt{\frac{kNCV_0}{2\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}} \quad (2.1.4)$$

Le coefficient de multiplication est calculé en considérant que, lors d'un parcours égal au libre parcours moyen ( $1/\alpha$ ), une paire électron-ion est produite et qu'ensuite les deux électrons ainsi produits vont à leur tour engendrer, après un nouveau libre parcours moyen, deux autres paires et ainsi de suite. Si  $n$  est le nombre d'électrons à une position donnée, après un déplacement égal à  $dx$ , l'augmentation  $dn$  du nombre d'électrons sera égale à :

$$dn = n\alpha dx \quad (2.1.5)$$

ce qui, par intégration, donne le facteur multiplicatif  $M$  :

$$n = n_0 e^{\alpha x} \text{ ou encore } M = \frac{n}{n_0} e^{\alpha x} \quad (2.1.6)$$

Dans le cas d'un champ électrique non-uniforme,  $\alpha = \alpha(x)$  ce qui donne pour l'équation (2.1.6) la forme suivante :

$$M = \exp \left[ \int_{x_1}^{x_2} \alpha(x) dx \right] \quad (2.1.7)$$

Pour fixer les limites de l'intégration de la formule (2.1.7), nous allons supposer que la multiplication commence à une distance  $r_c$  du centre, où le champ électrique dépasse la valeur critique  $E_c$  correspondant à une tension de seuil  $V_s$  :

$$M = \exp \left[ \int_a^{r_c} \alpha(x) dx \right] \quad (2.1.8)$$

En reprenant la définition de la tension de seuil  $V_s$  que nous venons de donner, on peut écrire :

$$E_c = \frac{CV_s}{2\pi\epsilon_0 a} \text{ et } \frac{r_c}{a} = \frac{V_0}{V_s} \quad (2.1.9)$$

En substituant l'équation (2.1.4) dans l'équation (2.1.8) et en intégrant (2.1.9) on obtient deux expressions possibles du gain en fonction de la tension appliquée  $V_0$  :

$$M = \exp \left[ 2 \sqrt{\frac{kNCV_0 a}{2\pi\epsilon_0}} \left( \sqrt{\frac{V_0}{V_s}} - 1 \right) \right]$$

ou (2.1.10) et (2.1.10')

$$M = \exp \left[ \sqrt{2kNE_c} a \sqrt{\frac{V_0}{V_s}} \left( \sqrt{\frac{V_0}{V_s}} - 1 \right) \right]$$

Pour  $V_0 \gg V_s$ , le rapport  $V_0/V_s$  est très grand devant 1, si bien que le gain ne semble dépendre uniquement que de la charge par unité de longueur  $Q = CV_0$ .

$$M = k \exp[CV_0] \quad (2.1.11)$$

Une fois la tension de seuil déterminée et en utilisant les valeurs de  $k$  tabulées dont quelques unes sont données dans le Tableau 2.1.1, on peut ainsi calculer le gain et le comparer à celui mesuré expérimentalement. La relation (2.1.2) n'est valable que lorsque les gains ne sont pas trop élevés. Avec des gains supérieurs à  $10^4$ , cette approximation n'est plus valable. Cependant, le calcul que nous venons de faire décrit de manière qualitative les processus mis en jeu lors du fonctionnement des compteurs proportionnels, mettant notamment en lumière la dépendance du gain avec la tension imposée, et en posant le problème du choix d'un mélange gazeux approprié à la mesure désirée.

Gaz	$k$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}$ )
He	$0.11 \times 10^{-17}$
Ne	$0.14 \times 10^{-17}$
A	$1.81 \times 10^{-17}$

Tableau 2.1.1 : valeurs de  $k$  pour quelques gaz

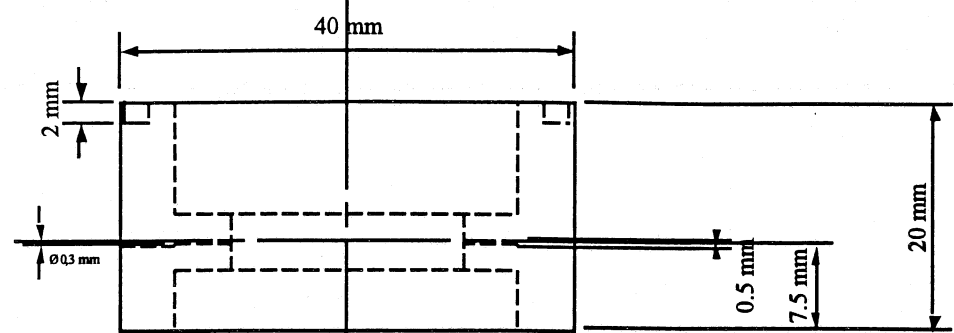
### II.1.1.3 Facteurs intervenant pour l'obtention d'un comptage optimum.

Lors de la mise au point du compteur, nous avons été confronté à des variations du gain alors que les conditions expérimentales de tension et de gaz étaient identiques. En effet, celui-ci chutait de manière continue au fur et à mesure des expériences et ceci jusqu'à arriver à un régime de décharge permanente dans le compteur, même en l'absence de source.

Le problème rencontré ici est inhérent à ce type de compteur. En effet, lors du processus d'ionisation du mélange gazeux, les molécules du gaz noble (ici l'hélium) ainsi que celles du gaz que l'on a introduit pour assurer la stabilité du gain (le méthane dans le cas présent) sont ionisées. Les molécules de gaz non noble (tel le méthane) peuvent s'exciter pour donner des espèces chargées négativement. De ce fait, une partie de ces ions va être attirée vers l'anode et l'on va assister, en fonction du temps, à un phénomène de polymérisation sur les fils du compteur. Cette polymérisation est d'autant plus importante que le gain est élevé ; donc, en travaillant avec peu de fils (trois fils dans notre compteur) et en régime Geiger-Müller, on arrive au bout d'un fonctionnement allant d'un à deux ans à recouvrir les fils de cette pellicule de polymère isolant qui empêche tout d'abord le comptage puis, ayant atteint une épaisseur critique forme le diélectrique d'un condensateur ayant pour conducteur central le fil. Compte tenu du champ électrique qui règne à l'intérieur du compteur, il y a alors "claquage" du diélectrique ce qui explique le régime de décharge permanente observé.

Lorsque l'on se trouve dans cette situation, il n'y a qu'une seule solution : le remplacement des fils usés par des fils neufs, le nettoyage étant impossible à cause de la fragilité des fils. Cette opération doit elle aussi être menée avec soin car, comme nous allons le voir, des facteurs d'origine mécanique interviennent.

Nous avons décrit ci-dessus le principe du compteur à fils ; le plan de celui que nous utilisons est donné Figure 2.1.3. Il est constitué de trois fils parallèles (anodes) reliés entre eux qui servent à la fois à imposer la haute tension dans le compteur et à collecter le signal.



Compteur proportionnel 3 fils  
pour mesures CEMS  
Gaz : He + CH<sub>4</sub> 5%

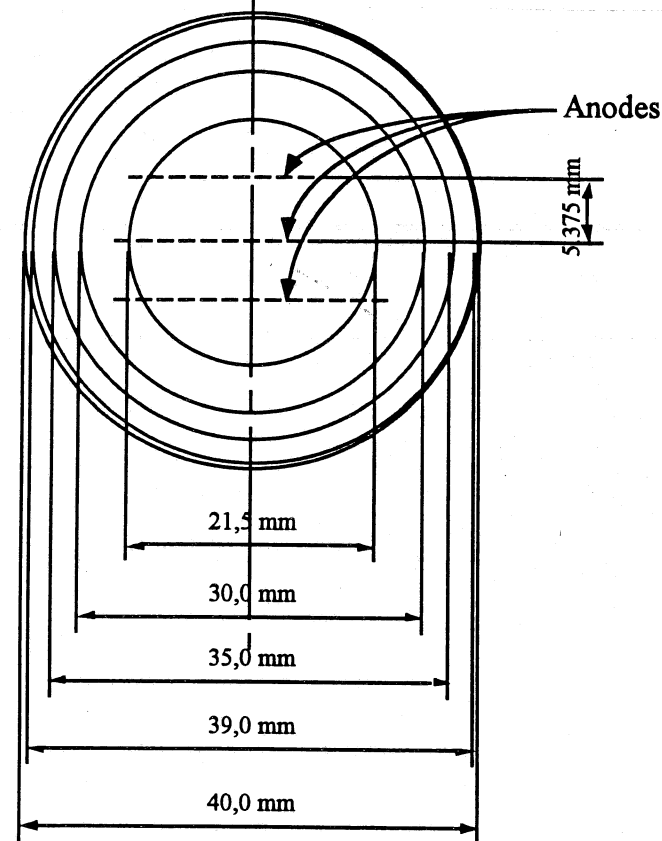


Figure 2.1.3 : Plan du compteur utilisé pour les mesures CEMS

La mise au point de ce type de détecteur utilisant plusieurs fils a été faite en grande partie par les physiciens du CERN dans les années 60-70 et notamment par Charpak et ses collaborateurs qui, les premiers, ont mis au point une chambre multifils opérationnelle. Ils avaient, en effet, remarqué que lorsque l'on dispose des fils suivant cette structure, les signaux positifs induits autour des anodes par phénomène d'avalanche compensent largement le couplage capacitif entre fils qui donne naissance à des signaux négatifs. La mise en service de la première chambre multifils efficace date de 1967-1968.

On peut calculer<sup>1</sup> l'expression du champ et du potentiel électriques dans le compteur (équations 2.1.12 et 2.1.13), et on trouvera Figure 2.1.4 un schéma représentant la variation du champ électrique dans le compteur suivant un plan parallèle à l'axe du cylindre.

$$V(x,y) = \frac{CV_0}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{2\pi l}{s} - \ln \left[ 4 \left( \sin^2 \frac{\pi x}{s} + \sinh^2 \frac{\pi y}{s} \right) \right] \right\}$$

et

$$E(x,y) = \frac{CV_0}{2\pi\epsilon_0} \left( 1 + \operatorname{tg}^2 \frac{\pi x}{s} + \operatorname{tgh}^2 \frac{\pi y}{s} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \operatorname{tg}^2 \frac{\pi x}{s} + \operatorname{tgh}^2 \frac{\pi y}{s} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.1.12) \text{ et } (2.1.13)$$

avec la capacité par unité de longueur :

$$C = \frac{2\pi\epsilon_0}{(\pi l/s) - \ln(2\pi a/s)}$$

a : rayon des fils, s : pas entre chaque fil, et l : distance entre les fils et l'échantillon.

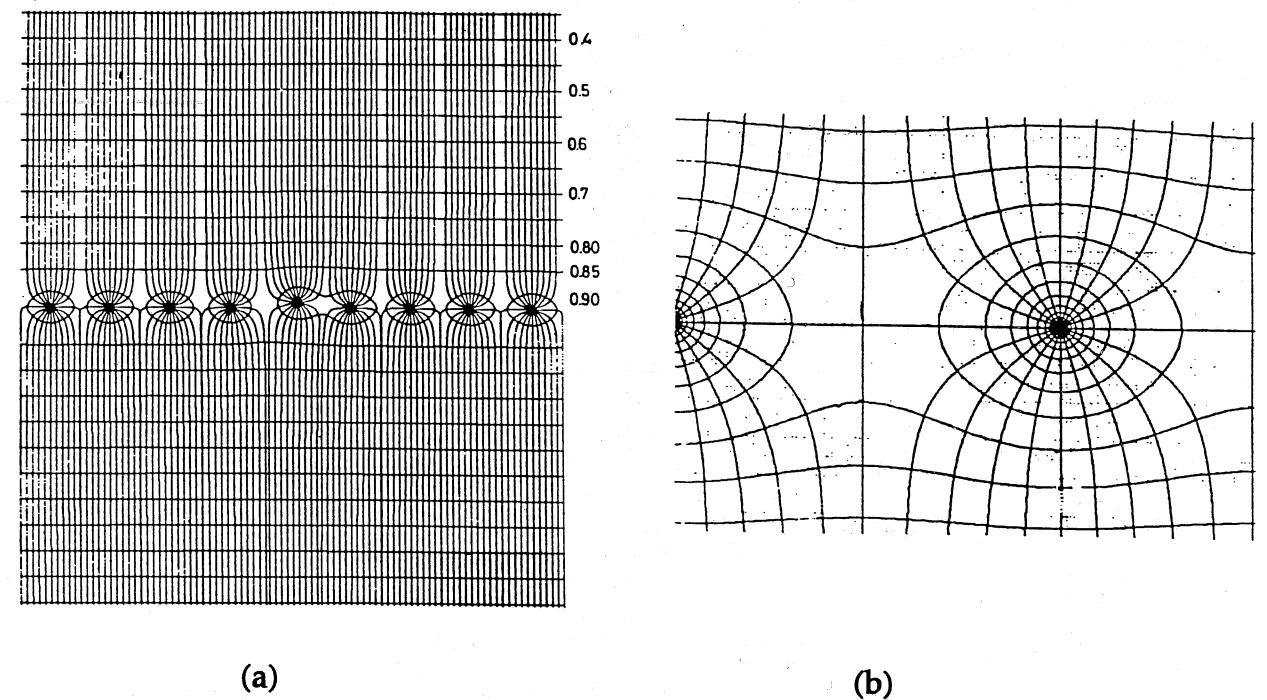


Figure 2.1.4 : Représentation des lignes de champ dans un compteur proportionnel. (a) vue générale, (b) vue élargie au voisinage des anodes

Sur cette figure a aussi été représenté l'effet sur les lignes de champ du faible déplacement d'un fil par rapport aux autres. Il apparaît clairement que ce déplacement perturbe fortement le champ électrique autour des fils dans la région où tout le processus d'avalanche (qui est à la base de la détection) est localisé. Ce déplacement induit une baisse brutale du gain dans le compteur et est à proscrire pour obtenir de bons résultats. Pour éviter ce genre d'inconvénients, il faut maîtriser plusieurs paramètres :

- tout d'abord il faut procéder à un montage mécanique précis. Les fils doivent être mécaniquement ajustés avec une tolérance de l'ordre de la dimension des fils, soit un

écart de 5.375 mm ±40 μm pour des fils de diamètre Φ=40 μm. De plus, il faut s'assurer que les fils sont coplanaires et parallèles,

- ensuite, il faut vaincre les forces électrostatiques s'exerçant entre les fils en imposant une contrainte de traction suffisante. Pour la déterminer, on calcule la force existant entre deux charges linéaires de valeur CV<sub>0</sub> par unité de longueur placées à une distance r conformément au schéma de la Figure 2.1.5 :

$$F(r) = \frac{(CV_0)^2}{2\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (2.1.14)$$

La Figure 2.1.5 représente une coupe du compteur selon son axe de révolution. Les fils sont séparés d'une distance s les uns des autres, la surface de l'échantillon se trouve à une distance l des fils. Afin de calculer l'effet du déplacement des fils par rapport à leur position d'équilibre, on a représenté cette situation sur la Figure 2.1.5. Considérant la Figure 2.1.5 et en approximant la valeur des tangentes aux valeurs des arcs, on peut écrire que la force perpendiculaire totale s'exerçant sur un fil est égale à :

$$\sum F_{\perp} \cong 2 \frac{(CV_0)^2}{2\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{s} \frac{\delta}{s} + \frac{1}{3s} \frac{\delta}{3s} + \dots \right\} = \frac{(CV_0)^2 \pi \delta}{4\epsilon_0 s^2} \quad (2.1.15)$$

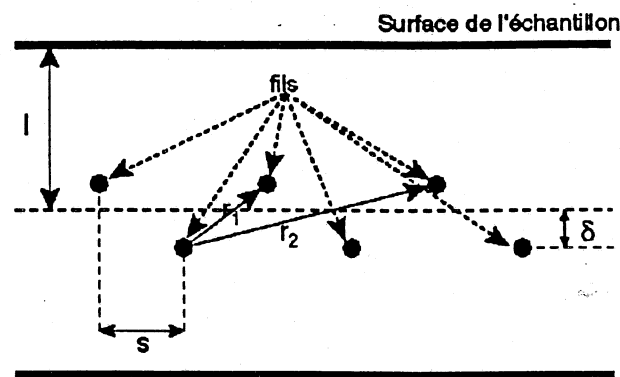


Figure 2.1.5 : Modèle utilisé pour le calcul des forces électrostatiques s'exerçant sur les fils d'un compteur. On suppose qu'ils sont déplacés d'une distance δ de leur position initiale

Maintenant si l'on pose que chaque fil est mis en tension sous l'effet d'une force égale à T, et que la réaction perpendiculaire par unité de longueur du fil est R, on peut écrire :

$$R = T \frac{d^2\delta}{dx^2} \quad (2.1.16)$$

où δ=δ(x) est le déplacement du fil avec, comme condition aux limites : δ(x=0)=δ(x=L)=0, L étant la longueur totale du fil. La condition d'équilibre s'écrit alors :

$$T \frac{d^2\delta}{dx^2} = - \frac{(CV_0)^2 \pi \delta}{4\epsilon_0 s^2} \quad (2.1.17)$$

qui admet comme solution tenant compte des conditions aux limites :

$$\delta(x) = \delta_0 \sin\left(\frac{CV_0}{2s} \sqrt{\frac{\pi}{\epsilon_0 T}} x\right) \quad (2.1.18)$$

et en utilisant la condition aux limites δ(L)=0, on obtient ainsi la condition de stabilité qui est :

$$T \geq T_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{CV_0 L}{s}\right)^2 \quad (2.1.19)$$

Il faut bien entendu aussi tenir compte de la limite d'élasticité du fil pour ne pas imposer une tension qui impliquerait une déformation plastique. Les fils utilisés le plus généralement sont constitués de tungstène recouvert d'un dépôt d'or : le tungstène pour la résistance mécanique et l'or pour ses bonnes propriétés conductrices et de résistance à la corrosion. On peut calculer, en fonction du diamètre du fil, la tension maximale que l'on peut imposer à un fil de tungstène. Les résultats de ces calculs sont donnés dans le Tableau 2.1.2 pour les diamètres les plus courants.

2a (μm)	T <sub>M</sub> (N)
5	0.04
10	0.16
20	0.65
30	1.45
40	2.60

Tableau 2.1.2 : valeur de la tension maximale admissible pour un fil de tungstène de diamètre 2a

Comme nous venons de le voir, la mise au point du compteur CEMS comporte donc des aspects physiques très importants qu'il faut à tout prix connaître et maîtriser pour mener à bien les études de matériaux.

### II.1.1.5 Conclusions

On peut donc résumer les points importants à considérer pour obtenir un compteur susceptible de fonctionner correctement :

- déterminer le bon mélange gazeux permettant de détecter les particules ou le rayonnement que l'on veut détecter,
- réaliser une construction mécanique du compteur très précise (précision de l'usinage de l'ordre de grandeur de la taille des fils),



- imposer une tension aux fils suffisante pour vaincre l'attraction électrostatique (cf formule 2.1.18 et Tableau 2.1.2),
- veiller à la pureté du mélange gazeux (surtout à l'absence de vapeur d'eau),
- changer régulièrement les fils du compteur à cause de la polymérisation du gaz modérateur sur les anodes, inévitable en régime de forts gains.

Les solutions que nous avons adoptées sont les suivantes :

- fils de tungstène doré de 40  $\mu\text{m}$  de diamètre,
- tension de travail : 1800 V,
- mélange gazeux : He + 5%  $\text{CH}_4$  avec des canalisations d'arrivée de gaz en acier inoxydable.

### II.1.2 Principe de dépouillement des spectres Mössbauer.

Nous nous proposons maintenant de donner quelques précisions sur les méthodes de dépouillement des spectres Mössbauer. En effet, nous utilisons plusieurs codes de calcul qui ont chacun leurs limites.

La spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  donne des renseignements sur l'environnement des atomes de  $^{57}\text{Fe}$  qui sont présents dans un matériau. Les phases constituant l'échantillon ont des propriétés magnétiques. Selon leur comportement, cela se traduit du point de vue de la spectrométrie Mössbauer par des spectres constitués, suivant les cas, de singulets, doublets ou sextuplets de lorentziennes dont les positions relatives des raies donnent les paramètres hyperfins du matériau mesurables par cette technique (déplacement isomérique  $\delta$ , effet quadrupolaire  $\epsilon$  et champ hyperfin H). Un échantillon comporte, soit plusieurs phases, soit plusieurs environnements des atomes de fer, soit (cas le plus fréquent) les deux à la fois. Pour exploiter les spectres observés, il faut alors déconvoluer les spectres expérimentaux en leurs différentes composantes, ceci donnant la répartition des différents environnements autour du fer. Le principe du calcul repose donc sur la détermination des paramètres Mössbauer de chaque sous-spectre ainsi que de leur intensité relative dont la somme donnera le spectre expérimental. On peut écrire ceci sous la forme :

$$\text{Spectre}_{\text{calc}} = \sum \alpha_i * \begin{cases} S(\delta_i) & \text{déplacement chimique seul : (1)} \\ S(\delta_i, \epsilon_i) & (1) + \text{interaction électrique quadrupolaire : (2)} \\ S(\delta_i, \epsilon_i, H_i) & (2) + \text{interaction dipolaire magnétique} \end{cases} \quad (2.1.20)$$

Ce qui va influencer sur le résultat, outre la méthode numérique de résolution (méthode du simplex<sup>5</sup>), c'est le profil de raie que l'on va employer dans l'ajustement.

L'analyse théorique de l'effet Mössbauer<sup>6,7,8</sup> fait ressortir que la section efficace d'émission d'un photon  $\gamma$  d'un niveau nucléaire excité est donnée par une fonction dite lorentzienne (ou distribution de Cauchy) qui a pour expression :

$$\sigma_e(E) = \sigma_0 \frac{(\frac{1}{2}\Gamma_0)^2}{(\frac{1}{2}\Gamma_0)^2 + (E - E_0)^2}$$

avec

$$\sigma_0 = 2\pi\lambda^2 \frac{(2I_e + 1)}{(2I_i + 1)} \frac{1}{1 + \alpha} \quad (2.1.21)$$

et

$$\Gamma_0 = \hbar/\tau, \lambda = \hbar c/E_0$$

$\sigma_0$  est la section efficace d'émission de la source,  $\Gamma_0$  sa largeur,  $E_0$  l'énergie de résonance,  $I_e$  et  $I_i$  les nombres de spin respectivement pour l'état excité et l'état initial,  $\alpha$  le coefficient de conversion interne. La fraction d'énergie  $E_0$  émise sans recul dépend de la matrice hôte et de la température absolue. Elle est donnée par le facteur de Lamb Mössbauer :

$$f(T) = \exp\left\{-\frac{3}{2} \frac{E_R}{k_B \theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{E_0/T} \frac{x dx}{e^x - 1}\right]\right\}$$

avec

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (2.1.22)$$

T est la température,  $E_R$  l'énergie de recul reçue par un noyau de masse m émettant un photon d'énergie  $E_0$ ,  $k_B$  la constante de Boltzman,  $\theta_D$  la température de Debye de la matrice et c la vitesse de la lumière. Si l'on veut obtenir une expression analytique du spectre expérimental, il faut tenir compte des différents facteurs perturbant la mesure tels que l'élargissement expérimental, la fonction de transfert du compteur, qui s'ajoutent à la largeur intrinsèque des raies issues du processus décrit ci-dessus.

On peut classer ces facteurs d'élargissement en deux familles :

- l'élargissement symétrique des raies,
- l'élargissement asymétrique des raies.

La cause la plus souvent rencontrée d'élargissement symétrique a pour origine la fluctuation aléatoire dans les environnements atomiques qui se traduit, du point de vue des paramètres hyperfins, par une fluctuation également aléatoire de la position des raies. Ceci est le cas d'une martensite contenant un faible pourcentage d'azote, les atomes d'azote occupent les sites octaédriques de la maille de façon aléatoire. Si la fluctuation autour des atomes est complètement aléatoire, le résultat sera alors un profil du type Voigt. On voit ici l'intérêt de déconvoluer les raies lorentziennes afin d'obtenir la distribution qui élargit la

raie. Ce traitement fait l'objet d'un calcul particulier que l'on appelle affinement en distribution ou "fit en distribution" et peut donner accès à la répartition des atomes autour des atomes de fer dans la matrice.

L'exemple de la solution solide désordonnée est bien entendu un cas extrême, mais ce type d'élargissement se rencontre dans une moindre mesure avec les composés définis tels ceux que l'on peut observer dans le cas du système Fer-Azote ; on peut alors rendre compte de cet élargissement en utilisant tout simplement des lorentziennes pures de largeur supérieure à celle de la source.

Le deuxième facteur introduisant un élargissement symétrique des raies est l'épaisseur effective finie de l'échantillon. Pour des épaisseurs modérées, il a été montré que ce facteur introduisait un élargissement de type lorentzien<sup>9,10</sup>.

Il existe différents types d'élargissement asymétrique, si deux raies par exemple, se chevauchent dans un spectre : il va y avoir alors un phénomène de renforcement de l'intensité plus prononcé dans les régions de chevauchement. La corrélation possible entre la distribution de champ hyperfin et les interactions hyperfines est aussi une cause d'élargissement asymétrique. Le "fit" de ce type de raies par des raies symétriques entraîne une surévaluation de la distance entre les raies.

En rassemblant toutes ces composantes dans une fonction gaussienne, on arrive à la formule suivante pour le taux de comptage mesuré :

$$N(E) = B + S_0(1 - f_s) + S_0 \cdot f_s \int_{-\infty}^{+\infty} dE' \sigma_s(E' - E) \cdot \exp\{-t_A \cdot \sigma_A(E')\} \quad (2.1.23)$$

dans laquelle N est le taux de comptage transmis à travers l'absorbant (ou émis par l'échantillon dans le cas du CEMS), B le bruit de fond,  $t_A = f_A \cdot n_A \cdot \sigma_0$  l'épaisseur effective de l'absorbant, et E l'énergie :

$$\sigma_A(E) = \frac{1}{\sigma_0} \cdot \sigma_A(E) = \frac{(\frac{1}{2}\Gamma_0)^2}{(E - E_0)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma_0)^2} \quad (2.1.24)$$

Comme on peut le constater, formule (2.1.22), le spectre expérimental est le produit de convolution de la forme de raie idéale qui est une lorentzienne par une gaussienne. Mais, cette gaussienne contient dans son expression la section efficace de l'absorbant qui est une lorentzienne. Celle-ci est généralement linéarisée dans le cas d'une faible épaisseur de l'absorbant ( $t_A \ll 1$ ). Cette intégrale est connue sous le nom de profil de Voigt ou intégrale de Doppler :

$$y(v) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{1+x^2} e^{-(x+v_0-v)^2/\beta^2} \quad (2.1.25)$$

Où  $\beta = 2\Gamma_G/\Gamma_L$ ,  $y(v)$  est le profil de Voigt,  $\Gamma_G$  la largeur de la composante gaussienne,  $\Gamma_L$  celle de la composante lorentzienne,  $v$  la vitesse Doppler et  $v_0$  la vitesse définissant la position de la raie. Cette fonction  $y(v)$  a comme énorme désavantage d'être une intégrale. Lors des calculs numériques l'évaluation de cette intégrale prend beaucoup de temps machine ce qui va amener à utiliser des fonctions approchées qui reproduisent plus ou moins cette fonction.

La procédure d'affinement d'un spectre Mössbauer doit donc tenir compte de ce fait. Pour cela, on utilise une fonction dite pseudo-Voigt qui est la superposition pondérée d'une gaussienne et d'une lorentzienne :

$$y(v) = \eta \frac{y_{oL}}{1 + \left(\frac{v-v_0}{\Gamma/2}\right)^2} + (1-\eta) y_{oG} \exp\left[-\left(\frac{v-v_0}{\Gamma/2}\right)^2\right] \quad (2.1.26)$$

avec  $y_{oL} = \text{Aire} \cdot 2 / (\Gamma \cdot \pi)$ ,  $y_{oG} = \text{Aire} \cdot 2 / (\Gamma \cdot \sqrt{\pi})$  et  $\Gamma =$  largeur à mi-hauteur. Cette approximation donne de bons résultats dans le cas de raies élargies de manière symétrique; la détermination du paramètre  $\eta$  donne la part dans la distribution de chacune des composantes gaussienne et lorentzienne.

Cependant, comme nous l'avons mentionné plus haut, nous avons utilisé - dans le programme d'affinement de paramètres - des profils de raies lorentziens avec un élargissement supérieur à la largeur naturelle de la source et de l'étalon de  $\alpha$ -Fe.

La procédure d'affinement lorsque l'on effectue un fit dit "en sites discrets" est la suivante :

1) calibration par l'enregistrement d'un étalon de  $\alpha$ -Fe, qui sert de référence pour déterminer la vitesse par canal ainsi que le canal origine des vitesses. Pour cela, on fait varier ces paramètres jusqu'à ce que l'on obtienne un champ hyperfin de 330 kOe, un déplacement isomérique et un effet quadrupolaire de 0 mm/s. (les paramètres hyperfins étant habituellement donnés par rapport au fer).

2) en utilisant les valeurs obtenues précédemment, on traite les données du spectre expérimental de façon à les formater correctement pour qu'elles soient acceptées par le programme de calcul.

Ensuite selon le type de fit, soit en sites discrets, soit en distribution de champs hyperfins, on utilise soit le programme EXPOMOS<sup>11</sup>, soit le programme SNFIT<sup>12</sup>.

Selon la méthode de fit employée, les paramètres sont ensuite injectés dans les programmes afin d'obtenir la meilleure reproduction possible du spectre expérimental. Et en dernier lieu, le critère ultime est le test du  $\chi^2$  : la solution retenue sera celle donnant la valeur de  $\chi^2$  la meilleure.



- l'erreur expérimentale, est difficile à évaluer. Selon l'intensité du site, l'erreur commise sera différente. Plus l'intensité d'un site sera élevée, moins l'erreur sera importante. Par exemple, concernant l'étalon de fer  $\alpha$ , l'erreur obtenue sur la largeur de raie est égale à 0.005 mm/s ( $\Gamma=0.250\pm 0.005$  mm/s), sur le champ hyperfin elle est de 1 kOe ( $H=330\pm 1$  kOe), et sur le déplacement isomérique et l'effet quadrupolaire elle est égale à 0.002 mm/s ( $\epsilon=\delta=0.000\pm 0.002$  mm/s). Ces erreurs constituent la précision ultime que l'on est capable d'atteindre par cette méthode.

### II.1.3 Cas particulier du CEMS

Lors du processus de relaxation lié à l'absorption gamma résonnante, un certain nombre de rayonnements secondaires sont émis par les atomes (Figure 2.1.6). Le principe de la technique de Spectroscopie Mössbauer en Electrons de Conversion, est de détecter les électrons réémis et notamment les électrons K d'énergie 7.3 keV. Du fait de leur libre parcours moyen dans la matière (quelques 1000-2000Å), la détection de ces électrons nous fournit des renseignements sur les premières couches de l'échantillon étudié. Ceci fait du CEMS la technique appropriée pour l'étude des surfaces implantées.

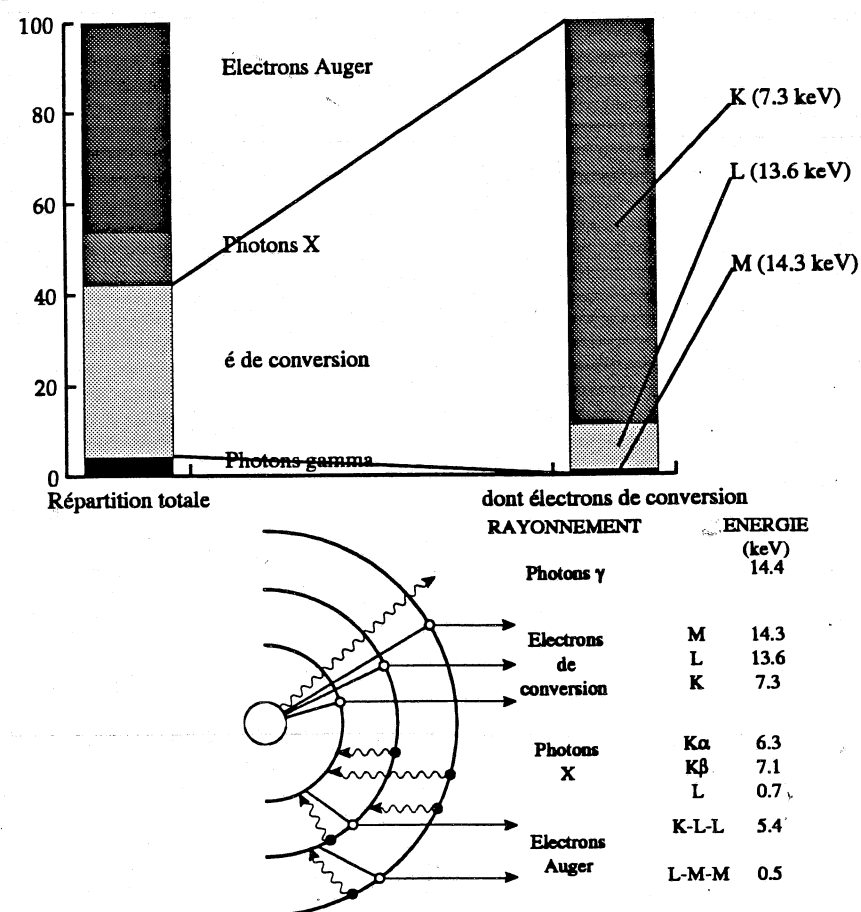


Figure 2.1.6: Représentation des rayonnements et des particules réémises lors du processus d'absorption résonnante (d'après<sup>13</sup>)

La détection des électrons de conversion K d'une énergie de 7.3 keV doit être étudiée avec attention. Ces électrons sont émis par les atomes de fer de l'échantillon et lors d'une expérience, il va falloir tenir compte de la probabilité d'émergence  $T(x,E,G)$  (E étant l'énergie des électrons, et  $G=\cos\theta$ ,  $\theta$  étant l'angle d'émergence) de ces électrons dans le fer. En effet, si la question ne se pose pas dans le cas des photons gamma (qui ont un libre parcours moyen très élevé et qui, par conséquent, sont faiblement atténués lors d'une expérience en géométrie de transmission). Le problème posé avec les électrons, est que leur parcours moyen est limité dans la matière, et que dans le cas d'échantillons non homogènes en particulier (échantillons composés de plusieurs couches), il faudra tenir compte de l'endroit d'où les électrons proviennent pour corriger les intensités mesurées de la probabilité d'émergence. Ce phénomène a pour effet principal de diminuer le nombre d'électrons provenant de l'intérieur de l'échantillon qui sont caractéristiques des phases constituant l'échantillon. Pour pouvoir le corriger, il faut connaître l'expression de  $T(x,E,G)$ . La détermination de cette fonction a fait l'objet de nombreux travaux à la fin des années 1970, aussi bien expérimentaux que par simulation. Si l'on s'intéresse à la probabilité totale d'émergence, il faut faire la somme sur G variant de 0 à 1 et sur E variant de 0 à l'infini. La fonction obtenue s'appelle alors probabilité d'émergence totale et est notée  $T_{t,i}(x)$ . Dans le cas d'un calcul fait pour les électrons K, cette fonction se nomme  $T_{t,i}^K(x)$  et a pour expression<sup>14</sup> :

$$T_{t,i}^K(x) = 0.74 - 2.7\left(\frac{x}{r_B}\right) + 2.5\left(\frac{x}{r_B}\right)^2 \text{ pour } 0 \leq x \leq 0.55 r_B \quad (2.1.27)$$

$$T_{t,i}^K(x) = 0 \text{ pour } x > 0.55 r_B \quad r_B: \text{ rayon de Bethe}$$

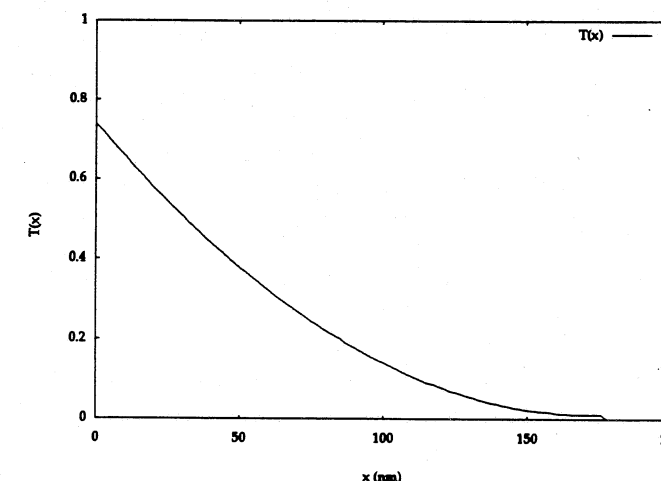


Figure 2.1.7 : probabilité d'émergence à la surface d'un électron de conversion K en fonction de la profondeur x de son origine.

### II.2 La Spectroscopie de photo électrons (ESCA ou XPS)

La spectroscopie de photo électrons ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) ou XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), est une méthode basée sur la détermination à haute résolution de l'énergie de liaison des électrons de coeur émis par effet

photoélectrique sous l'effet d'une irradiation à l'aide d'un rayonnement X monochromatique. Le faible libre parcours moyen des électrons ainsi créés fait que l'on n'analyse que les premières couches atomiques de l'échantillon. L'énergie de liaison variant en fonction de l'environnement chimique des atomes photoionisés et de leur degré d'oxydation fait que l'ESCA est une technique d'analyse de surface permettant de connaître la nature chimique des éléments présents ; on peut ainsi effectuer des analyses de surface quantitatives et déterminer la nature des liaisons chimiques existant dans les premières couches de l'échantillon.

II.2.1 Principe de la photo émission

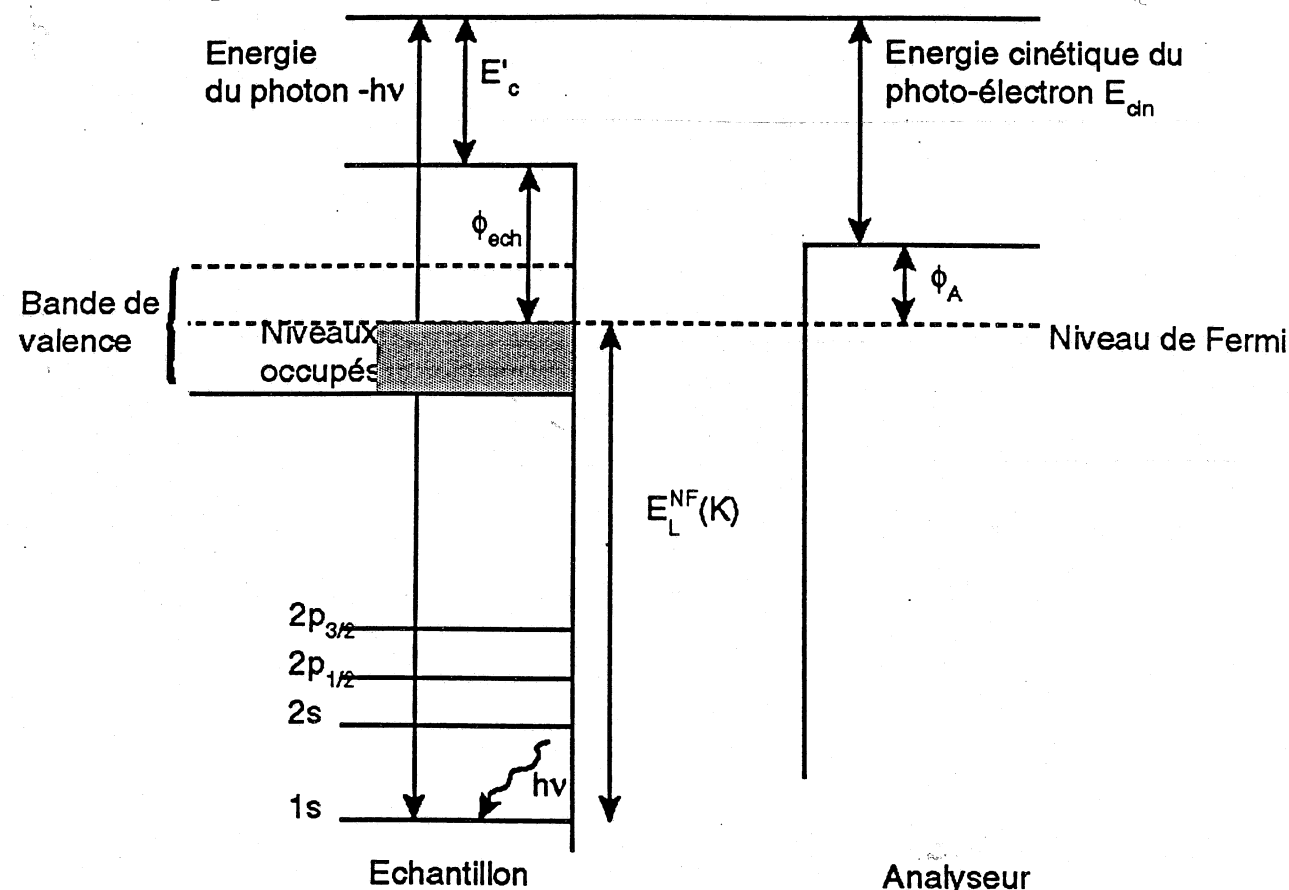


Figure 2.2.1: Diagramme de niveaux d'énergie monoélectroniques utilisé pour l'interprétation des spectres ESCA

Les spectres ESCA sont des spectres en énergie que l'on interprète généralement selon un diagramme de niveaux d'énergie mono électronique ; on considère alors que l'éjection du photo électron ne perturbe pas les orbitales restantes. Dans ce cas, le principe de conservation de l'énergie permet d'écrire le bilan suivant<sup>15</sup> (Figure 2.2.1):

$$h\nu = E_{cin} + E_L + \Phi_A \quad (2.2.1)$$

où :

$E_{cin}$  est l'énergie cinétique du photo électron, mesurée dans le spectromètre par rapport au niveau de Fermi;

$\Phi_A$  représente la fonction d'extraction du spectromètre déterminée par calibration en énergie;

$E_L$  est l'énergie de liaison de l'électron.

L'énergie de liaison  $E_L$  mesurée en ESCA est en fait une énergie de transition entre un état à N électrons vers un état à N-1 électrons. Ceci permet d'écrire :

$$E_L = E_T^f(N-1) - E_T^i(N) \quad (2.2.2)$$

Si l'on considère l'hypothèse mono électronique,  $E_L = -\epsilon$  (énergie de l'orbitale atomique qui est toujours négative). Comme nous venons de le voir, il faut tenir compte de la transition de l'état N à l'état N-1 électrons, que l'on introduit par le biais de l'énergie de relaxation  $E_R$  appelée encore énergie de polarisation des électrons restants, en réponse à la création de la photo vacance. On arrive donc à l'expression :

$$E_L = -\epsilon + E_R \quad (2.2.3)$$

L'énergie de polarisation vient toujours en diminution algébrique de l'énergie donnée par le modèle mono électronique. La valeur absolue de  $E_R$  va augmenter lorsque l'on va passer de l'atome libre au même atome lié dans une molécule, le nombre d'électrons affectés par la création de la vacance électronique allant en augmentant selon le nombre d'électrons affectés. En effet, dans une molécule n'interviennent plus seulement les orbitales atomiques de l'atome considéré, mais aussi des orbitales moléculaires tenant compte des atomes environnants formant la molécule. L'énergie de relaxation explique que les énergies de liaison mesurées dans les métaux soient de 10 eV inférieures à leurs valeurs dans le cas des atomes libres.

II.2.2 Application de l'ESCA à l'étude de couches minces.

L'intérêt de l'analyse ESCA vient du fait que l'on en tire à la fois des renseignements sur la composition élémentaire d'un échantillon (grâce à l'enregistrement des spectres d'émission des photoélectrons) et l'identification des liaisons chimiques engagées. Tout ceci à condition, bien sûr, que les atomes soient présents en quantité suffisante pour pouvoir être détectés ; de plus, il faut disposer d'étalons fiables pour pouvoir faire une analyse quantitative. Faute de ceci, on devra se contenter d'une analyse semi-quantitative, voire qualitative.

Si l'on combine à la technique ESCA un canon à ions pour abraser l'échantillon, on va alors pouvoir enregistrer les spectres successifs des éléments après chaque abrasion. Si l'on trace l'aire des pics d'un élément choisi en fonction du temps d'abrasion, on obtient un profil de concentration pour l'élément sélectionné. Pour cette raison, cette technique est beaucoup employée pour l'analyse des traitements de surface ou celle des processus d'oxydation fréquents en métallurgie.

Dans les expériences que nous avons menées on a utilisé, pour l'abrasion, des ions argon d'une énergie de 3 keV. Avec ces ions, et sur du fer, la vitesse d'abrasion est proche de 5 Å/mn.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressé à l'analyse des spectres des niveaux 2p du fer, ainsi que ceux 1s de l'azote, de l'oxygène et du carbone. Le Tableau 2.2.1 donne les valeurs des énergies des niveaux respectifs du fer, de l'azote de l'oxygène et du carbone.

pic ESCA	Energie (eV)
Fe métal 2p <sup>3/2</sup>	706.8
Fe métal 2p <sup>1/2</sup>	720.0
Fe <sup>3+</sup> oxyde 2p <sup>3/2</sup>	710.7
Fe <sup>3+</sup> oxyde 2p <sup>1/2</sup>	724.3
Fe nitrure 2p <sup>3/2</sup>	707.2
N 1s dans CrN	396.8
O 1s dans Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531.6
C graphite 1s	284.6

Tableau 2.2.1 : Valeur des énergies des pics ESCA du fer, de l'azote, de l'oxygène et du carbone (réf.<sup>16</sup> sauf le présent travail pour Fe nitrure)

Les spectres ESCA sont déconvolués à l'aide d'un logiciel informatique. Les formes de raies utilisées peuvent être gaussienne, lorentzienne ou pseudo-Voigt. Le profil le plus couramment utilisé est le pseudo-Voigt. On peut aussi, grâce à ce programme, fixer des doublets avec un rapport d'intensité et/ou un écart en énergie constants ceci afin d'analyser des spectres du type 2p<sup>1/2</sup>-2p<sup>3/2</sup>.

L'étude quantitative se fait en utilisant les coefficients de Scofield qui sont des tables des sections efficaces de photoionisation des différents niveaux des atomes, calculées en utilisant le modèle atomique de Hartree-Slater<sup>17</sup>. On peut alors, connaissant les sections efficaces, relier les rapports des aires des pics ESCA au rapport des sections efficaces.

On relie l'intensité d'un pic photoélectrique à la concentration atomique N au moyen de l'expression suivante :

$$I(\theta) = \phi N A_0 \sigma \lambda [1 - \exp(-z/\lambda \sin \theta)] T \quad (2.2.4)$$

dans laquelle :

- z est l'épaisseur de l'échantillon,
- $\phi$  est le flux de rayons X dans la direction  $\theta$ ,
- $\lambda$  est le libre parcours moyen des photo-électrons dans la matière,

- T le facteur de transmission de l'ensemble de détection du spectromètre, (c'est une caractéristique de l'appareillage),
- $\sigma$  est la section efficace donnée par les tables de Scofield.

De l'équation (2.2.4), on déduit que les électrons provenant d'une épaisseur  $z = \lambda \sin \theta$ , contribuent à 63 % du signal, et que la quasi totalité du signal est issue d'une épaisseur  $z = 3 \lambda \sin \theta$ . L'équation (2.2.4), dans le cas d'une épaisseur infinie prend pour valeur :

$$I^\infty = \phi N A_0 \sigma \lambda T \quad (2.2.5)$$

L'analyse ESCA s'effectue généralement en utilisant un étalon interne : on introduit un élément en quantité connue et l'on se sert de l'intensité de son pic photoélectrique pour obtenir celle des autres éléments. L'intensité relative de deux pics photoélectriques dans un même échantillon est reliée par la relation :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\sigma_1 n_1 \lambda_1 T_1}{\sigma_2 n_2 \lambda_2 T_2} \quad (2.2.6)$$

Ceci permet ainsi d'obtenir la concentration des différents atomes de l'échantillon à partir de la connaissance précise de la concentration d'un seul type d'atomes présent dans l'échantillon.

On peut approximer la longueur d'onde dans la plage d'étude de l'ESCA comme étant égale à la racine carrée de l'énergie cinétique, ceci nous amène à poser :

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\sqrt{E_{c1}}}{\sqrt{E_{c2}}} \quad (2.2.7)$$

De plus, si l'on pose que le facteur de transmission du spectromètre est constant, on arrive à l'expression finale :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{I_1}{\sigma_1} \sqrt{E_{c1}}}{\frac{I_2}{\sigma_2} \sqrt{E_{c2}}} \quad (2.2.8)$$

Cette formule permet une estimation semi-quantitative du nombre d'atomes avec une erreur de l'ordre de 30 %, qui est réduite à 5 % lorsque l'on étudie des échantillons de compositions similaires.

Les coefficients de Scofield pour les éléments que nous avons étudiés sont donnés dans le Tableau 2.2.2.

Elément	Niveau	Section efficace relative
C	1s	1.00
N	1s	1.80
O	1s	2.93
Fe	2p <sup>3/2</sup>	10.82
	2p <sup>1/2</sup>	5.60

Tableau 2.2.2: Coefficients de Scofield pour les éléments étudiés Les sections efficaces sont données relativement à la section efficace du carbone 1s qui vaut 13 600 barns.

### II.3 Diffraction des rayons X en incidence faible.

#### II.3.1 Conditions expérimentales

Les mesures s'effectuent à l'aide d'un multicompteur du type Lucke de 4096 canaux sur 120°, le centre de celui-ci coïncidant avec celui de l'échantillon. L'acquisition est faite par un micro-ordinateur qui enregistre le spectre sous forme Intensité = f(numéro de canal) d'où la nécessité d'une excellente calibration ; un canal équivalant à 120°/4096=0,03°, nous avons donc la possibilité d'effectuer les mesures avec une précision de 3 centièmes de degré ce qui impose des étalons très fiables. L'anticathode est en cobalt ( $\lambda_{K\alpha 1}=1.78892 \text{ \AA}$ ), le rayonnement est monochromatisé à l'aide un cristal courbe en graphite.

Lors de nos expériences, nous avons enregistré successivement des spectres de diffraction pour des angles d'incidence variant de 0,5° à 2°, par pas de 0,5°. Pour chaque angle, les spectres de l'étalon et du (ou des) échantillon(s) sont enregistrés avant de changer l'incidence, de manière à conserver le même angle d'incidence pour tous les spectres, pour éviter l'erreur de positionnement mécanique du goniomètre. L'étalon utilisé est la ferrite qui est caractérisée, par ailleurs, grâce au diffractomètre à rayons X du laboratoire (montage "classique"  $\Theta$ -2 $\Theta$ ). Nous pouvons donc, grâce aux spectres de la ferrite, obtenir la relation angle = f(numéro de canal) nous permettant de dépouiller les spectres.

Les spectres obtenus présentent, pour les angles inférieurs à 2 $\Theta$ =20°, une ligne de base non plane. Cette allure est due à la diffusion des rayons X par l'air. La présence dans cette partie angulaire de pics de diffraction de certains nitrures, implique d'effectuer une correction de la ligne de base pour pouvoir exploiter correctement les spectres.

Cependant, avant toute exploitation expérimentale, il convient de :

- mesurer  $\Delta\omega$  la divergence du faisceau de rayons X incidents
- de tracer la courbe d'étalonnage du goniomètre donnant la relation numéro de canal - angle de diffraction,
- de tenir compte de la courbe de réflectivité de l'échantillon qui permet de déterminer l'angle critique de réflexion  $\omega_c$ .

#### Détermination de la divergence du faisceau $\Delta\omega$

Pour mesurer la divergence du faisceau, nous avons procédé de la façon suivante :

- un monocristal de silicium orienté (400) est placé sur le montage, puis l'angle d'incidence est réglé à  $\omega = \Theta_{400}$
- le spectre est ensuite enregistré,
- puis différents autres spectres sont enregistrés en modifiant l'angle d'incidence par pas de quelques fractions de degré.

En intégrant le pic diffracté, on obtient l'énergie diffractée. Si l'on trace l'aire du pic en fonction de l'angle d'incidence, on accède alors à la divergence du faisceau. On détermine la valeur de  $\Delta\omega$  en prenant la largeur à mi-hauteur.

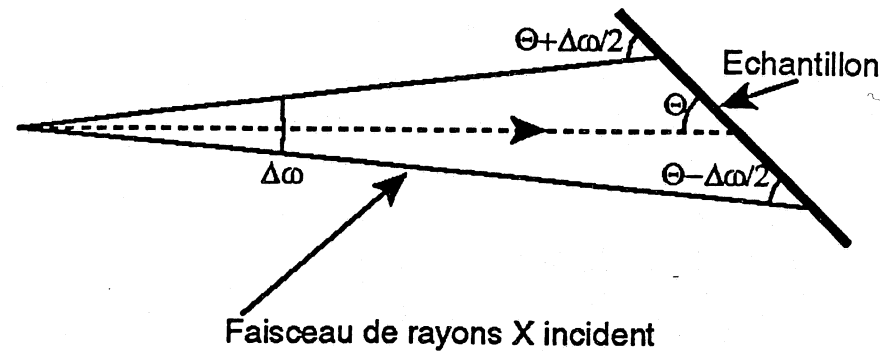


Figure 2.3.1: illustration de l'effet de la divergence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon

On voit bien que du fait de sa divergence (Figure 2.3.1), le faisceau de rayons X incident, frappe l'échantillon sous un angle compris entre  $\Theta - \Delta\omega/2$  et  $\Theta + \Delta\omega/2$ . La condition de Bragg donnant la condition de diffraction  $2d_{hkl} \sin\Theta_{\text{Bragg}} = k\lambda$  peut donc être remplie pour des angles proches de  $\Theta_{\text{Bragg}}$  et en enregistrant l'intensité du pic diffracté en fonction de l'angle d'incidence, on a donc accès à la divergence du faisceau incident. A condition bien sûr que l'échantillon soit monocristallin.

### II.3.2 Étalonnage du goniomètre.

Pour effectuer cette opération, nous avons enregistré pour chaque angle d'incidence étudié, en plus des spectres des échantillons étudiés, celui d'un échantillon de ferrite étalon (fer  $\alpha$ ) dont nous connaissons parfaitement les paramètres cristallins, déterminés à l'aide d'un montage de diffraction des rayons X  $\theta$ - $2\theta$  classique. Nous avons choisi d'utiliser la ferrite comme étalon parce que nous avons étudié la ferrite implantée en azote, et que les phases formées après implantation ont des pics de diffraction dans les mêmes régions angulaires que la ferrite.

Pour chaque angle d'incidence, nous établissons la correspondance entre le numéro de canal et l'angle de diffraction.

### II.3.3 Divergence expérimentale du faisceau de rayons X incident.

La mesure de la divergence du faisceau de rayons X a été effectuée, comme décrit plus haut, à l'aide d'un monocristal de silicium (400). La courbe expérimentale est donnée sur la Figure 2.3.2. On voit grâce à cette courbe, que la divergence du faisceau est  $\Delta\omega = 10^{-2}$  degrés

Nous allons effectuer des mesures en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon entre  $0.5^\circ$  et  $2.0^\circ$  par pas de  $0.5^\circ$ . Vu la valeur de la divergence, nous pouvons considérer que l'échantillon sera étudié par un faisceau de rayons X faisant un angle d'incidence de respectivement  $0.50 \pm 0.01^\circ$ ,  $1.00 \pm 0.01^\circ$ ,  $1.50 \pm 0.01^\circ$  et  $2.00 \pm 0.01^\circ$ , cette dispersion étant causée par le faisceau incident. Ceci va impliquer une certaine incertitude sur la

profondeur analysée. De plus, le zéro des angles d'incidence est très délicat, voire impossible à déterminer sur notre montage, ce qui fait que nos expériences ne pourront être interprétées de manière quantitative en profondeur.

Malgré cette limitation importante, nous avons tout de même observé des évolutions sous les différents angles d'incidence, évolutions qui nous renseignent sur l'état microstructural de l'échantillon en fonction de la profondeur.

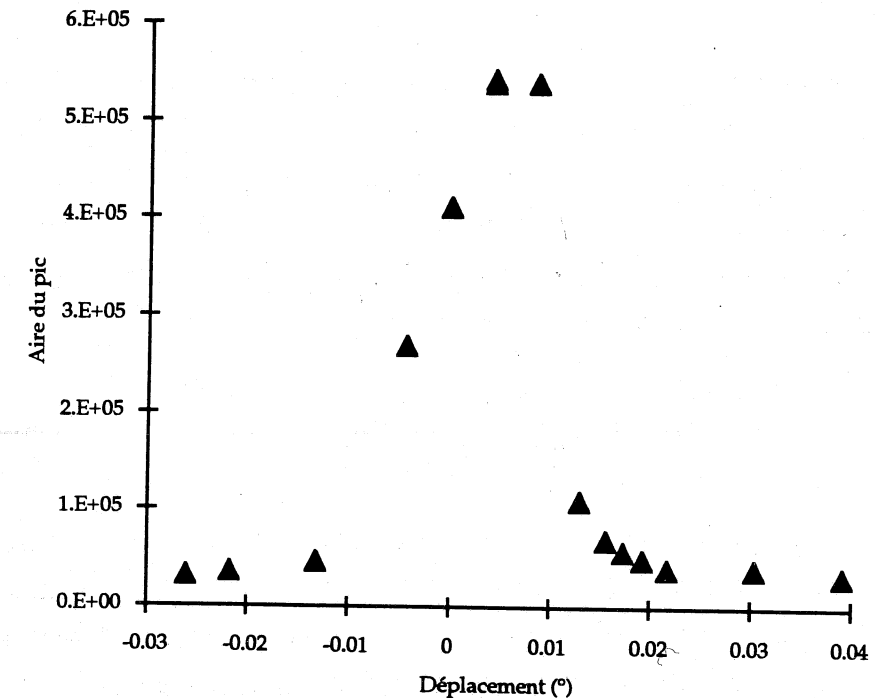


Figure 2.3.2: Divergence expérimentale du faisceau de rayons X utilisé dans les mesures de diffraction X en incidence faible.

## II.4 La rétrodiffusion Rutherford : RBS

La rétrodiffusion Rutherford est une technique d'analyse de surface non destructive basée sur l'interaction élastique entre un faisceau monocinétique de particules  $\alpha$  (noyau  ${}^4_2\text{He}$ ) et les atomes de l'échantillon que l'on désire étudier<sup>18</sup>. On détecte les particules qui ont été rétrodiffusées, à savoir celles qui ont subi une déviation impliquant un angle supérieur à  $90^\circ$ .

### II.4.1 Principe de la RBS

Lorsque des ions pénètrent dans la matière, ils commencent par perdre leur charge. De ce fait, on peut considérer ce processus comme l'introduction d'atomes de masse  $m_1$  à une vitesse  $v_1$  dans une cible constituée d'atomes au repos. Lorsque les atomes incidents avancent dans la cible, ils sont freinés et subissent des interactions avec les atomes de cette cible. Ce qui caractérise le freinage est la perte d'énergie par unité de longueur parcourue, laquelle se décompose en deux contributions, l'une électronique, l'autre nucléaire :

$$-\frac{dE}{dx}\Big|_{\text{total}} = -\left(\frac{dE}{dx}\Big|_{\text{électronique}} + \frac{dE}{dx}\Big|_{\text{nucléaire}}\right) \quad (2.4.1)$$

Les ions incidents vont subir une perte d'énergie et une déviation de leur trajectoire qui sera différente selon la nature des atomes qu'ils rencontrent. Ceci amène à introduire une grandeur que l'on appelle facteur cinématique  $K$ , qui relie l'énergie de la particule incidente  $E_0$  à son énergie après l'interaction  $E_1$  en fonction de sa masse  $M_1$ , de celle de l'atome cible  $M_2$  et de l'angle de diffusion  $\theta$  conformément à la figure 2.4.1 :

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{m \cos \theta + \sqrt{1 - m^2 \sin^2 \theta}}{1 + m} \right]^2 \quad (2.4.2)$$

avec  $m = M_1/M_2$

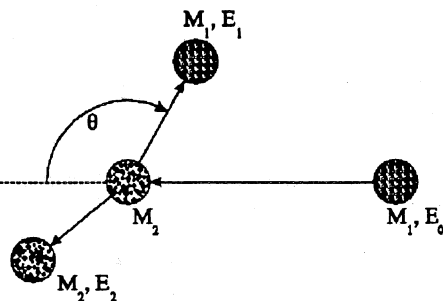


Figure 2.4.1 : Schéma de l'interaction entre un ion incident et un atome de la cible.

Dans le cas d'une expérience RBS, le détecteur est placé dans une position fixe correspondant à un angle de rétrodiffusion  $\theta$  de  $165^\circ$ , la fenêtre du détecteur formant un angle solide  $\Omega$  avec l'échantillon. Les particules sont ensuite analysées en énergie par une

chaîne de mesure qui permet de tracer le spectre RBS qui est le nombre de particules rétrodiffusées dans l'angle solide  $\Omega$  en fonction de l'énergie.

De ce spectre, on peut tirer plusieurs informations :

- composition chimique d'une couche,
- épaisseur d'une couche,
- profil de composition des éléments constituant une couche (dans certains cas).

Pour extraire ces renseignements, on se base sur la connaissance du facteur cinématique et celle de la perte d'énergie des particules  $\alpha$  dans un matériau. En effet, prenons l'exemple d'un film constitué d'un matériau unique de masse  $M_2$  et dont on connaît la valeur de la perte d'énergie par unité de longueur  $-\frac{dE}{dx}$  en fonction de l'énergie  $E_0$  des particules  $\alpha$  incidentes.

Les particules  $\alpha$  arrivant sur la cible subissent diverses collisions et une partie des particules incidentes sera rétrodiffusée sous l'angle  $\theta$  où est placé le détecteur. Elles subissent un choc élastique et repartent dans cette direction avec une énergie égale à  $KE_0$  pour les chocs étant intervenus à la surface irradiée du film. Pour les chocs qui sont intervenus à l'autre extrémité du film (à une distance que l'on va noter  $t$ ), l'énergie des ions incidents sera diminuée d'un facteur :

$$\Delta E_{in} = \int_0^t \frac{dE}{dx} dx \approx t \frac{dE}{dx}\Big|_{in} \quad (2.4.3)$$

Après rétrodiffusion sous un angle  $\theta$  à la profondeur  $t$ , l'énergie perdue par la particule sur le trajet de retour sera égale à :

$$\Delta E_{out} \approx \frac{t}{|\cos \theta|} \frac{dE}{dx}\Big|_{out} \quad (2.4.4)$$

Finalement on obtient, comme largeur en énergie et pour un film d'épaisseur  $t$  :

$$\Delta E = t \left[ K \frac{dE}{dx}\Big|_{in} + \frac{1}{|\cos \theta|} \frac{dE}{dx}\Big|_{out} \right] \quad (2.4.5)$$

Pour utiliser cette formule, on prendra la valeur de la perte d'énergie à  $E_0$  pour "in" et à  $KE_0$  à "out". Si le film n'est pas trop épais ( $<500\text{\AA}$ ) on peut considérer que la valeur des pertes d'énergie est constante, on peut alors établir une relation linéaire entre la largeur du pic et l'épaisseur de la couche. Le terme entre crochet de l'équation (2.4.5) est appelé "pouvoir d'arrêt".



**II.4.2 Ordre de grandeur des résolutions obtenues par cette technique**

Il est utile dans le contexte où nous avons utilisé la technique RBS (détermination de l'épaisseur des couches), de préciser les résolutions obtenues.

**II.4.2.1 Résolution en profondeur**

Afin de déterminer la résolution en profondeur, nous allons utiliser l'équation (2.4.5) qui relie la résolution en énergie  $\delta E$  et la résolution en profondeur  $\delta x$ . Elle peut se mettre sous la forme :

$$\delta x = \frac{\delta E}{\left[ K \frac{dE}{dx_{in}} + \frac{1}{|\cos \theta|} \frac{dE}{dx_{out}} \right]} \quad (2.4.6)$$

On peut voir que la résolution peut être augmentée en diminuant l'angle de rétrodiffusion  $\theta$ . Nous donnons dans le tableau (2.4.1) la résolution obtenue pour l'or et le silicium :

	$\delta x$ (nm)
Si	5.0
Au	1.8

Tableau 2.4.1 : exemples de résolution en profondeur

**II.4.2.2 Résolution en masse**

Si l'on étudie une cible comprenant deux types d'atomes, va se poser le problème du choix de l'énergie des ions incidents pour obtenir le plus grand écart en énergie dans le spectre RBS de façon à pouvoir séparer au mieux la contribution de chaque type d'atome. L'écart d'énergie résultant d'un écart de masse  $\Delta M_2$  s'exprime en différentiant l'équation (2.4.6) par rapport à  $M_2$  :

$$\Delta E = E_0 \frac{\partial K}{\partial M_2} \Delta M_2 \quad (2.4.7)$$

La relation (2.4.7) nous permet de dire que, pour obtenir une résolution élevée, il convient d'augmenter l'énergie des ions incidents. Par ailleurs, la variation du coefficient cinématique  $K$  en fonction de la masse des atomes de la cible est représentée sur la figure 2.4.2. Cette figure permet de tirer deux conclusions :

- 1) la pente de la courbe donnant  $K=f(M)$  est d'autant plus élevée que la masse de l'ion incident est élevée,
- 2) plus la masse de la cible est faible, meilleure sera la résolution.

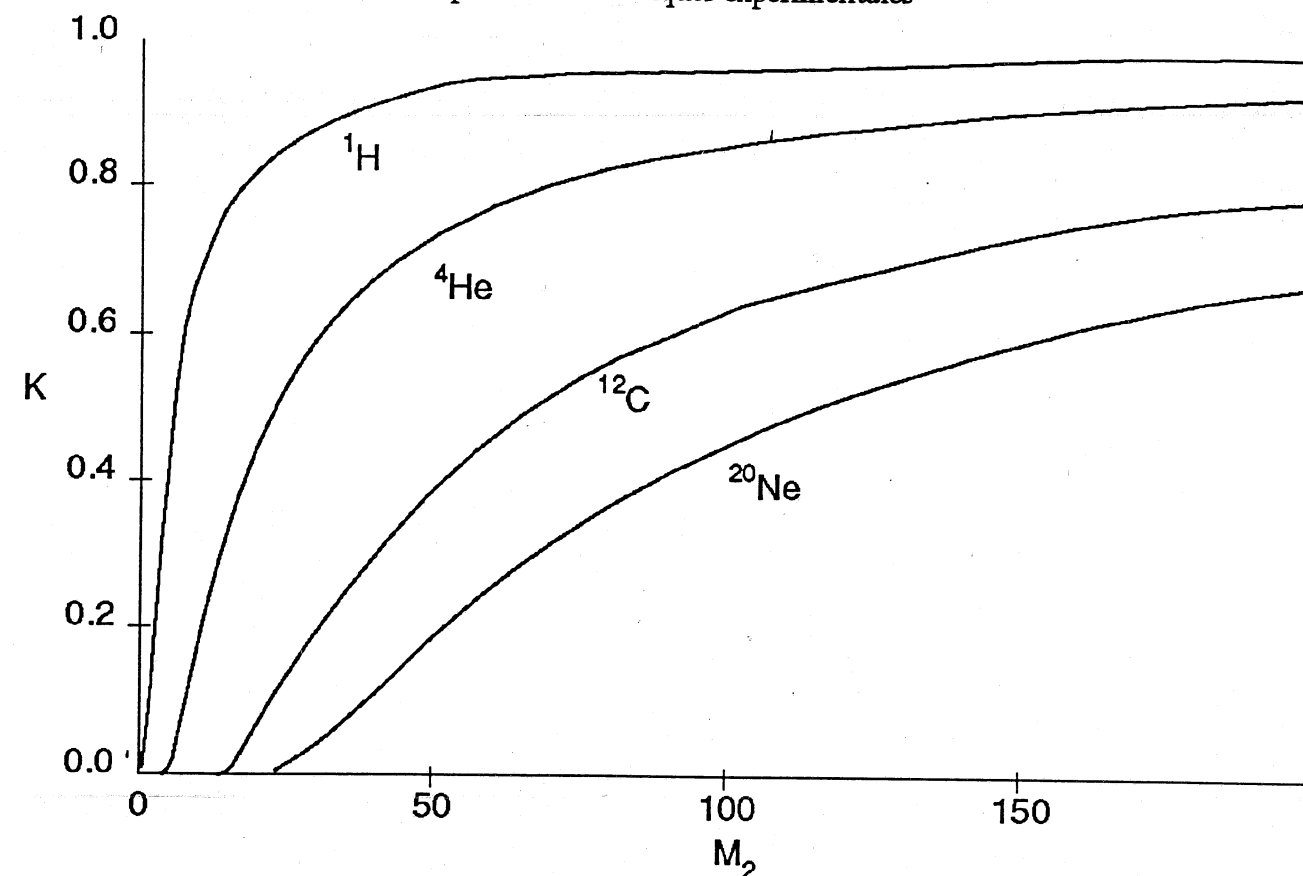


Figure 2.4.2 : Variation du coefficient cinématique  $K$  pour différents types d'ions incidents

**II.4.2.3 Détermination de la composition d'une couche.**

La question qui se pose maintenant est de déterminer la composition de la couche étudiée et éventuellement de son substrat (si la couche est mince). Pour cela, nous considérons tout d'abord une couche homogène constituée de deux éléments A et B. Dans ce cas, la distribution de concentration des éléments  $C_A(t)=1-C_B(t)=cte=x$ . On est alors dans le cas d'un composé de formulation  $A_xB_{1-x}$ . En utilisant le principe d'additivité des pouvoirs d'arrêt, on peut alors écrire que le pouvoir d'arrêt de la couche résulte d'une pondération linéaire des pouvoirs d'arrêt respectifs de A et B, soit :

$$\epsilon_{AB} = x \epsilon_A + (1-x) \epsilon_B \quad (2.4.8)$$

Dans le cas d'un film mince, les pics de chaque élément apparaissent de manière séparée, et l'on peut obtenir la composition de la couche en faisant le rapport des aires des pics, pondéré par les sections efficaces (procédure identique en ESCA) :

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{A_A \cdot \sigma_A}{A_B \cdot \sigma_B} \quad (2.4.9)$$

Dans le cas où l'on a une concentration non constante dans l'épaisseur de la couche, cette méthode de calcul permet d'obtenir la valeur moyenne de la concentration de la couche.

En utilisant des programmes de simulation tel que RUMP écrit par L. DOOLITTLE de l'Université de Cornell, on peut arriver à retrouver les profils de concentration des éléments dans les couches, en procédant par itérations successives jusqu'à ce que l'on arrive à retrouver le profil expérimental.

**II.5 Les mesures d'aimantation : le magnétomètre à échantillon vibrant de Foner**

Les mesures d'aimantation ont été faites au Laboratoire de Magnétisme et Matériaux Magnétiques du centre CNRS de Bellevue, sur un magnétomètre à échantillon vibrant de Foner. Nous allons ci-dessous rappeler brièvement le principe de fonctionnement de cet appareillage.

**II.5.1 Principe de la mesure**

Le principe de la mesure est la variation d'induction magnétique dans une bobine due à la présence de l'échantillon. Ce type de magnétomètre a été développé dans les années 1950-1960 plus particulièrement par S. Foner<sup>19</sup>. Le schéma du magnétomètre ainsi que son principe de fonctionnement sont illustrés dans la Figure 2.5.1.

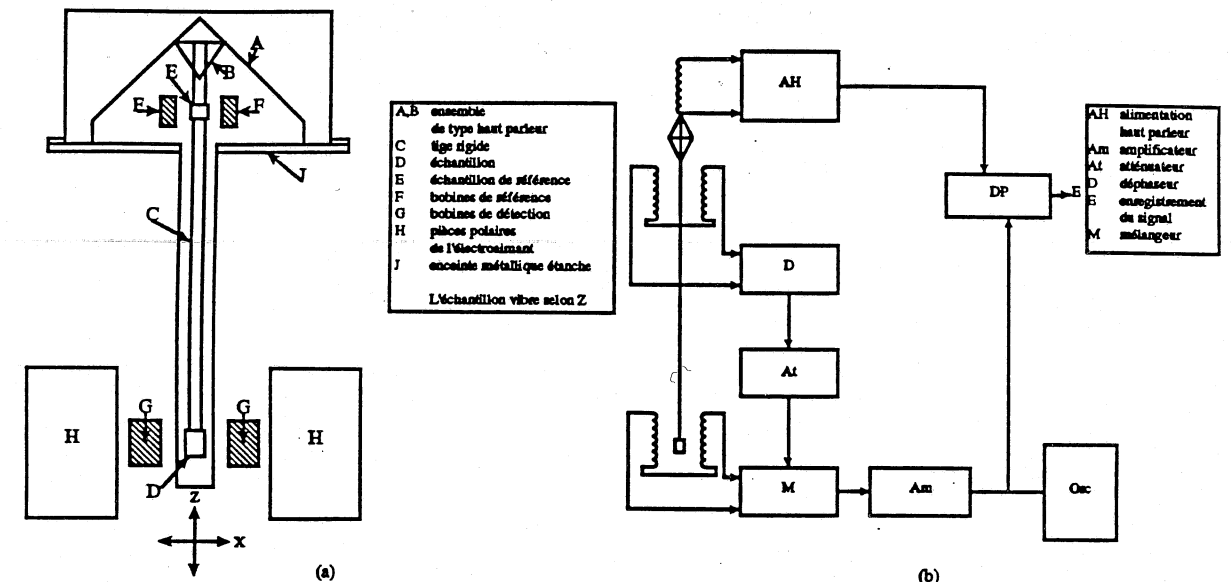


Figure 2.5.1 : (a) Schéma du magnétomètre de Foner, (b) principe de fonctionnement (d'après<sup>20</sup>)

On fait vibrer l'échantillon D au bout d'une tige rigide C dans une direction perpendiculaire au champ magnétique. L'échantillon coupe ainsi les lignes de champ et induit une différence de potentiel aux bornes des bobines de détection G, qui est fonction des propriétés magnétiques de l'échantillon.

Dans une autre paire de bobines F, un signal est produit suivant le même principe mais par un échantillon étalon E. Les deux échantillons D et E étant tous les deux supportés par la même tige C, ils vibrent en phase, et de ce fait, l'amplitude et la phase de chaque signal issu des bobines sont liées. La détermination de leur rapport permet de déterminer le moment magnétique de l'échantillon.

Le schéma (b) de la Figure 2.5.1 montre le principe de fonctionnement du Foner. Comme on peut le constater, dans la pratique, la mesure consiste à annuler le signal issu de l'échantillon D en agissant sur le circuit de référence. Le circuit électronique associé joue le rôle de détecteur de zéro.



### II.5.2 Mise en œuvre expérimentale, précision de la mesure

Expérimentalement, on place l'échantillon au bout de la tige rigide puis on procède au centrage de manière à ce que l'échantillon ne se déplace que suivant la direction Z. Ensuite on peut, grâce à un vernier, fixer l'angle d'inclinaison entre la surface de l'échantillon et le champ magnétique. Ceci permet l'étude des propriétés magnétiques de l'échantillon en fonction de son orientation cristallographique. Pour les mesures que nous avons effectuées sur les couches implantées, la surface de l'échantillon était parallèle au champ magnétique. L'enregistrement de la courbe d'aimantation s'obtient en traçant la valeur de la différence de potentiel induite en fonction de la valeur du champ magnétique mesurée à l'aide d'une sonde à effet Hall.

L'étalonnage de l'appareil est effectuée en enregistrant le cycle d'un étalon de nickel de masse et de moment connus. De cette courbe, on tire ensuite le coefficient d'étalonnage du magnétomètre.

La limite de sensibilité de l'appareil décrit par Foner est de  $5 \cdot 10^{-6}$  uem. C'est cette sensibilité qui nous a permis de mesurer les aimantations de couches de fer de 500 Å d'épaisseur. La précision relative des mesures est de l'ordre de 10%.

### II.6 Microscopie électronique en transmission, étude in-situ.

Dans cette partie, nous n'allons pas décrire le fonctionnement parfaitement connu d'un microscope électronique à transmission. Nous nous contenterons de présenter le montage existant au CSNSM à Orsay qui nous a permis d'étudier l'évolution microstructurale des échantillons en fonction de la température de recuit après implantation, et de suivre la cinétique d'évolution des couches lors de l'implantation ceci en condition "in-situ", l'implantation se faisant dans l'enceinte même du microscope.

Le microscope utilisé est un microscope Philips EM 400.

L'étude des échantillons implantés a été menée en utilisant un porte-échantillon à double tilt chauffant qui nous a permis d'effectuer des recuits allant de l'ambiante à 500 °C.

Ce microscope, a été modifié de façon à pouvoir recevoir le faisceau d'ions provenant d'IRMA. Ce montage exceptionnel permet de suivre in-situ l'évolution microstructurale d'un échantillon au cours de l'implantation. On peut aussi, grâce au porte-échantillon chauffant, effectuer des implantations à chaud. Cet appareillage permet une étude très précise des divers stades d'évolution des échantillons, aussi bien en fonction de la fluence, de la température de l'échantillon, que de la température de recuit.

INDEX du chapitre II

Chapitre II : Techniques expérimentales

	(2.4.5) 28
	(2.4.6) 29
	(2.4.7) 29
	(2.4.8) 30
	(2.4.9) 30
	—A—
	analyse ESCA 22
	—C—
	coefficient de Townsend 6
	—D—
	dépendance de la charge collectée en fonction de la différence de potentiel $V_0$ 4
	—É—
	élargissement asymétrique 15
	élargissement symétrique 14; 15
	—F—
	facteur de Lamb Mössbauer 14
	force perpendiculaire totale s'exerçant sur un fil 11
	—G—
	gain 7
	—L—
	lorentzienne (ou distribution de Cauchy) 14
	—M—
	magnétomètre à échantillon vibrant de Foner 32
	—P—
	principe des compteurs proportionnels 3
	procédure d'affinement 16
	profil de Voigt ou intégrale de Doppler 15
	pseudo-Voigt 16
	—Q—
	qualité de l'affinement 16
	—S—
	spectre RBS 28
	Spectroscopie Mössbauer en Electrons de Conversion 17
	—T—
	tables de Scofield 22
	taux de comptage mesuré 15

variations du gain 8

### Figures :

- Figure 2.1.1 : Processus de déclenchement d'une avalanche dans un compteur proportionnel. .... II.4
- Figure 2.1.2 : Caractéristique Gain-Tension d'un compteur proportionnel. (d'après W. Price) ..... II.5
- Figure 2.1.3 : Plan du compteur utilisé pour les mesures CEMS..... II.9
- Figure 2.1.4 : Représentation des lignes de champ dans un compteur proportionnel. (a) vue générale, (b) vue élargie au voisinage des anodes..... II.10
- Figure 2.1.5 : Modèle utilisé pour le calcul des forces électrostatiques s'exerçant sur les fils d'un compteur. On suppose qu'ils sont déplacés d'une distance  $\delta$  de leur position initiale..... II.11
- Figure 2.1.6: Représentation des rayonnements et des particules réémises lors du processus d'absorption résonnante ..... II.17
- Figure 2.1.7 : probabilité d'émergence à la surface d'un électron de conversion K en fonction de la profondeur  $x$  de son origine..... II.18
- Figure 2.2.1: Diagramme de niveaux d'énergie monoélectroniques utilisé pour l'interprétation des spectres ESCA ..... II.19
- Figure 2.3.1: illustration de l'effet de la divergence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon II.25
- Figure 2.3.2 : Divergence expérimentale du faisceau de rayons X utilisé dans les mesures de diffraction X en incidence faible..... II.26
- Figure 2.4.1 : Schéma de l'interaction entre un ion incident et un atome de la cible. .... II.27
- Figure 2.4.2 : Variation du coefficient cinématique K pour différents types d'ions incidents..... II.30
- Figure 2.5.1 ..... II.32

### Tableaux :

- Tableau 2.1.1 : valeurs de  $k$  pour quelques gaz ..... II.7
- Tableau 2.1.2 : valeur de la tension maximale admissible pour un fil de tungstène de diamètre 2a II.12
- Tableau 2.2.1 : Valeur des énergies des pics ESCA du fer, de l'azote, de l'oxygène et du carbone (réf: sauf le présent travail pour Fe nitrure) ..... II.21
- Tableau 2.2.2: Coefficients de Scofield pour les éléments étudiés Les sections efficaces sont données relativement à la section efficace du carbone 1s qui vaut 13 600 barns. .... II.23
- Tableau 2.4.1 : exemples de résolution en profondeur II.29

### Références du chapitre II :

- <sup>1</sup>F. SAULI, "Principles of operation of multiwire proportional and drift chambers", CERN, Lectures given in the Academic Training Programme of CERN 1975-1976, Geneva 1977
- <sup>2</sup>W. PRICE, Nuclear radiation detection, (McGraw-Hill, New York, 1958)
- <sup>3</sup>S.A. KORFF, Electrons and nuclear counters (Van Nostrand, New York, 1946)
- <sup>4</sup>H. STAUB, Detection methods, dans "Experimental nuclear physics", ed. E. Segré (Wiley, New York, 1953), vol. 1, p. 1
- <sup>5</sup>J.A. NELDER, R. MEAD, Computer Journal, 7, 308-313, (1965)
- <sup>6</sup>A. ABRAGAM, "L'effet Mössbauer et ses applications à l'étude des champs internes"
- <sup>7</sup>V.I. GOL'DANSKII, "The Mössbauer effect and its applications in chemistry", Consultants Bureau, New York, 1964
- <sup>8</sup>S.J. CAMPBELL, F. AUBERTIN, "Evaluation of distributed hyperfine parameters"
- <sup>9</sup>S. MARGULIES, J.R. EHRMAN, Nucl. Instrum. Methods, 12, 131, (1961)
- <sup>10</sup>M.J. EVANS, P.J. BLACK, J. Phys C : Solid State Phys., 3, 2167, (1970)
- <sup>11</sup>J.L. DORMAN, L. BROSSARD, G. FATSEAS, Phys. Stat. Solidii, B52, K23, (1972)
- <sup>12</sup>G. Le CAER, J.M. DUBOIS, Rev. Phys. Appl., 1047, (1980)
- <sup>13</sup>J.M. FRIEDT, Applications récentes de la spectroscopie Mössbauer. Cas de la géométrie de diffusion, Techniques de l'ingénieur, P 2608
- <sup>14</sup>D. LILJEQUIST, T. EKDAHL, U. BAVERSTAM, Nucl. Instrum. Meth., 155, 529-538, (1978)
- <sup>15</sup>D. DAVID, R. CAPLAIN, Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, SF2M, Eyrolles Paris, (1988)
- <sup>16</sup>Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy
- <sup>17</sup>J.H. SCOFIELD, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 8, 129-137, (1976)
- <sup>18</sup>P. NEDELLEC, Utilisation des faisceaux d'ions pour la caractérisation, CSNSM
- <sup>19</sup>S. FONER, Rev. Sci. Instr., 30, 7, 548, (1959)
- <sup>20</sup>A. PACAULT, H. GASPAROUX, F. HARDOUIN, Techniques de l'ingénieur, P 535

### Chapitre III : Elaboration des matériaux

<b>Chapitre III : Elaboration des matériaux</b> .....	<b>III.1</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>III.2</b>
<b>III.1 Implantation ionique</b> .....	<b>III.2</b>
III.1.1 Principe de l'implantation ionique, implanteur IRMA. ....	III.2
III.1.1.1 Fluence. ....	III.2
III.1.1.2 Courant ionique.....	III.3
III.1.1.3 Profil de pénétration des ions dans la matière.....	III.3
III.1.1.4 L'implanteur IRMA.....	III.7
III.1.2 Défauts dus à l'implantation ; structure du matériau cible après l'implantation.....	III.8
<b>III.2 La pulvérisation radio-fréquence</b> .....	<b>III.9</b>
III.2.1 - Principe de fonctionnement en mode radiofréquence (RF).....	III.9
III.2.2. - Adaptation à notre expérience.....	III.10
<b>III.3 Les échantillons étudiés</b> .....	<b>III.12</b>
III.3.1 Les échantillons de fer ARMCO.....	III.12
III.3.2 Les couches minces de <sup>57</sup> Fe.....	III.13
<b>Index du chapitre III</b> .....	<b>III.17</b>

## Introduction

Dans ce chapitre, nous allons traiter de l'élaboration des matériaux que nous avons étudiés dans ce travail. L'implantation ionique en constitue la partie la plus importante. Nous traiterons ensuite de la pulvérisation cathodique que nous avons utilisée pour fabriquer les couches minces de fer à implanter, puis nous aborderons le problème du choix des paramètres expérimentaux que nous exposerons avec les soucis qui ont motivé leur choix.

### III.1 Implantation ionique

Nous allons donner, dans la suite, quelques repères permettant de comprendre le mécanisme de l'implantation ionique, les paramètres technologiques caractérisant une implantation (fluence, courant ionique,  $R_p$ ,  $\Delta R_p$ ), la forme des profils obtenus et enfin comment choisir les paramètres d'implantation pour obtenir la concentration voulue dans le matériau, en vue de former une solution solide ou un composé défini.

#### III.1.1 Principe de l'implantation ionique, implanteur IRMA.

L'implantation ionique consiste à envoyer des ions, auxquels une certaine énergie a été communiquée, sur un matériau qui constitue la cible. Nous n'entrerons pas ici dans le détail de la production des ions et des solutions technologiques utilisées dans les implanteurs. On pourra trouver une documentation sur les implanteurs dans la référence [1] et sur les phénomènes entrant en jeu dans l'implantation ionique en consultant la référence [2]. On se contentera donc de préciser les notions de fluence, courant ionique, profondeur de pénétration, et de largeur du profil de concentration ; on mettra en lumière leur dépendance vis à vis de l'énergie d'implantation.

##### III.1.1.1 Fluence.

On appelle fluence, le nombre d'ions par unité de surface implantée. Cette grandeur s'exprime donc en ions/cm<sup>2</sup>. C'est un des paramètres caractéristiques d'une implantation. Elle indique la quantité d'ions implantée dans la cible. Le fait de rapporter sa valeur à une unité de surface permet une standardisation et une comparaison entre différentes expériences. La valeur de la fluence est indépendante de l'énergie d'implantation. Sa mesure est effectuée en intégrant au cours de l'expérience la charge électrique arrivant sur la cible.

III.1.1.2 Courant ionique.

Le courant ionique représente le nombre d'ions qui arrivent par unité de temps sur la cible, son unité est donc l'ampère. On le mesure en collectant une partie du faisceau d'ions arrivant sur la cible. De la valeur du courant ionique, va dépendre l'échauffement de la cible au cours de l'implantation. C'est donc un paramètre très important car, de lui vont pouvoir dépendre d'éventuelles transformations dans la cible au cours de l'expérience (structurales en chauffant au-delà des températures de transformation provoquant des changements de phases suivis de trempes éventuelles, voire fusion de l'échantillon si l'échauffement est trop important). Il doit être choisi avec d'autant plus de soin que, mis en rapport avec la fluence d'implantation désirée, il permet de déterminer le temps d'implantation par la simple relation :

$$Q = I * t \quad (3.1.1)$$

Avec I : le courant ionique, t : le temps d'implantation, et Q : la charge totale correspondant au produit de la fluence ( $\Phi$ ) par la surface irradiée de l'échantillon (S) et par la charge des ions que l'on implante (n) :

$$Q = \Phi * S * n \quad (3.1.2)$$

III.1.1.3 Profil de pénétration des ions dans la matière.

Le processus décrit ci-dessous est identique à celui évoqué précédemment dans le cas de la RBS dans le chapitre II. Lorsque l'on envoie des ions dans la matière, les ions arrivant dans l'échantillon commencent par perdre leur charge ; de ce fait, on peut considérer ce processus comme l'introduction d'atomes de masse  $M_1$  à une vitesse  $v_1$  dans une cible constituée d'atomes au repos. Lorsque les atomes incidents progressent dans la cible, ils sont freinés et subissent des interactions avec les atomes de la cible.

On peut traiter l'implantation comme un phénomène simple d'interaction classique. Ce qui amène à introduire une grandeur que l'on appelle facteur cinématique K qui relie l'énergie de la particule incidente  $E_0$  à son énergie après l'interaction  $E_1$  en fonction de sa masse  $M_1$ , de celle de l'atome cible  $M_2$  et de l'angle de diffusion  $\theta$  conformément à la figure 3.1.1 :

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{m \cos \theta + \sqrt{1 - m^2 \sin^2 \theta}}{1 + m} \right]^2 \quad (3.1.3)$$

avec  $m = M_1 / M_2$

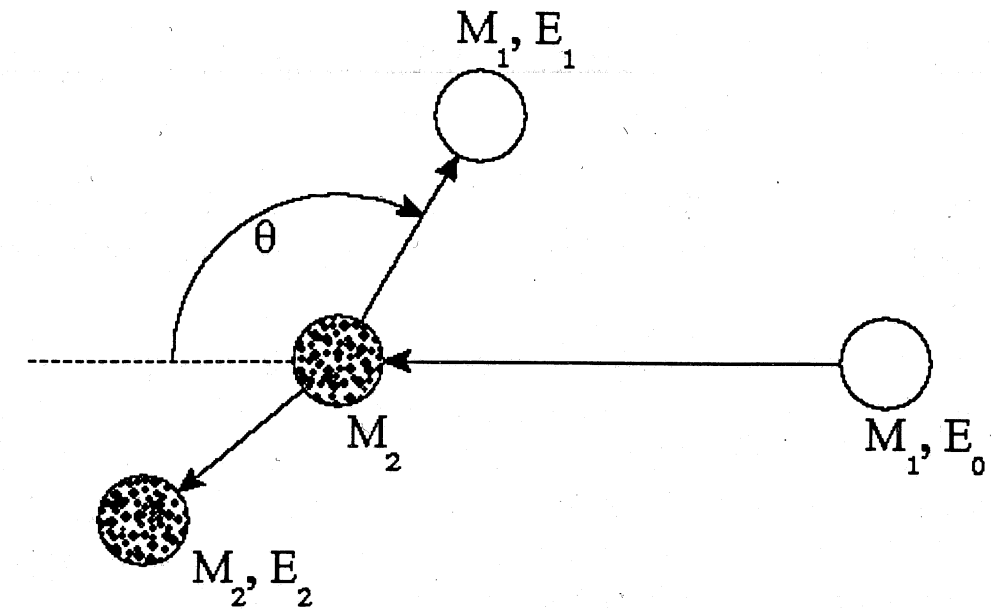


Figure 3.1.1 : Schéma de collision utilisé pour établir l'expression du coefficient cinématique

Ce processus de collision provoque un déplacement des atomes de la cible qui, à leur tour, et si l'énergie est suffisante, peuvent déplacer d'autres atomes de la cible. Ceci s'achève lorsque la particule en mouvement n'a plus l'énergie suffisante pour se déplacer ou déplacer un atome de la cible. Les ions sont donc, après l'implantation, répartis en profondeur suivant un profil de distribution. De ce profil, on retient plusieurs caractéristiques données par les moments d'ordre 1 à 4 de la distribution d'ions implantés  $F(x,E)$  :

- la moyenne de la distribution d'ions implantés qui est le parcours moyen projeté  $R_p$  (ou moment d'ordre 1),

$$\langle x \rangle = R_p = \int_0^{+\infty} F(x,E) * x \, dx \quad (3.1.4)$$

- la déviation standard de la distribution  $\sigma^2$  est le moment d'ordre 2. La dispersion  $\sigma$  (straggling) qui est la racine carrée de la déviation standard est notée  $\Delta R_p$

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \langle x^2 \rangle_m = \int_0^{+\infty} F(x,E) * (x - \langle x \rangle)^2 \, dx \\ &= \langle \Delta x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

- le moment d'ordre 3 est noté  $\gamma_1$  s'appelle skewness ou coefficient de symétrie,

$$\gamma_1 = \frac{\int_0^{+\infty} F(x,E) * (x - \langle x \rangle)^3 \, dx}{\sigma^3} \quad (3.1.6)$$

- enfin, le moment d'ordre 4 (appelé kurtosis ou coefficient d'aplatissement) est noté  $\gamma_2$ .



$$\gamma_2 = \frac{\int_0^{+\infty} F(x, E) * (x - \langle x \rangle)^4}{\sigma^4} \quad (3.1.7)$$

Ces deux derniers coefficients sont les coefficients de Fisher ; ils sont les paramètres de forme de la distribution. Si la distribution est gaussienne, ces deux coefficients sont nuls puisque la distribution est symétrique.

Nous représentons sur la figure 3.1.2 les profils simulés à l'aide du programme TRIM, de l'implantation d'azote dans le fer à différentes énergies. Comme on peut le constater, le profil qui est symétrique aux faibles énergies (20 keV) devient, au fur et à mesure de l'augmentation de l'énergie d'implantation, de plus en plus dissymétrique. Il est courant cependant d'utiliser un profil gaussien pour décrire une distribution d'ions implantés. Ceci pour plusieurs raisons, dont la première est un souci de simplification. On utilise généralement les résultats donnés par TRIM en considérant que l'implantation donnera une couche centrée sur  $R_p$  avec comme épaisseur  $2 \cdot \Delta R_p$ , sa concentration étant calculée à l'aide de la formule 3.1.8 à l'abscisse  $x=R_p$ . En faisant cette approximation, on prend en compte 63% de la distribution gaussienne. Il est important de noter que le résultat des simulations donnée par TRIM concerne un échantillon amorphe et que le profil simulé donne en fait la probabilité de présence du premier ion implanté. Le profil obtenu est bien approximé dans le cas d'implantations à faible fluence mais, lorsque la concentration finale obtenue est supérieure à 30%, il faut être plus circonspect face au résultat.

Si le profil obtenu peut se décrire par une distribution gaussienne. On peut alors en déduire que le profil de concentration des ions dans la cible répond à l'équation :

$$C(x)_{at.\%} = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi} \cdot d \cdot \Delta R_p} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2}\right] \quad (3.1.8)$$

avec  $\Phi$  : fluence (ions/cm<sup>2</sup>),  $d$  : densité atomique de la cible (atomes/cm<sup>3</sup>),  $R_p$  profondeur moyenne projetée,  $\Delta R_p$  la dispersion de la distribution,  $x$  la profondeur (nm ou  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) ; l'unité  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  est celle qui est la plus exacte, car elle rend compte réellement du processus d'implantation (ou de la RBS) qui est une interaction entre les ions incidents et les atomes de la cible. La distribution finale des ions implantés est donc fonction du nombre d'atomes rencontrés, il faut alors l'exprimer en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . On peut repasser en nm en divisant simplement la profondeur exprimée en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  par la masse volumique de la cible exprimée en  $\text{g}/\text{cm}^3$ . A ce moment, on fait une approximation car on suppose que la densité de la cible est constante et bien souvent égale à celle de la cible avant implantation. Ceci est bien évidemment inexact (on a implanté des atomes dans la cible, il y a une certaine distribution, et donc la densité de la cible est modifiée localement, ce n'est donc plus une constante) ; mais

dans de cadre d'implantations n'impliquant pas une concentration finale supérieure à 30% de l'espèce implantée, cette approximation est acceptable.

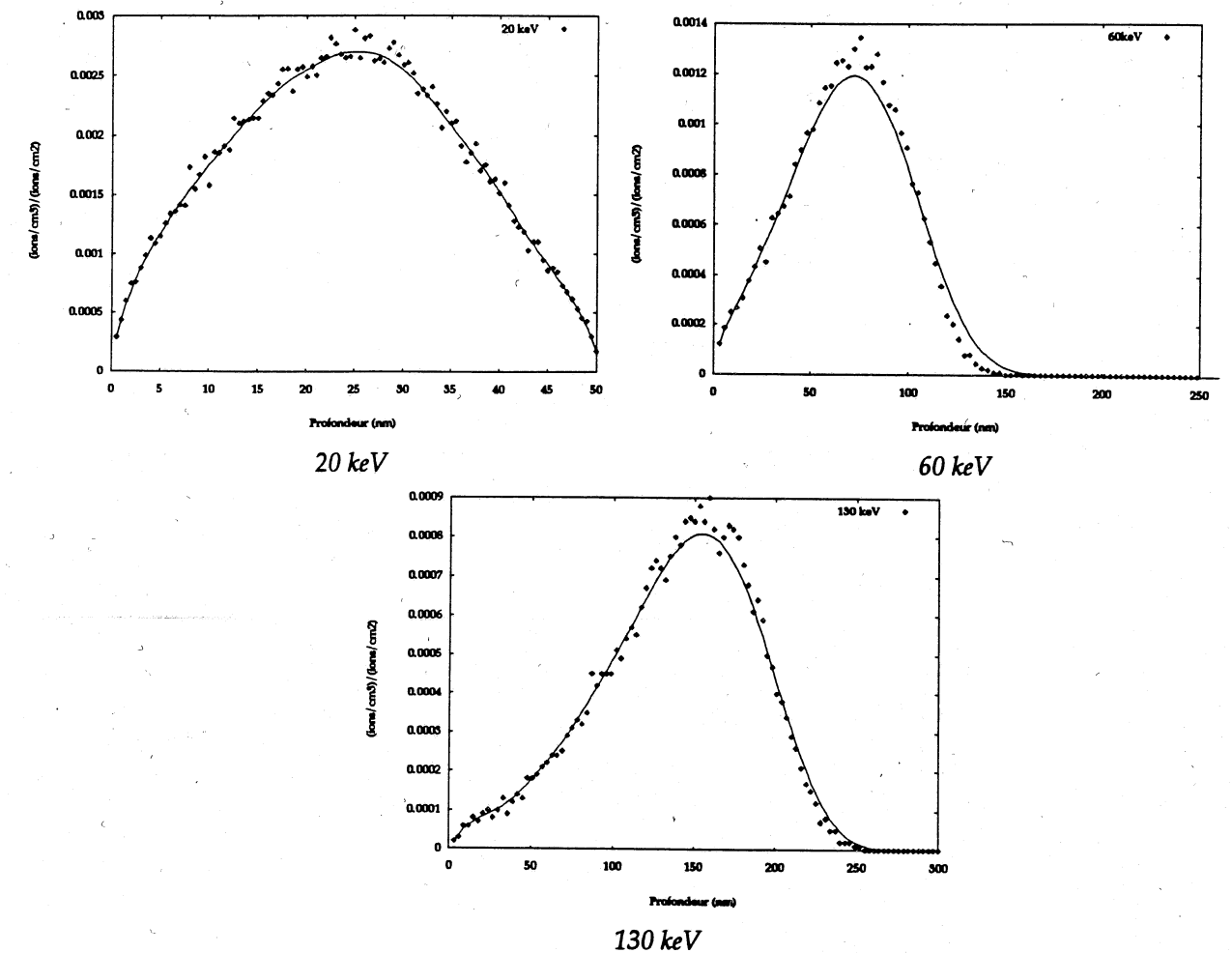


Figure 3.1.2 : Profils d'implantation d'ions azote dans le fer à différentes énergies (simulation TRIM)

La distribution varie bien entendu avec l'énergie des ions incidents, et l'on a représenté Figure 3.1.3 la variation donnée par TRIM de  $R_p$  et de  $\Delta R_p$  en fonction de l'énergie incidente pour des ions azote dans une cible de fer.

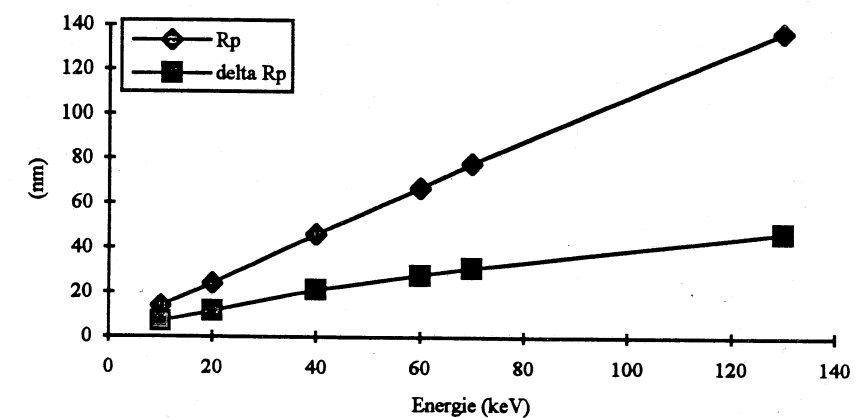


Figure 3.1.3 : Evolution de la profondeur moyenne et de la dispersion de la distribution d'ions azote dans une cible de fer en fonction de l'énergie d'implantation

Lorsque l'on désire prévoir les effets d'une implantation, il ne faut pas oublier de tenir compte d'un dernier facteur : l'abrasion de l'échantillon. En effet, une partie des atomes de la surface de l'échantillon va se trouver éjectée lors de l'implantation. Lorsque l'on connaît le nombre  $a$  d'atomes éjectés par ion incident, on peut calculer - en fonction de la fluence - à la fois l'épaisseur abrasée et le profil final.

Pour calculer l'épaisseur abrasée  $e$ , il suffit d'évaluer le nombre total d'atomes abrasés par unité de surface (produit de la fluence  $\Phi$  par le nombre d'atomes abrasés par ion incident  $a$ ), puis de diviser cette valeur par la densité atomique de l'échantillon :

$$e = \frac{\Phi * a}{d} \quad (3.1.9)$$

Du fait de l'abrasion, le profil de concentration dans la cible évolue par rapport à celui que l'on a pu calculer précédemment. Le calcul du profil final obtenu a été fait par T. Barnavon<sup>3</sup>. Il montre que le profil final obtenu, tenant compte d'une distribution gaussienne et de l'abrasion  $a$ , a pour expression :

$$C(x, \Phi_0) = \frac{1}{2 * a * m} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{x - R_p}{\sqrt{2} \Delta R_p} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{x - R_p - a * m * \Phi_0}{\sqrt{2} \Delta R_p} \right) \right] \quad (3.1.10)$$

$\operatorname{erf}(x)$  est la fonction erreur standard définie par :

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-t^2) dt$$

### III.1.1.4 L'implanteur IRMA

Les matériaux que nous avons étudiés au cours de ce travail ont été élaborés au Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (CSNSM) à Orsay sur l'implanteur IRMA dont le schéma est représenté figure 3.1.4. Cet implanteur est constitué d'une source d'ions positifs S pouvant être portée à un potentiel de 40 kV, et d'un spectromètre de masse permettant de sélectionner la masse de l'ion désiré. Le faisceau d'ions est accéléré par une différence de potentiel pouvant aller jusqu'à 160 kV (ce qui conduit à une énergie maximale par ion monochargé incident de 200 keV) ; il est ensuite, après le tube accélérateur TA, défléchi par des plaques électrostatiques permettant le balayage de la cible.

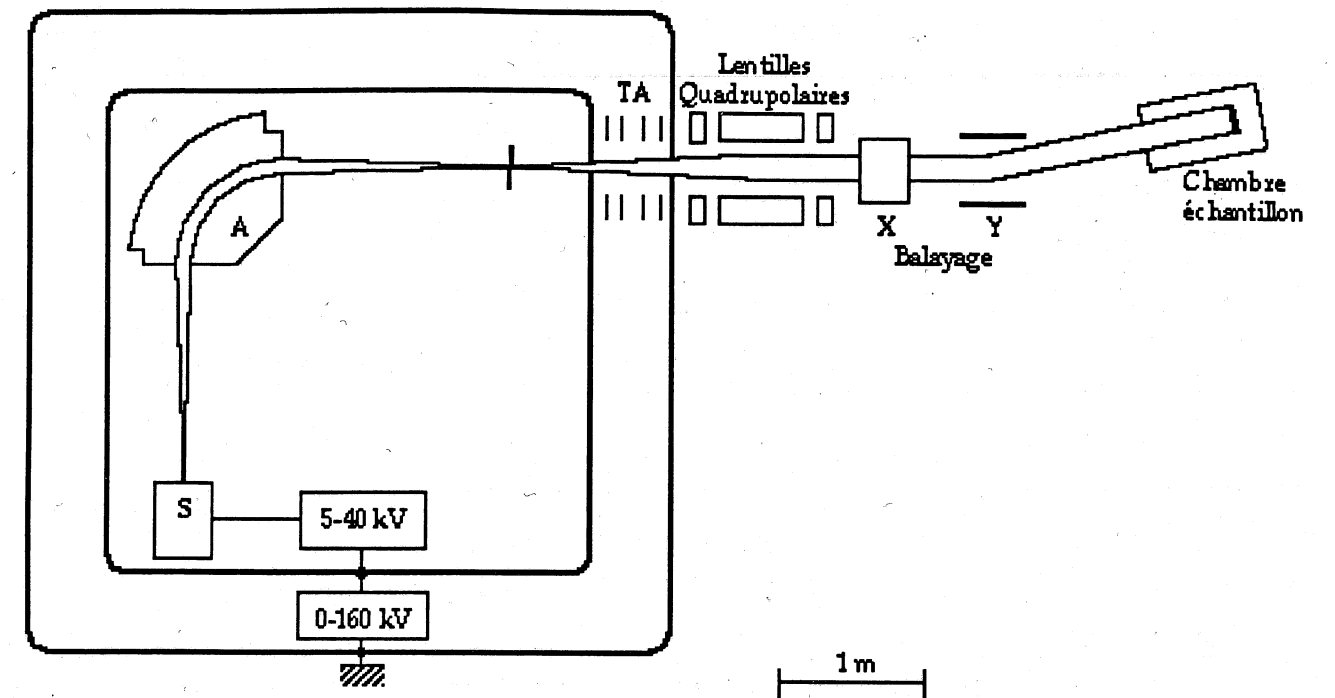


Figure 3.1.4 : Schéma de l'implanteur IRMA. S : source, A : aimant, TA : tube accélérateur

### III.1.2 Défauts dus à l'implantation ; structure du matériau cible après l'implantation.

Le résultat des interactions entre ions incidents et atomes de la cible crée du désordre, à cause des multiples chocs intervenus. Il y a, par conséquent, création de défauts dans la matrice cible.

Cette création de défauts se fait en trois temps au cours de l'implantation<sup>4</sup>.

On n'a pas pu observer directement les trois étapes de la création des défauts car, comme nous allons le voir, les temps impartis sont très courts. Ce que nous allons exposer est en fait le résultat de simulations numériques.

- dans un premier temps (quelques dixièmes de picosecondes) se produit la collision entre l'ion incident et l'atome de la cible. Ce temps est celui nécessaire pour que tous les atomes déplacés aient fini leurs cascades successives. La conséquence de tout ceci est la création de paires de Frenkel, dont la quantité est d'autant plus importante que la fluence et l'énergie sont élevées.
- dans un second temps (durant environ une picoseconde), le nombre de défauts, créés en très grande quantité au cours de la première phase, décroît fortement (d'environ 60 %). Au cours de cette étape, les paires de Frenkel restées proches sont instables et se recombinent spontanément.
- enfin, toute la partie de la cible affectée par la cascade subit une trempe qui correspond au retour à l'équilibre thermique de la zone implantée avec le reste de l'échantillon ; c'est à partir de cette phase que la température de la cible joue un rôle important sur la microstructure future de l'échantillon implanté. En effet,

suivant sa valeur, la mobilité des défauts créés sera plus ou moins conséquente. Ce processus dure quelques picosecondes.

Ensuite, sur une échelle de temps beaucoup plus importante, la température de l'échantillon va continuer à fixer l'état microstructural de l'échantillon, puisque l'on va pouvoir, par la même, faire évoluer les défauts.

Si la cible était cristallisée au départ, on peut - avec une fluence suffisante - arriver à obtenir une amorphisation. Ce point est à considérer avec soin si l'on veut créer par implantation ionique des matériaux cristallins. Le fait important à noter est que l'implantation ionique est un procédé d'élaboration totalement hors équilibre thermodynamique, ce qui implique que les phases que l'on va pouvoir former grâce à cette technique le sont aussi. On peut notamment former ainsi des composés ayant des compositions supérieures à la limite de solubilité habituellement constatée. Ceci permet la synthèse de nouvelles phases ou de phases difficiles à obtenir par des méthodes d'élaboration plus conventionnelles. Ceci nous a amené à nous tourner vers cette technique pour essayer d'élaborer le nitrure de fer métastable  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ .

Dans le cas particulier de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ , le problème posé est d'essayer de former cette phase par une technique qui ne provoque pas l'apparition d'austénite, phase paramagnétique, comme cela est le cas lorsque l'on élabore des nitrures de fer par nitruration gazeuse<sup>5</sup> où l'on effectue un traitement thermique à 700-750 °C dans une atmosphère hydrogène-ammoniac, suivi d'une trempe à l'azote liquide puis d'un revenu à une température comprise entre 120 et 160°C. Le matériau obtenu à la suite de ces traitements thermiques est constitué de martensite-azote  $\alpha'$ , de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  et d'austénite. Notre but est d'obtenir un échantillon contenant le plus possible de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  dans l'optique d'utiliser ses propriétés magnétiques intéressantes (cf chapitre I), la présence d'austénite paramagnétique étant bien entendu néfaste à l'obtention de ce qui est recherché.

### III.2 La pulvérisation radio-fréquence

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu sous pression réduite (1.33 à 133 Pa). Cette méthode permet de déposer tout type de matériau sur différents substrats, supportant une mise sous vide et un léger échauffement (60 à 70°C).

#### III.2.1 - Principe de fonctionnement en mode radiofréquence (RF)

Le matériau à déposer, appelé "matériau cible" est introduit dans l'enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) alimentée par une tension alternative RF.

Une deuxième électrode (anode) est disposée parallèlement à la cible à une distance de quelques cm. On utilise souvent l'anode comme porte-substrat.

Il y a deux modes de fonctionnement déterminés par la fréquence mise en œuvre.

- A basse fréquence ( $f \leq 50$  kHz) : la mobilité des particules chargées est telle qu'elles se comportent comme un système Diode DC, c'est à dire qu'il y a ionisation du gaz résiduel du fait de l'action du champ électrique créé entre les deux plaques (cible et substrat), ce qui permet aux ions gazeux chargés positivement d'être violemment projetés sur la cible ; il y a alors arrachement des atomes de celle-ci, lesquels vont se déposer sur le substrat. Comme l'alimentation est alternative, il y a alternance de polarité pour chaque électrode et, ceci implique donc une pulvérisation des deux électrodes.

- A haute fréquence : Les électrons du plasma oscillent dans le champ avec une énergie suffisante pour ioniser les atomes de gaz résiduel (Ar), réduisant ainsi la dépendance de la décharge vis à vis de l'émission secondaire d'électrons de la cible. Par le calcul, on montre que la fréquence nécessaire se situe entre 1 et 30 MHz ; on utilise la fréquence 13,56 MHz, car c'est la seule disponible dans ce domaine (domaine de la radio communication). A cette fréquence, les ions du plasma sont suffisamment immobiles (à cause de leur masse élevée) pour que l'on puisse négliger le bombardement ionique. C'est donc le bombardement électronique qui permet l'arrachement des atomes (de la cible ou du substrat, puisqu'il y a alternance).

Pour obtenir un meilleur rendement on utilise, en plus du mode de pulvérisation RF, l'effet Magnétron. Le Magnétron est un champ magnétique parallèle à la cible de façon à ce que les électrons s'enroulent autour des lignes de champ, ce qui a pour conséquence une augmentation de la densité électronique à proximité de la cible d'où une ionisation et par la même une pulvérisation plus importante

#### III.2.2. - Adaptation à notre expérience

En ce qui concerne  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ , la pulvérisation cathodique R.F. a été effectuée sur trois substrats différents. Le premier est une plaquette de verre, le second du NaCl et le troisième du MgO monocristallin (100). Cette diversité de substrats est liée à l'utilisation que l'on fera de la couche élaborée. Le verre sert aux échantillons destinés à la spectroscopie Mössbauer, à la diffraction X, à l'ESCA et la R.B.S., car ces techniques nécessitent un échantillon rigide. Le NaCl sert de support aux échantillons étudiés en microscopie électronique en transmission car on doit examiner la couche de fer seule : de fait on utilise du NaCl, car une fois la couche pulvérisée, on peut la retirer en dissolvant le sel dans de l'eau additionnée d'alcool (il faut faire attention à ne pas oxyder le fer dans la solution). Afin de mettre en évidence une éventuelle influence du substrat sur la cristallinité des couches obtenues, nous avons déposé également du fer sur des substrats de MgO monocristallin, en effet, il existe des relations d'orientation cristalline entre le fer  $\alpha$  et le MgO (100) qui sont :  $(001)_{\text{Fe}} \parallel (001)_{\text{MgO}}$  et

$(110)_{Fe} \parallel (100)_{MgO}$ . En particulier pour la première, on obtient donc des couches de fer texturées avec  $\langle 001 \rangle \perp$  plan du film.

Le matériau cible est un échantillon de fer enrichi en isotope  $^{57}\text{Fe}$ , qui est l'isotope résonant en Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}=2\%$  du fer naturel). Ceci nous a permis d'étudier des couches de fer très enrichies en  $^{57}\text{Fe}$  (80%) et donc de se placer dans de meilleures conditions expérimentales vis à vis de la spectrométrie Mössbauer.

### III.3 Les échantillons étudiés

Nous avons étudié plusieurs types d'échantillons, que nous classerons en deux grandes familles :

- les échantillons de fer ARMCO implantés,
- les couches minces de  $^{57}\text{Fe}$  implantées.

Ensuite un troisième type d'échantillons (qui se placent un peu à part dans ce travail) constitué par des nitrures élaborés par voie gazeuse, qui nous ont été fournis par MM. Génin et Fall du Centre Maurice Letort de Nancy, sur lesquels des examens par diffraction neutronique, spectrométrie Mössbauer et diffraction des rayons X doivent permettre de définir les moments magnétiques associés aux différents atomes de fer de la structure du nitrure  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ .

#### III.3.1 Les échantillons de fer ARMCO

Cette famille d'échantillons a tout d'abord été étudiée afin de confronter les résultats obtenus avec ceux évoqués ou décrits dans la bibliographie. Pour cela, nous avons effectué des implantations à 60 keV d'ions  $\text{N}^+$  dans des échantillons massifs.

Le matériau utilisé est du fer ARMCO Telar 57 dont la composition nominale est donnée dans le Tableau 3.3.1.

Fe	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	N
base	0.005	0.010	0.460	0.011	0.035	0.088	0.040	0.004

Tableau 3.3.1 : Composition nominale en pourcentage massique du fer ARMCO Telar 57

Les implantations avaient les caractéristiques suivantes :

Energie (keV)	$R_p$ (nm)	$\Delta R_p$ (nm)	Fluence ( $\text{N}^+/\text{cm}^2$ )	Concentration N (at. %)
60	67	28	$5 \cdot 10^{16}$	4.5
			$2 \cdot 10^{17}$	18.0

Tableau 3.3.2 : Caractéristiques des implantations effectuées sur le fer ARMCO

Les échantillons massifs étaient des tranches issues d'une barre de fer ARMCO de diamètre 20 mm et d'une épaisseur d'environ 2 mm. Ils ont été prélevés par tronçonnage puis polis mécaniquement, d'abord au papier abrasif jusqu'au grain P1200, puis à l'alumine "24 h". Ils ont ensuite subi un traitement thermique à 850°C sous hydrogène pendant 8 h afin de restaurer la microstructure. Ils ont été refroidis lentement (150°/h), puis ont subi un polissage électrolytique.

Les spectre CEMS du fer ARMCO avant implantation est représenté Figure 3.3.1. Les paramètres hyperfins de cet échantillons sont :  $H = 330$  kOe,  $\delta$  et  $\epsilon = 0.00$  mm/s, la largeur de raie  $\Gamma$  est égale à 0.25 mm/s.

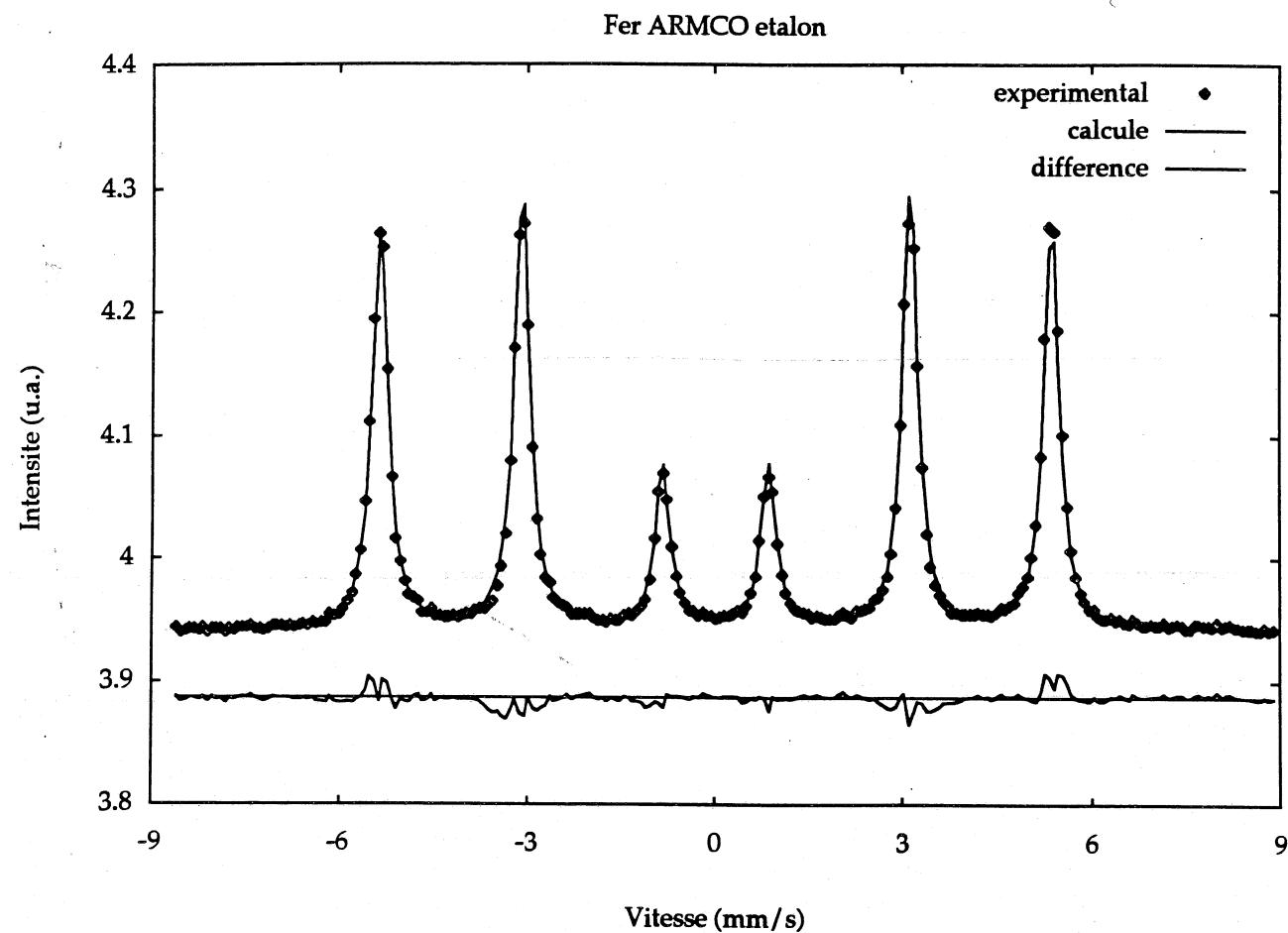
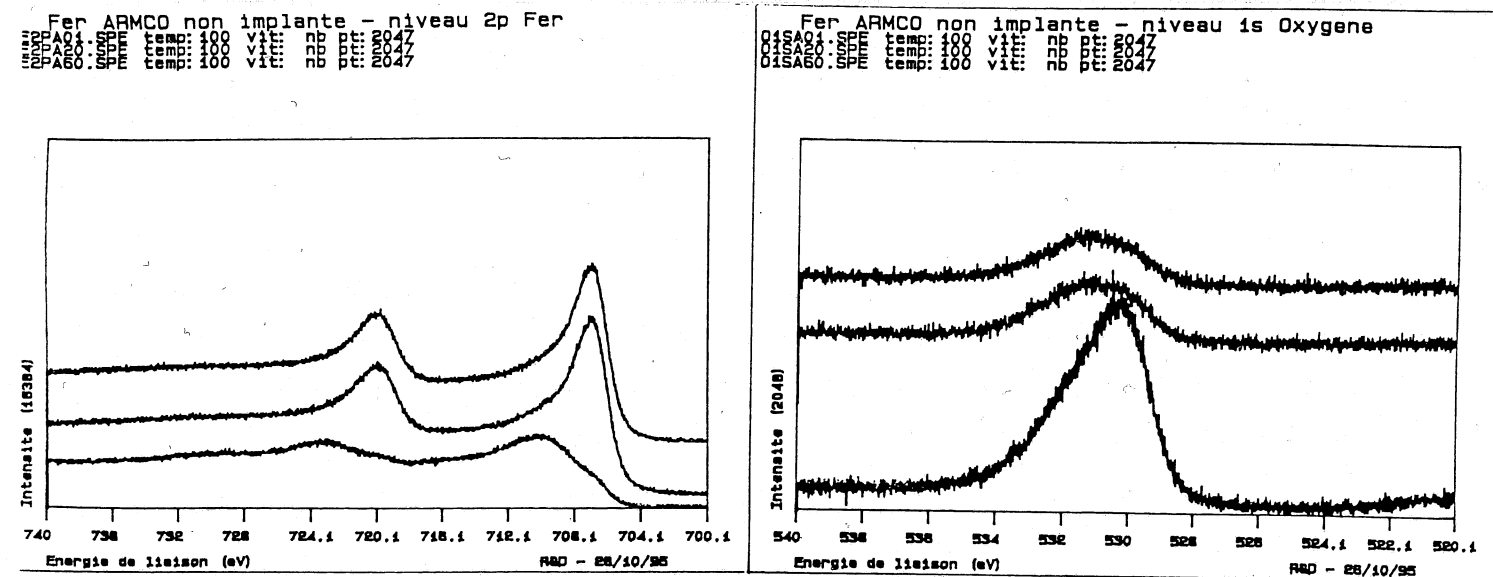


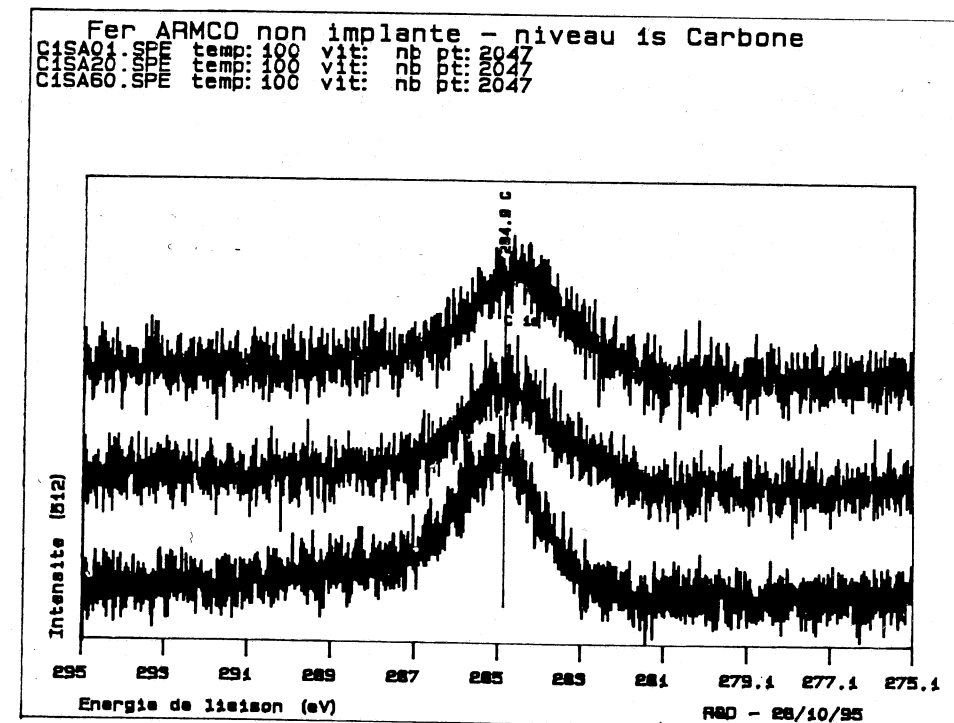
Figure 3.3.1 : Spectre Mössbauer du fer ARMCO non implanté.

Afin de connaître la composition chimique des échantillons non implantés, et plus particulièrement pour déceler la présence d'oxygène et de carbone, les échantillons ont été étudiés à l'aide de la spectroscopie de photoélectrons X. Les spectres obtenus sont donnés dans la Figure 3.3.2. Conformément à la composition nominale du fer ARMCO Telar 57 (Tableau 3.3.1), on note la présence de carbone dans les échantillons avec aussi une certaine quantité d'oxygène. La quantité de carbone est très faible et constante dans le matériau. En ce qui concerne l'oxygène, en extrême surface sa quantité est très importante du fait de la contamination provoquée par l'air, cette quantité chute d'un facteur 4 et se stabilise ensuite dans la profondeur de l'échantillon. Lorsque l'on étudie le niveau 2p du fer, on constate qu'en extrême surface, la valeur de l'énergie de liaison du niveau  $2p^{3/2}$  est égale à 710 eV, ce qui correspond à la présence de  $Fe_2O_3$ , pour les profondeurs supérieures, l'énergie de liaison du niveau  $2p^{3/2}$  est égale à 707 eV qui est caractéristique du fer pur.



(a)

(b)



(c)

Figure 3.3.2 : spectres ESCA du fer ARMCO non implanté : (a) niveau Fe 2p, (b) niveau O 1s, (c) niveau C 1s.

De cette étude préliminaire des échantillons de fer ARMCO non implantés, nous pouvons en tirer plusieurs conclusions :

- les échantillons que nous allons étudier ne sont pas constitués de fer pur, ils contiennent des impuretés



• ces impuretés sont de diverse nature : Si, Mn, P, S, Al, Cu ainsi que carbone et oxygène,

• la présence de ces impuretés n'est pas gênante pour les expériences que nous allons mener en particulier pour la spectroscopie Mössbauer car le spectre des échantillons non implantés est celui d'un échantillon de fer  $\alpha$  pur.

### III.3.2 Les couches minces de $^{57}\text{Fe}$

Nous avons utilisé des lames minces de  $^{57}\text{Fe}$  préparées par pulvérisation cathodique radio fréquence. Ces couches d'une épaisseur de 50 nm, ont été déposées sur différents substrats : verre, NaCl et MgO monocristallin (100). Après la pulvérisation, les échantillons ont été soumis à différents traitements avant l'implantation.

En premier lieu les couches de fer déposées sur NaCl ont été séparées de leur substrat : à cette fin les échantillons ont été immergés dans un mélange (eau + éthanol) afin de dissoudre le sel sans oxyder les couches. La couche de fer libérée a été recueillie sur des grilles de microscopie en cuivre.

Tous les échantillons ont été recuits à 500°C sous vide secondaire ( $p < 1.33 \cdot 10^{-4}$  Pa) dans le caisson de l'implanteur. Ce traitement avait pour but de faire grossir les grains de fer dans la couche. L'effet de grossissement des grains est visible sur les micrographies de la figure 3.3.1 où l'on voit l'état des couches avant et après un recuit à 500°C de 45 mn. La taille de grains passe en effet de 10 nm à environ 130 nm en moyenne après recuit.

Les échantillons ainsi préparés sont ensuite implantés en ions azote à une énergie de 20 keV et à différentes fluences. A cette énergie, la profondeur moyenne projetée vaut 24 nm et la dispersion 12 nm. Le tableau 3.3.3 rassemble les différentes fluences utilisées ainsi que les concentrations en azote correspondantes.

Fluence ( $\text{N}^+ / \text{cm}^2$ )	Concentration N (at. %)
$1.5 \cdot 10^{16}$	6
$2.0 \cdot 10^{16}$	8
$2.5 \cdot 10^{16}$	10
$3.0 \cdot 10^{16}$	12

Tableau 3.3.3 : Caractéristiques des implantations effectuées sur les couches minces de fer  $^{57}$

Les couches vont ensuite subir différents traitements thermiques afin de suivre leur évolution microstructurale. Ceci dans le but de déterminer et de comprendre les mécanismes conduisant à la formation du nitrure  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ . L'étude a été menée de la façon suivante :

• afin de caractériser l'état des échantillons après l'implantation, ils sont tout d'abord étudiés sans recuit dans l'état que nous appelons "brut d'implantation",

• ensuite ils subissent trois recuits successifs cumulés de 30 mn sous un vide secondaire de  $1.33 \cdot 10^{-4}$  Pa à des températures de 150°C, 200°C et 250°C. Le choix de ces

températures étant justifié par les travaux de Cheng et Mittemeijer<sup>6</sup>, qui fixent le domaine de température de stabilité de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  entre 120 et 220°C pour des échantillons élaborés par nitruration gazeuse. Entre chaque recuit, les échantillons sont caractérisés en CEMS et aimantation. Du fait de la lourdeur de ces méthodes d'analyse, notamment du CEMS, nous nous sommes volontairement limité à ces quelques températures (ceci pour les couches déposées sur les substrats de verre).

• nous avons aussi étudié une couche de même épaisseur, mais déposée sur un substrat de MgO monocristallin. Cette couche a ensuite été implantée à la dose de  $3.0 \cdot 10^{16}$   $\text{N}^+ / \text{cm}^2$  à 20 keV, ceci dans le but d'observer l'influence de la cristallinité du substrat sur lequel la couche est déposée (verre : amorphe, et MgO : monocristallin).

• en ce qui concerne les couches destinées à l'étude en microscopie électronique en transmission, les recuits successifs sont effectués in-situ dans le microscope à l'aide d'un porte-échantillon chauffant. Ceci a notamment comme intérêt de pouvoir suivre la cinétique avec des incréments de température plus petits que dans le cas des échantillons sur verre.

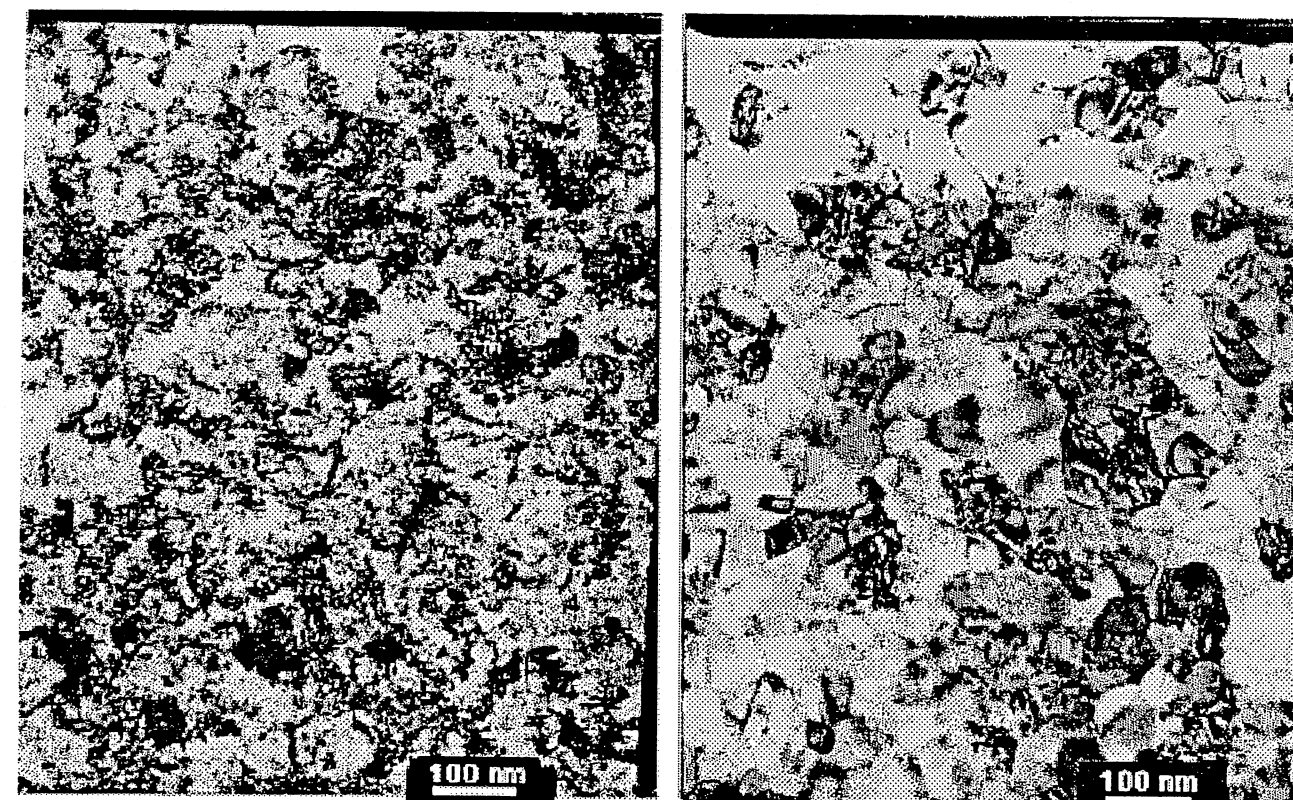


Figure 3.3.3 : Micrographie électronique d'une couche de  $^{57}\text{Fe}$  : (a) avant recuit, (b) après recuit in-situ de 500°C 45 mn

Index du chapitre III



—Equations—

- (3.1.1) III.3
- (3.1.2) charge totale déposée durant l'implantation III.3
- (3.1.3) définition du facteur cinématique III.3
- (3.1.4) définition du parcours moyen projeté III.4
- (3.1.5) définition du stragglng ou dispersion III.4
- (3.1.6) définition du skewness ou coefficient de symétrie III.4
- (3.1.7) définition du kurtosis ou coefficient d'aplatissement III.5
- (3.1.8) expression du profil d'implantation III.6
- (3.1.9) épaisseur abrasée III.7
- (3.1.10) expression analytique du profil de distribution tenant compte de l'abrasion III.7

—C—

- coefficient d'aplatissement III.4
- coefficient de symétrie III.4
- courant ionique III.3

—D—

- dispersion  $\sigma$  (stragglng) III.4
- $\Delta R_p$  III.4

—É—

- épaisseur abrasée III.7

—F—

- fluence III.2

—K—

- kurtosis III.4

—P—

- parcours moyen projeté  $R_p$  III.4

—S—

- skewness III.4

Figure :

- Figure 3.1.1 : Schéma de collision utilisé pour établir l'expression du coefficient cinématique .....III.4
- Figure 3.1.2 : Profils d'implantation d'ions azote dans le fer à différentes énergies (simulation TRIM)III.6
- Figure 3.1.3 : Evolution de la profondeur moyenne et de la dispersion de la distribution d'ions azote dans une cible de fer en fonction de l'énergie d'implantation.....III.6
- Figure 3.1.4 : Schéma de l'implanteur IRMA. S : source, A : aimant, TA : tube accélérateur .....III.8

- Figure 3.3.1 : Spectre Mössbauer du fer ARMCO non implanté. ....III.13
- Figure 3.3.2 : spectres ESCA du fer ARMCO non implanté : (a) niveau Fe 2p, (b) niveau O 1s, (c) niveau C 1s et (d) niveau N 1s.....III.14
- Figure 3.3.3 : Micrographie électronique d'une couche de  $^{57}\text{Fe}$  : (a) avant recuit, (b) après recuit in-situ de 500°C 45 mn.....III.16

Tableaux :

- Tableau 3.3.1 : Composition nominale en pourcentage massique du fer ARMCO Telar 57 .....III.12
- Tableau 3.3.2 : Caractéristiques des implantations effectuées sur le fer ARMCO .....III.12
- Tableau 3.3.3 : Caractéristiques des implantations effectuées sur les couches minces de fer  $^{57}$  .....III.15

Références :

- <sup>1</sup>J. CHAUMONT, E. COTTEREAU, M. TOULEMONDE, Solid State Phenomena, 30 & 31, 149-168, (1993)
- <sup>2</sup>E. BALANZAT, S. BOUFFARD, Solid State Phenomena, 30 & 31, 7-74, (1993)
- <sup>3</sup>T. BARNAVON, Thèse Docteur 3ème cycle, Lyon, (1982)

---

<sup>4</sup>N.V. DOAN, F. ROSSI, Solid State Phenomena, 30  
& 31, 75-106, (1993)

<sup>5</sup>K.H. JACK, Proc. Roy. Soc. A, 208, 216-224, (1951)

<sup>6</sup>L. CHENG, E.J. MITTEMEIJER, Met. Trans. A,  
21A, 13, (1990)

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer  
implantées en ions azote

## Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote .....IV.2

IV.1. Etude des échantillons de fer massif implantés en ions azote.....	IV.3
IV.1.1. Étude de l'implantation $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ 60 keV.....	IV.3
IV.1.1.1. Spectrométrie de photoélectrons X.....	IV.3
IV.1.1.2. Étude Mössbauer.....	IV.7
IV.1.1.3. Diffraction des rayons X en incidence faible.....	IV.11
IV.1.2. Etude de l'implantation $5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ 60 keV.....	IV.13
IV.1.2.1. Etude Mössbauer.....	IV.13
IV.1.2.2. Étude par rayons X en incidence faible.....	IV.21
IV.1.3. Conclusions sur les échantillons de fer massifs implantés en ions azote.....	IV.22
IV.2. Etude des couches minces de fer 57 implantées en ions azote en fonction de la dose d'implantation et de la température de recuit.....	IV.24
IV.2.1. Etude Mössbauer.....	IV.25
IV.2.2. Evolution des caractéristiques magnétiques.....	IV.40
IV.2.3. Observation en ESCA des couches implantées à $3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ .....	IV.42
IV.2.4. Etude en microscopie électronique en transmission des couches implantées. Evolution de la microstructure au cours du recuit.....	IV.43
IV.2.4.1. Etude des échantillons implantés $1.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ et $2.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ .....	IV.43
IV.2.4.2. Etude des échantillons implantés $2.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ .....	IV.49
IV.2.4.3. Etude des échantillons implantés $3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ .....	IV.53
IV.2.5. Echantillon déposé sur substrat monocristallin MgO (100) implanté $3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ .....	IV.54
IV.2.6. Etude in-situ de l'implantation ionique à chaud (120°C).....	IV.56
IV.2.7. Conclusions sur les couches minces de fer implantées.....	IV.57
Index du Chapitre IV.....	IV.59

## Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote

### IV.1. Etude des échantillons de fer massif implantés en ions azote.

Les échantillons de fer ARMCO implantés en ions azote, ont constitué la première étape de notre étude. Le but était de vérifier certains des résultats publiés par ailleurs dans la littérature à propos des implantations dans des échantillons massifs. En particulier, il nous a semblé intéressant d'étudier deux cas extrêmes de doses d'azote implantées dans le fer, à savoir :

- l'étude d'un échantillon ayant subi une implantation d'azote de  $2.0 \cdot 10^{17} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  à 60 keV, ce qui correspond à une concentration atomique moyenne de 18% en azote,
- l'étude d'une martensite fer azote d'une composition de 4.5% atomique en azote, qui a été préparée par l'implantation dans le fer ARMCO d'une dose de  $5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  à 60 keV.

De plus l'étude de ces échantillons nous a permis de préciser certains points expérimentaux qui ont ensuite été utilisés lors de l'étude des couches minces implantées.

#### IV.1.1. Étude de l'implantation $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ 60 keV.

##### IV.1.1.1. Spectrométrie de photoélectrons X.

L'étude XPS a uniquement été menée sur des échantillons implantés  $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  à 60 keV. Des essais effectués sur l'autre fluence d'implantation ( $5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  à 60 keV) ne nous ont pas permis d'effectuer une analyse quantitative satisfaisante, compte tenu de la faible quantité d'azote introduite dans l'échantillon (4% atomique), et de la faible section efficace de l'azote en XPS (voir le chapitre II).

L'échantillon implanté à  $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  a donc été étudié en XPS. Il est à noter, par rapport à une implantation  $5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  à 60 keV, que seule la dose est différente. Par conséquent les profils que obtenons ne se différencient que par l'intensité des pics observés, l'allure du profil restera la même. Le profil obtenu est donc valable pour les deux doses d'implantation.

Les échantillons étudiés ont subi un recuit de 2 heures à 150°C sous vide secondaire ( $P < 1.33 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ ) après l'implantation, ceci afin d'éviter toute oxydation lors du recuit.

Nous avons suivi l'évolution des seuils N 1s, Fe 2p, O 1s et C 1s en fonction du temps d'abrasion de l'échantillon par des ions argon de 3 keV. Nous avons étudié :

- l'aire des pics : elle nous permet de tracer le profil de concentration des éléments dans l'échantillon et notamment le profil de concentration de l'azote (Figure 4.1.1). La vitesse d'abrasion était, avec nos conditions expérimentales, de 0.5 nm par minute.
- la position des pics en énergie : elle nous donne les déplacements en énergie induits par la liaison Fe-N ainsi que l'état chimique des éléments dans l'échantillon.

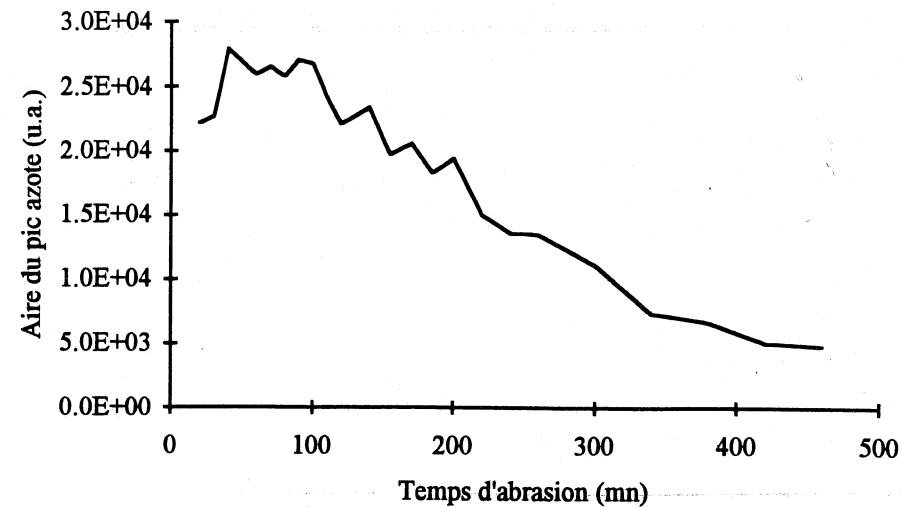


Figure 4.1.1: Profil de concentration de l'azote dans le fer implanté  $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  60 keV déterminé par XPS

Le profil de concentration nous montre l'effet du recuit sur la distribution des atomes d'azote implantés. Le profil initial d'implantation est, d'après les simulations effectuées par TRIM (voir chapitres II et III), une gaussienne centrée sur 130 mn d'abrasion soit environ 67 nm. On le voit, lorsque l'on compare le profil donné par TRIM (cf fig 3.1.2) et le profil observé après recuit est modifié. Ceci de deux manières :

- tout d'abord, on peut observer une diffusion des atomes d'azote vers l'intérieur de l'échantillon où la concentration en azote est nulle, ce qui amène un gradient de concentration d'azote. Ce résultat est bien cohérent avec les données de diffusion et, nous allons le voir par la suite, il sera aussi confirmé par les analyses de diffraction des rayons X en incidence faible.
- on peut, de plus, observer en extrême surface (15 mn soit 7.5 nm en dessous de la surface de l'échantillon), un enrichissement de l'échantillon en azote. En effet, la distribution d'azote passe par un maximum à 90 mn d'abrasion soit environ 45 nm. Ce phénomène d'enrichissement en surface est provoqué par la migration des atomes d'azote vers la surface de l'échantillon. Le recuit s'effectuant sous vide secondaire, le gradient de concentration d'azote entre l'échantillon et le milieu extérieur est très important, les atomes d'azote vont donc avoir tendance à quitter l'échantillon, ceci de manière d'autant plus importante que le coefficient de diffusion de l'azote dans le fer est élevé. En effet, le coefficient de diffusion de l'azote dans le fer (donné par la relation 4.1.3) vaut  $1.7 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $150^\circ\text{C}$  ce qui donne comme longueur de diffusion après deux heures à  $150^\circ\text{C}$   $\sqrt{2Dt} = 1.6 \mu\text{m}$ . Cependant, la surface de l'échantillon constituant une barrière de diffusion, le flux d'atomes d'azote sortant de l'échantillon se trouve inférieur au flux d'azote provenant de l'intérieur de l'échantillon, et l'on a une accumulation des atomes d'azote en extrême

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4.1.3)$$

avec :  $\begin{cases} E = 77,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ D_0 = 66 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \end{cases}$

L'analyse des seuils des différents éléments étudiés fait apparaître que les échantillons ne sont pas uniquement constitués de fer et d'azote, mais aussi d'une faible concentration de carbone et d'oxygène. Ceci provenant de l'élaboration du matériau (cf composition nominale du Telar 57 tableau 3.3.3). Les seuils 1s du carbone et de l'oxygène à différents temps d'abrasion sont représentés sur la Figure 4.1.2. On peut remarquer l'effet de la contamination de surface pour les temps d'abrasion inférieurs à 10 mn (soit 5 nm). Au-delà, les pics n'évoluent plus ni en position ni en intensité, il reste un pic résiduel d'oxygène et de carbone dans des teneurs égales à celles observées dans le matériau non implanté.

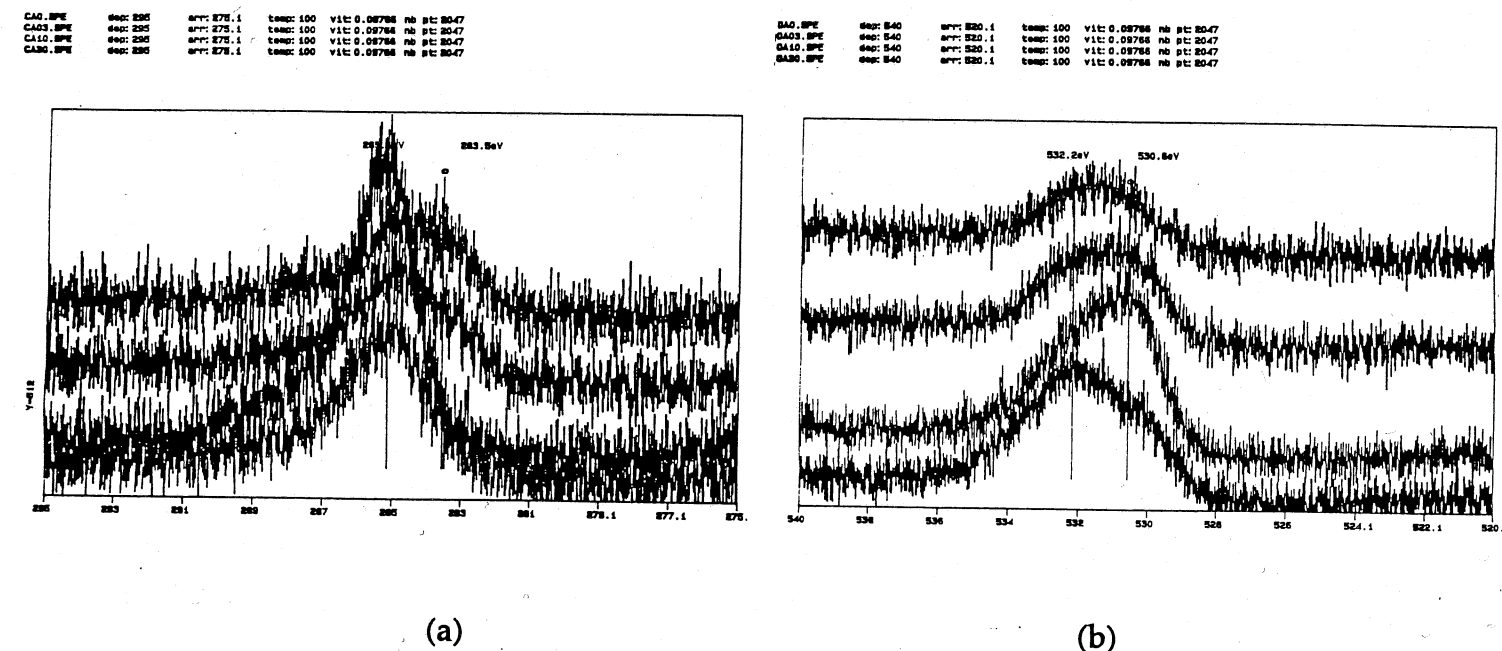


Figure 4.1.2: Evolution des seuils (a) C 1s et (b) O 1s en fonction du temps d'abrasion pour les échantillons implantés  $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  60 keV

La Figure 4.1.3 et la Figure 4.1.5 représentent respectivement les pics N 1s et Fe 2p après différents temps d'abrasion (0 mn, 3 mn, 10 mn et 20 mn) ou (0 nm, 1.5 nm, 5 nm et 10 nm). Concernant le niveau  $2p^{3/2}$  du fer, on observe un déplacement en énergie d'un électron-volt, celui-ci passant de 711 eV en surface à 710 eV après 3 mn d'abrasion soit 1.5 nm. La valeur de 711 eV (Figure 4.1.5) correspond à une liaison Fe-O laissant supposer la présence d'oxyde de fer en surface de l'échantillon, par la suite, on n'observe plus cette liaison Fe-O dans l'échantillon. Ce phénomène est tout à fait normal il est dû à l'oxygène adsorbé à la

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote surface. Un effet d'oxydation semblable est aussi observable sur le niveau 1s de l'azote puisque la position du pic subit un déplacement de +2 eV. Il se situe à 399.8 eV et traduit la présence de liaisons N-O.

Pour les temps d'abrasion supérieurs à 3 mn, la position en énergie des niveaux du fer n'évolue plus et reste égale à 707.3 eV. Cette valeur ne correspond pas à une liaison Fe-Fe (nommée Fe<sup>0</sup>) dont la valeur est 706.8 eV, ni à une liaison Fe-O. Nous attribuons ce décalage de 0.5 eV à la présence de l'azote implanté. La Figure 4.1.4 représente les niveaux 2p<sup>3/2</sup> du fer avant et après implantation. Le déplacement dû à la liaison Fe-N y est clairement visible. En ce qui concerne le niveau 1s de l'azote, celui-ci se positionne à 397.8 eV énergie que nous attribuons à la liaison Fe-N.

1 . Fe Implante N2 . 2E17 . Evolution N1s avec Ar+

NA0.SPE	dep: 408	arr: 388.1	temp: 100	vit: 0.09766	nb pt: 2047
NA03.SPE	dep: 408	arr: 388.1	temp: 100	vit: 0.09766	nb pt: 2047
NA10.SPE	dep: 408	arr: 388.1	temp: 100	vit: 0.09766	nb pt: 2047
NA20.SPE	dep: 408	arr: 388.1	temp: 100	vit: 0.09766	nb pt: 2047

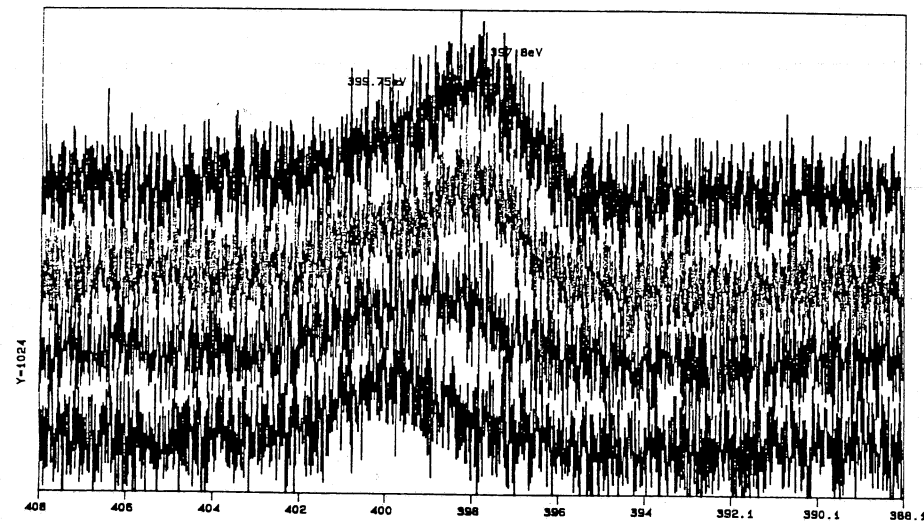


Figure 4.1.3 : évolution du niveau N1s du fer ARMCO implanté  $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  60 keV en fonction du temps d'abrasion

Ces expériences de spectrométrie de photoélectrons X nous permettent donc d'obtenir le profil de concentration en azote des échantillons implantés. En particulier, l'effet du recuit est clairement montré par la modification du profil initial. Par l'effet de la diffusion de l'azote dans le fer, on observe d'une part un enrichissement en azote aux abords de la surface de l'échantillon et d'autre part une diffusion des atomes d'azote vers l'intérieur du matériau. Ces deux phénomènes étant provoqués par le gradient de concentration présent dans l'échantillon avec d'un côté une surface en contact avec le vide secondaire régnant dans le four, et de l'autre côté un échantillon constitué de fer pratiquement pur par conséquent exempt d'azote.

Nous avons pu, grâce à ces expériences, déterminer le déplacement chimique sur le

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote seuil 2p du fer induit par la liaison Fe-N. Celui-ci est évalué à 0.5 eV.

Zoom Fe pur et Fe nitrure ( 2E17 ) .

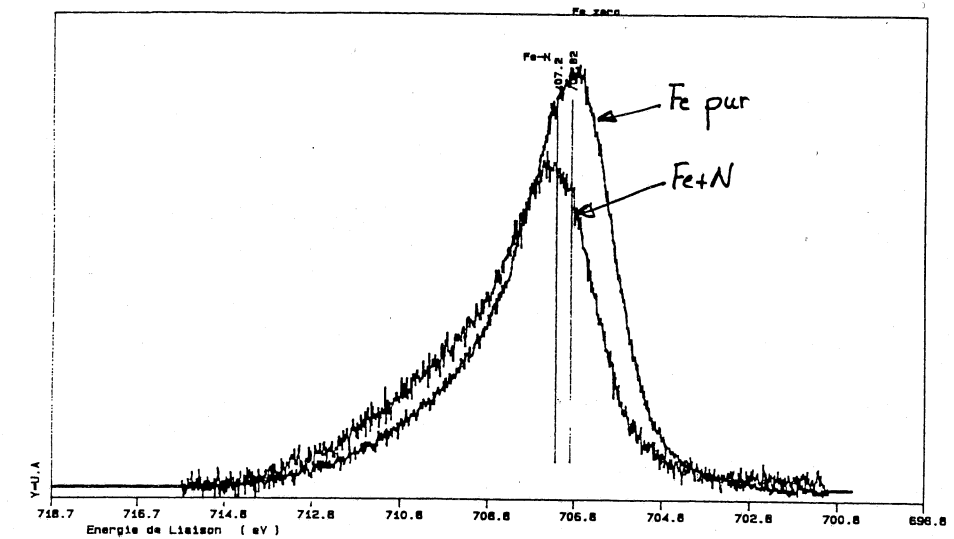


Figure 4.1.4: comparaison du niveau Fe 2p du fer ARMCO sans implantation et implanté  $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  60 keV montrant le déplacement chimique induit par l'azote.

1 . Fe Implante N2 . 2E17 . Evolution Fe 2p avec Ar+

FEA0.SPE	dep: 740	arr: 700.1	temp: 100	vit: 0.1953	nb pt: 2047
FEA03.SPE	dep: 740	arr: 700.1	temp: 100	vit: 0.1953	nb pt: 2047
FEA10.SPE	dep: 740	arr: 700.1	temp: 100	vit: 0.1953	nb pt: 2047
FEA20.SPE	dep: 740	arr: 700.1	temp: 100	vit: 0.1953	nb pt: 2047

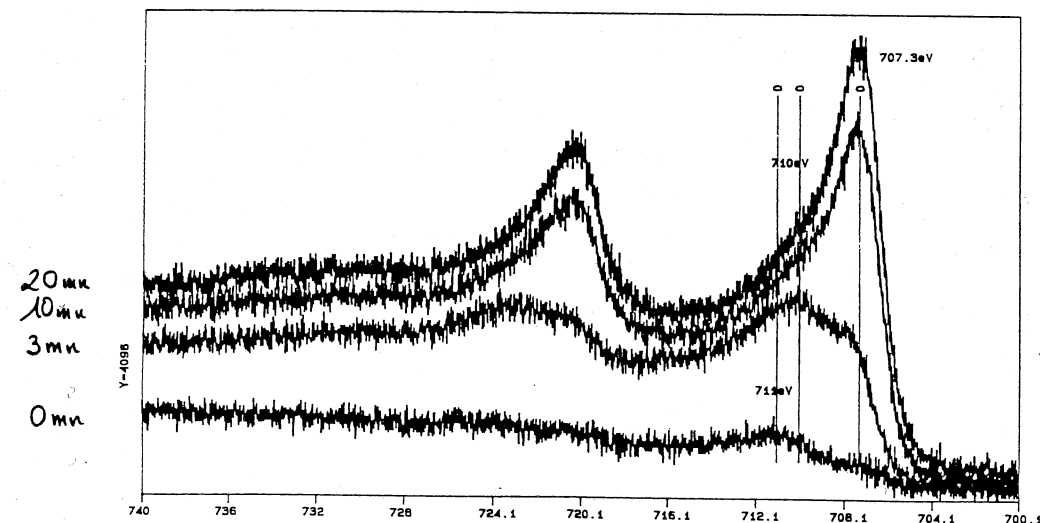


Figure 4.1.5: évolution du niveau Fe 2p du fer ARMCO implanté  $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  60 keV en fonction du temps d'abrasion

#### IV.1.1.2. Étude Mössbauer

Nous avons procédé à une analyse en sites discrets des spectres CEMS des échantillons implantés à  $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  à l'état brut d'implantation et après un recuit de 2 heures à 150°C

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote sous vide. Cette étude met en évidence la présence de sites magnétiques caractéristiques de quatre phases :

- la martensite  $\alpha'$  fer-azote (solution solide  $\alpha'$  d'azote dans le fer),
- le nitrure de fer  $\epsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N,
- le nitrure de fer  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N paramagnétique,
- le nitrure de fer  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

Les caractéristiques complètes du spectre Mössbauer dans l'état brut d'implantation et après le recuit à 150°C sous vide secondaire pendant 2 heures sont respectivement données dans les tableaux 4.1.1 et 4.1.2, et les spectres expérimentaux sont représentés figures 4.1.6 et 4.1.7.

Nous observons qu'entre ces deux spectres, la proportion des atomes de fer impliqués dans les nitrures  $\epsilon$  ferromagnétiques qui était de 29% diminue pour ne représenter que 23% après le recuit. De même, on peut observer une diminution de la population de la solution solide  $\alpha'$  d'azote dans le fer (de 69% à 53%), la population du nitrure paramagnétique  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N restant constante. Par contre, on observe l'apparition du nitrure  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (22% des atomes résonnants) qui s'est formé au détriment des deux phases ferromagnétiques  $\alpha'$  et  $\epsilon$ . La dose d'implantation initiale correspondait à une concentration en azote de 18% atomique. Cette concentration est proche de celle de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Il n'est donc pas étonnant d'observer la formation de cette phase thermodynamiquement stable à 150°C lors du recuit à cette même température. Il semble, de plus, que d'après les données Mössbauer que nous avons déterminé, que cette phase  $\gamma'$  est formée majoritairement à partir de la martensite (16%) le reste provenant de  $\epsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N (6%).

La présence de nitrures de fer hexagonaux de formule générale  $\epsilon$ -Fe<sub>2+x</sub>N dont les propriétés magnétiques varient en fonction de la composition (le nitrure  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N est paramagnétique et le nitrure  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N ferromagnétique) s'explique par des considérations cristallographiques. En effet, ces nitrures sont présents dans l'échantillon dès l'implantation sous forme de petits grains de quelques nanomètres distribués dans la matrice martensitique. Les paramètres cristallins de ces précipités sont proches de ceux de la martensite ( $d_{011}^{\alpha'} = 0.209$  nm,  $d_{11\bar{2}1}^{\epsilon} = 0.210$  nm), et on peut observer les relations d'orientation suivantes entre la martensite et les nitrures  $\epsilon^1$  :  $\{112\}_{\alpha'} \parallel \{11\bar{2}0\}_{\epsilon}$  et  $\{011\}_{\alpha'} \parallel \{11\bar{2}1\}_{\epsilon}$

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote

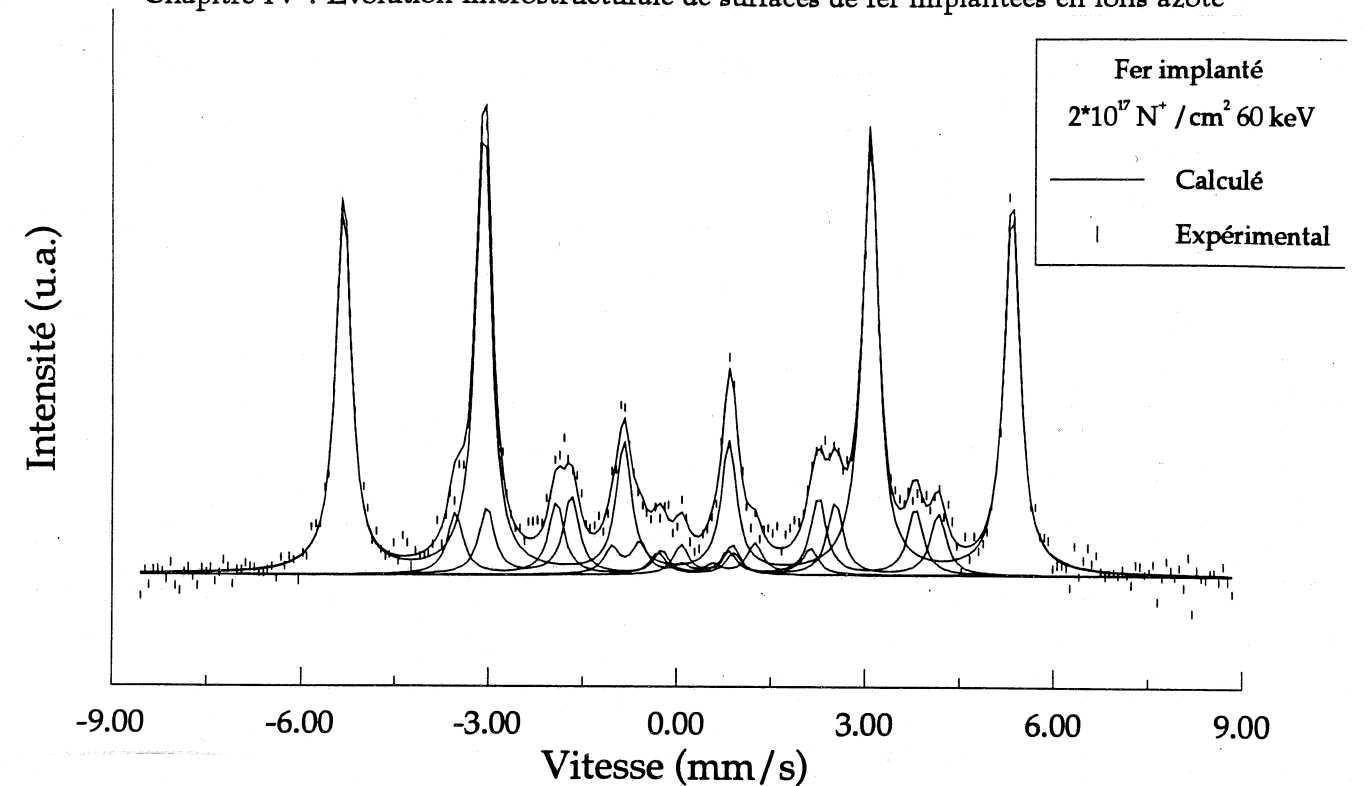


Figure 4.1.6: Spectre Mössbauer de l'échantillon implanté  $2.0 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  à 60 keV

$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H (kOe)	IR (%)	Phase	$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	IR (%)	Phase
0.00±0.01	0.00±0.01	332±1	69±1	Fe-N $\alpha'$	0.48±0.04	0.41±0.04	2±2	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N
0.31±0.04	0.01±0.04	239±1	12±2	$\epsilon$ -Fe <sub>2+x</sub> N				
0.34±0.04	0.05±0.04	212±1	12±2	$\epsilon$ -Fe <sub>2+x</sub> N				
0.44±0.04	0.11±0.04	99±1	5±2	$\epsilon$ -Fe <sub>2+x</sub> N				

Phases magnétiques

Phase non magnétique

Tableau 4.1.1: Paramètres Mössbauer de l'échantillon implanté  $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  60 keV brut d'implantation

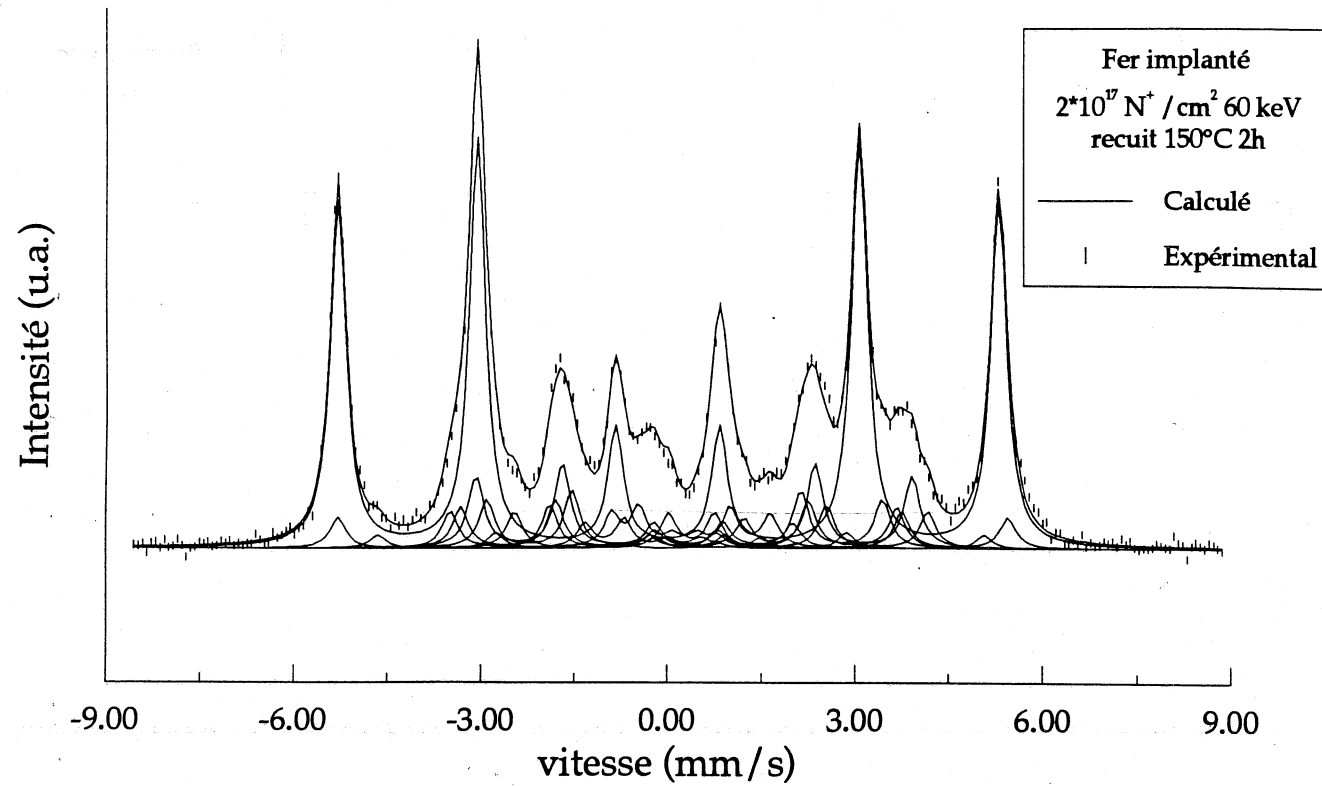


Figure 4.1.7: Spectre Mössbauer de l'échantillon implanté  $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  60 keV recuit  $150^\circ\text{C}$  2 heures

$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H (kOe)	IR (%)	Phase	$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	IR (%)	Phase
$0.00 \pm 0.01$	$0.00 \pm 0.01$	$331 \pm 1$	$53 \pm 1$	Fe-N $\alpha'$	$0.39 \pm 0.04$	$0.37 \pm 0.04$	$2 \pm 2$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$
$0.38 \pm 0.04$	$-0.29 \pm 0.04$	$341 \pm 1$	$5 \pm 2$	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$				
$0.21 \pm 0.04$	$-0.04 \pm 0.04$	$220 \pm 1$	$9 \pm 2$	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$				
$0.39 \pm 0.04$	$0.04 \pm 0.04$	$220 \pm 1$	$9 \pm 2$	$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$				
$0.31 \pm 0.04$	$0.08 \pm 0.04$	$302 \pm 1$	$2 \pm 2$	$\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$				
$0.31 \pm 0.04$	$-0.01 \pm 0.04$	$243 \pm 1$	$4 \pm 2$	$\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$				
$0.30 \pm 0.04$	$0.03 \pm 0.04$	$103 \pm 1$	$4 \pm 2$	$\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$				
$0.29 \pm 0.04$	$0.00 \pm 0.04$	$197 \pm 1$	$8 \pm 2$	$\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$				
$0.33 \pm 0.04$	$0.05 \pm 0.04$	$79 \pm 1$	$5 \pm 2$	$\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$				

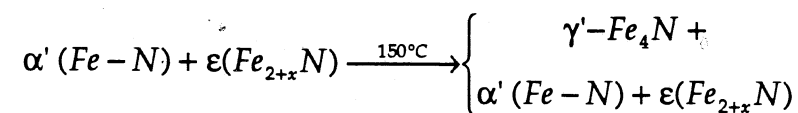
Phases magnétiques

Phase non magnétique

Tableau 4.1.2: Paramètres Mössbauer de l'échantillon implanté  $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  60 keV recuit  $150^\circ\text{C}$  2 heures

Lors du recuit, une partie de ces nitrures se transforme en nitrure  $\gamma'$ , fournissant ainsi l'azote nécessaire à cette phase pour atteindre sa composition de 25% atomique en azote. On peut ainsi considérer ces grains de  $\epsilon$  comme des sources d'azote dispersées au milieu de la matrice cubique centrée.

Nous pouvons donc résumer l'effet du recuit à l'aide du schéma suivant :



IV.1.1.3. Diffraction des rayons X en incidence faible

L'étude par diffraction des rayons X en incidence faible nous a permis de connaître l'évolution des phases formées en fonction de la profondeur. La Figure 4.1.8 représente les spectres obtenus à différents angles d'incidence des rayons X sur l'échantillon. Le Tableau 4.1.3 rassemble les données numériques concernant ces spectres. On peut noter l'apparition, à partir d'un angle d'incidence de  $1.0^\circ$ , d'un pic situé à  $2\theta=52^\circ$  qui ne cesse ensuite de croître en intensité avec l'angle d'incidence et qui correspond au pic (110) du fer  $\alpha$ . Parallèlement, le pic situé à  $2\theta=52.9^\circ$  identifié comme étant le pic (1011) de  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  suit une évolution comparable. Une différence par rapport aux mesures Mössbauer est que l'on n'observe pas en diffraction X des pics appartenant à la phase  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ . Ceci peut être dû soit à la taille des précipités de cette phase mais aussi à sa faible quantité présente dans l'échantillon. Il y a en effet 23% des atomes de fer résonnants qui appartiennent à  $\text{Fe}_4\text{N}$  contre 53% pour le fer et 24% pour  $\text{Fe}_3\text{N}$ . L'analyse en rayons X est une analyse en volume, si bien qu'il faut faire attention en comparant des résultats obtenus en spectrométrie Mössbauer qui concernent les fractions atomiques d'atomes résonnants, et les résultats de rayons X qui donnent des pourcentages volumiques. Dans le cas présent, nous observons par spectrométrie Mössbauer autant d'atomes résonnants attribués à la phase  $\gamma'$  qu'à la phase  $\epsilon$ . Or il y a 4 atomes de fer dans  $\gamma'$  et moins de 3 dans  $\epsilon$ . Dans l'hypothèse où les facteurs d'absorption Lamb-Mössbauer sont du même ordre, on peut en déduire que la quantité de nitrure  $\epsilon$  est supérieure d'un facteur  $4/3$  à  $2$  à celle de nitrure  $\gamma'$  (les nitrures  $\epsilon$  vont de  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  à  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ ). Donc, il y aurait environ  $23\%/4=5.75\%$  de  $\text{Fe}_4\text{N}$  en nombre de mailles, et  $24\%/3=8\%$  de  $\text{Fe}_3\text{N}$ . Le seuil de détection en rayons X se situant aux alentours de 5%, on peut comprendre que l'on ne détecte pas  $\text{Fe}_4\text{N}$ .

Nous pouvons aussi observer une raie à  $2\theta=53.4^\circ$  que nous attribuons à la solution solide  $\alpha'$  d'azote dans le fer.

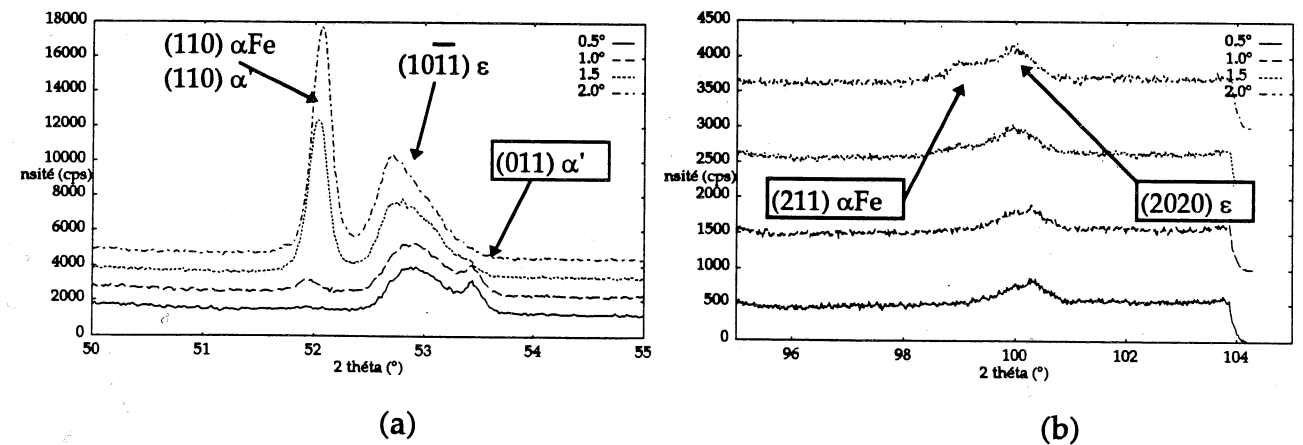


Figure 4.1.8: Spectres de diffraction des rayons X en incidence faible en fonction de l'angle d'incidence pour les échantillons implantés  $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  60 keV pour  $2\theta$  compris entre (a) 50 et 55° et (b) 95 et 105°



Angle d'incidence	Pic	2 $\Theta$ (en °)	d <sub>hkl</sub> (nm)	I (cps)	Angle d'incidence	Pic	2 $\Theta$ (en °)	d <sub>hkl</sub> (nm)	I (cps)
0.5° a=0.2844 c=0.2879	(0002) $\epsilon - Fe_3N$	50.21	0.2111	99	1.0° a=0.2848 c=0.2884	(0002) $\epsilon - Fe_3N$	50.18	0.2112	101
	(110) Fe	51.93	0.2045	47		(110) Fe	51.95	0.2045	173
	(10 $\bar{1}$ 1) $\epsilon - Fe_3N$	52.93	0.2009	1426		(10 $\bar{1}$ 1) $\epsilon - Fe_3N$	52.92	0.2099	1675
	(011) mart.	53.44	0.1992	355		(011) mart.	53.43	0.1992	344
	(211) Fe	99.99	0.1169	183		(211) Fe	99.82	0.1170	124
	(20 $\bar{2}$ 0) $\epsilon - Fe_3N$	100.37	0.1165	94		(20 $\bar{2}$ 0) $\epsilon - Fe_3N$	100.24	0.1166	194
1.5° a=0.2854 c=0.2909	(0002) $\epsilon - Fe_3N$	50.15	0.2113	87	2.0° a=0.2854 c=0.2903	(0002) $\epsilon - Fe_3N$	50.00	0.2119	85
	(110) Fe	52.03	0.2042	1989		(110) Fe	52.06	0.2040	2918
	(10 $\bar{1}$ 1) $\epsilon - Fe_3N$	52.79	0.2014	2061		(10 $\bar{1}$ 1) $\epsilon - Fe_3N$	52.73	0.2017	2352
	(011) mart.	53.19	0.2000	651		(011) mart.	53.09	0.2004	963
	(10 $\bar{1}$ 2) $\epsilon - Fe_3N$	68.14	0.1598	104		(10 $\bar{1}$ 2) $\epsilon - Fe_3N$	68.22	0.1597	189
	(211) Fe	98.95	0.1178	116		(211) Fe	99.08	0.1176	280
	(20 $\bar{2}$ 0) $\epsilon - Fe_3N$	100.00	0.1169	363		(20 $\bar{2}$ 0) $\epsilon - Fe_3N$	99.99	0.1169	359

Tableau 4.1.3 : évolution des positions et des intensités des pics de diffractions des rayons X observés en incidence faible en fonction de l'angle d'incidence (l'incertitude sur l'angle est d'un canal soit  $120^\circ/4096=3 \cdot 10^{-2}^\circ$  ce qui donne comme erreur sur la distance inter réticulaire :  $\pm 0.0002$  nm).

IV.1.2. Etude de l'implantation  $5 \cdot 10^{16} N^+/cm^2$  60 keV.

En implantant du fer à cette énergie et à cette fluence, nous obtenons une solution solide fer-azote de composition atomique de l'ordre de 4.5%. L'objectif de ce travail est de définir la nature de la distribution des atomes d'azote dans les sites octaédriques de la maille de la solution solide. Pour cela, nous avons mené une étude par spectrométrie Mössbauer afin d'obtenir des renseignements sur l'environnement local des atomes de fer, et une étude par diffraction des rayons X en incidence faible pour connaître les paramètres de maille qui donnent accès à la teneur en azote dans la phase.

IV.1.2.1. Etude Mössbauer

Les échantillons à l'état brut d'implantation et après des recuits de 2 heures à 60°C, 100°C, 130°C et 150°C, ont été étudiés en CEMS. Les spectres obtenus ont été ensuite analysés selon différentes techniques : tout d'abord une analyse en sites discrets a été menée puis à l'aide des résultats obtenus, nous avons extrait la distribution expérimentale des champs hyperfins.

L'analyse en sites discrets des échantillons met en évidence la contribution d'un seul site ferromagnétique dont les paramètres hyperfins sont très proches de ceux du fer  $\alpha$  (Tableau 4.1.4 et Figure 4.1.9). Rappelons que l'erreur expérimentale, peut s'évaluer à  $\pm 1$  kOe pour la valeur du champs hyperfin (en prenant comme erreur  $\pm 0.5$  canal). De ce fait, les valeurs obtenues concernant les paramètres hyperfins des différents spectres peuvent être considérées comme constantes. La seule évolution observable par cette analyse est une légère augmentation de la largeur de raie des spectres par rapport au fer ARMCO non implanté ( $\Gamma=0.250 \pm 0.005$  mm/s).

Température de recuit	$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H (kOe)	$\Gamma$ (mm/s)
brut	0.000 $\pm$ 0.002	0.000 $\pm$ 0.002	330 $\pm$ 1	0.270 $\pm$ 0.005
60°C	0.000 $\pm$ 0.002	0.000 $\pm$ 0.002	331 $\pm$ 1	0.270 $\pm$ 0.005
100°C	0.000 $\pm$ 0.002	0.000 $\pm$ 0.002	330 $\pm$ 1	0.270 $\pm$ 0.005
130°C	0.000 $\pm$ 0.002	0.000 $\pm$ 0.002	331 $\pm$ 1	0.270 $\pm$ 0.005
150°C	0.000 $\pm$ 0.002	0.000 $\pm$ 0.002	330 $\pm$ 1	0.280 $\pm$ 0.005

Tableau 4.1.4 : Paramètres hyperfins en sites discrets de l'échantillon implanté  $5 \cdot 10^{16} N^+/cm^2$  60 keV en fonction de la température de recuit.

Cet élargissement a pour origine l'azote introduit. En effet, le matériau que nous examinons est une solution solide désordonnée ne contenant qu'une faible quantité d'azote en solution (moins de 5% atomique). Les atomes d'azote occupent les sites octaédriques de la maille et ceci de manière désordonnée. Les orbitales des atomes de fer ayant des atomes d'azote comme proches voisins vont être perturbées ce qui se traduira par une variation des paramètres hyperfins des atomes de fer concernés. Du fait de leur faible nombre, nous allons seulement observer en sites discrets un élargissement de raie. La présence d'atomes d'azote dans l'environnement local des atomes de fer du matériau induit des changements dans la

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote  
 valeur des champs hyperfins associés à chaque configuration locale. Ceci se traduit de manière générale par une équation du type<sup>2</sup> qui correspond à une hypothèse de solution idéale c'est à dire sans interaction entre les différents effets :

$$H_{n_1-n_2}^\alpha = H_0^\alpha + n_1 \Delta H_1^\alpha + n_2 \Delta H_2^\alpha \quad (4.1.1)$$

où  $\Delta H_1 < 0$  est appelé l'incrément de champ dû aux premiers voisins et  $\Delta H_2 > 0$  celui dû aux seconds voisins. La question que l'on peut se poser est de savoir si cette martensite se comporte bien comme une solution solide idéale désordonnée aléatoire sur les sites  $O_c$  avec l'azote en solution ou bien si les atomes d'azote se placent différemment, ceci à l'état brut d'implantation et si cette répartition est modifiée par les recuits successifs.

Pour répondre à cette question, nous devons d'abord examiner les différentes configurations possibles autour des sites de fer.

Les sites octaédriques se trouvent aux centres des faces et au milieu de chaque arête de la maille. Nous pouvons donc les différencier en fonction de leur distance par rapport aux atomes de fer : nous avons des sites distants des atomes de fer de  $a/2$  au nombre de 6, communs chacun à deux mailles, et 12 sites communs à quatre mailles distants de  $c\sqrt{2}/2$  (Figure 4.1.11). On dénombre donc par maille 3 sites possibles de chaque sorte. Par ailleurs, on sait que dans les martensites traditionnelles, les seuls sites occupés sont ceux qui provoquent une distorsion de la maille selon l'axe c. Ceci fait que, seuls les sites octaédriques (que nous nommerons sites  $O_c$ ) placés sur la direction  $\langle 001 \rangle$  de la maille sont occupés par les atomes d'azote ; par conséquent, dans ce cas, il n'y a réellement qu'un site octaédrique de chaque type occupé sur 3 et donc 1 azote premier voisin et 1 azote second voisin pour 2 atomes de fer.

Considérons une martensite de composition  $Fe_{100-x}N_x$ , soit 100 atomes en tout. Il y aura  $100-x$  atomes de fer et  $x$  atomes d'azote premier et second voisin. Or pour 2 atomes de fer, il y a 1 site d'azote premier voisin et 1 site second voisin d'où pour  $100-x$  atomes de fer  $(100-x)/2$  sites premier voisin et autant de second voisin, donc  $100-x$  sites azote au total. Sur ces  $100-x$  sites, il n'y en a que  $x$  d'occupés et par conséquent  $100-2x$  de vides. Nous obtenons le taux d'occupation des sites : soit  $(100-2x)/(100-x)$  sites vides et  $x/(100-x)$  sites occupés. Maintenant, nous pouvons dénombrer le nombre de possibilités des différentes configurations autour des atomes de fer :

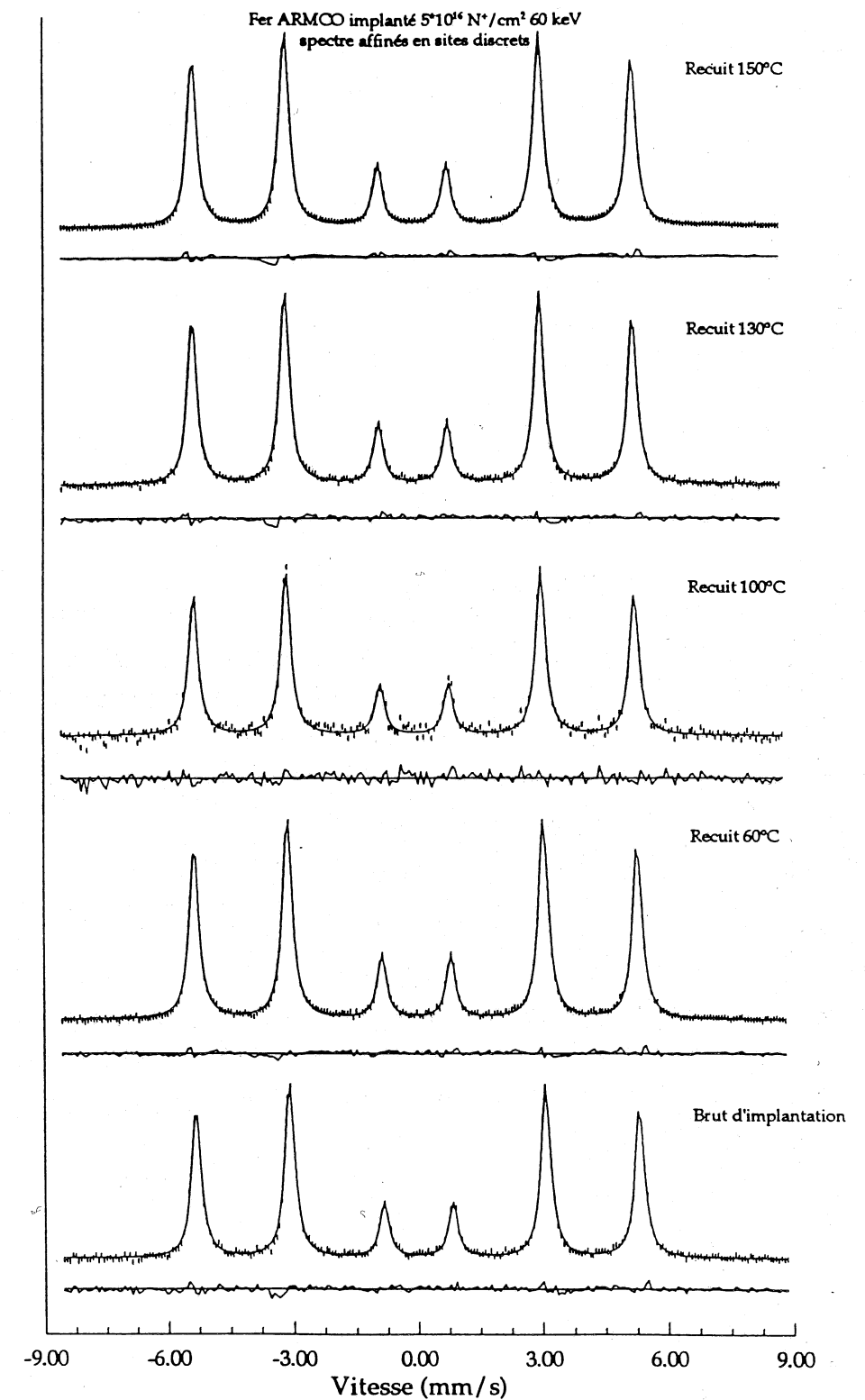


Figure 4.1.9 : Spectres Mössbauer de l'échantillon implanté  $5 \cdot 10^{16} N^+/cm^2$  60 keV pour les différentes températures de recuit (ajustement en sites discrets).

- aucun site occupé ; la probabilité est notée  $P_{00}$
- un azote second voisin et aucun premier voisin ; la probabilité est notée  $P_{01}$
- un premier voisin et zéro second voisin ; probabilité notée  $P_{10}$
- un premier voisin et un second voisin ; la probabilité est notée  $P_{11}$

Chaque probabilité vaut :

$$P_{00} = \left( \frac{100 - 2x}{100 - x} \right)^6$$

$$P_{01} = \left( \frac{100 - 2x}{100 - x} \right)^5 * \left( \frac{x}{100 - x} \right) * 4$$

$$P_{10} = \left( \frac{100 - 2x}{100 - x} \right)^5 * \left( \frac{x}{100 - x} \right) * 2$$

$$P_{11} = \left( \frac{100 - 2x}{100 - x} \right)^4 * \left( \frac{x}{100 - x} \right)^2 * 2 * 4$$

Il est à noter que les probabilités relatives restent les mêmes si l'on considère l'ensemble des sites octaédriques de la maille. En effet, dans le cas des martensites, comme nous l'avons dit précédemment un site sur trois est occupé. Si l'on occupe tous les sites, le calcul de dénombrement effectué ci-dessus reste valable. Le moyen de différencier les éventuelles situations est de déterminer les paramètres cristallins du matériau. Si l'on est dans le cas des martensites, on observera alors une quadratisation de la maille dont les paramètres évolueront selon des relations bien établies (cf chapitre I). Dans le cas contraire, il faudra envisager l'hypothèse d'une occupation des sites octaédriques différente.

A l'aide de ces valeurs, nous obtenons donc les probabilités des différentes configurations possibles pour les atomes de fer perturbés par des atomes d'azote en fonction du pourcentage d'azote dans la martensite dans le cas d'une distribution aléatoire sur les sites  $O_c$  (Tableau 4.1.5). A partir de cela, nous allons pouvoir comparer les valeurs expérimentales aux valeurs théoriques et conclure quant au caractère aléatoire de l'occupation des sites octaédriques  $O_c$  par l'azote implanté dans le fer.

x (at.%)	$P_{00}$	$P_{01}$	$P_{10}$	$P_{11}$
0	1	0	0	0
1	0.9409	0.0384	0.0192	0.0008
2	0.8836	0.0736	0.0368	0.0031
3	0.8282	0.1057	0.0529	0.0067
4	0.7746	0.1347	0.0674	0.0117
5	0.7230	0.1607	0.0803	0.0179
6	0.6732	0.1836	0.0918	0.0250
7	0.6253	0.2036	0.1018	0.0331
8	0.5794	0.2207	0.1104	0.0420
9	0.5353	0.2350	0.1175	0.0516
10	0.4933	0.2466	0.1233	0.0617

Tableau 4.1.5 : Probabilités des différentes configurations possibles en fonction du pourcentage d'azote.

En étudiant l'évolution des spectres en fonction de la température de recuit, nous pourrions aussi voir l'effet de la température sur l'arrangement des atomes d'azote dans la structure martensitique.

Les fonctions de distribution pour les différentes températures de recuit obtenues après traitement sont représentées sur la Figure 4.1.12 et les spectres obtenus sur la Figure 4.1.10.

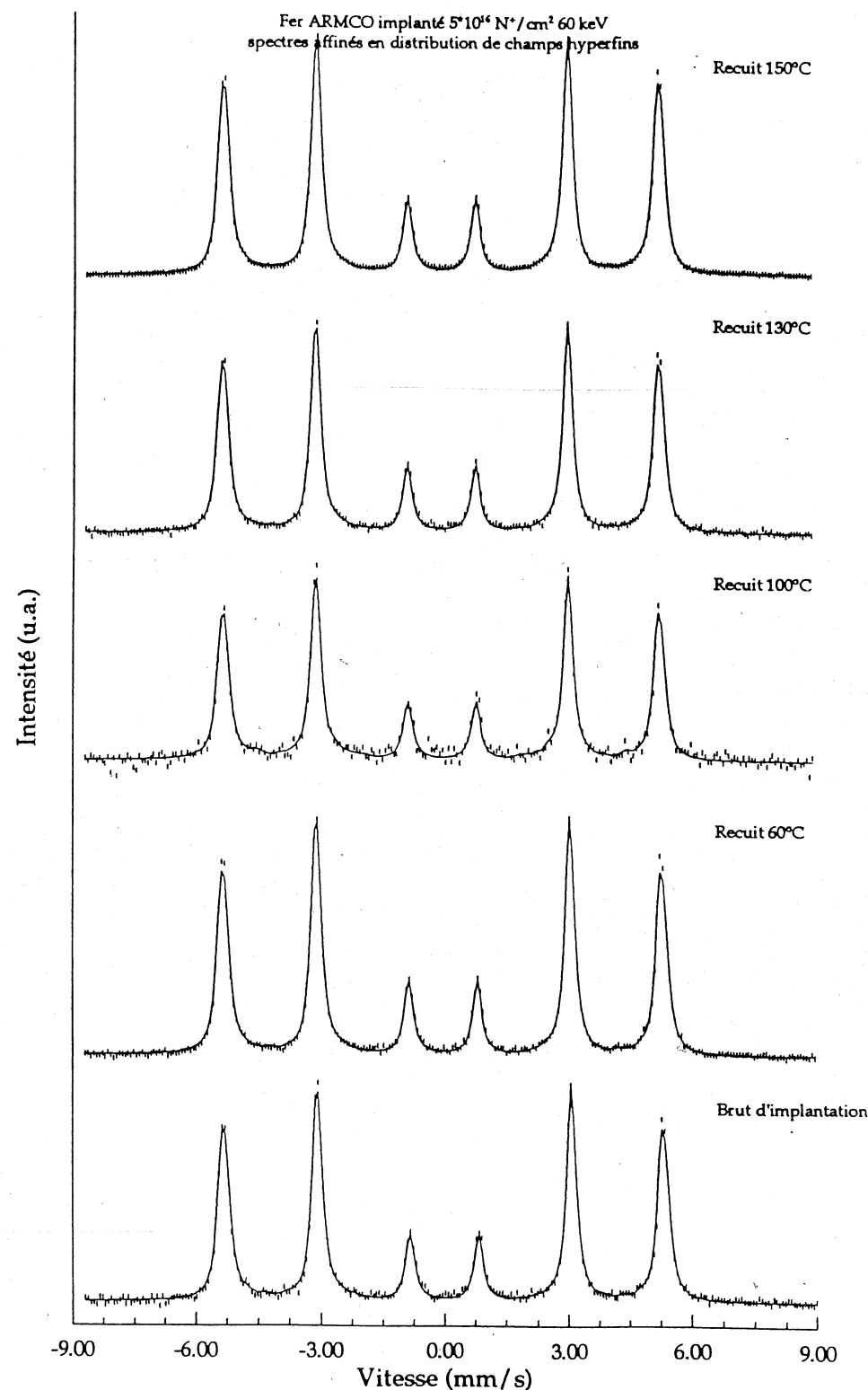


Figure 4.1.10 : Spectres Mössbauer de l'échantillon implanté  $5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  60 keV pour les différentes températures de recuit (ajustement en distribution de champs hyperfins).

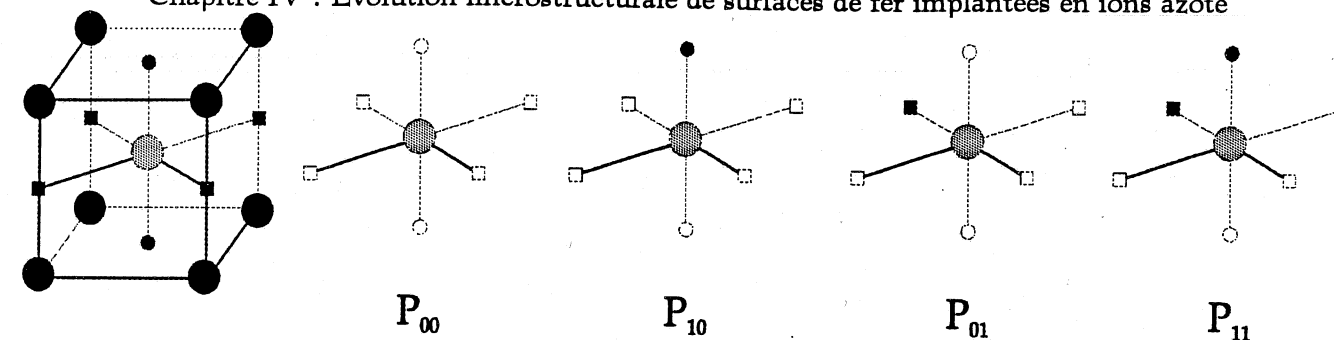


Figure 4.1.11: configuration des sites interstitiels dans la martensite fer-azote.

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X (voir paragraphe suivant IV.1.2.2), ainsi que ceux obtenus en XPS nous renseignent sur le profil de concentration d'azote dans le matériau. Nous avons, sur une épaisseur d'environ 50 nm, une solution solide  $\alpha'$  d'azote dans le fer contenant 5% atomique d'azote, puis une solution solide à 2% atomique. Si l'on tient compte du fait que la technique CEMS analyse une épaisseur de 150 nm à partir de la surface, il en découle que les distributions que nous observons peuvent résulter de la somme de deux contributions : celle de la solution solide à 5% et celle de la solution solide à 2%, la première contribuant pour 1/3 de l'intensité globale et la seconde pour 2/3. Il faut aussi tenir compte d'un autre facteur, qui est la probabilité d'émergence d'un électron de conversion K dans un échantillon de fer, qui varie en fonction de la profondeur selon une loi établie dans le paragraphe II.1.3 et dont nous rappelons l'expression ici :

$$T_{t,i}^K(x) = 0.74 - 2.7(x/r_B) + 2.5(x/r_B)^2 \text{ pour } 0 \leq x \leq r_B$$

et

$$T_{t,i}^K(x) = 0 \text{ pour } x > r_B$$

$r_B$  étant le rayon de Bethe qui vaut 320 nm pour un électron K dans le fer.

Compte-tenu de ce facteur supplémentaire, nous obtenons finalement l'expression de la probabilité "apparente"  $P'_{xy}$  :

$$\begin{aligned} P'_{xy} &= T_{t,i}^K(50) \cdot \frac{1}{3} \cdot P_{xy}(5\%) + T_{t,i}^K(100) \cdot \frac{2}{3} \cdot P_{xy}(2\%) \\ &= T_{t,i}^K(50) \left[ \frac{1}{3} \cdot P_{xy}(5\%) + \frac{T_{t,i}^K(100)}{T_{t,i}^K(50)} \cdot \frac{2}{3} \cdot P_{xy}(2\%) \right] \end{aligned}$$

Il faut enfin renormaliser les probabilités obtenues de façon à ce que leur somme soit toujours égale à 1. Le rapport des probabilités d'émergence est égal à 0.37658. Il atténue la contribution de la martensite à 2%. Afin de déterminer la nature aléatoire de la distribution, nous allons comparer la somme des probabilités  $P_{00}$  et  $P_{01}$  expérimentales à celles obtenues par le calcul. Le choix de cette valeur étant dictée par le fait qu'elle correspond à la probabilité la plus élevée et donc la plus aisément mesurable avec le moins d'erreur possible. Cette probabilité est celle des atomes de fer sans voisin azote donc du fer pur dont le champ

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote hyperfin est égal à 330 kOe et à la configuration avec un azote second voisin dont le champ est supérieur à 330 kOe. Ensuite, si la nature aléatoire est établie, nous pourrions à ce moment là essayer de calculer les incréments de champ de l'azote dans la solution solide.

Etat de l'échantillon	$P_{00} + P_{01}$ exp	$P'_{00} + P'_{01}$ calc	Accord
Brut	0.955±0.001	0.926	non
recuit 60°C	0.964±0.001		non
recuit 100°C	0.929±0.001		oui
recuit 130°C	0.951±0.001		non
recuit 150°C	0.948±0.001		non

Tableau 4.1.6 : comparaison entre les probabilités expérimentales et les valeurs calculées dans le cas d'une distribution aléatoire.

Les résultats sont donnés dans le Tableau 4.1.6. Comme on peut le constater, la répartition des atomes d'azote dans la solution solide ne semble aléatoire que pour un recuit à 100°C. Dans tous les autres cas étudiés, la probabilité observée diffère faiblement de celle calculée. Dans le cas d'un échantillon brut d'implantation, ceci n'est pas étonnant. En effet, les matériaux élaborés par implantation ionique sont caractérisés par un fort désordre, loin de l'équilibre thermodynamique. On ne s'attend donc pas à obtenir un matériau perturbé de manière totalement aléatoire selon notre schéma de départ, car nous avons pris pour hypothèse que les atomes de d'azote n'occupaient que certains sites octaédriques de la maille. Dans le cas du matériau juste après l'implantation, rien ne nous indique par exemple que d'autres sites octaédriques non prévus par notre théorie soient occupés. Par conséquent si d'autres sites sont occupés, notre théorie n'est pas applicable, ce que l'on montre.

A partir de cet état de départ, les atomes d'azote sous l'effet du recuit vont se déplacer pour arriver à une répartition aléatoire sur les sites  $O_c$  selon notre hypothèse pour un recuit à 100°C. Pour les températures de recuit supérieures, l'arrangement des atomes évolue encore et s'éloigne du modèle. Une hypothèse plausible concernant l'arrangement des atomes d'azote pour les recuits à plus de 100°C est que l'on assiste ici à une nucléation des interstitiels sur certains sites particuliers. Vu la faible quantité d'azote présente dans le matériau, nous ne pouvons pas l'observer en spectrométrie Mössbauer.

Concernant l'incrément de champ dû aux atomes d'azote second voisins, nous avons déconvolué le pic principal de la distribution. En effet, l'examen de ce pic montre que sa largeur est supérieure à 3 kOe qui est la largeur du pic d'un échantillon de fer pur. De plus, sa position n'est pas 330 kOe mais une valeur supérieure. De ceci nous en déduisons que ce pic principal est constitué en fait de deux contributions : celle correspondant au fer non perturbé ( $P_{00}$ ) et celle du fer perturbé par un azote second voisin ( $P_{01}$ ), l'incrément de champ de ce type de site étant positif. Nous avons rassemblé dans le Tableau 4.1.7 les résultats de cette déconvolution. On peut remarquer que le champ associé à  $P_{01}$  a une valeur de 335 kOe

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote soit un incrément de champ par rapport au fer pur de  $\Delta H_2 = +5$  kOe, et que le champ associé à  $P_{10}$  une valeur de 311 kOe d'où  $\Delta H_1 = -19$  kOe pour le recuit à 100°C. Ces valeurs sont plus faibles que celles mesurées pour le carbone. Dans ce cas, les incréments de champs sont :  $\Delta H_1 = -58$  kOe et  $\Delta H_2 = +14$  kOe<sup>3</sup>.

Température de recuit	Site	H (kOe)	largeur $\Delta H$ (kOe)	Hauteur
brut	$P_{00}$	330	3.0	0.1107
	$P_{01}$	334	2.3	0.0229
	$P_{10}$	310	1.6	0.0031
60°C	$P_{00}$	330	3.0	0.0931
	$P_{01}$	333	2.9	0.0386
	$P_{10}$	304	1.8	0.0048
100°C	$P_{00}$	330	3.0	0.1100
	$P_{01}$	335	2.6	0.0170
	$P_{10}$	311	2.0	0.0040
130°C	$P_{00}$	330	3.0	0.1100
	$P_{01}$	335	2.1	0.0279
	$P_{10}$	309	2.5	0.0030
150°C	$P_{00}$	330	3.0	0.1080
	$P_{01}$	335	2.1	0.0210
	$P_{10}$	306	2.7	0.0037

Tableau 4.1.7 : Déconvolution de la distribution des échantillons implantés  $5.0 \times 10^{16} N^+ / cm^2$  60 keV.

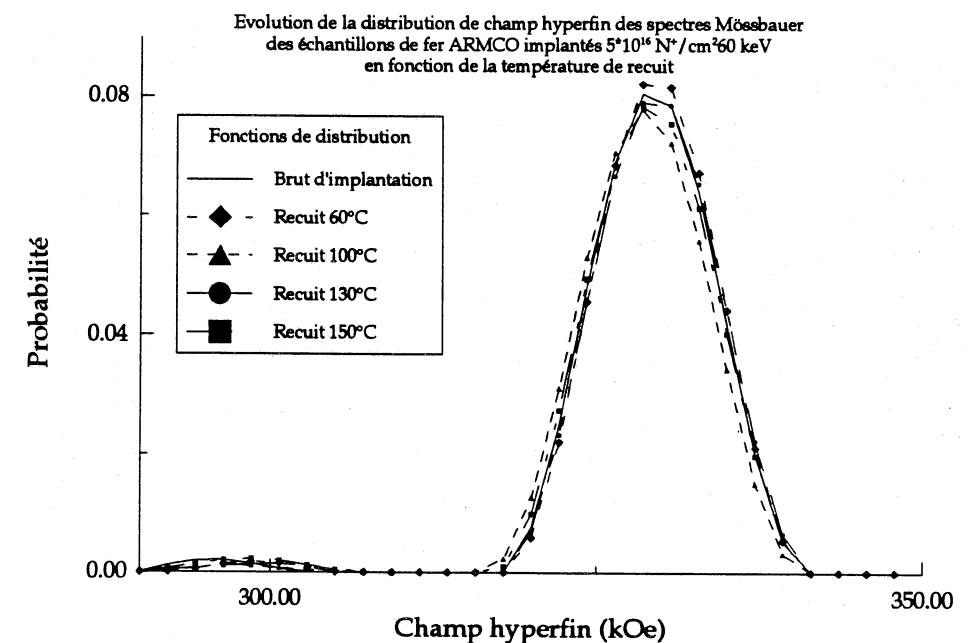


Figure 4.1.12 : Fonctions de distribution  $P(H)$  des spectres Mössbauer de l'échantillon implanté  $5 \times 10^{16} N^+ / cm^2$  60 keV pour les différentes températures de recuit.

#### IV.1.2.2. Étude par rayons X en incidence faible

Pour déterminer l'évolution microstructurale d'un échantillon implanté, nous avons mené une étude en diffraction des rayons X en incidence faible. Pour cela, nous avons eu

recours au montage décrit en II.3. Il convient de préciser que, du fait de la divergence du faisceau de rayons X utilisé et de la précision que nous avons sur la détermination de l'angle d'incidence sur l'échantillon, nous ne pouvons pas considérer cette expérience comme une réelle expérience de diffraction des rayons X en incidence rasante. Néanmoins, les résultats que nous avons obtenus sont intéressants car ils nous renseignent de manière qualitative sur l'évolution de la microstructure d'un échantillon implanté en fonction de la profondeur d'analyse.

Nous avons en effet, pu observer une évolution des pics de diffraction en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X. Les spectres de diffraction obtenus pour les différents angles étudiés sont rassemblés dans la Figure 4.1.13.

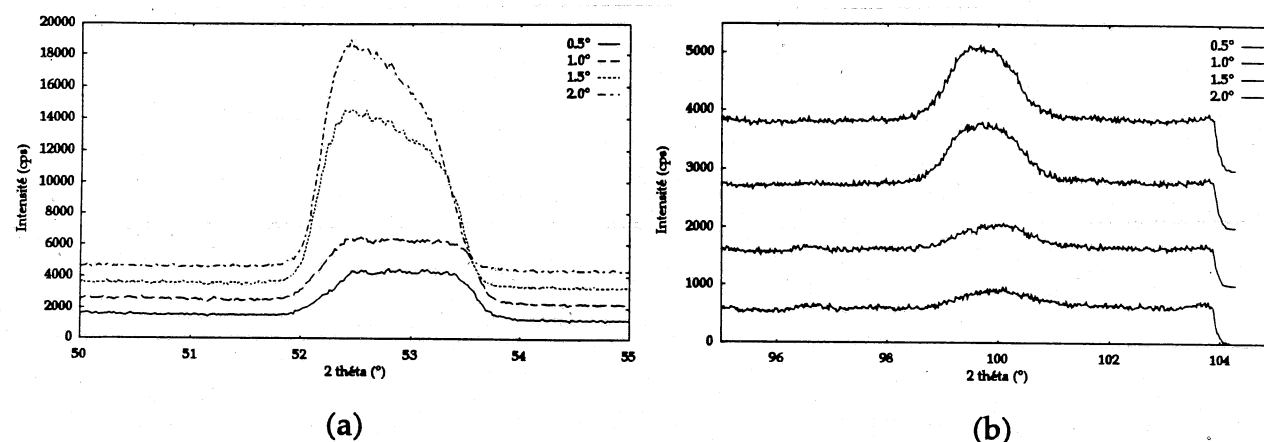


Figure 4.1.13 : Spectres de diffraction des rayons X en incidence faible en fonction de l'angle d'incidence pour les échantillons implantés  $5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  60 keV pour  $2\theta$  compris entre (a) 50 et 55°, et (b) 95 et 105°.

La profondeur analysée étant reliée à l'angle d'incidence, chaque spectre correspond à une couche de l'échantillon de plus en plus épaisse. Les changements observés traduisent donc les changements structuraux de l'échantillon en profondeur. La valeur des paramètres cristallins est obtenue à partir des positions des pics de diffraction, il sont ajustés à l'aide du code LCR<sup>4</sup>. En nous référant aux travaux de Cheng<sup>5</sup>, nous pouvons déterminer la composition de la solution solide. Les résultats donnés dans le Tableau 4.1.8 montrent que nous sommes en présence d'un matériau composé de ferrite et de solution solide dont la composition évolue avec la profondeur. Pour un angle d'incidence de 0.5°, nous sommes en présence d'une solution solide fer-azote de composition 5% atomique en azote. Ceci est conforme à la dose d'implantation ( $5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  à 60 keV qui correspond à une concentration de 4.5% at. d'azote). On peut donc en conclure que l'angle d'incidence de 0.5° correspond à une profondeur analysée d'environ 70 nm, soit la longueur moyenne projetée de l'implantation. Ensuite, lorsque la profondeur analysée augmente, la composition de la martensite diminue en passant à 2 puis 1% at. N. Cette évolution est aisément explicable si l'on se reporte au profil d'implantation (chapitre III fig 3.1.2), car pour les angles d'incidence

supérieurs à 0.5°, la pénétration des rayons X dans la matière est très grande, ce qui fait que l'on analyse un matériau dont la concentration en azote est essentiellement représentée par la "queue" de la distribution d'implantation. Ceci correspond à une très faible concentration d'azote.

Nous pouvons donc conclure, d'après cette analyse, que l'échantillon implanté est constitué d'une martensite dont la composition en azote suit un profil semblable à celui déterminé dans le cas de l'implantation à  $2.0 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (Figure 4.1.1), que l'on peut séparer en deux couches successives : une première couche de 50 nm d'épaisseur de composition 5% at. puis une seconde de composition 2% at. d'épaisseur plus importante.

	Pic	2θ (en °)	d <sub>hkl</sub> (nm)	I (cps)	I/I <sub>1</sub> (%)		Pic	2θ (en °)	d <sub>hkl</sub> (nm)	I (cps)	I/I <sub>1</sub> (%)
0.5° a=0.2857 nm c=0.3001 nm c/a=1.050 comp. N : 5% at. N	110 αFe	52.51	0.2025	1633	85	1.5° a=0.2864 nm c=0.2898 nm c/a=1.012 comp. N : 1% at. N	110 αFe	52.32	0.2031	2918	37
	011 mar.	53.10	0.2003	1931	100		011 mar.	52.78	0.2015	7994	100
	110 mar.	53.45	0.1991	469	24		110 mar.	53.29	0.1997	2097	26
	112 mar.	96.64	0.1199	36	2		112 mar.	99.40	0.1174	712	9
	211 αFe et mar.	99.96	0.1169	423	22		211 αFe et mar.	100.12	0.1167	704	9
1.0° a=0.2862 nm c=0.2904 nm c/a=1.015 comp. N : 2% at. N	110 αFe	52.42	0.2027	2041	72	2.0° a=0.2863 nm c=0.2895 nm c/a=1.011 comp. N : 1% at. N	110 αFe	52.32	0.2031	2798	29
	011 mar.	53.03	0.2006	2826	100		011 mar.	52.70	0.2018	9531	100
	110 mar.	53.45	0.1991	826	29		110 mar.	53.20	0.2000	2704	29
	112 mar.	99.28	0.1175	40	1		112 mar.	99.42	0.1174	974	10
	211 αFe et mar.	100.00	0.1169	544	19		211 αFe et mar.	100.10	0.1168	719	8

Tableau 4.1.8 : évolution des positions et des intensités des pics de diffractions des rayons X observés en incidence faible en fonction de l'angle d'incidence sur les échantillons (l'incertitude sur l'angle est d'un canal soit  $120^\circ/4096=3 \cdot 10^{-2}^\circ$  ce qui donne comme erreur sur la distance inter réticulaire :  $\pm 0.0002 \text{ nm}$ )

Nous voyons donc que cette expérience nous permet, malgré les incertitudes liées au montage, d'examiner l'évolution structurale de l'échantillon implanté en fonction de la profondeur.

#### IV.1.3. Conclusions sur les échantillons de fer massifs implantés en ions azote.

L'implantation d'ions azote à 60 keV dans le fer massif conduit à différents états microstructuraux selon la dose implantée :

- avec une dose de  $5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , nous formons une solution solide fer-azote présentant un profil de concentration variant de 5% at à 2% at. Le matériau peut se schématiser en plusieurs couches successives : une première couche de 50 nm environ constitué de solution solide à 5% at., une deuxième partant de 50 nm et dépassant les 200 nm qui est une martensite à 2% at., puis la partie massive de l'échantillon constitué de ferrite. Nous avons étudié la distribution des atomes d'azote dans les sites interstitiels. Les résultats montrent que leur distribution à l'état brut d'implantation n'est pas aléatoire sur les sites  $O_c$ . Seul un recuit à 100°C mène à



Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote  
une distribution aléatoire. Des recuits à des températures supérieures ne conduisent pas non plus à une répartition aléatoire. Nous assistons donc à une mise en ordre des atomes d'azote introduits lors de l'implantation puis à une nucléation dans des sites particuliers de la matrice.

- avec une dose de  $2 \cdot 10^{17} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , l'état microstructural de l'échantillon est radicalement différent de celui obtenu dans le cas précédent. La quantité d'azote introduite est telle (18 % at.) que l'on forme un certain nombre de nitrures. Dans l'état brut d'implantation, l'échantillon est constitué de martensite fer-azote  $\alpha'$  et de nitrures  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ . Lors du recuit à  $150^\circ\text{C}$ , les nitrures  $\epsilon$  se transforment pour donner le nitrure  $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$  selon un processus bien connu et conforme au diagramme de phases. L'étude XPS de cet échantillon nous a permis de déterminer le déplacement chimique induit par l'azote sur la liaison Fe-N. Il est égal à 0.5 eV.

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote

#### IV.2. Etude des couches minces de fer 57 implantées en ions azote en fonction de la dose d'implantation et de la température de recuit.

Comme décrit dans le chapitre 3, nous étudions des couches minces de fer 57 de 50 nm d'épaisseur implantées en ions azote. L'énergie d'implantation est de 20 keV, ce qui correspond à une profondeur moyenne de pénétration des ions dans la matière de 24 nm, la dispersion de la distribution des ions azote étant égale à 12 nm. Le but de ces expériences est d'étudier la formation du nitrure  $\alpha\text{'-Fe}_{16}\text{N}_2$  à partir de fer implanté en ions azote. Pour ce faire, nous étudions ces couches à l'aide de plusieurs techniques complémentaires :

- la spectrométrie Mössbauer en électrons de conversion (CEMS),
- la mesure de l'aimantation des couches implantées,
- la spectroscopie de photoélectrons X (XPS),
- la microscopie électronique en transmission (MET).

Afin de mettre en évidence l'influence d'un recuit sur l'évolution microstructurale des couches implantées, nous avons caractérisé ces échantillons après recuit à différentes températures. Notre but étant de cerner les conditions de formation de  $\alpha\text{'-Fe}_{16}\text{N}_2$ , nous nous sommes inspirés de la littérature qui nous enseigne que le domaine de stabilité connu de  $\alpha\text{'-Fe}_{16}\text{N}_2$  est situé entre  $120^\circ\text{C}$  et  $210^\circ\text{C}$ , ceci pour un matériau élaboré par nitruration gazeuse.

N. Moncoffre<sup>6</sup> dans sa thèse montre que pour des températures de recuit inférieures à  $150^\circ\text{C}$  il n'y a aucune modification notable des profils d'azote implanté dans le fer massif. Par contre, lors des recuits sous vide, il y a diffusion de l'azote hors de l'échantillon ce qui entraîne un resserrement de la distribution d'autant plus important que la température de recuit est élevée. Ainsi, la perte en azote est nulle à  $150^\circ\text{C}$ , tandis qu'à  $175^\circ\text{C}$ , elle devient notable avec une perte approchant les 50% pour des recuits de 6h et 75% à  $200^\circ\text{C}$  25 mn. Les profils d'azote implanté se modifient au fur et à mesure des recuits en formant un pic de concentration au voisinage de la surface de l'échantillon (Figure 4.2.1).



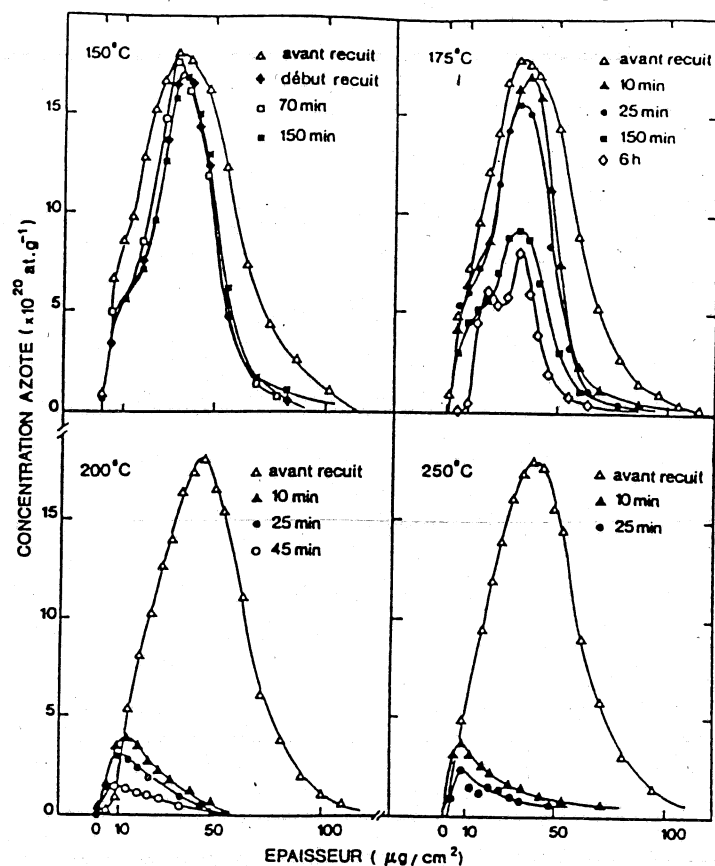


Figure 4.2.1: Profils de distribution d'azote après recuit sous vide d'échantillons XC06 implantés à  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> [6].

Dans notre travail, les températures de recuit que nous nous sommes fixé sont : 150°C, 200°C et 250°C.

A chaque fluence étudiée, correspondent deux types d'échantillons :

- des échantillons déposés sur substrat de verre destinés à être analysés par CEMS, aimantation et éventuellement par XPS,
- des échantillons déposés sur substrat de NaCl qui après avoir été séparés de leur substrat ont été étudiés en MET.

Nous allons, dans la suite, donner les résultats obtenus par chaque technique en fonction de la température de recuit.

#### IV.2.1. Etude Mössbauer.

Les couches minces implantées ont été étudiées en CEMS après chaque recuit. Nous avons observé dans toutes les implantations, la présence de nitrures de fer hexagonaux de formule  $\epsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ . L'étude bibliographique a mis en évidence la relation entre les paramètres hyperfins de ces nitrures et leur composition. Ceci nous a amené à tracer les courbes reliant les valeurs des champs hyperfins à la composition des nitrures  $\epsilon$ <sup>7</sup>. Cette courbe est représentée Figure 4.2.2.

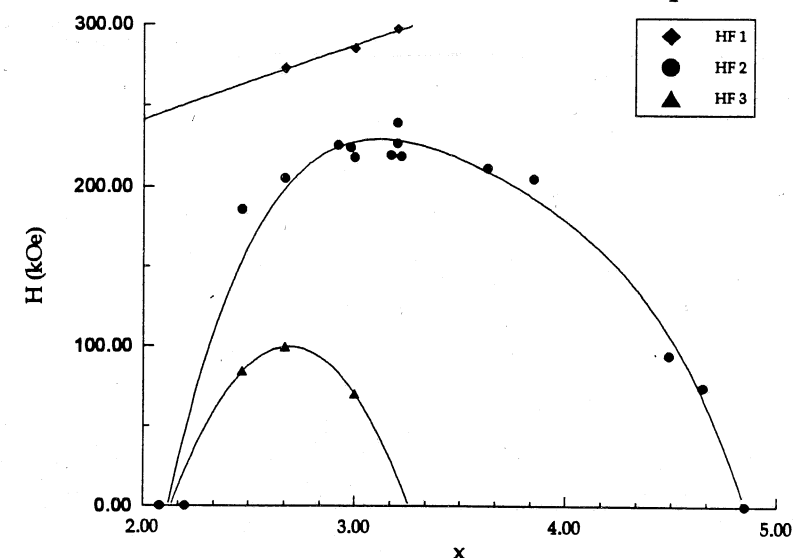


Figure 4.2.2: Evolution des trois champs hyperfins caractéristiques des nitrures de fer  $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$  en fonction de  $x$  à 298K<sup>7</sup>.

Les spectres Mössbauer des différents échantillons sont rassemblés sur les figures 4.2.5 à 4.2.8, et les paramètres hyperfins des spectres sont donnés dans les tableaux 4.2.1 à 4.2.4. Nous n'avons pas dans ce cas fait de correction de probabilité d'émergence du fait de la faible épaisseur des couches et de la répartition des phases dans toute l'épaisseur des couches.

Outre la présence de sites correspondant à la solution solide  $\alpha\text{-Fe-N}$ , nous avons observé la présence de nitrures hexagonaux de composition  $\epsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$ . Ce type de nitrures a des teneurs en azote très importantes puisqu'elles varient entre 25 et 33% at. Les fluences d'implantations choisies impliquaient des concentrations en azote allant de 6 à 12% at., ce qui est assez éloigné des concentrations requises pour la formation des nitrures  $\epsilon$ . Sauf localement dans les zones les plus chargées en azote<sup>8</sup>.

La présence de ces nitrures  $\epsilon$  s'avère un facteur inhibant la formation de la martensite et en particulier du nitrure  $\alpha\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ . En effet, ils se comportent comme de véritables "pièges à azote" ne laissant que très peu d'azote dans la matrice<sup>9</sup>. De ce fait, nous observons dans les échantillons à l'état brut d'implantation deux ou trois phases selon la fluence d'implantation. Les échantillons peuvent être classés en deux grandes familles :

- pour les deux implantations à  $1.5$  et  $2.0 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, que nous appellerons implantation à faible dose, nous sommes en présence de fer  $\alpha$  (sextuplet à 330 kOe) et de nitrures  $\epsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$  (3 sextuplets à  $280 \pm 10$ ,  $209 \pm 5$  et  $90 \pm 15$  kOe pour  $\text{Fe}_{2.8}\text{N}$  et deux sextuplets à  $182 \pm 5$  et  $79 \pm 15$  kOe pour  $\text{Fe}_{2.5}\text{N}$ ). Le fer  $\alpha$  a une population de 69 puis 63%, les nitrures  $\epsilon$  31 puis 37 %.
- pour les deux autres implantations à  $2.5$  et  $3.0 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, que nous appellerons implantation à forte dose, on observe trois phases : celles observées pour les faibles

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote doses et deux sites ferromagnétiques à 357 et 312 kOe attribuables à une solution solide  $\alpha'$ -Fe-N qui rappelle les sites de type A' et B<sub>a</sub><sup>10</sup>.

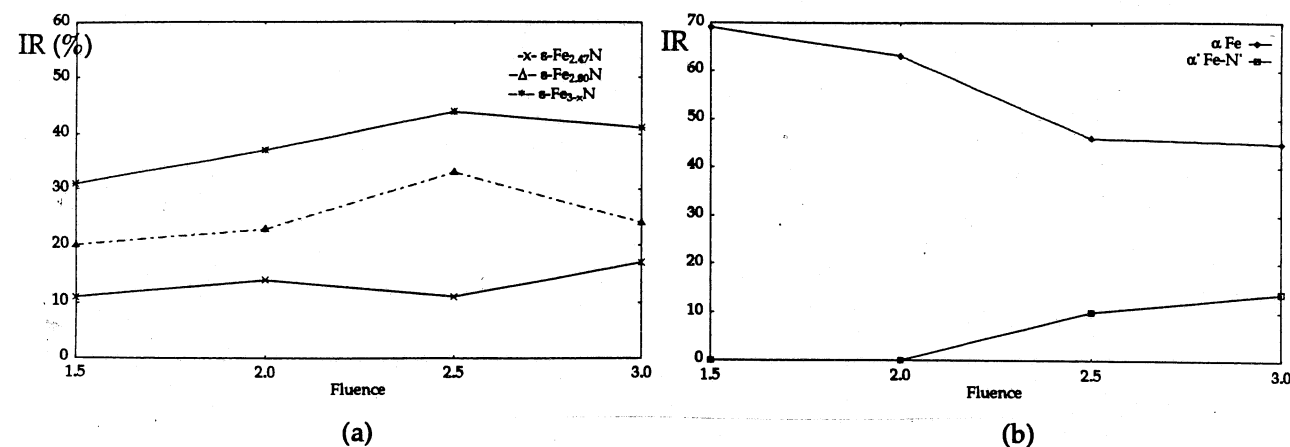


Figure 4.2.3 : Evolution de la population des nitrures à l'état brut d'implantation : (a) nitrures  $\epsilon$ , (b) fer  $\alpha$  et martensite  $\alpha'$ .

Dans la première famille, qui correspond à des concentrations en azote respectivement de 6 et 8% at., on observe, après l'implantation, la formation de deux nitrures  $\epsilon$  de composition voisine de Fe<sub>2.5</sub>N et Fe<sub>2.8</sub>N, les atomes de fer de ces phases contribuent pour environ 35% à l'intensité des sites Mössbauer. Parallèlement à la formation de ces phases, on peut observer la présence d'un site ferromagnétique à 330±1 kOe, avec un déplacement isomérique et un effet quadrupolaire nuls. Ces paramètres hyperfins sont caractéristiques du fer  $\alpha$  pur, la population de ces sites étant d'environ 65%.

Le fait que les paramètres hyperfins de la phase majoritaire soient quasiment ceux du fer pur montre bien que les nitrures  $\epsilon$  résultent de la capture de la majeure partie de l'azote introduite lors de l'implantation. De ce fait, il ne reste que peu d'azote dans la matrice. Ce fait est aussi corroboré par les expériences d'aimantation qui, comme nous allons le voir (IV.2.2), montrent bien la contribution du fer pur.

Le présence de solution solide uniquement pour les plus fortes doses est liée à la quantité d'azote introduite dans l'échantillon. En effet, la quantité totale de nitrures  $\epsilon$  varie peu selon la fluence (elle varie entre 30 et 40%) comme le montre la Figure 4.2.3 (a), et donc tout se passe comme si il y avait un effet de seuil à partir duquel la solution solide se forme.

En recuisant à 150°C, il y a apparition de nouveaux sites ferromagnétiques à 340±5 kOe pour l'échantillon implanté à 1.5\*10<sup>16</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, et à 336±5 et 348±10 kOe pour celui implanté à 2.0\*10<sup>16</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. La population totale des sites de la phase martensitique évolue très peu par rapport à la situation brute d'implantation. Par contre, l'apparition des champs hyperfins autour de 340 kOe nous montre que l'on a enrichissement en azote de la solution solide.

Lors des recuits suivants à 200 et 250°C, la quantité de solution solide formée évolue à la baisse passant de 64% à 200°C à 51% à 250°C pour l'échantillon implanté 1.5\*10<sup>16</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>,

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote et de 65% à 62% pour l'échantillon implanté à 2.0\*10<sup>16</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. Parallèlement à ce phénomène, on peut observer une augmentation de la quantité de nitrures hexagonaux allant même jusqu'à former la phase  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N paramagnétique à l'ambiante. On note que les nitrures  $\epsilon$  ont tendance à s'appauvrir en azote lors du recuit (on passe de  $\epsilon$ -Fe<sub>2.5</sub>N à  $\epsilon$ -Fe<sub>2.8</sub>N).

Il est à remarquer que dans l'échantillon ayant subi l'implantation 1.5\*10<sup>16</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, la martensite formée contient très peu d'azote. De ce fait, la phase  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N va se former lors du recuit à 250°C en impliquant de l'ordre de 20% des atomes résonnants. L'apparition de cette phase paramagnétique va avoir des conséquences certaines sur la valeur de l'aimantation totale de cet échantillon. On doit s'attendre à observer une chute importante de celle-ci après recuit à 250°C.

Quant à l'échantillon implanté à 2.5\*10<sup>16</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, son comportement annonce celui de l'échantillon le plus implanté. La présence de champs hyperfins d'une solution solide contenant une quantité plus importante d'azote nous amène à penser que nous sommes en présence de précurseurs, de germes de la phase  $\alpha'$ ; ce sont des précipités de petite taille, cohérents avec la matrice qui sont présents aux premiers stades de la précipitation. Qu'ils soient cohérents avec la matrice explique que l'on n'obtient pas les paramètres hyperfins de Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, et en particulier le site avec un champ à 400 kOe. En effet, comme il a été montré dans la thèse de Fall<sup>10</sup>, la valeur des moments magnétiques des atomes de fer est liée à la distance Fe-Fe qui est plus faible dans le cas d'un précipité cohérent que dans le cas d'un précipité de Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> semi-cohérent avec la matrice. Dans le cas du précipité cohérent, la matrice impose des contraintes de compression sur le précipité qui font que la maille est plus petite que dans le cas semi-cohérent, donc les distances Fe-Fe sont plus courtes et les moments magnétiques plus petits (cf courbe de Bethe-Slater).

Le comportement de l'échantillon implanté à 3.0\*10<sup>16</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> accentue la tendance observée dans l'échantillon implanté 2.5\*10<sup>16</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>. En effet, la quantité d'azote introduite étant plus importante, la solution solide est plus riche en azote. De ce fait, on observe dès l'implantation des champs hyperfins de 357 et 312 kOe qui sont les signes précurseurs de la formation de la phase  $\alpha'$ .

Les champs hyperfins de la martensite vont évoluer de deux façons différentes dans chaque échantillon de la famille.

Pour l'échantillon implanté 2.5\*10<sup>16</sup> N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>, on observe une augmentation des valeurs des champs qui passent de 357 et 312 kOe à 346, 321 et 311 kOe à 150°C puis à 312 et 387 kOe à 200°C; après recuit à 250°C ces champs ne sont plus observés. Cette évolution en température est à relier aux résultats connus concernant le domaine de stabilité du nitrure  $\alpha'$ . Il s'étend de 120°C à 210°C. Entre 200°C et 250°C, l'azote présent dans la phase  $\alpha'$  diffuse dans toute la matrice ou bien s'échappe de l'échantillon, ce qui fait que l'on observe à 250°C

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote  
 une portion d'atomes résonnants appartenant à  $\alpha$ -Fe égale à 58%, valeur qui correspond à la quantité d'atomes résonnants de  $\alpha$  et  $\alpha'$  présents à 200°C (60% des atomes résonnants).

Dans cet échantillon, on observe toujours la présence de nitrures hexagonaux en proportion variant peu puisqu'elle part de 43% pour finir à 42% de la population des atomes résonnants. Cependant, en examinant l'évolution de la valeur des champs hyperfins, on peut observer que la teneur en azote des nitrures  $\epsilon$  diminue avec la température de recuit puisque l'on passe d'un échantillon composé de nitrures  $\text{Fe}_{2,5}\text{N}$  et  $\text{Fe}_{2,8}\text{N}$  à un échantillon proche du nitrure  $\text{Fe}_{2,8}\text{N}$ . Ceci montre qu'une partie de l'azote contenu dans les nitrures  $\epsilon$  diffuse vers la matrice au cours des recuits, sûrement sous l'effet conjugué de la température et du gradient de concentration existant entre la matrice et les précipités  $\epsilon$  (matrice avec très peu d'azote et nitrure  $\epsilon$  avec  $\approx 30\%$  at. d'azote).

Dans l'échantillon implanté à  $3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ , on peut observer la présence du nitrure  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  à partir de 150°C dans sa forme incohérente avec la matrice ceci en accord avec les travaux de Fall<sup>10</sup>. Il est aisé de reconnaître cette phase car parmi les champs hyperfins qui la caractérisent, il y a un champ à 407 kOe très révélateur de cette phase. En étudiant de plus près l'évolution des champs hyperfins au cours des recuits successifs, on voit clairement que les suppositions avancées pour les trois échantillons précédents étaient fondées. En effet, cet échantillon peut nous permettre de suivre les différentes étapes menant à la formation de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ :

- tout de suite après l'implantation, les atomes d'azote, répartis aléatoirement dans la maille de fer, conduisent à la formation d'une solution solide fer-azote. Ceci se traduit en spectrométrie Mössbauer par l'apparition de champs hyperfins de 331, 357 et 312 kOe,
- le recuit à 150°C voit l'apparition d'un champ hyperfin supplémentaire à 397 kOe tandis que les autres champs passent à 334, 314 et 297 kOe. Compte tenu de l'erreur existant sur les valeurs de champ hyperfin, on peut dire que nous avons formé la phase  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  à partir de cette température de recuit (31% des atomes résonnants).
- à partir de 200°C, les champs augmentent pour atteindre 401, 314 et 297 kOe prouvant encore la présence de la phase  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ .
- l'examen de la Figure 4.2.4 nous montre que la fraction d'atomes résonnants appartenant à la phase  $\alpha''$  passe par un maximum pour une température de recuit de 150°C pour ensuite décroître et atteindre un palier à partir de 200°C. Ceci suggère qu'il existe un domaine de température dans lequel la phase  $\alpha''$  se développe et qui se situe autour de 150°C. Un tel domaine coïncide avec le domaine d'existence observé pour la phase  $\alpha''$  dans le cas de solution solide obtenue à partir de fer nitruré chimiquement puis trempé<sup>11</sup>

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote  
 e) de plus on note aussi, et ceci de manière générale pour tous les échantillons, que la transformation vers  $\alpha''$  se fait dans le sens  $\epsilon \rightarrow \epsilon_r + \epsilon_p \rightarrow \alpha'' + \epsilon_{p'}$  puisque lorsque la phase  $\alpha''$  apparaît, on observe une diminution de la teneur en azote des nitrures  $\epsilon$  (on passe de  $\epsilon\text{-Fe}_{2,5}\text{N}$  à  $\epsilon\text{-Fe}_{2,8}\text{N}$ ). Un mécanisme semblable a déjà été mis en évidence dans le cas de solution solide obtenues par voie chimique<sup>12</sup>.

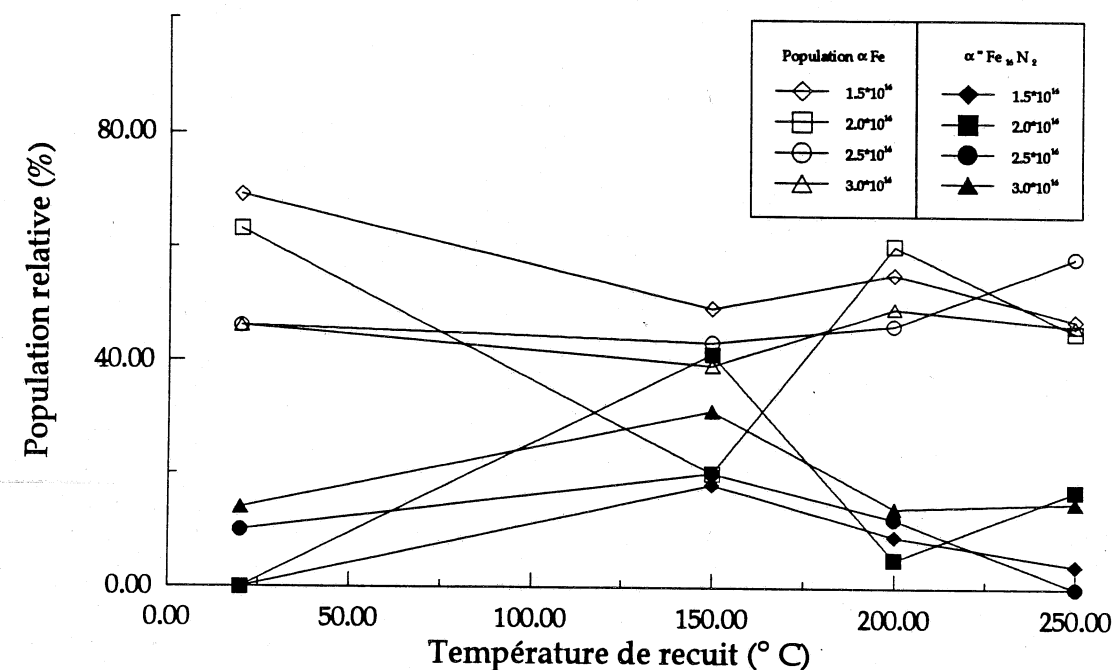


Figure 4.2.4 : Evolution en fonction de la température de recuit des populations des sites de la solution solide fer-azote et du nitrure  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$

Concernant la largeur de raie  $\Gamma$  des sites Mössbauer, le Tableau 4.2.1 donne l'évolution de  $\Gamma$  en fonction de la fluence et de la température de recuit. On peut remarquer plusieurs choses :

- elle est plus faible pour le site du fer  $\alpha$  que pour les autres sites,
- elle diminue avec la température de recuit,
- elle augmente avec la fluence d'implantation.

Ceci montre que le désordre est plus important lorsque la dose d'implantation augmente, et que les recuits ont effet de réduction du désordre.

fluence	$\Gamma_{330}$ (mm/s)				$\Gamma_{\neq 330}$ (mm/s)			
	BI	150°C	200°C	250°C	BI	150°C	200°C	250°C
$1.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$	0.321	0.290	0.304	0.314	0.366	0.304	0.328	0.346
$2.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$	0.360	0.315	0.313	0.323	0.413	0.345	0.343	0.359
$2.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$	0.355	0.307	0.298	0.306	0.407	0.332	0.317	0.330
$3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$	0.430	0.350	0.430	0.384	0.555	0.406	0.540	0.462

Tableau 4.2.1 : largeur de raie  $\Gamma$  en mm/s pour les différents échantillons (brut d'implantation BI et recuits) en fonction de la fluence pour le site de fer à 330 kOe ( $\Gamma_{330}$ ) et pour tous les autres sites ( $\Gamma_{\neq 330}$ ).

Echantillons implantés  $1.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$

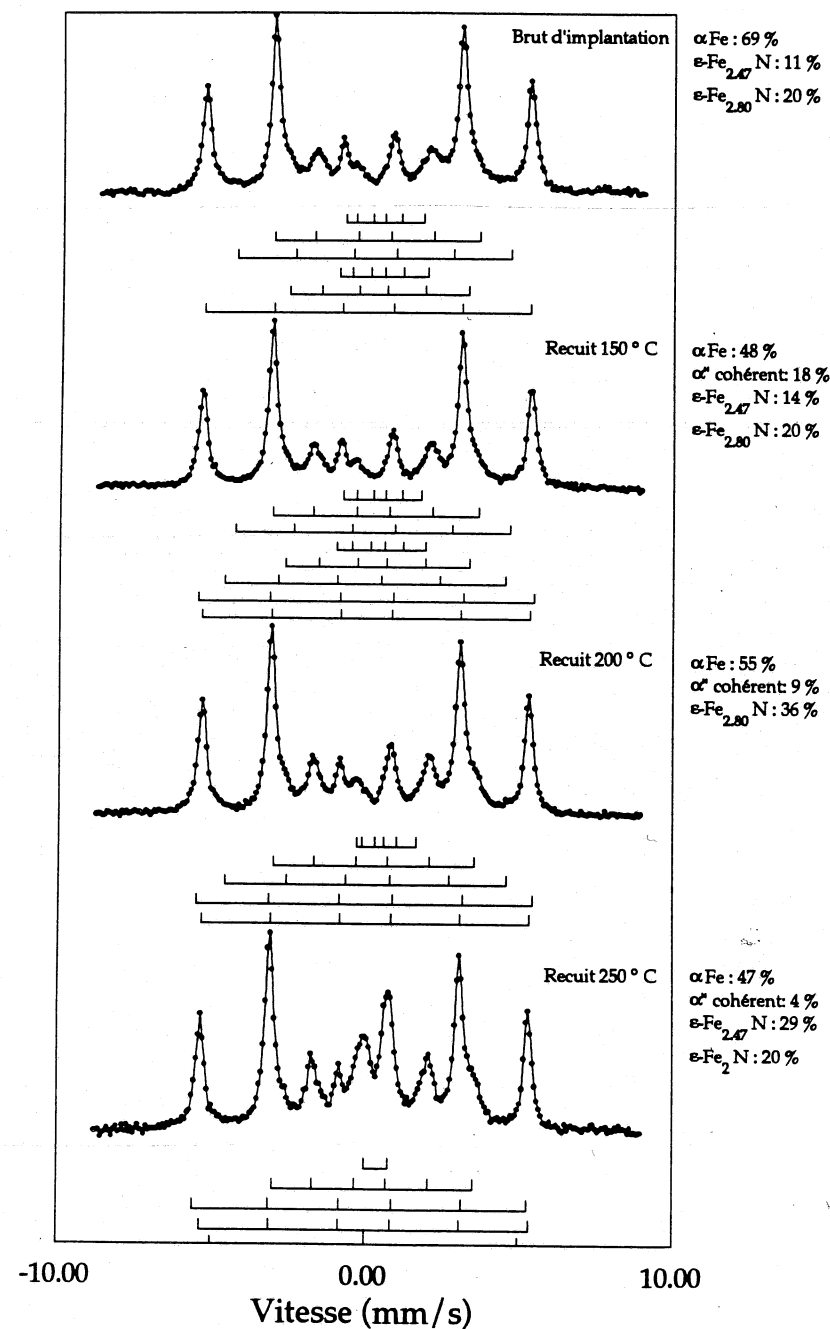


Figure 4.2.5 : Spectres Mössbauer des couches implantées  $1.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  20 keV

$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H (kOe)	IR (%)	Phase	$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H (kOe)	IR (%)	Phase
0.00	0.00	330	69	$\alpha \text{ Fe}$	0.00	0.00	332	49	$\alpha \text{ Fe}$
0.20	-0.01	278	2	$\epsilon_p$	0.00	0.00	340	18	$\alpha' \text{ Fe-N}$
0.24	0.04	209	16		0.20	-0.01	278	2	$\epsilon_p$
0.41	0.00	90	3	$\epsilon_r$	0.24	0.04	209	18	
0.26	0.09	182	8		0.41	0.05	90	2	
0.45	0.00	79	2		0.26	0.09	187	9	$\epsilon_r$
					0.45	0.05	79	2	

Brut d'implantation					Recuit 150°C 2 heures				
0.00	0.00	331	55	$\alpha \text{ Fe}$	0.00	0.00	332	47	$\alpha \text{ Fe}$
0.00	-0.01	339	9	$\alpha' \text{ Fe-N}$	-0.05	-0.08	337	4	$\alpha' \text{ Fe-N}$
0.04	-0.03	285	2	$\epsilon_p$	0.23	0.04	203	29	$\epsilon_p$
0.23	0.04	203	29		0.37	0.38	0	20	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}^*$
0.56	0.12	60	5						
Recuit 200°C 2 heures					Recuit 250°C 2 heures				

Tableau 4.2.2 : Evolution des populations de l'échantillon implanté  $1.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$   
 ( $\epsilon_r$  : phase  $\epsilon$  riche en azote du type  $\text{Fe}_{2.5}\text{N}$ ,  $\epsilon_p$  : phase  $\epsilon$  pauvre en azote du type  $\text{Fe}_{2.8}\text{N}$ )

\* ce site peut englober 5% de  $\epsilon\text{-Fe}_{2.8}\text{N}$

Echantillons implantés  $2.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$

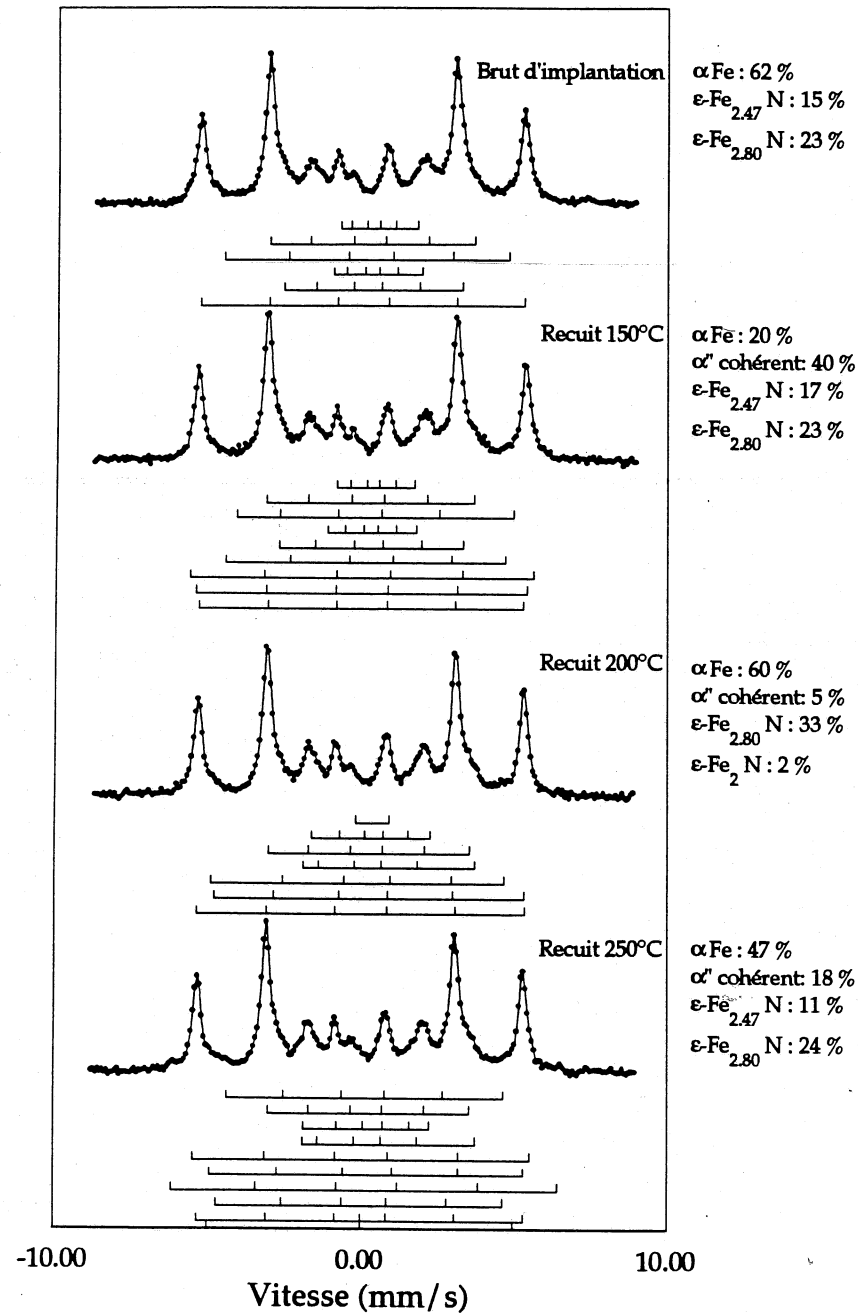


Figure 4.2.6 : Spectres Mössbauer des couches minces implantées  $2.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  20 keV

$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H (kOe)	IR (%)	Phase	$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H (kOe)	IR (%)	Phase
0.00	0.00	330	63	$\alpha\text{Fe}$	0.00	0.00	329	20	$\alpha\text{Fe}$
0.20	-0.06	290	3	$\epsilon_p$	0.00	0.00	336	39	$\alpha'\text{Fe-N}$
0.27	0.05	209	17		0.03	-0.02	348	2	$\alpha'\text{Fe-N}$
0.41	0.00	90	4	$\epsilon_r$	0.20	0.10	283	5	$\epsilon_p$
0.26	0.09	182	11		0.23	0.04	211	19	
0.45	0.00	79	3		0.32	0.03	90	3	$\epsilon_r$
					0.26	0.05	187	10	
					0.41	0.05	79	2	

Brut d'implantation					Recuit 150°C 2 heures				
0.00	0.00	332	60	$\alpha\text{Fe}$	0.00	0.00	330	45	$\alpha\text{Fe}$
0.18	0.10	314	2	$\alpha'\text{Fe-N}$	0.05	-0.08	290	2	$\alpha'\text{-Fe-N}$
0.05	-0.15	297	3	$\alpha'\text{Fe-N}$	0.18	-0.04	390	2	
0.23	0.04	204	22	$\epsilon_p$	0.23	-0.02	317	5	$\alpha'\text{-Fe-N}$
0.57	0.34	174	6		0.04	0.00	340	8	
0.38	-0.05	121	5	$\epsilon_p^*$	0.12	0.03	280	3	$\epsilon_p$
0.36	0.54	0	2		$\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$	0.23	0.40	204	
					0.30	-0.10	128	5	$\epsilon_r$
					0.58	0.35	175	6	
Recuit 200°C 2 heures					Recuit 250°C 2 heures				

Tableau 4.2.3 : Evolution des populations de l'échantillon implanté  $2.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$   
 ( $\epsilon_r$  : phase  $\epsilon$  riche en azote du type  $\text{Fe}_{2.5}\text{N}$ ,  $\epsilon_p$  : phase  $\epsilon$  pauvre en azote du type  $\text{Fe}_{2.8}\text{N}$ )

\* : ce site est aussi attribuable à  $\epsilon\text{-Fe}_{2.5}\text{N}$ .

Echantillons implantés  $2.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$

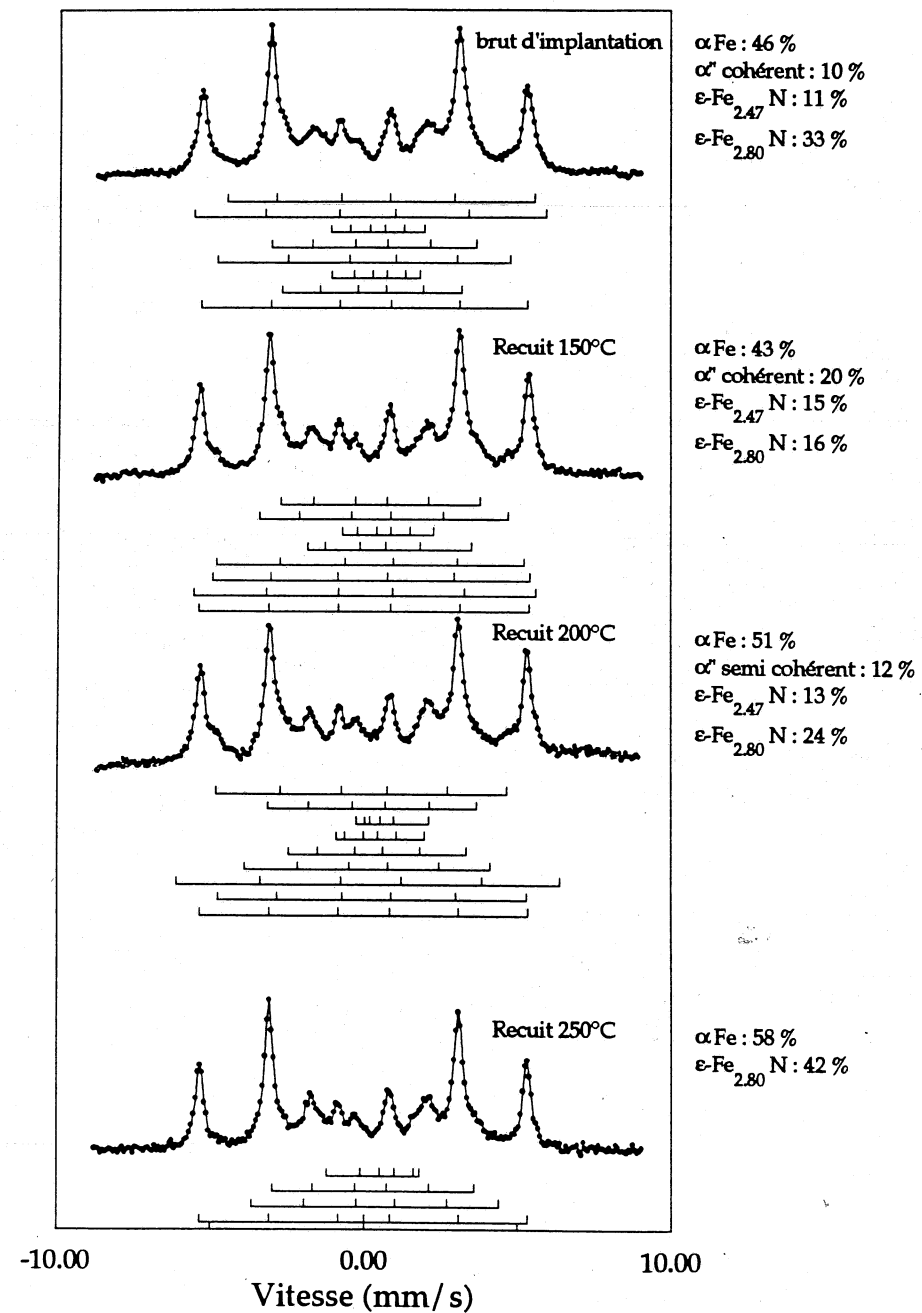


Figure 4.2.7 : Spectres Mössbauer des couches minces implantées  $2.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  20 keV

$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H (kOe)	IR (%)	Phase	$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H (kOe)	IR (%)	Phase
0.00	0.00	331	46	$\alpha$ Fe	0.00	0.00	334	43	$\alpha$ Fe
0.12	0.05	357	5	$\alpha'$ -Fe-N	0.02	0.00	346	6	$\alpha'$ -Fe-N
0.27	0.26	312	5		0.09	0.15	321	4	$\alpha'$ -Fe-N
0.10	-0.13	297	8	$\epsilon_p$	0.17	0.03	311	10	$\alpha'$ -Fe-N
0.25	0.05	208	20		0.43	0.21	252	6	$\epsilon_p$
0.40	0.00	95	4		0.36	0.15	202	17	
0.22	0.00	182	9	$\epsilon_r$	0.70	0.07	92	7	$\epsilon$ -Fe <sub>2.5</sub> N
0.41	-0.06	90	2		0.54	0.28	166	7	
Brut d'implantation					Recuit 150°C 2 heures				
0.00	0.00	331	51	$\alpha$ Fe	0.00	0.00	331	58	$\alpha$ Fe
0.18	0.10	312	5	$\alpha'$ -Fe-N	0.37	-0.01	249	4	$\epsilon_p$
0.18	-0.04	387	4		0.26	0.04	204	29	
-0.04	-0.04	293	7	$\epsilon_p$	0.52	-0.23	94	9	
0.21	0.05	211	12		$\epsilon_r$				
0.36	0.16	89	3						
0.29	0.14	180	11						
0.70	0.35	65	7						
Recuit 200°C 2 heures					Recuit 250°C 2 heures				

Tableau 4.2.4 : Evolution des populations de l'échantillon implanté  $2.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  ( $\epsilon_r$  : phase  $\epsilon$  riche en azote du type  $\text{Fe}_{2.5}\text{N}$ ,  $\epsilon_p$  : phase  $\epsilon$  pauvre en azote du type  $\text{Fe}_{2.8}\text{N}$ )

Echantillons implantés  $3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$

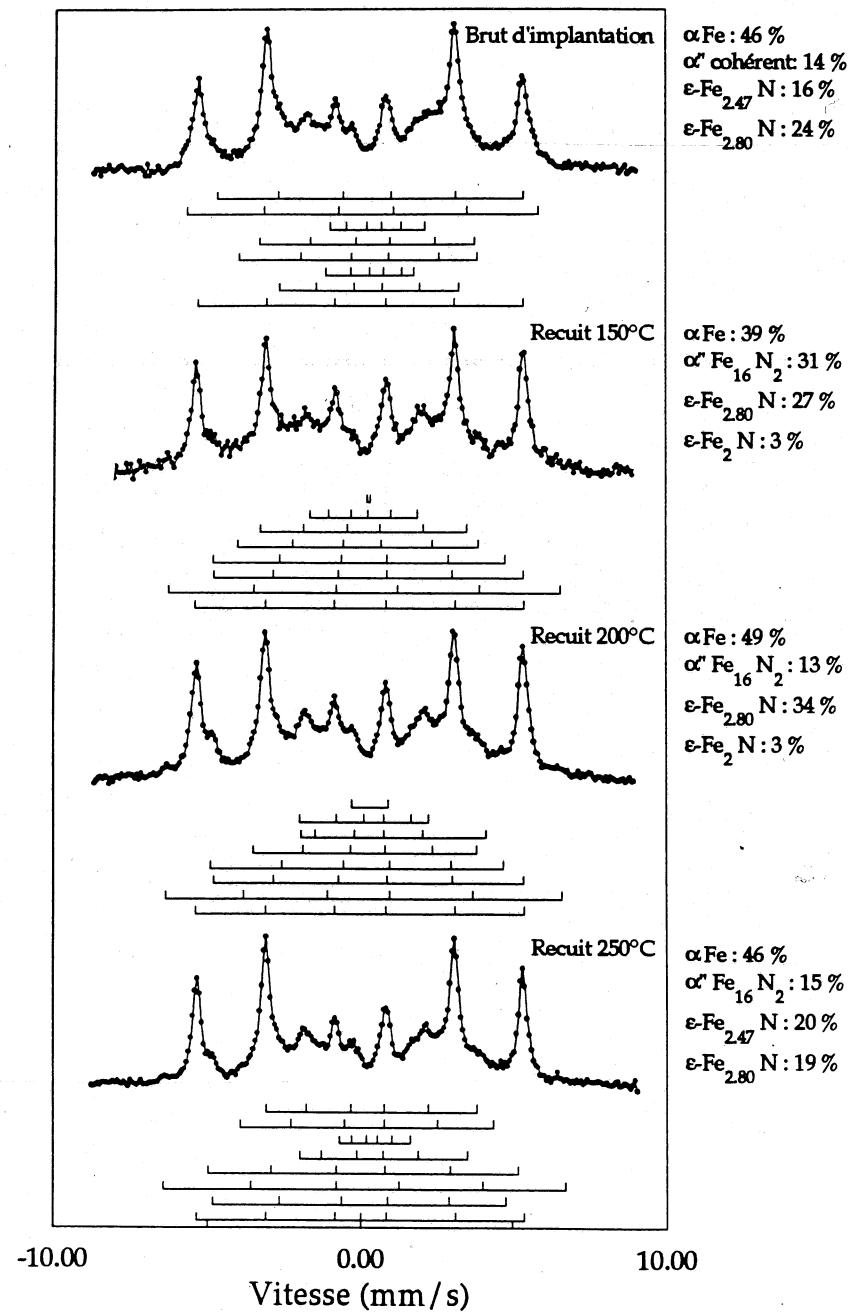


Figure 4.2.8 : Spectres Mössbauer des couches minces implantées  $3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  20 keV

$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H (kOe)	IR (%)	Phase	$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H (kOe)	IR (%)	Phase
0.00	0.00	331	46	$\alpha \text{Fe}$	0.00	0.00	334	39	$\alpha \text{Fe}$
0.12	-0.05	357	7	$\alpha'\text{-Fe-N}$	0.18	-0.04	397	8	$\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$
0.27	0.06	312	7		0.18	0.10	314	15	
0.12	-0.19	243	8	$\epsilon_p$	0.05	-0.08	297	8	$\epsilon_p$
0.31	-0.09	219	12		0.01	-0.07	245	7	
0.50	0.00	97	4		0.11	0.00	210	7	
0.26	0.02	182	10	$\epsilon_r$	0.05	0.07	109	13	$\epsilon_p$
0.41	0.00	90	6		0.27	0.06	0	3	
Brut d'implantation					Recuit 150°C 2 heures				
0.00	0.00	333	49	$\alpha \text{Fe}$	0.00	0.00	332	46	$\alpha \text{Fe}$
0.03	0.09	401	2	$\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$	0.18	-0.04	407	4	$\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$
0.18	0.10	314	9		0.05	0.05	314	4	
0.05	-0.15	297	3	$\epsilon_p$	0.05	-0.08	297	7	$\epsilon_p$
0.20	-0.04	227	7		0.30	0.07	214	15	
0.69	0.40	189	16		0.52	0.23	170	13	
0.29	-0.16	131	12	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$	0.41	0.05	72	7	$\epsilon_p$
0.31	0.60	0	3						
Recuit 200°C 2 heures					Recuit 250°C 2 heures				

Tableau 4.2.5 : Evolution des populations de l'échantillon implanté  $3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  ( $\epsilon_r$  : phase  $\epsilon$  riche en azote du type  $\text{Fe}_{2.5}\text{N}$ ,  $\epsilon_p$  : phase  $\epsilon$  pauvre en azote du type  $\text{Fe}_{2.8}\text{N}$ )



IV.2.2. Evolution des caractéristiques magnétiques.

Conjointement à l'étude en spectroscopie Mössbauer, à chaque étape du travail, nous avons enregistré les cycles d'hystérésis de chaque échantillon.

Les renseignements provenant des ces mesures sont de deux ordres :

- tout d'abord, la mesure de l'aimantation nous renseigne sur les phases magnétiques en présence. L'évolution de l'aimantation des couches au cours des recuits va nous permettre de conforter les résultats obtenus en spectrométrie Mössbauer. En effet, grâce au CEMS, nous connaissons la nature des phases présentes dans les échantillons ainsi que leur population atomique. Nous allons donc pouvoir, à partir des aimantations des différentes phases trouvées dans la littérature, évaluer l'aimantation globale de l'échantillon et la comparer à celle mesurée,

- ensuite, la mesure de la coercivité des couches (obtenue par la détermination du ou des champs coercitifs) nous renseigne sur l'état microstructural des échantillons. Si le matériau est constitué de grains de taille semblable, les domaines magnétiques seront aussi du même ordre de grandeur et le champ nécessaire pour les déplacer sera le même dans tout l'échantillon ; à contrario, si l'on a des tailles de grains différentes, il faudra des champs différents pour déplacer les parois, ce qui se traduira par l'apparition sur le cycle d'hystérésis de deux ou plusieurs champs coercitifs.

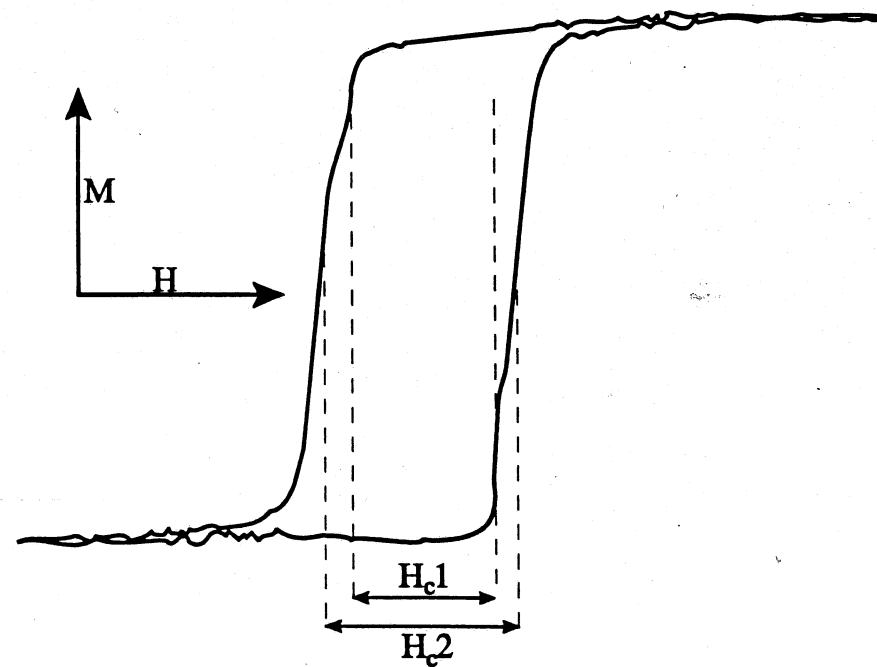


Figure 4.2.9 : Allure typique des courbes d'aimantation des couches minces

L'allure typique des couches d'aimantation obtenues est représentée sur la Figure 4.2.9, tous les cycles des différents échantillons aux différentes températures de recuit sont

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote rassemblés dans l'annexe I. On observe la présence de deux champs coercitifs dans le cycle d'hystérésis. De plus, afin d'obtenir des valeurs que l'on puisse comparer, il faut connaître le volume de chaque échantillon. Les expériences de RBS permettent d'atteindre l'épaisseur des échantillons (annexe II). Connaissant leur longueur et leur largeur le produit des trois grandeurs mesurées donne le volume de l'échantillon.

Les résultats des mesures d'aimantation effectuées sur les couches implantées à 20 keV sont représentés sur la Figure 4.2.10 et les valeurs numériques portées dans le Tableau 4.2.6. L'aimantation varie en fonction de la température de recuit et passe par un maximum situé aux alentours de 130°C. On remarque que, pour les échantillons de la première famille, on observe une chute continue de l'aimantation pour les températures supérieures à 130°C, cette chute étant même d'un facteur 2 pour l'échantillon implanté  $1.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  entre 200 et 250°C. Ceci coïncide avec l'observation en spectrométrie Mössbauer de la formation en quantités importantes (20% des atomes résonnants) du nitrure de fer paramagnétique  $\epsilon\text{-Fe}_{2-x}\text{N}$  ( $x \approx 0.3$ ).

Température de recuit	Fluence d'implantation ( $\text{N}^+/\text{cm}^2$ )			
	$1.5 \cdot 10^{16}$	$2.0 \cdot 10^{16}$	$2.5 \cdot 10^{16}$	$3.0 \cdot 10^{16}$
brut	1469.4	1475.7	1333.8	1388.8
	186.9	187.7	169.7	176.7
150°C	1345.3	1308.0	1386.5	1433.1
	171.1	166.4	176.4	182.4
200°C	1270.6	1232.5	1248.3	1281.2
	161.7	156.8	158.8	163.0
250°C	698.7	1105.8	1229.6	1235.7
	88.9	140.7	156.6	157.2

Tableau 4.2.6 : valeurs de l'aimantation à saturation des échantillons implantés pour les différentes températures de recuit, en  $\text{uem}/\text{cm}^3$  et en  $\text{uem}/\text{g}$  (italique).

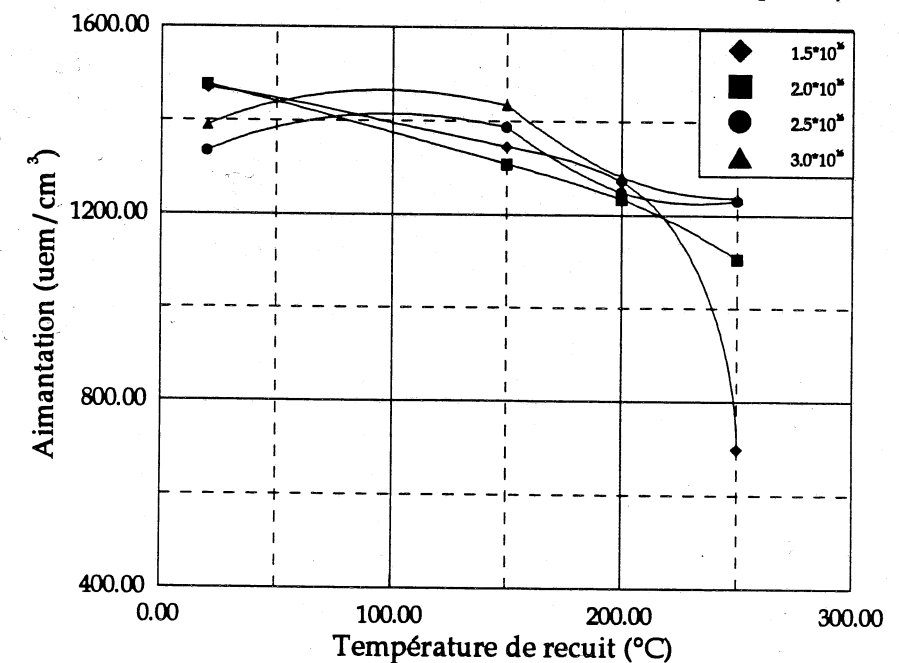


Figure 4.2.10 : Evolution de l'aimantation des couches minces de fer 57 implantées en ions azote en fonction de la température de recuit

En ce qui concerne les échantillons de la deuxième famille, on observe un comportement similaire à ceux de la première famille jusqu'à 200°C puis, contrairement aux autres échantillons, une stabilisation de l'aimantation qui s'achemine vers un plateau, ceci concordant avec la présence du nitrure de fer  $\alpha$ '-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.

Les échantillons sont polyphasés. L'aimantation mesurée est le reflet de cette situation, et la valeur mesurée est une combinaison linéaire des aimantations de chaque phase, pondérée par sa fraction volumique dans la couche dans l'hypothèse d'une répartition homogène des phases dans le volume de la couche. Cette constatation va nous permettre de savoir si, comme nous le prétendons dans le paragraphe IV.2.1, la phase  $\alpha$  contient pas ou peu d'azote ou si elle en contient une quantité telle que son aimantation soit supérieure à celle du fer  $\alpha$ . L'aimantation des phases  $\epsilon$  est bien connue<sup>13</sup>, elle vaut 52.1 uem/g pour Fe<sub>2.48</sub>N et 90.7 uem/g pour Fe<sub>2.83</sub>N. Celle de la phase  $\alpha$  est égale à 217 uem/g. En utilisant les populations obtenues en CEMS compte tenu du fait que les volumes atomiques sont voisins, on peut faire un calcul approché de l'aimantation théorique que l'on devrait obtenir. Les calculs donnent 165.9, 163.2, 157.2 et 160.3 uem/g en fonction de l'augmentation de la dose à l'état brut d'implantation. Ces valeurs sont plus faibles que la valeur expérimentale mais l'écart n'est que de 10% en moyenne. On peut considérer que cet écart est dû à l'erreur expérimentale faite à la fois sur la détermination des populations Mössbauer, de l'épaisseur et de la conversion de la valeur de l'aimantation en uem/g car nous avons utilisé la masse volumique du fer  $\alpha$  qui n'est assurément pas la valeur exacte. Cette évaluation montre néanmoins que l'aimantation de la phase  $\alpha$ ' est très proche de celle du fer  $\alpha$ , et que par conséquent, elle contient très peu d'azote lors de l'implantation.

#### IV.2.3. Observation en ESCA des couches implantées à $3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ .

Nous avons étudié à l'aide de la spectroscopie de photoélectrons X, les couches implantées à  $3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  afin de déterminer le profil en azote après les différents recuits. Nous n'avons étudié que l'échantillon le plus implanté car il nous semblait le seul observable à cause de la faible quantité d'azote présente dans l'échantillon (12% atomique au départ).

Le profil de concentration des atomes d'azote est donné par la Figure 4.2.11. Comme on peut le voir, il présente une légère augmentation de la concentration d'azote juste en dessous de la surface. La concentration d'azote dans la couche est de l'ordre de 7 à 11% atomique. Le profil a été mesuré après un recuit de 2 heures à 150°C. Si l'on compare ce profil au profil initial déterminé par TRIM, l'effet d'homogénéisation du recuit est visible et l'on voit que la concentration en azote est relativement constante sur toute l'épaisseur. Le rôle de barrière de diffusion joué par la surface est clairement visible et l'on voit bien l'accumulation d'azote juste en dessous de la surface de l'échantillon.

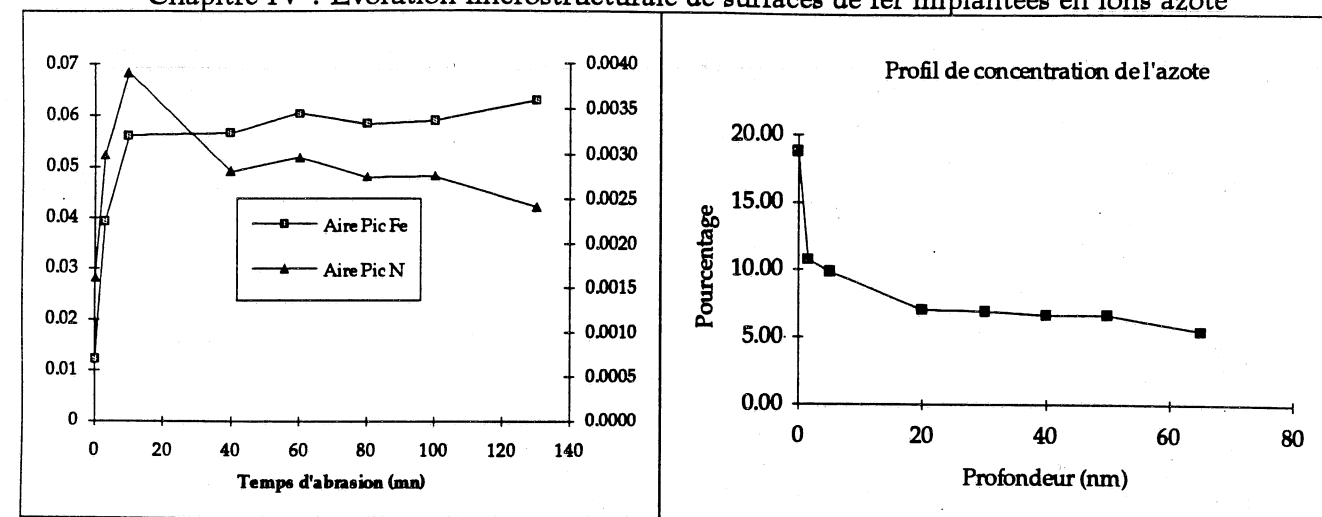


Figure 4.2.11 : Evolution de l'aire des pics N 1s et Fe 2p3/2 en fonction du temps d'abrasion pour les échantillons implantés  $3 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  20 keV

#### IV.2.4. Etude en microscopie électronique en transmission des couches implantées. Evolution de la microstructure au cours du recuit.

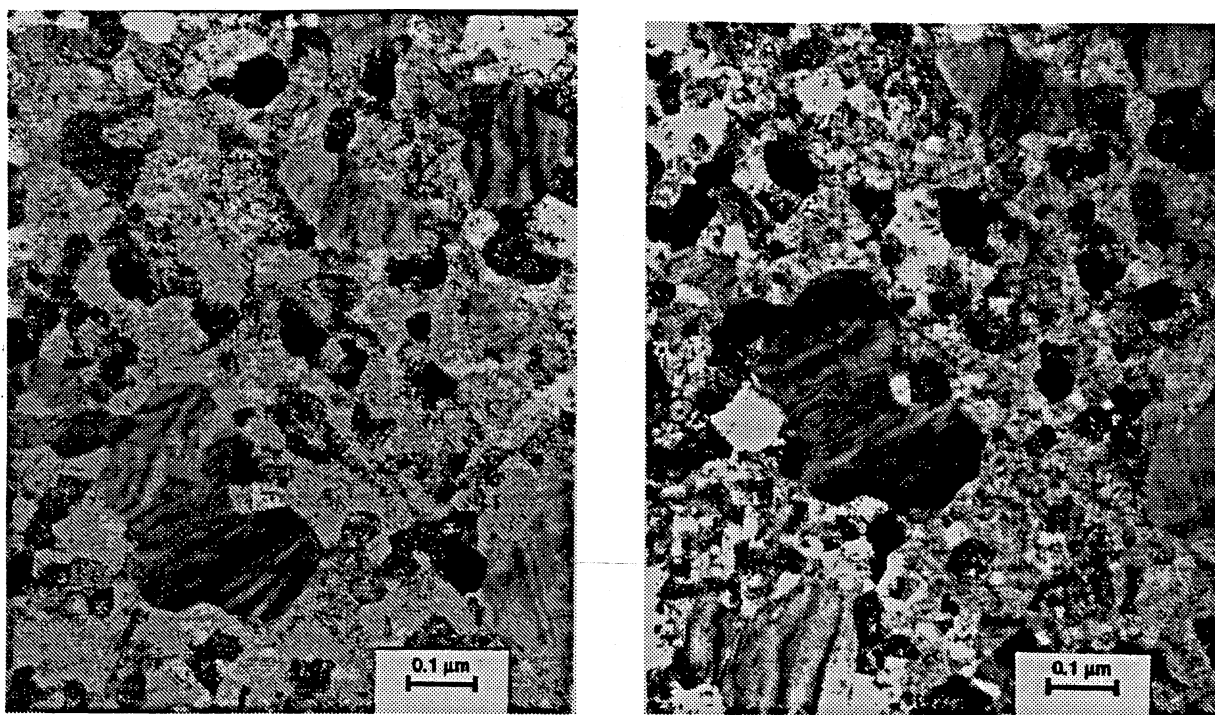
Nous avons déposé les couches de fer sur deux types de substrats : les substrats de verre pour l'analyse Mössbauer, la mesure de l'aimantation et l'étude XPS, et les substrats de NaCl pour l'étude en microscopie électronique en transmission (MET). Toutes les couches ont été déposées, recuites et implantées en même temps. La seule différence de traitement provient du fait qu'entre le dépôt et le recuit initial à 500°C, les couches sur NaCl ont été détachées de leur substrat pour être déposées sur des grilles en cuivre. Après les implantations, les échantillons ont été étudiés au MET et l'on a suivi grâce à un porte-échantillon chauffant, l'évolution de la microstructure au cours du recuit.

Nous exposons les résultats de ces expériences dans les paragraphes suivants.

##### IV.2.4.1. Etude des échantillons implantés $1.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ et $2.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ .

Nous avons regroupé l'étude de ces deux fluences, car les échantillons sont très semblables. Nous l'avons déjà constaté aussi bien lors de l'étude Mössbauer que dans l'étude des caractéristiques magnétiques.

La microstructure des échantillons implantés  $1.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  évolue peu au cours du recuit. On peut voir sur la Figure 4.2.12 une micrographie électronique à l'état brut d'implantation et après un recuit à 250°C. L'évolution entre les deux températures est très faible. Le matériau est polycristallin avec des tailles de grains hétérogènes. On distingue clairement des grains fins de forme allongée d'une centaine de nanomètres de long et d'une dizaine de large d'une part, et des gros grains de forme plus circulaire d'environ 300 nm de long sur 150 nm de large. On observe que les gros grains présentent un contraste formé de stries alternées claires et foncées.



(a)

(b)

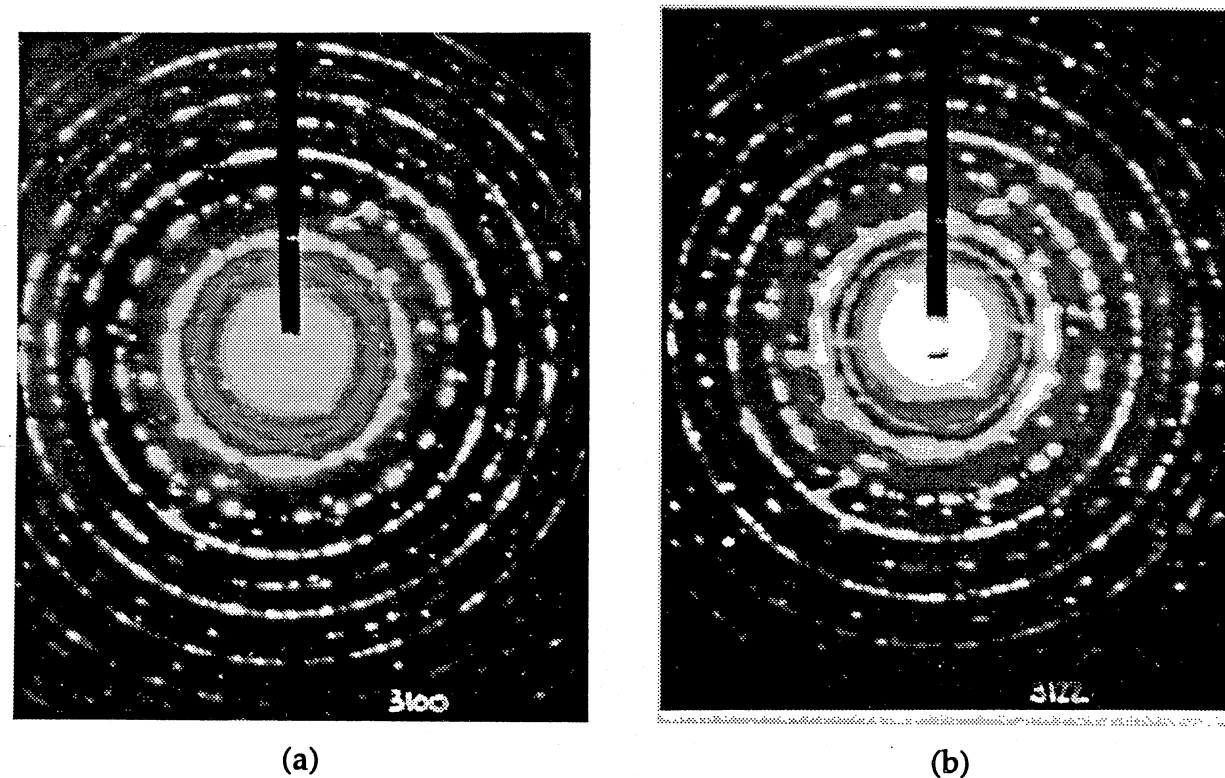
Figure 4.2.12 : micrographie électronique d'un échantillon implanté  $1.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (a) brut d'implantation et (b) après un recuit à 250°C. (grossissement :  $\times 90\,000$ ,  $1\text{cm}=111 \text{ nm}$ )

L'étude des clichés de diffraction électronique nous permet d'identifier les phases en présence. Tout d'abord, nous pouvons observer une série d'anneaux très intenses provenant de la matrice de fer  $\alpha$ . Ces anneaux qui sont presque continus, ont tendance, avec le recuit, à se discrétiser et à former des spots de diffraction de plus en plus prononcés. Ceci est dû au grossissement des grains de fer  $\alpha$  au cours du recuit. On peut ainsi observer successivement en partant du centre, les anneaux depuis (011) jusqu'à (123) de la ferrite.

A l'intérieur de l'anneau (011) du fer  $\alpha$ , se trouve un anneau de plus faible intensité qui correspond à la diffraction  $(10\bar{1}0)$  de  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ , on peut ensuite observer l'anneau correspondant à la raie (0002) de  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ . La Figure 4.2.13 montre l'évolution des clichés de diffraction électronique entre l'état brut d'implantation et le recuit à 250°C. La seule évolution notable outre celle déjà citée plus haut, est l'augmentation de l'intensité des anneaux associés aux nitrures  $\epsilon$ . Ceci laisse supposer une augmentation de leur quantité au cours du recuit. Des clichés réalisés en champ sombre sur des taches des deux anneaux centraux  $(10\bar{1}0)$  et (0002) de  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  et sur une des taches de ce dernier anneau montrent la morphologie des précipités  $\epsilon$  (Figure 4.2.14).

Ces précipités sont ceux de petite taille que nous avons observés sur les champs clairs. Les gros grains se trouvent donc être les grains de fer  $\alpha$  car nous n'avons pas pu les allumer en nous plaçant sur un des anneaux correspondant au nitrure  $\epsilon$ .

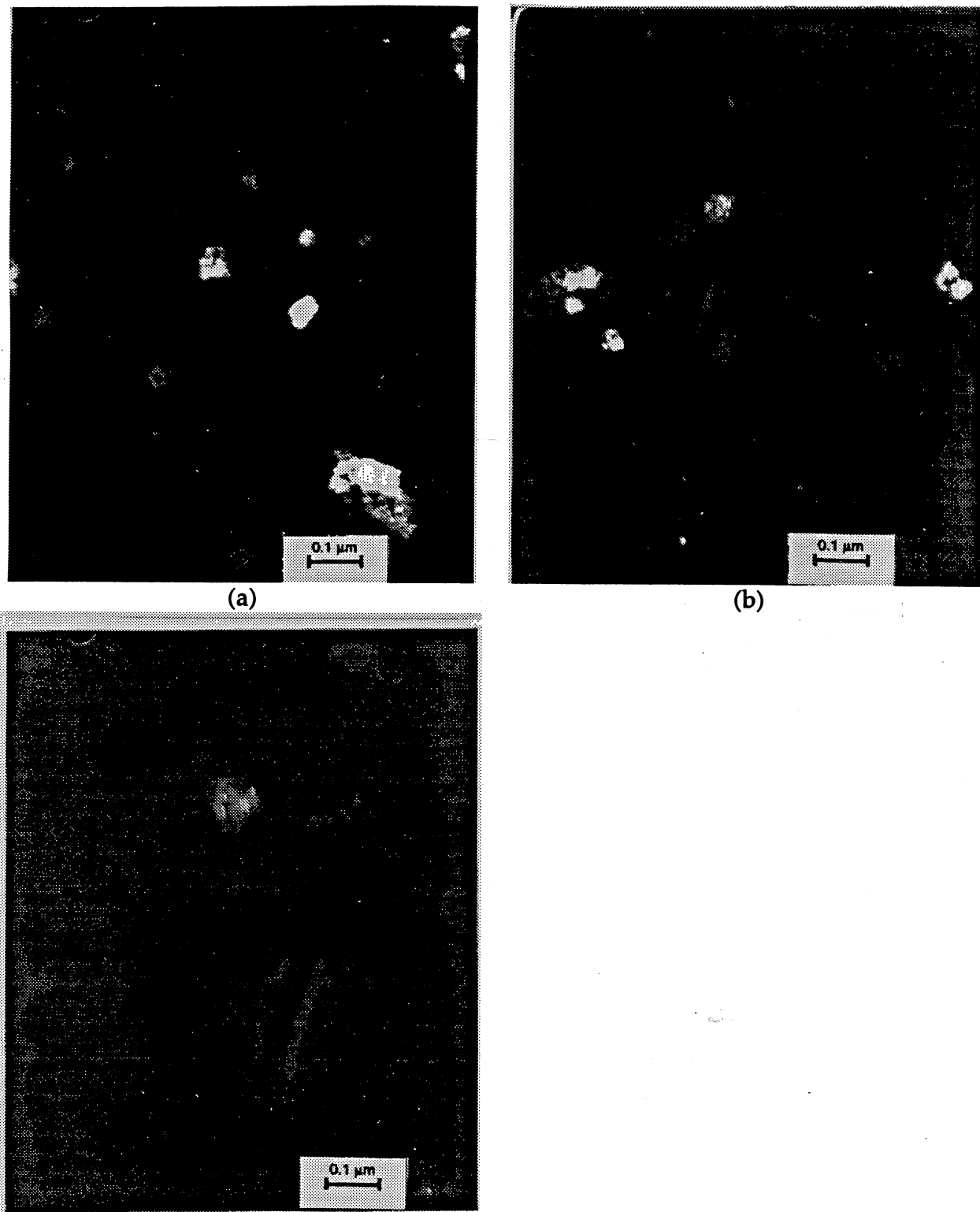
Sur le cliché brut d'implantation, on peut identifier une troisième série d'anneaux qui appartient à l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La présence d'un oxyde ne doit pas nous étonner, car malgré toutes les précautions prises, il y a toujours un peu d'oxygène adsorbé en surface de l'échantillon, il reste aussi une pression partielle d'oxygène résiduel dans l'atmosphère du microscope. Tous ces facteurs associés au recuit favorisent la formation d'oxyde. Un réseau de taches de faible intensité appartenant à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est visible, et l'intensité de ces spots augmente avec la température de recuit montrant la cinétique de formation de l'oxyde.



(a)

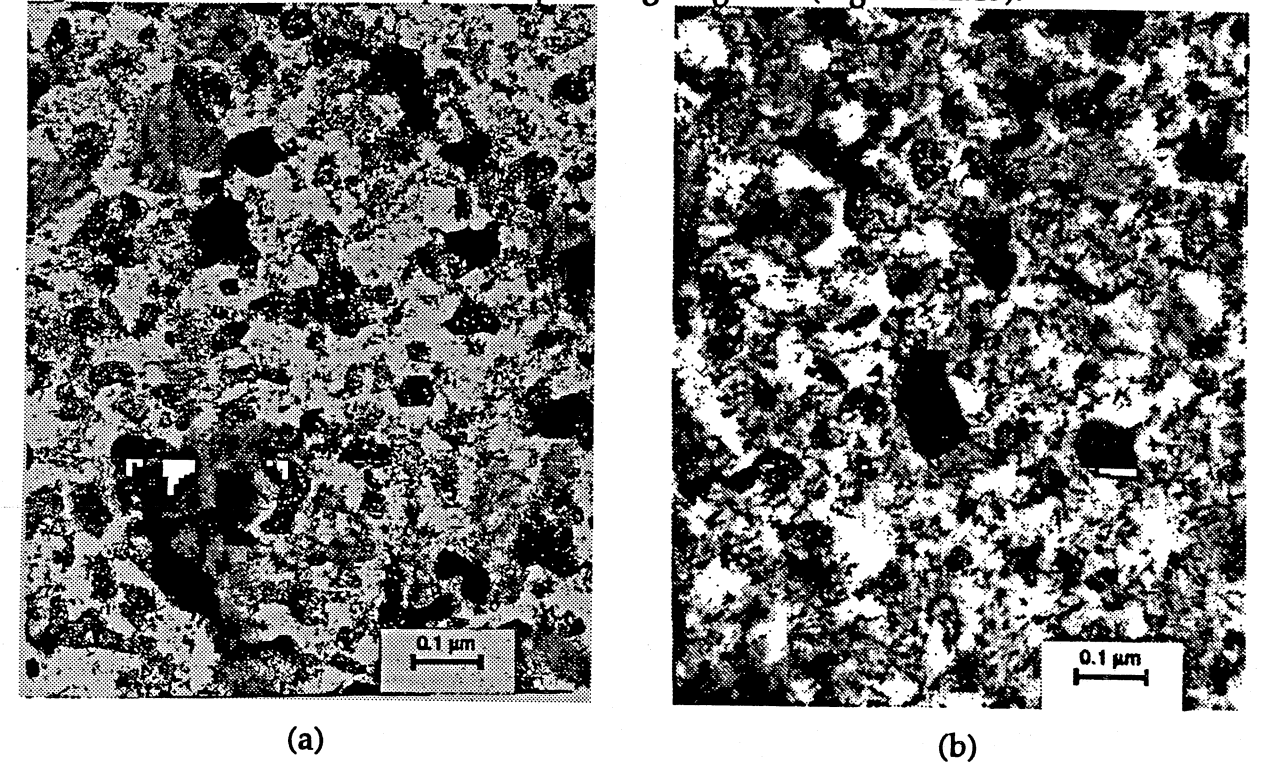
(b)

Figure 4.2.13 : clichés de diffraction électronique d'un échantillon implanté  $1.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (a) brut d'implantation et (b) après un recuit à 250°C. (constante du microscope =  $63.5 \text{ \AA mm}$ )



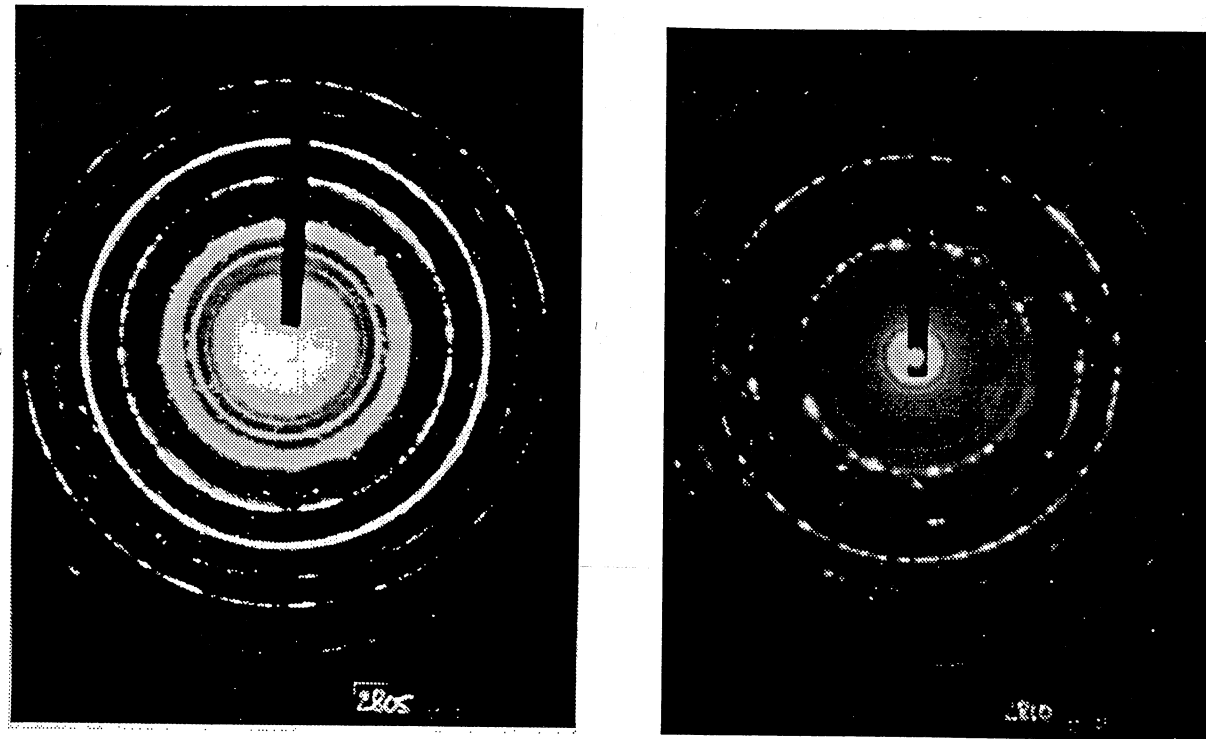
(c)  
 Figure 4.2.14 : champs sombres d'un échantillon implanté  $1.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (a) tache de l'anneau  $(10\bar{1}0)$ , (b) tache  $(0002)$  et (c) tache de l'anneau  $(0002)$  de  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  après un recuit à  $250^\circ\text{C}$ .  
 (constante du microscope =  $63.5 \text{ \AA mm}$ )

La microstructure des échantillons implantés  $2.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  présente de légères différences avec celle des échantillons soumis à la dose inférieure. Comme dans le cas précédent, on observe des zones avec des tailles de grains hétérogènes. Seulement, il existe dans d'autres parties de l'échantillon des zones où la taille des grains semble être plus homogène et où l'on n'observe que très peu de gros grains (Figure 4.2.15).



(a) (b)  
 Figure 4.2.15 : micrographie électronique d'un échantillon implanté  $2.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (a) brut d'implantation et (b) après un recuit à  $250^\circ\text{C}$ .  
 (grossissement :  $\times 90\,000$ ,  $1\text{cm}=111 \text{ nm}$ )





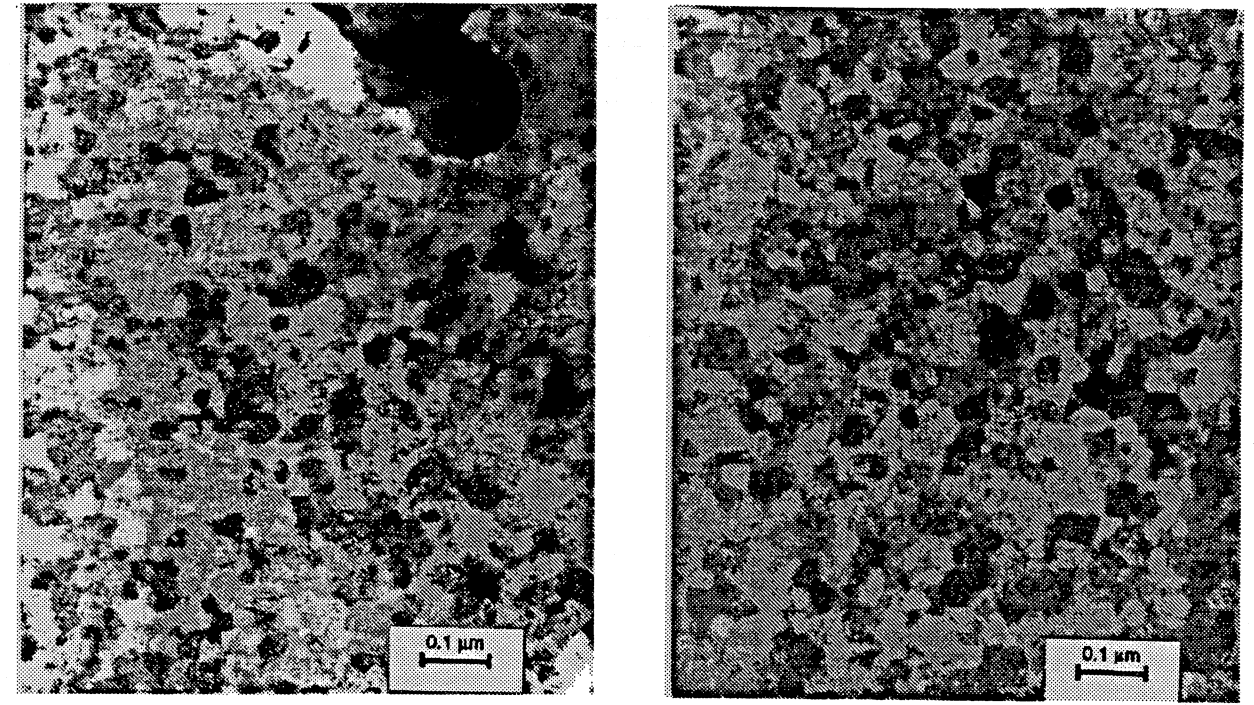
(a)

(b)

Figure 4.2.16 : clichés de diffraction électronique d'un échantillon implanté  $2.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (a) brut d'implantation et (b) après un recuit à  $250^\circ\text{C}$ . (constante du microscope =  $63.5 \text{ \AA mm}$ )

#### IV.2.4.2. Etude des échantillons implantés $2.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ .

La microstructure des échantillons implantés à cette dose se présente aussi sous forme de deux types de régions : l'une homogène et l'autre hétérogène. Dans les deux cas, il nous a été possible d'observer des taches de diffraction appartenant au nitrure  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ . Le nitrure  $\alpha''$  est observé à partir d'une température de recuit de  $200^\circ\text{C}$ . On extrait du diagramme de la Figure 4.2.19 (a) un réseau de taches que nous avons interprété comme étant une coupe d'axe  $\langle 113 \rangle$  de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . Du diagramme de la Figure 4.2.19 (b), nous avons extrait une coupe d'axe de zone  $\langle 001 \rangle$ , nous avons effectué des champs sombres sur la tache (002) de  $\alpha''$  et sur une tache de l'anneau (110) du fer. On voit bien grâce à ces champs sombres (Figure 4.2.20) la morphologie des différentes phases. La phase  $\alpha''$  est présente sous forme de petits grains réguliers de forme ovoïde avec des striations qui pourraient être des mâcles. Quant à la phase  $\alpha$ , elle est constituée de petits grains de forme régulière. La forme très similaire des grains  $\alpha$  et  $\alpha''$  avec même dans certains cas une superposition des grains éclairés, nous montre la parenté existante entre ces deux phases.



(a)

(b)

Figure 4.2.17 : micrographie électronique d'un échantillon implanté  $2.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  (a) brut d'implantation et (b) après un recuit à  $200^\circ\text{C}$ . (grossissement :  $\times 90\,000$ ,  $1\text{cm}=111 \text{ nm}$ )

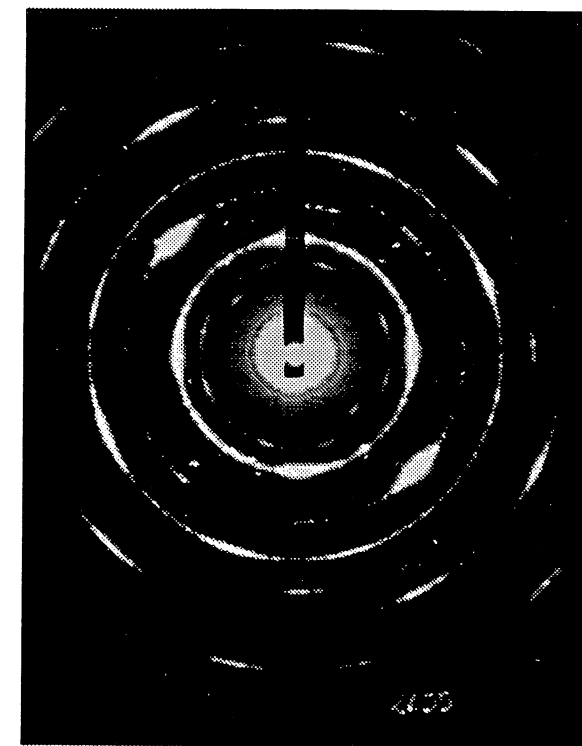


Figure 4.2.18 : cliché de diffraction électronique d'un échantillon implanté  $2.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  brut d'implantation (constante du microscope =  $63.5 \text{ \AA mm}$ )

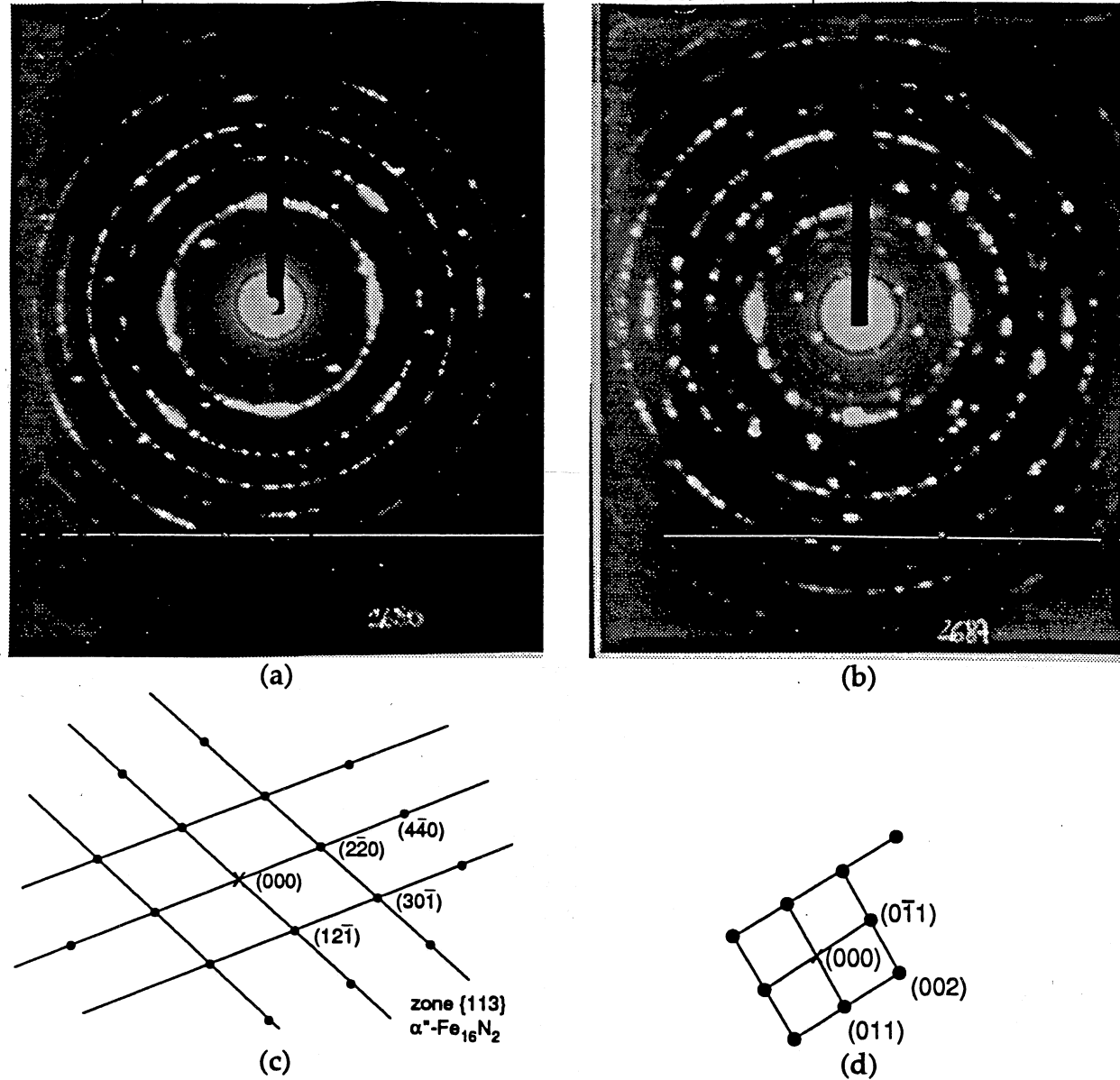


Figure 4.2.19 : cliché de diffraction électronique d'un échantillon implanté  $2.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  recuit  $200^\circ\text{C}$  extrait de : (a) coupe d'axe  $\langle 113 \rangle$  de  $\alpha'$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ , (b) coupe d'axe  $\langle 100 \rangle$  de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (constante du microscope =  $63.5 \text{ \AA mm}$ ) et les clés correspondantes.

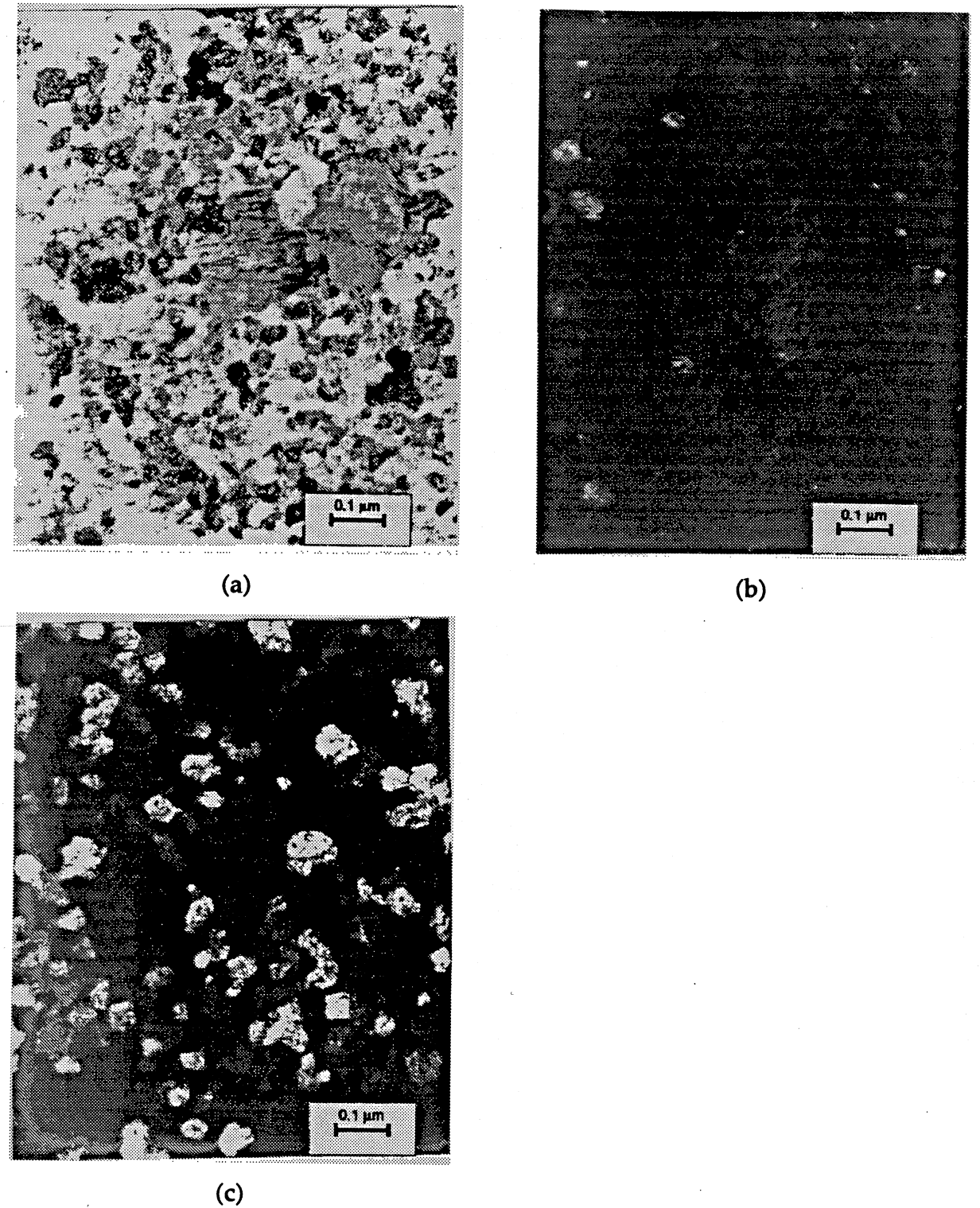


Figure 4.2.20 : champ clair (a) et champ sombre d'un échantillon implanté  $2.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  recuit  $200^\circ\text{C}$  (b) à partir de la tache (002) de  $\alpha'$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ , (c) à partir d'une tache de l'anneau (110) de  $\alpha$ -Fe (grossissement :  $\times 90\,000$ ,  $1\text{cm} = 111 \text{ nm}$ ).

La dose d'implantation augmentant, nous observons que la microstructure a tendance à être de plus en plus fine. Ceci se voit sur les micrographies (Figure 4.2.21) mais aussi et surtout sur les clichés de diffraction (Figure 4.2.22) qui ont tendance à être des anneaux de plus en plus continus. Il est à noter que nous n'avons pas pu observer de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  en microscopie électronique pour cette dose.

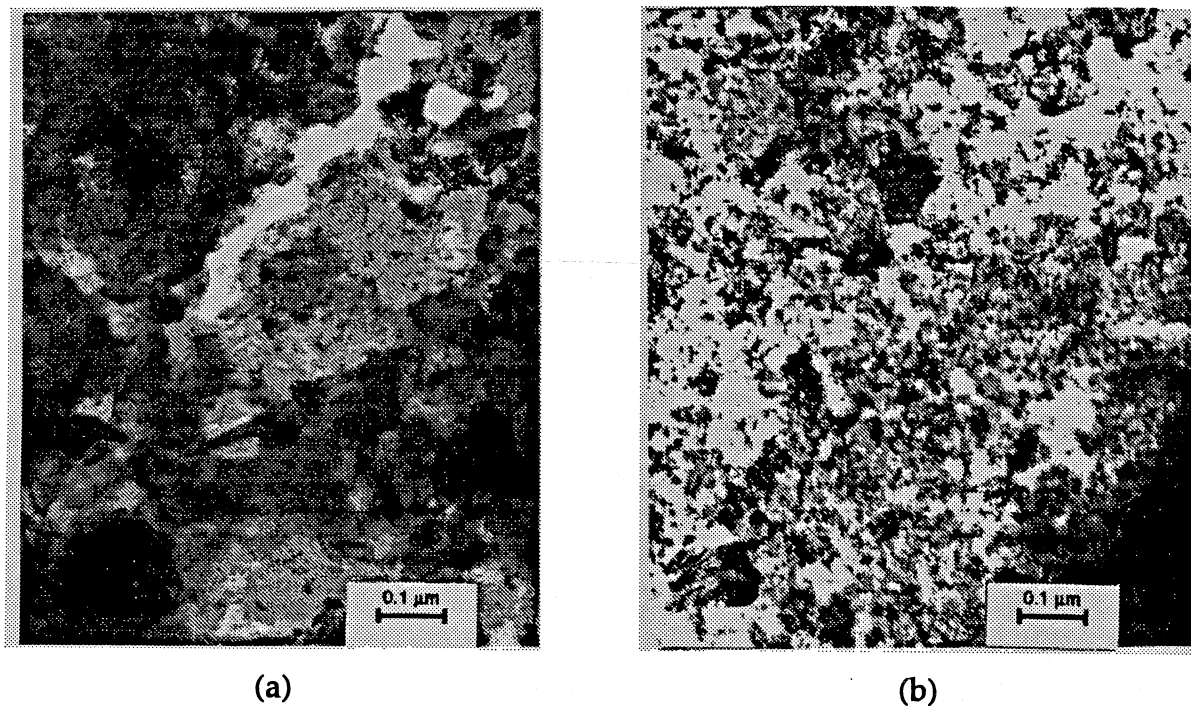


Figure 4.2.21 : micrographie électronique d'un échantillon implanté  $3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  (a) brut d'implantation et (b) après un recuit à  $250^\circ\text{C}$ . (grossissement :  $\times 90\,000$ ,  $1\text{cm} = 111 \text{ nm}$ )

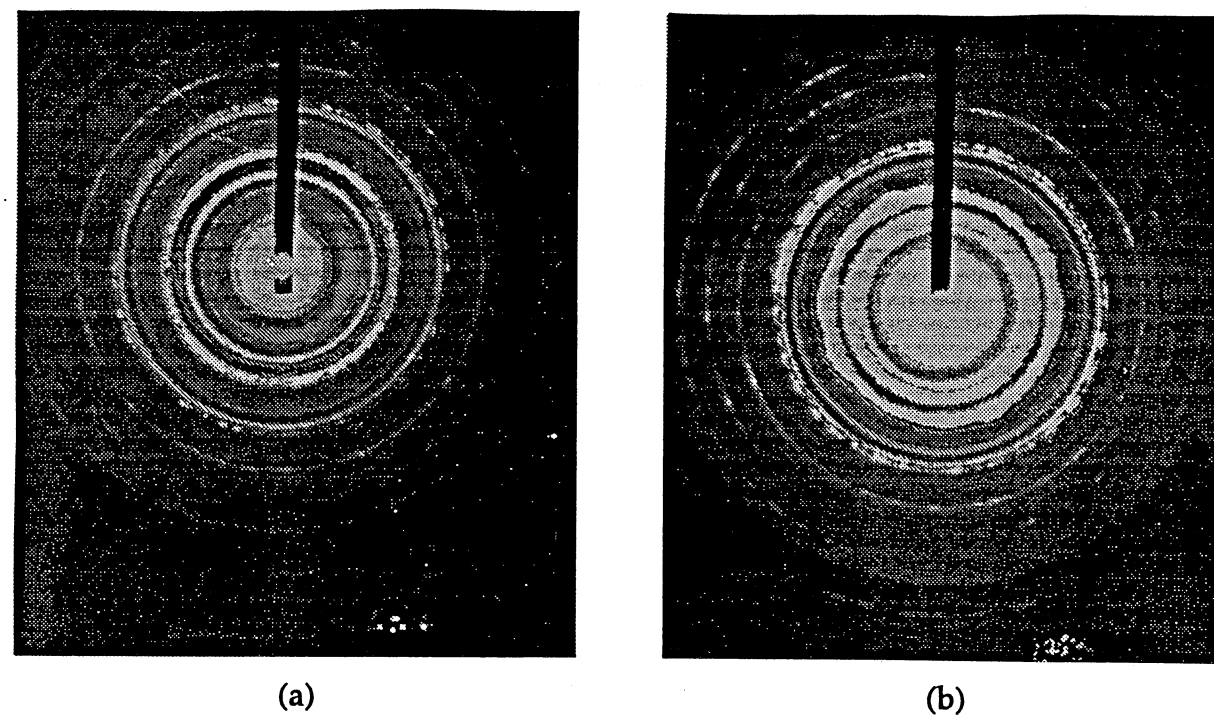


Figure 4.2.22 : clichés de diffraction électronique d'un échantillon implanté  $3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  (a) brut d'implantation et (b) après un recuit à  $250^\circ\text{C}$ . (constante du microscope :  $63.5 \text{ \AA} \cdot \text{mm}$ )

#### IV.2.5. Echantillon déposé sur substrat monocristallin $\text{MgO} (100)$ implanté $3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ .

Les expériences faites sur des couches de fer déposées sur substrat de verre nous montrent qu'il est possible de former le nitrure  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  par implantation ionique suivie d'un recuit de 2 heures à  $150^\circ\text{C}$ . Cependant, la quantité de  $\alpha''$  formé n'est pas très importante. En partant des différentes relations d'orientation cristallines (RO) existant entre les nitrures de fer et la ferrite ou la martensite, nous avons voulu savoir si l'orientation cristalline initiale de la couche de fer implantée influait sur la nature des phases formées. En particulier, si l'on part d'un film orienté avec la direction  $\langle 001 \rangle$  perpendiculaire au plan du film, augmentons nous la quantité de nitrure  $\alpha''$  ?

Pour obtenir un film orienté de cette façon, nous avons déposé le film de fer sur un substrat de  $\text{MgO}$  monocristallin orienté (100). Nakajima et al.<sup>14</sup> ont montré que des films de fer déposés sur un tel substrat croissaient de manière épitaxiale avec la relation d'orientation  $(001)_{\text{Fe}} \parallel (001)_{\text{MgO}}$  de telle façon que la direction  $\langle 001 \rangle$  soit normale au plan du film.

Cet échantillon ainsi préparé, nous avons effectué, comme pour tous les échantillons, un recuit préliminaire de 45 mn à  $500^\circ\text{C}$ , puis une implantation à  $3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ . Cette implantation a été suivie des différents recuits habituels et les spectres Mössbauer ont été enregistrés après chaque traitement. Les spectres sont représentés sur la Figure 4.2.23.



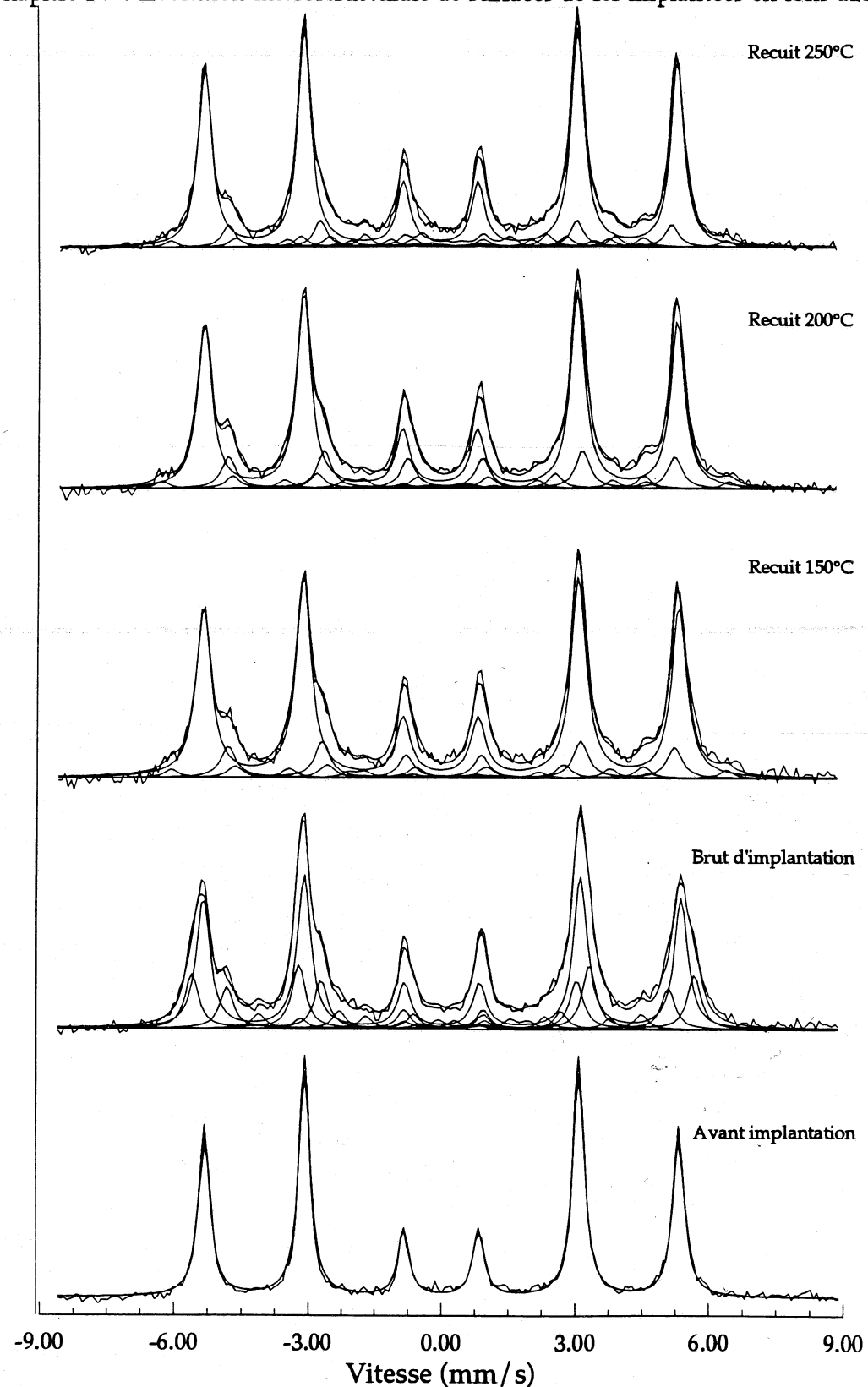


Figure 4.2.23 : spectres Mössbauer de la couche de fer déposée sur MgO et implanté  $3.0 \cdot 10^{16}$   $N^+/cm^2$  20.keV, puis recuite. (spectres expérimentaux et spectres calculés avec les sous-spectres correspondants)

Les intensités des raies du spectre avant implantation sont dans le rapport 3:4:1. Elles ne sont pas dans le rapport 3:3.5:1 qui est la valeur que nous avons observée en CEMS sur un échantillon polycristallin de 50 nm d'épaisseur déposé sur verre. Ceci indique que l'on a une texture de spin différente de celle obtenue sur le verre. Cette constatation va dans le sens d'une texture cristalline de la couche déposée.

Concernant les sites observés dans l'échantillon implanté, ils sont au nombre de 7. Il y a tout d'abord un site à 333.6 kOe dont la valeur de champ décroît avec la température de recuit (de 333.6 à 332.1 kOe). Ce site correspond au fer  $\alpha$  ou plus certainement à une solution solide  $\alpha'$  contenant très peu d'azote. Ensuite nous avons un site paramagnétique correspondant à  $\epsilon$ -Fe<sub>2-x</sub>N et trois sites ferromagnétiques appartenant à un nitrure  $\epsilon$ -Fe<sub>3-x</sub>N. Enfin, nous avons les deux sites correspondant aux précurseurs du nitrure  $\alpha''$ . A l'état brut d'implantation, nous observons deux sites élargis à 350 et 308 dont la proportion d'atomes de fer résonnants est de 36.3%. Lorsque l'on effectue les recuits, les valeurs de ces derniers champs augmentent mais leur population diminue très fortement. On passe de 36.3% à 16.5% à 150°C, 21.9% à 200°C et 15.2% à 250°C (cf Figure 4.2.24).

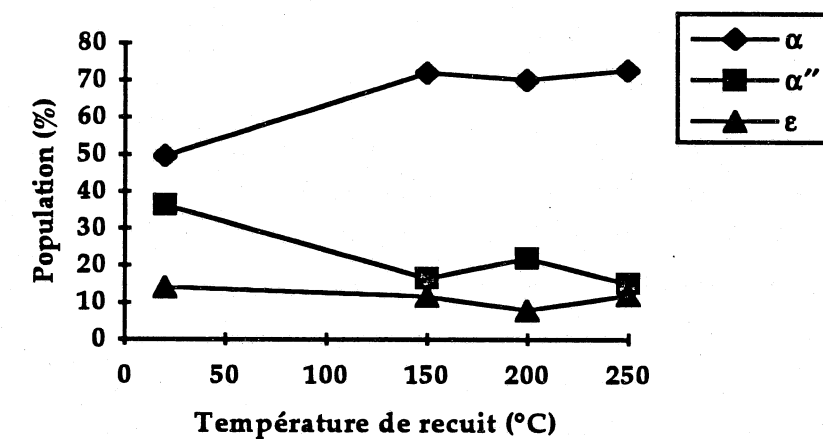


Figure 4.2.24 : évolution des populations des différentes phases observées en fonction de la température de recuit.

D'après la Figure 4.2.24, nous voyons donc que la nature du substrat joue un rôle très important sur l'état microstructural et la nature des phases formées à l'implantation. En particulier sur les phases présentes après implantation avant tout recuit, la quantité de précurseur  $\alpha''$  est très élevée. Par la suite, avec les recuits successifs, la quantité de nitrure  $\alpha''$  diminue pour atteindre des quantités proches de celles observées sur substrat de verre. On notera que la diminution de précurseurs  $\alpha''$  se fait au profit de l'augmentation de  $\alpha$  et que les nitrures  $\epsilon$  restent en quantité constante.

#### IV.2.6. Etude in-situ de l'implantation ionique à chaud (120°C).

On peut penser que pour améliorer la quantité de Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> formée, il faudrait avoir recours à une implantation à chaud en chauffant l'échantillon en plus de l'utilisation d'un

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote substrat de MgO. Nous avons fait un essai d'implantation à chaud en faisant une étude in-situ dans le microscope de l'évolution de l'état microstructural de l'échantillon au cours de l'implantation. La température de l'échantillon était de 120°C. Les micrographies et les clichés de diffraction électronique font l'objet de l'annexe III.

Les clichés de diffraction nous apprennent qu'à partir d'une dose de  $2.0 \cdot 10^{15} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , nous pouvons observer la formation de nitrure  $\epsilon$ . Ensuite, la quantité de nitrure  $\epsilon$  ne fait qu'augmenter et l'on n'observe pas la formation de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . La température de l'échantillon est donc trop élevée. Nous voyons par cette expérience ce que nous signalions dans le chapitre I, à savoir l'effet de l'irradiation sur les processus de diffusion. L'état d'un échantillon implanté puis recuit à une certaine température ne sera pas le même que celui d'un échantillon implanté à cette même température. L'irradiation abaisse toutes les températures de transformation et l'on peut penser que l'on pourra former du  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  par implantation en chauffant l'échantillon au cours de l'implantation à une température de l'ordre de 60°C. Une expérience de ce type est à prévoir ultérieurement.

#### IV.2.7. Conclusions sur les couches minces de fer implantées.

Nous avons étudié l'effet de l'implantation d'ions azote de 20 keV sur des couches minces de fer de 50 nm d'épaisseur. De cette étude, ressortent plusieurs conclusions :

- la nature du substrat sur lequel la couche de fer est déposée, joue un rôle très important sur l'orientation cristalline de la couche de fer. L'utilisation d'un substrat de MgO monocristallin entraîne une orientation privilégiée des plans de fer, la rangée  $\langle 001 \rangle$  étant perpendiculaire au plan du film, tandis qu'un substrat de verre n'a pas d'effet sur la couche.
- lors de l'implantation, plusieurs phases sont susceptibles de se former : la solution solide  $\alpha'$ -FeN, du nitrure  $\alpha''$ - $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  cohérent avec la matrice, des nitrures hexagonaux  $\epsilon$ - $\text{Fe}_{3-x}\text{N}$ .
- de l'orientation du film de fer, dépend la nature des nitrures formés lors de l'implantation. Si le film est déposé sur un substrat de verre, les phases  $\alpha$  et  $\epsilon$  seront majoritaires et pour les doses supérieures à  $2.5 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , il se formera de la phase  $\alpha'$  précurseur de  $\alpha''$ , qui n'est clairement mise en évidence qu'après un recuit à 150°C. Si le substrat est composé de MgO monocristallin, dans le cas d'une implantation à  $3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , les phases majoritaires seront la solution solide  $\alpha'$  et les précipités précurseurs de  $\alpha''$ . Les nitrures  $\epsilon$  constituent alors une phase minoritaire. En recuisant un tel échantillon, la quantité de nitrures  $\epsilon$  n'évolue pratiquement pas ; par contre, la quantité de précurseurs  $\alpha''$  chute pour un recuit à 150°C ; on forme alors uniquement la phase  $\alpha''$  cohérente, les champs hyperfins des sites observés ayant une valeur inférieure à celle de  $\alpha''$  semi-cohérent. On note aussi

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote de façon parallèle une augmentation de la phase  $\alpha$  qui traduit le fait que les atomes d'azote migrent à partir des précurseurs vers les zones de précipitation laissant ainsi derrière eux des atomes de fer non perturbés, identifiés en spectrométrie Mössbauer à du fer  $\alpha$ .

**Index du Chapitre IV**

Figures :

Figure 4.1.1 : Profil de concentration de l'azote dans le fer implanté $2 \cdot 10^{17}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> 60 keV déterminé par XPS.....	4
Figure 4.1.2: Evolution des seuils (a) C 1s et (b) O 1s en fonction du temps d'abrasion pour les échantillons implantés $2 \cdot 10^{17}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> 60 keV .....	5
Figure 4.1.3 : évolution du niveau N1s du fer ARMCO implanté $2 \cdot 10^{17}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> 60 keV en fonction du temps d'abrasion .....	6
Figure 4.1.4: comparaison du niveau Fe 2p du fer ARMCO sans implantation et implanté $2 \cdot 10^{17}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> 60 keV montrant le déplacement chimique induit par l'azote. ....	7
Figure 4.1.5: évolution du niveau Fe 2p du fer ARMCO implanté $2 \cdot 10^{17}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> 60 keV en fonction du temps d'abrasion .....	7
Figure 4.1.6: Spectre Mössbauer de l'échantillon implanté $2.0 \cdot 10^{17}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> à 60 keV.....	9
Figure 4.1.7: Spectre Mössbauer de l'échantillon implanté $2 \cdot 10^{17}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> 60 keV recuit 150°C 2 heures.....	10
Figure 4.1.8: Spectres de diffraction des rayons X en incidence faible en fonction de l'angle d'incidence pour les échantillons implantés $2 \cdot 10^{17}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> 60 keV pour 2 $\theta$ compris entre (a) 50 et 55° et (b) 95 et 105° .....	11
Figure 4.1.9 : Spectres Mössbauer de l'échantillon implanté $5 \cdot 10^{16}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> 60 keV pour les différentes températures de recuit (ajustement en sites discrets).....	15
Figure 4.1.10 : Spectres Mössbauer de l'échantillon implanté $5 \cdot 10^{16}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> 60 keV pour les différentes températures de recuit (ajustement en distribution de champs hyperfins).....	17
Figure 4.1.11: configuration des sites interstitiels dans la martensite fer-azote. ....	18
Figure 4.1.12 : Fonctions de distribution P(H) des spectres Mössbauer de l'échantillon implanté $5 \cdot 10^{16}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> 60 keV pour les différentes températures de recuit.....	20
Figure 4.1.13 : Spectres de diffraction des rayons X en incidence faible en fonction de l'angle d'incidence pour les échantillons implantés $5 \cdot 10^{16}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> 60 keV pour 2 $\theta$ compris entre (a) 50 et 55°, et (b) 95 et 105°.....	21
Figure 4.2.1 : Profils de distribution d'azote après recuit sous vide d'échantillons XC06 implantés à $10^{17}$ ions/cm <sup>2</sup> [6]. ....	25
Figure 4.2.2 : Evolution des trois champs hyperfins caractéristiques des nitrures de fer $\epsilon$ -Fe <sub>x</sub> N en fonction de x à 298K.....	26
Figure 4.2.3 : Evolution de la population des nitrures à l'état brut d'implantation : (a) nitrures $\epsilon$ , (b) fer $\alpha$ et martensite $\alpha'$ .....	27
Figure 4.2.4 : Evolution en fonction de la température de recuit des populations des sites de la martensite azote et du nitrure $\alpha''$ -Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub> .....	30
Figure 4.2.5 : Spectres Mössbauer des couches implantées $1.5 \cdot 10^{16}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> 20 keV.....	32
Figure 4.2.6 : Spectres Mössbauer des couches minces implantées $2.0 \cdot 10^{16}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> 20 keV.....	34
Figure 4.2.7 : Spectres Mössbauer des couches minces implantées $2.5 \cdot 10^{16}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> 20 keV.....	36
Figure 4.2.8 : Spectres Mössbauer des couches minces implantées $3.0 \cdot 10^{16}$ N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup> 20 keV.....	38
Figure 4.2.9 : Allure typique des courbes d'aimantation des couches minces.....	40
Figure 4.2.10 : Evolution de l'aimantation des couches minces de fer 57 implantées en ions azote en fonction de la température de recuit .....	41

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote

Figure 4.2.11 : Evolution de l'aire des pics N 1s et Fe 2p3/2 en fonction du temps d'abrasion pour les échantillons implantés  $3 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> 20 keV....43

Figure 4.2.12 : micrographie électronique d'un échantillon implanté  $1.5 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> (a) brut d'implantation et (b) après un recuit à 250°C. ...44

Figure 4.2.13 : clichés de diffraction électronique d'un échantillon implanté  $1.5 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> (a) brut d'implantation et (b) après un recuit à 250°C. ...45

Figure 4.2.14 : champs sombres d'un échantillon implanté  $1.5 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> (a) tache de l'anneau (10 $\bar{1}0$ ), (b) tache (0002) et (c) tache de l'anneau (0002) de  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N après un recuit à 250°C.....47

Figure 4.2.15 : micrographie électronique d'un échantillon implanté  $2.0 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> (a) brut d'implantation et (b) après un recuit à 250°C. ...48

Figure 4.2.16 : clichés de diffraction électronique d'un échantillon implanté  $2.0 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> (a) brut d'implantation et (b) après un recuit à 250°C. ...49

Figure 4.2.17 : micrographie électronique d'un échantillon implanté  $2.5 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> (a) brut d'implantation et (b) après un recuit à 200°C. (grossissement : x 90 000, 1cm=111 nm).....50

Figure 4.2.18 : cliché de diffraction électronique d'un échantillon implanté  $2.5 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> brut d'implantation (constante du microscope = 63.5 Å mm) .....50

Figure 4.2.19 : cliché de diffraction électronique d'un échantillon implanté  $2.5 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> recuit 200°C extrait de : (a) coupe d'axe <113> de  $\alpha'$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, (b) coupe d'axe <100> de Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (constante du microscope = 63.5 Å mm) et les clés correspondantes. ....51

Figure 4.2.20 : champ clair (a) et champ sombre d'un échantillon implanté  $2.5 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> recuit 200°C (b) à partir de la tache (002) de  $\alpha'$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, (c) à partir d'une tache de l'anneau (110) de  $\alpha$ -Fe (grossissement : x 90 000, 1cm = 111 nm)..... 52

Figure 4.2.21 : micrographie électronique d'un échantillon implanté  $3.0 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> (a) brut d'implantation et (b) après un recuit à 250°C. (grossissement : x 90 000, 1cm=111 nm) ..... 53

Figure 4.2.22 : clichés de diffraction électronique d'un échantillon implanté  $3.0 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> (a) brut d'implantation et (b) après un recuit à 250°C. (constante du microscope : 63.5 Å.mm) ..... 54

Figure 4.2.23 : spectres Mössbauer de la couche de fer déposée sur MgO et implanté  $3.0 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> 20 keV, puis recuite. (spectres expérimentaux et spectres calculés avec les sous-spectres correspondants) ..... 55

Figure 4.2.24 : évolution des populations des différentes phases observées en fonction de la température de recuit..... 56

**Tableaux :**

Tableau 4.1.1 : Paramètres Mössbauer de l'échantillon implanté  $2 \cdot 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> 60 keV brut d'implantation..... 9

Tableau 4.1.2 : Paramètres Mössbauer de l'échantillon implanté  $2 \cdot 10^{17}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> 60 keV recuit 150°C 2 heures..... 10

Tableau 4.1.3 : évolution des positions et des intensités des pics de diffractions des rayons X observés en incidence faible en fonction de l'angle d'incidence (l'incertitude sur l'angle est d'un canal soit  $120^\circ/4096=3 \cdot 10^{-2}^\circ$  ce qui donne comme erreur sur la distance inter réticulaire :  $\pm 0.0002$  nm). ..... 12

Tableau 4.1.4 : Paramètres hyperfins en sites discrets de l'échantillon implanté  $5 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> 60 keV en fonction de la température de recuit. .... 13

Chapitre IV : Evolution microstructurale de surfaces de fer implantées en ions azote

Tableau 4.1.5 : Probabilités des différentes configurations possibles en fonction du pourcentage d'azote.....16

Tableau 4.1.6 : comparaison entre les probabilités expérimentales et les valeurs calculées dans le cas d'une distribution aléatoire. ....19

Tableau 4.1.7 : Déconvolution de la distribution des échantillons implantés  $5.0 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> 60 keV. 20

Tableau 4.1.8 : évolution des positions et des intensités des pics de diffractions des rayons X observés en incidence faible en fonction de l'angle d'incidence sur les échantillons (l'incertitude sur l'angle est d'un canal soit  $120^\circ/4096=3 \cdot 10^{-2}^\circ$  ce qui donne comme erreur sur la distance inter réticulaire :  $\pm 0.0002$  nm) ..... 22

Tableau 4.2.1 : largeur de raie  $\Gamma$  en mm/s pour les différents échantillons (brut d'implantation BI et recuits) en fonction de la fluence pour le site de fer à 330 kOe ( $\Gamma_{330}$ ) et pour tous les autres sites ( $\Gamma_{330}$ ).....31

Tableau 4.2.2 : Evolution des populations de l'échantillon implanté  $1.5 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> .....33

Tableau 4.2.3 : Evolution des populations de l'échantillon implanté  $2.0 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> .....35

Tableau 4.2.4 : Evolution des populations de l'échantillon implanté  $2.5 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> .....37

Tableau 4.2.5 : Evolution des populations de l'échantillon implanté  $3.0 \cdot 10^{16}$  N<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> .....39

Tableau 4.2.6 : valeurs de l'aimantation à saturation des échantillons implantés pour les différentes températures de recuit. en uem/cm<sup>3</sup> et en uem/g (italique). ....41

Equations :

(4.1.1) variation du champ hyperfin en fonction de la population d'interstitiels 14

(4.1.3) coefficient de diffusion de l'azote dans le fer 5

Références :

<sup>1</sup> Mohamed AMARA, "Etude microstructurale du fer implanté à l'azote", Thèse INSA Lyon 1986

<sup>2</sup> P. Rochegude et J. Foct, C.R. Acad. Sc. Paris, 298, Série II, n°14, 583, (1984)

<sup>3</sup> B. DECAUDIN, L. BESSAIS, C. DJEGA-MARIADASSOU, GFSM Le Mans, mai 1995

<sup>4</sup> D.E. Williams, "LCR-2, a FORTRAN lattice constant refinement program", Rapport Iowa State University IS-1052

<sup>5</sup> L. Cheng, A. Böttger, T.H. de Keijser, E.J. Mittemeijer, Scripta Met.allurgica et Materiala, 24, 509-514, (1990)

<sup>6</sup> Nathalie Moncoffre, "Caractérisation physico-chimique de la surface d'aciers implantés en ions azote", Thèse Lyon 1986

<sup>7</sup> G.M. CHEN, N.K. JAGGI, J.B. BUTT, E.B. YEH, L.H. SCHWARTZ, J. Phys. Chem., 87, 5326-5332, (1983)

<sup>8</sup> L. de WIT, T. WEBER, J.S. CUSTER, F.W. SARIS, Phys. Rev. Lett., 72, 3855, (1994)

<sup>9</sup> E. LEROY, C. DJEGA-MARIADASSOU, H. BERNAS, O. KAITASOV, R. KRISHNAN, M. TESSIER, Appl. Phys. Lett., 67, (4), 24 juillet 1995

<sup>10</sup> I. FALL, "Distribution des interstitiels dans l'austénite et au cours du vieillissement et revenu des martensites fer-azote - Formation du nitrure Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>", Thèse Nancy 1, (1993)

---

<sup>11</sup> A. VANGENT, F.C. VAN DOORN, E.J. MITTEMEIJER, Metall. Trans. A, 16, 1371-1384, (1985)

<sup>12</sup> P. ROCHEGUDE, J. FOCT, Phys. Stat. Sol. (a), 88,137-142, (1985)

<sup>13</sup> R.J. BOUCHARD, C.G. FREDERICK, V. JOHNSON, J. Appl. Phys., 45, 4067-4070, (1974)

<sup>14</sup> K. NAKAJIMA, S. OKAMOTO, IEEE Trans. Journal on Magnetics in Japan, 6, 45-51, (1991)

Chapitre V : Étude par diffraction  
neutronique du nitrure  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>

<i>Chapitre V : Étude par diffraction neutronique du nitrure <math>\alpha''</math>-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub></i> .....	V.1
V.1. Introduction .....	V.2
V.2. Calculs théoriques structuraux .....	V.3
V.3. Étude en neutrons non polarisés .....	V.6
V.4. Étude en neutrons polarisés .....	V.10
V.5. Discussion .....	V.16
V.6. Conclusions.....	V.19
<i>Index du Chapitre V</i> .....	V.20

### V.1. Introduction

Nous l'avons vu, lors de l'étude bibliographique concernant Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, que cette phase possède des propriétés magnétiques intéressantes. Mais, bien que de nombreux auteurs la recherchent, une mesure directe des valeurs des moments magnétiques de chaque atome de fer de la structure n'a pas encore été réalisée.

Une des méthodes expérimentales les plus précises pour ce type de mesure est la diffraction neutronique. Dans ce chapitre, nous rapportons les expériences que nous avons menées au Laboratoire Léon Brillouin sur le réacteur Orphée en 1994 et 1995 en collaboration avec Mme Isabelle Mirebeau et M. Georges Parette responsables de la ligne G 6-1. Au cours de ces deux séries d'expériences, nous avons enregistré les spectres de diffraction neutronique d'échantillons de martensite fer-azote nitrurée par voie chimique et revenue 24 h à 150°C. Les échantillons ont été préparés au Centre Maurice Letort par MM. Génin et Fall.

Les spectres de diffraction ont été enregistrés, dans un premier temps, avec des neutrons non polarisés avec et sans champ magnétique extérieur appliqué ; puis, dans un second temps, elle ont été poursuivies avec des neutrons polarisés.

Une première série d'expériences menée avec un nombre limité d'échantillons (5) et une longueur d'onde plus courte (4.04 Å) nous a permis d'étudier la faisabilité du travail. Les résultats de ces manipulations ont montré que les pics de diffraction de la phase  $\alpha''$  apparaissaient sur les spectres et donc que la mesure était possible. Par contre, l'utilisation d'une longueur d'onde de 4.04 Å, qui permettait l'observation des raies de diffraction allant de la raie (101) à la raie (211), entraînait une perte importante de flux, ce qui rendait les temps d'acquisition très importants (plusieurs heures). Le temps d'expérience étant limité, et les spectres étant peu intenses, nous avons décidé de procéder à une seconde série d'expériences avec une longueur d'onde plus élevée (4.72 Å) et un nombre plus important d'échantillons. L'utilisation d'une longueur d'onde supérieure fait que l'on ne peut observer que les raies allant de (101) à (112).

La deuxième série de manipulations a été réalisée en mai 1995 et s'est décomposée en deux parties : une première série d'expériences en neutrons non polarisés a été menée, puis une seconde série avec des neutrons polarisés.

Les résultats obtenus font l'objet de ce chapitre.



V.2. Calculs théoriques structuraux

Pour déterminer les moments magnétiques, il faut connaître l'expression de l'intensité de chaque raie de diffraction  $\mathcal{F}_{hkl}$ . Celle-ci a pour expression<sup>1,3</sup> :

$$\mathcal{F}_{hkl} = \frac{\mathcal{P}_{hkl}}{\mathcal{P}_0} = \frac{\lambda^3 l_s V \rho'}{8\pi r \rho \sin \theta \sin 2\theta} j N_c^2 \mathcal{F}_{hkl}^2 e^{-2W} A_{hkl} \quad \text{Equation 5.2.1: expression de l'intensité diffractée par un échantillon cylindrique dans le cas des neutrons.}$$

Dans cette expression,  $\mathcal{P}_0$  est le nombre de neutrons incidents par minute,  $l_s$  la hauteur de la fenêtre du compteur,  $r$  la distance de l'échantillon au compteur,  $V$  le volume d'échantillon dans le faisceau,  $\rho'$  la densité mesurée de l'échantillon,  $\rho$  sa densité théorique,  $N_c$  le nombre de mailles par cm<sup>3</sup>,  $A_{hkl}$  le facteur d'absorption,  $e^{-2W}$  le facteur de température de Debye Waller, et  $j_{hkl}$  le facteur de multiplicité du plan (hkl).

Dans le cas d'un échantillon sphérique ou cylindrique, le facteur d'absorption  $A_{hkl}$  est donné par la formule empirique<sup>2</sup>:

$$A_{hkl} = \exp\left\{-(a_1 + b_1 \sin^2 \theta)\mu R - (a_2 + b_2 \sin^2 \theta)(\mu R)^2\right\}$$

avec les coefficients suivants

dans le cas d'un cylindre :

$$a_1 = 1.7133$$

$$b_1 = -0.0368$$

$$a_2 = -0.0927$$

$$b_2 = -0.3750$$

où  $R$  est le rayon de l'échantillon et  $\mu$  le coefficient d'absorption linéaire du matériau.

Equation 5.2.2 facteur d'absorption

Le facteur de structure  $\mathcal{F}_{hkl}$  a la même forme que dans le cas de la diffraction par les rayons X ; seulement, dans le cas de structures magnétiques, son expression est un peu plus compliquée du fait qu'il faut tenir compte des interactions existant entre les neutrons et les moments magnétiques des atomes. Il faut donc tenir compte à la fois d'une composante nucléaire et d'une composante magnétique. Cette composante magnétique est représentée par un certain nombre de relations vectorielles impliquant le vecteur  $M_{hkl}$  qui est déterminé par l'orientation mutuelle entre le vecteur unitaire de diffraction  $e_{hkl}$  et le moment magnétique  $m_v$ .  $M_{hkl}$  est défini conformément au schéma de la Figure 5.2.1. On définit ainsi une grandeur vectorielle  $\mathcal{F}_{hkl}$  qui permet de calculer le facteur de structure magnétique en faisant le produit scalaire de  $\mathcal{F}_{hkl}$  par le vecteur de polarisation  $\lambda$ . De ce fait, le facteur de

structure magnétique devient un scalaire et a pour expression<sup>1,3</sup> ( $p_v$  est la longueur de diffusion cohérente magnétique de l'atome  $v$ ):

$$\mathcal{F}_{hkl}^m = \sum_v^{maille} p_v \lambda \cdot M_{hkl,v} \exp[2\pi i (hx_v + ky_v + lz_v)] \quad \text{Equation 5.2.3}$$

Le vecteur  $M_{hkl,v}$  vaut :

$$M_{hkl,v} = m_v - (e_{hkl} m_v) e_{hkl} \quad \text{Equation 5.2.4}$$

Et donc, le module au carré du vecteur  $M_{hkl}$  vaut :

$$M_{hkl,v}^2 = m_v^2 - e_{hkl}^2 \cos^2 \eta_v = \sin^2 \eta_v \quad \text{Equation 5.2.5}$$

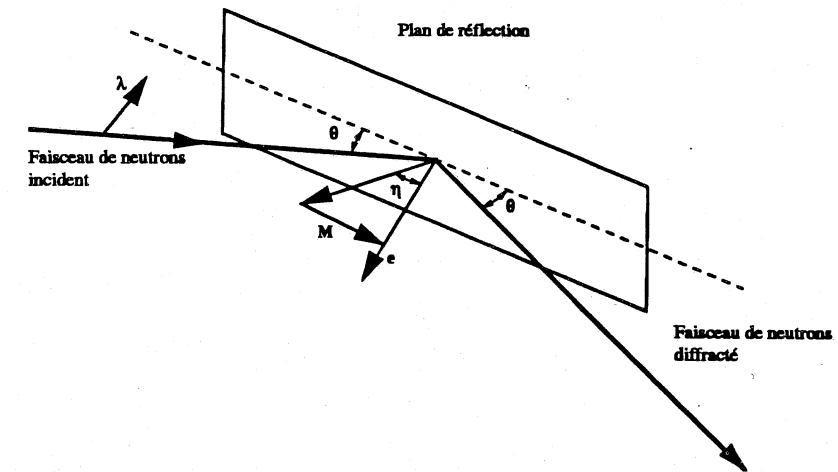


Figure 5.2.1 : relations entre les vecteurs  $M$ ,  $e$ ,  $m$  et  $\lambda$ . Le vecteur  $M$  est resté toujours dans le plan de réflexion

Lorsque l'on se trouve dans le cas de structures magnétiques colinéaires, c'est à dire dont tous les moments sont dirigés selon une même direction (cas des structures ferro, ferri ou anti-ferromagnétique), le produit scalaire  $\lambda \cdot M$  a une expression plus simple et peut être extrait de la sommation pour tous les atomes de la maille.

Une autre différence entre la diffraction des neutrons et celle des rayons X, est que dans le cas des neutrons, la sommation est faite sur tous les atomes magnétiques et non pas sur tous les atomes de la maille.

L'autre partie du facteur de structure, la composante nucléaire, a pour expression<sup>4</sup> ( $b_v$  est la longueur de diffusion cohérente nucléaire de l'atome  $v$ ) :

$$\mathcal{F}_{hkl}^{nud} = \sum_v^{maille} b_v \exp\{2\pi i (hx_v + hy_v + lz_v)\} \quad \text{Equation 5.2.6 : facteur de structure nucléaire}$$

De ce fait, le facteur de structure est la somme des deux composantes magnétique et nucléaire, et  $\mathcal{F}_{hkl}^2$  a pour expression :

$$|\mathcal{F}_{hkl}|^2 = |\mathcal{F}_{hkl}^{mol} + \mathcal{F}_{hkl}^m|^2 \quad \text{Equation 5.2.7}$$

Ce qui donne, en omettant le facteur exponentiel, une expression du type :

$$\mathcal{F}_{hkl}^2 \propto b^2 + 2bp\lambda \cdot M + p^2q^2 \propto d\sigma \quad \text{Equation 5.2.8}$$

où  $d\sigma$  est la section efficace.

Dans le cas de neutrons non polarisés, la direction de polarisation représentée par le vecteur  $\lambda$  est en perpétuelle rotation si bien que le produit scalaire  $\lambda \cdot M$  est nul en moyenne et que l'on obtient comme valeur de la section efficace une expression du type :

$$d\sigma \propto b^2 + p^2M^2 \propto d\sigma_N + d\sigma_M \quad \text{Equation 5.2.9}$$

Selon que l'on applique un champ extérieur ou pas, on peut montrer<sup>3</sup> que l'intensité diffractée est égale à  $d\sigma_N + 2/3 d\sigma_M$  lorsque le champ est nul, et à  $(d\sigma_N + d\sigma_M)$  lorsque l'on est à la saturation.

Lorsque l'on se place dans le cas des neutrons polarisés, la direction de polarisation  $\lambda$  est fixe, et le produit scalaire  $\lambda \cdot M$  a une valeur fixe. Dans la pratique, lorsque l'on étudie des matériaux ferromagnétiques, on utilise un champ magnétique externe qui oriente tous les spins du matériau dans une direction particulière, et l'on polarise les neutrons de façon parallèle ou anti-parallèle au champ. De ce fait, le produit scalaire est égal à 1 ou à -1 selon la direction de polarisation que l'on fait tourner à l'aide d'un solénoïde de Mezei appelé "flipper". Nous avons donc, dans le cas des neutrons polarisés, plusieurs expressions possibles de la section efficace :

$$d\sigma \propto b^2 + p^2M^2 \pm 2bpM \quad \text{Equation 5.2.10}$$

Nous avons donc besoin, pour déterminer les valeurs des moments magnétiques, de calculer les valeurs de  $\exp\{-2\pi i(hx+ky+lz)\}$  pour chacune des raies de diffraction observées.

Les calculs donnent :

(hkl)	Fe			N (a)	q = 4πsinΘ/λ (Å <sup>-1</sup> )	d <sub>hkl</sub> (Å)
	(4d)	(4e)	(8h)			
(011)	0	-1.47	0	2	1.48	4.245
(110)	-4	4	0	2	1.55	4.054
(002)	0	-2.92	4	2	2.00	3.142
(200)	4	4	-8	2	2.20	2.856
(112)	4	-2.92	0	2	2.53	2.483

Tableau 5.3.1 : valeurs de  $\exp\{-2\pi i(hx+ky+lz)\}$  pour chaque type d'atome de la structure  $\alpha$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.

Les valeurs des longueurs de diffusion cohérente nucléaire du fer et de l'azote valent respectivement :  $b_{Fe}=9.45$  fm et  $b_N=9.36$  fm (1 fm=10<sup>-11</sup> m). On peut remarquer à cette occasion que les longueurs de diffusion cohérente du fer et de l'azote sont très proches, ce qui n'est pas le cas pour les rayons X. Quant à la valeur de la longueur de diffusion cohérente magnétique du fer, elle est donnée par l'équation :

$$p_{Fe} = \left( \frac{\gamma e^2}{2mc^2} \right) F(q) \mu_{Fe} \quad \text{Equation 5.2.11}$$

$$\text{avec : } \begin{cases} F(q) = e^{-0.06q^2} \text{ le facteur de diffusion atomique pour Fe,} \\ \left( \frac{\gamma e^2}{2mc^2} \right) = 0.2695 \times 10^{-12} m \end{cases}$$

$\gamma$  est le moment magnétique du neutron,

$\mu_{Fe}$  est le moment magnétique de l'atome de fer

### V.3. Étude en neutrons non polarisés

L'étude en neutrons non polarisés permet d'obtenir la composante nucléaire du signal de diffraction.

Le montage expérimental utilisé dans ce type d'expériences est le suivant :

- un faisceau de neutrons monochromatique est extrait d'un faisceau "blanc" par un monochromateur placé dans la coupure du guide de neutrons G 6-1. ce monochromateur est constitué de cinq lames de graphite pyrolytique, orientées de manière à assurer une focalisation dans le plan vertical au niveau de l'échantillon. L'ensemble est entouré d'une protection biologique. La valeur de la longueur d'onde  $\lambda$  peut être changée de façon discrète entre 4.1 et 5.6 Å. Toutes les fois que cela est possible, la valeur de la longueur d'onde  $\lambda$  est fixée à 4.75 Å, valeur légèrement supérieure à la valeur de la longueur d'onde de "coupure" de l'aluminium qui est un métal communément employé pour réaliser des "queues" de cryostat. Ce choix élimine les réflexions parasites et limite à des valeurs faibles les autres types de

diffusion, du fait de la valeur négligeable de la section efficace incohérente de l'aluminium (<0.01 barn).

- la contamination du faisceau incident par l'harmonique d'ordre 2 ( $\lambda/2$ ) est supprimée en disposant sur le trajet des neutrons un bloc polycristallin de beryllium de forme cylindrique (la longueur d'onde de coupure du beryllium est égale à 3.96 Å), l'axe du cylindre étant parallèle à la direction du faisceau. Afin de limiter au maximum la diffusion thermique des neutrons de longueur d'onde souhaitée, le beryllium est refroidi à la température de l'azote liquide : ce "filtre" est placé dans la queue d'un cryostat à azote.
- l'échantillon et son environnement (cryogénérateur, électro-aimant, etc...) sont placés à l'intérieur d'une vaste enceinte de forme cylindrique où un vide primaire dynamique est réalisé : cette précaution permet d'éliminer la diffusion des neutrons par l'air et ainsi de diminuer le bruit de fond neutronique dans le multidétecteur. Afin de respecter la symétrie de révolution de l'ensemble, les échantillons doivent avoir, dans la mesure du possible, la forme cylindrique. On doit disposer le cylindre avec son axe vertical.
- le multidétecteur linéaire comprenant 400 cellules couvre un angle de 80°. Cette ouverture angulaire n'étant pas suffisante, on peut tourner l'ensemble du multidétecteur et de sa protection, autour de l'axe de l'échantillon. Ainsi, pour une longueur d'onde incidente fixée, les mesures de diffusion sont faites à deux positions extrêmes du multidétecteur. Du fait du nombre de cellules et de l'ouverture angulaire, les spectres sont enregistrés avec un pas de 0.2° par canal. Afin d'obtenir un pas plus petit, on enregistre deux fois le même spectre en effectuant une rotation du multidétecteur autour de l'axe échantillon de 0.1°. En utilisant une telle procédure, le domaine de  $q$  accessible aux mesures avec une longueur d'onde des neutrons égale à 4.75 Å, est compris entre les valeurs 0.1 et 2.5 Å<sup>-1</sup>.

Les échantillons, au nombre de quinze, étaient des pastilles de fer ARMCO de 15 mm de diamètre et d'environ 1.5 mm d'épaisseur. Ils ont subi une nitruration chimique dans une atmosphère ammoniac/hydrogène (7/1) à une température de 700°C durant 4 heures suivie d'une trempe à l'azote liquide et d'un revenu de 24 heures à 150°C. Ces échantillons ont été placés dans un porte-échantillon en aluminium de géométrie cylindrique dont le schéma est donné dans la Figure 5.3.1, l'ensemble des échantillons ainsi arrangés formait un cylindre de 15 mm de diamètre sur une quarantaine de millimètres de hauteur. Afin de centrer les échantillons par rapport au faisceau de neutrons incident, nous avons placé des cales en cadmium au fond du porte-échantillon.

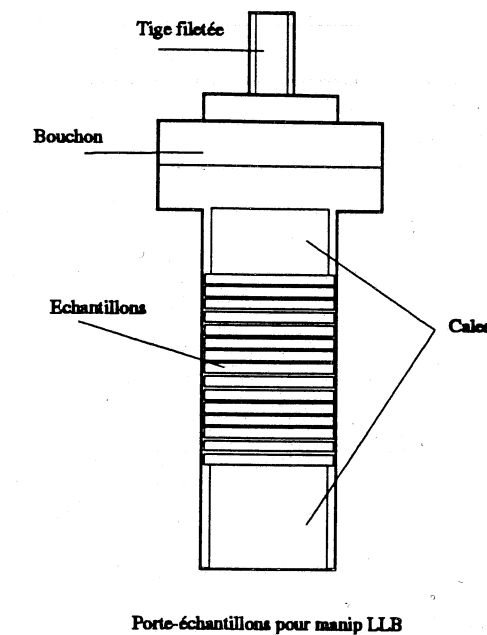


Figure 5.3.1: schéma du porte-échantillons utilisé lors des expériences au LLB.

Nous avons enregistré successivement les spectres de diffraction avec et sans champ magnétique extérieur, les positions du multidétecteur permettaient de couvrir un domaine angulaire en  $2\theta$  compris entre les valeurs 5.54° et 148.64°. Un calcul rapide des intensités relatives des différents pics fait apparaître que l'échantillon n'est pas isotrope et qu'il présente une texture. De ce fait, les intensités théoriques calculées à partir des valeurs des facteurs de structure ne sont pas vérifiées. Nous avons effectué, par ailleurs, des expériences de diffraction des rayons X sur chaque pastille étudiée. Les résultats confirment bien cette constatation car chaque spectre est différent : les positions des pics sont identiques, mais les intensités des raies changent en fonction du spectre. Par contre, lorsque l'on effectue la somme de tous ces spectres, le spectre global obtenu est très proche de celui obtenu en diffraction neutronique. Ceci montre bien que nous observons en diffraction neutronique la somme de toutes les contributions individuelles de chaque pastille. Afin de minimiser l'effet de texture, tout au moins dans le plan perpendiculaire à l'axe de l'échantillon, nous avons animé l'échantillon d'un mouvement circulaire permanent autour de son axe de révolution.

Lorsque le champ appliqué est nul, l'intensité mesurée est égale à :

$$I_{H=0} = \sigma_N + \frac{2}{3}\sigma_M \quad \text{Équation 5.3.1}$$

où  $\sigma_N$  est la section efficace nucléaire et  $\sigma_M$  la section efficace magnétique.

Lorsque l'on applique un champ extérieur suffisant, l'intensité est alors égale à :

$$I_{H=H_{max}} = \sigma_N + \sigma_M \quad \text{Équation 5.3.2}$$

Il est donc très facile à partir de ces deux spectres d'obtenir à la fois la composante nucléaire et la composante magnétique :

- en combinant  $3 \cdot (5.3.1) - 2 \cdot (5.3.2)$ , on obtient  $\sigma_N$ ,
- en combinant  $(5.3.2) - (5.3.1)$ , on obtient  $1/3 \sigma_M$ .

Les composantes nucléaires et magnétiques sont représentées sur la Figure 5.3.2. Comme on peut le constater, la partie nucléaire est exploitable tandis que le signal de la partie magnétique ne l'est pas du fait de la faible intensité du spectre ; seuls les pics (101), (110), (112) sont clairement visibles et un affinement basé sur l'exploitation de ces pics serait trop hasardeux. On remarque aussi un certain nombre de petits pics négatifs qui proviennent de problèmes d'efficacité dans le compteur. Les résultats numériques de la reconstitution du spectre nucléaire par une somme de gaussiennes est donné dans le Tableau 5.3.2.

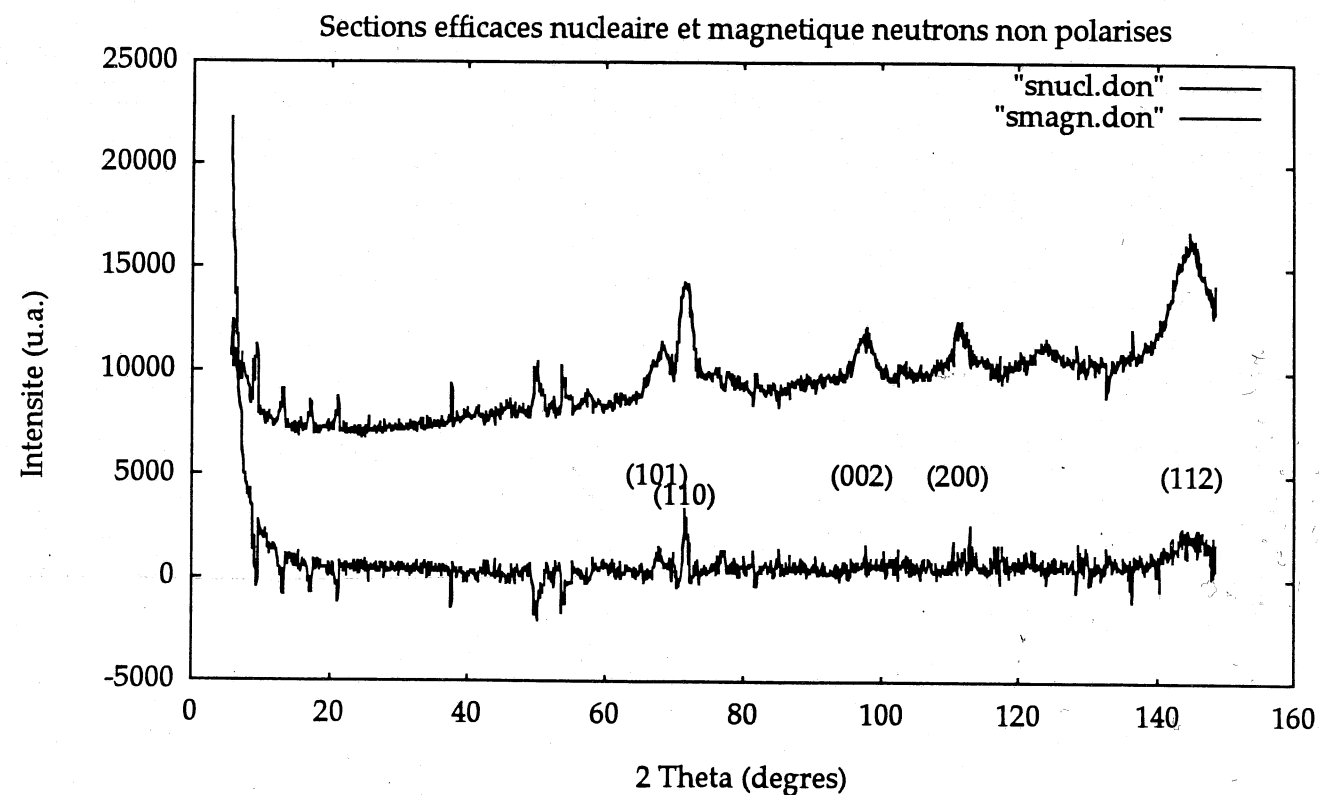


Figure 5.3.2 : sections efficaces nucléaire ( $s_N$ ) et magnétique ( $s_M$ ) obtenues à partir des spectres de diffraction des neutrons non polarisés des échantillons contenant Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.

pic	Position	L.Tt.1/2.H.	Hauteur	Aire du pic	A/A1 (%)
(011)	67.9994	3.4048	2237.32	7617.63	26.80
(110)	71.6702	1.9053	5099.62	9716.31	34.18
(002)	97.6427	2.6691	1762.30	4703.75	16.55
(200)	111.5176	3.1311	1954.01	6118.20	21.52
(112)	144.6122	5.9736	4758.30	28424.18	100.00

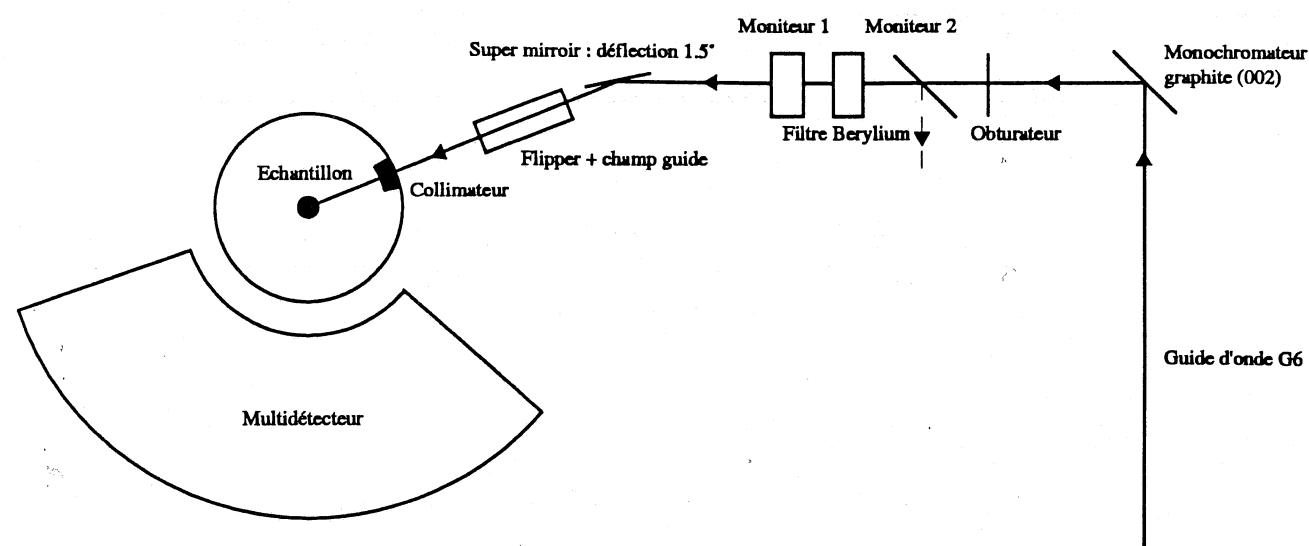
Tableau 5.3.2 : intensités nucléaires du spectre de diffraction neutronique de  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.

#### V.4. Étude en neutrons polarisés

L'étude en neutrons polarisés nécessite une configuration particulière du spectromètre.

Nous avons représenté sur la Figure 5.4.1 la configuration expérimentale utilisée lors de ces expériences. Plusieurs éléments la constituent :

- les neutrons sont polarisés grâce à un super miroir de type SCHARPF constitué d'une série de lames multicouches verticales et parallèles entre elles, l'ensemble présentant une certaine courbure adaptée au domaine des longueurs d'onde utilisées. Ce super miroir est soumis à un champ magnétique vertical d'une centaine d'Oersted. Ce super miroir est situé à la sortie du cryostat à beryllium juste après le moniteur. Par rapport au faisceau entrant, le faisceau sortant polarisé est dévié d'un angle d'environ 1.5°.
- un champ guide est introduit sur le parcours des neutrons entre le super miroir et l'enceinte à vide qui contient l'échantillon. Il est constitué de deux plaques de fer doux, horizontales, situées de part et d'autre du faisceau. Sur ces plaques sont disposés des blocs parallélépipédiques de ferrite (au-dessus de la plaque supérieure et au-dessous de la plaque inférieure). Un tel arrangement produit un petit champ magnétique vertical de l'ordre de 10 Oe, suffisant pour maintenir l'état de polarisation du faisceau issu du super miroir. Ce guidage s'arrête à l'enceinte à vide. A l'intérieur de cette enceinte, le champ de fuite de l'électroaimant prend le relais, de sorte qu'en tout point du trajet des neutrons, ceux-ci sont soumis à un champ magnétique non nul et qui s'exerce toujours dans la même direction.
- le renversement de la polarisation est obtenu par un "flipper" de type Mezei, constitué de deux solénoïdes aplatis, chacun d'eux étant parcouru par un courant continu. L'un produit un champ magnétique vertical de direction opposée à celle du champ guide, l'autre un champ horizontal qui assure la rotation de la polarisation. Les flippers sont au nombre de deux, ceci sert uniquement à la calibration de l'expérience pour mesurer l'efficacité de flipping ainsi que le taux de polarisation.



Montage en neutrons polarisés

Figure 5.4.1 : schéma du montage en neutrons polarisés.

Pour déterminer les efficacités de chaque flipper ainsi que le facteur de polarisation de l'ensemble, on place un cristal d'Heusler (monocristal de Cu<sub>2</sub>MnAl orienté (111)) à la place de l'échantillon, et on remplace le multidétecteur par un compteur crayon placé dans la direction de diffraction. Un cristal d'Heusler est un cristal particulier qui a la propriété de polariser les neutrons dans une direction particulière. On s'arrange pour que cette direction soit celle de la polarisation des neutrons à un angle  $\pi$  près. Ceci permet, selon l'état du flipper, d'observer ou non un faisceau diffracté après le cristal. De manière similaire à l'analyse de la lumière polarisée, le cristal d'Heusler serait le cristal analyseur de l'état de polarisation de la lumière incidente.

Dans la géométrie de notre expérience, la direction de polarisation des neutrons est verticale et orientée vers le haut lorsque le flipper est éteint ("flipper off"), et verticale et orientée vers le bas lorsque le flipper est en fonction ("flipper on"). Le cristal d'Heusler a pour particularité de ne diffracter que les neutrons polarisés vers le bas.

On enregistre ensuite les intensités diffractées lorsque l'on met en marche chacun des flippers séparément tout d'abord puis simultanément et enfin lorsque aucun flipper n'est en marche. On obtient ainsi quatre valeurs d'intensité notées  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  et  $N_4$  qui permettent alors de calculer les valeurs recherchées :  $e_1$  (efficacité du flipper 1),  $e_2$  (celle du flipper 2) et  $P_A P_P$  qui est le produit de la polarisation de l'analyseur par la polarisation du polariseur. Les configurations correspondant aux nombres  $N_1$  à  $N_4$  sont données dans le Tableau 5.4.1. Avec ces conventions, on calcule les efficacités et la polarisation selon les formules suivantes :

$$e_1 = \frac{X_{12} - X_1}{1 - X_2}$$

$$e_2 = \frac{X_{12} - X_2}{1 - X_1}$$

$$P_A P_P = \frac{(1 - X_1)(1 - X_2)}{X_{12} - X_1 X_2}$$

$$\text{avec : } \begin{cases} X_1 = \frac{N_2}{N_1} & X_2 = \frac{N_3}{N_1} \\ X_{12} = \frac{N_4}{N_1} \end{cases}$$

Équation 5.4.1 : définitions de l'efficacité de flipping et de la polarisation.

	Flipper 1	Flipper 2
$N_1$	off	off
$N_2$	on	off
$N_3$	off	on
$N_4$	on	on

Tableau 5.4.1 : état des flippers lors de la mesure des nombres  $N_1$  à  $N_4$ .

Expérimentalement, nous avons trouvé  $e_1=0.997$ ,  $e_2=0.989$  et  $P_A P_P=-0.9815$ .

Une fois la calibration effectuée, nous avons placé les échantillons au milieu de l'enceinte à vide conformément au schéma du montage de la Figure 5.4.1.

Contrairement aux expériences en neutrons non polarisés, nous n'avons utilisé qu'une position du multidétecteur, ce qui a pour conséquence que le domaine angulaire exploré est plus petit, il couvre les angles allant de 48° à 130° en  $2\theta$ . De ce fait, nous n'observons que les raies de diffraction (101), (110), (002) et (200). Ce choix a été guidé par le fait que physiquement, le multidétecteur ne pouvait être déplacé à un angle permettant la mesure de la raie (112) et par le souci d'obtenir des spectres mieux posés, compte tenu du temps d'expérience imparti. En effet, le rapport entre l'intensité des spectres en neutrons non polarisés et en neutrons polarisés était dans notre cas de 6.8. D'où une perte en intensité très importante et une nécessité de très longs temps de comptage.

Nous avons donc ensuite enregistré toute une série de spectres flipper on et flipper off. De plus, durant toute l'expérience, les échantillons étaient en rotation permanente autour de l'axe du cylindre et maintenus à une température de l'ordre de 30 K à l'aide d'un cryogénérateur.

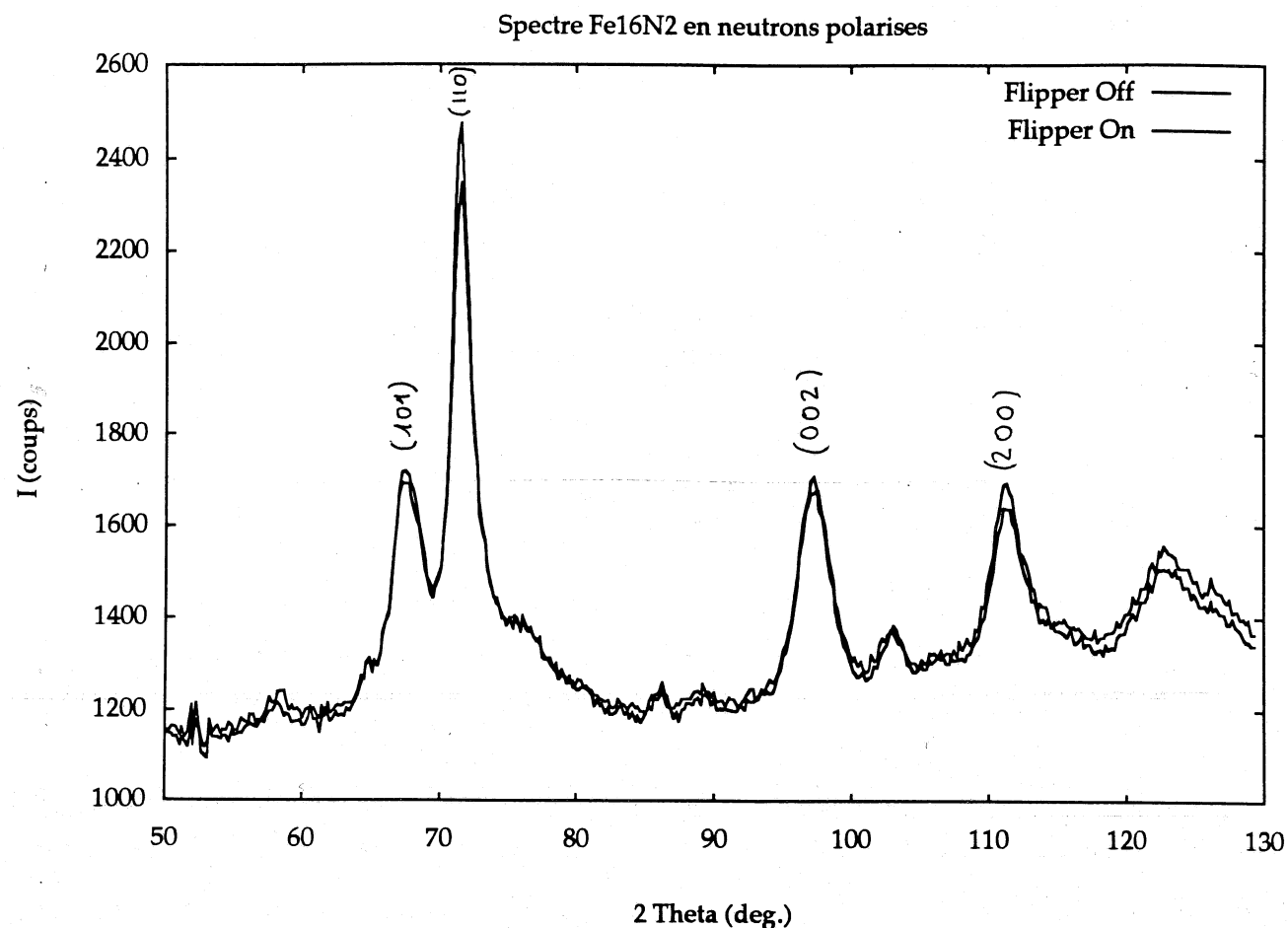


Figure 5.4.2 : spectres expérimentaux obtenus en neutrons polarisés flipper off et flipper on.

Les spectres expérimentaux obtenus sont rassemblés sur la Figure 5.4.2. Les tableaux 5.4.2 et 5.4.3 donnent les résultats concernant les spectres flipper ON et flipper OFF ainsi que les intensités et la largeur des raies. Les affinements de paramètres sont effectués à l'aide du programme LCR déjà utilisé pour la détermination des paramètres des échantillons implantés.

h	k	l	2 $\Theta$ <sub>OBS</sub> (°)	2 $\Theta$ <sub>CAL</sub> (°)	Différence (°)	d <sub>OBS</sub> (Å)	d <sub>CALC</sub> (Å)	Différence (Å)	Intensité	LTMH
1	0	1	67.57	67.80	-0.23	4.24788	4.23518	+0.01270	492.87	2.3753
1	1	0	71.48	71.42	+0.06	4.04418	4.04716	-0.00298	1219.32	1.6414
0	0	2	97.31	97.25	+0.06	3.14661	3.14811	-0.00149	420.95	2.7301
2	0	0	111.30	111.27	+0.03	2.86129	2.86178	-0.00048	317.10	2.7732

Tableau 5.4.2 : résultats pour le spectre flipper on : a=5.7236 Å c=6.2962 Å c/a=1.1000  
V=206.2577±4581 Å<sup>3</sup>

h	k	l	2 $\Theta$ <sub>OBS</sub> (°)	2 $\Theta$ <sub>CAL</sub> (°)	Différence (°)	d <sub>OBS</sub> (Å)	d <sub>CALC</sub> (Å)	Différence (Å)	Intensité	LTMH
1	0	1	67.50	67.79	-0.28	4.25176	4.23617	+0.01559	431.50	2.4505
1	1	0	71.53	71.39	+0.14	4.04171	4.04868	-0.00698	1092.05	1.8015
0	0	2	97.31	97.24	+0.08	3.14647	3.14830	-0.00183	434.00	2.7939
2	0	0	111.21	111.21	+0.00	2.86283	2.86285	-0.00002	342.43	2.6130

Tableau 5.4.3 : résultats pour le spectre flipper off : a=5.7257 Å c=6.2966 Å c/a=1.0997  
V=206.4259±0.6021 Å<sup>3</sup>

Pour déterminer la valeur des moments magnétiques, il faut obtenir la valeur du facteur magnétique de chaque raie. A partir de cette valeur, on utilise ensuite l'Equation 5.2.6 avec les valeurs de  $\mathcal{F}_{hkl}$  calculées dans le Tableau 5.3.1. Nous l'avons vu, dans le paragraphe 5.2, que l'intensité des raies est égale à  $(b-p)^2$  lorsque l'on est en configuration flipper On et  $(b+p)^2$  pour flipper Off. En combinant les intensités  $I_{on}$  et  $I_{off}$ , on arrive à obtenir le rapport  $(p/b)$  que l'on nomme couramment  $\gamma$  :

- si l'on calcule  $I_{on}/I_{off}$ , ce rapport est égal à :

$$R_1 = \frac{I_{on}}{I_{off}} = \frac{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{on}}{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{off}} = \frac{(b-p)^2}{(b+p)^2} = \frac{\left(1 - \frac{p}{b}\right)^2}{\left(1 + \frac{p}{b}\right)^2} = \frac{(1-\gamma)^2}{(1+\gamma)^2}$$

Equation 5.4.2 : rapport de flipping  $I_{on}/I_{off}$

On obtient alors une équation du second degré en  $\gamma$  qui admet comme solutions :

$$\gamma_{\pm 1} = \frac{1 + R_1 \pm 2\sqrt{R_1}}{1 - R_1}$$

Equation 5.4.3 : valeurs de  $\gamma$  lorsque l'on calcule  $R_1$

On notera que le produit des deux racines vaut 1, ce qui veut dire que l'une des deux racines est le rapport  $(p/b)$  tandis que l'autre est le rapport  $(b/p)$ .

- si l'on calcule le rapport de flipping  $R_2$  dont la valeur est obtenue en combinant les spectres expérimentaux de la manière suivante :

$$R_2 = \frac{2}{p(1+e)} \left( \frac{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{ON}}{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{OFF}} - 1 \right) = \frac{-2bp}{b^2 + p^2} = \frac{-2\gamma}{1 + \gamma^2}$$

Equation 5.4.4 : rapport de flipping  $R_2$

le rapport  $\gamma$  est donc solution de l'équation du second degré suivante :



$$\gamma^2 + \frac{2}{R_2}\gamma + 1 = 0$$

dont les solutions valent :

$$\gamma_{\pm 2} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 - R_2^2}}{R_2}$$

Equation 5.4.5 : équation permettant de calculer le rapport  $\gamma$ .

Equation 5.4.6 : rapport  $\gamma$  en fonction du rapport de flipping

On peut de nouveau remarquer que le produit des deux solutions vaut 1, et donc que, comme précédemment, l'une des racines est le rapport p/b et l'autre le rapport b/p.

Les valeurs des deux rapports de flipping sont rassemblées dans le Tableau 5.4.4.

(hkl)	I <sub>on</sub>	I <sub>off</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$\gamma_{+1}$	$\gamma_{-1}$	$\gamma_{+2}$	$\gamma_{-2}$
(011)	492.87	431.5	1.1422	0.0671	-30.0962	-0.0332	-0.0336	-29.8398
(110)	1219.32	1092.05	1.1165	0.0557	-36.3072	-0.0275	-0.0279	-35.9345
(002)	420.95	434.00	0.9677	-0.0154	121.8308	0.0082	0.0077	129.8624
(200)	317.10	342.43	0.9296	-0.0388	54.7999	0.0182	0.0194	51.5270

Tableau 5.4.4 : rapports de flipping et valeurs de  $\gamma$  pour les différentes raies de diffraction observées.

Un problème se pose à nous : comment tenir compte de la texture de l'échantillon ? Nous allons supposer que la texture de l'échantillon modifie l'intensité de chaque pic diffracté d'un facteur multiplicatif. Si l'on part de cette hypothèse, alors le rapport de flipping, qui est égal à  $(I_{ON} - I_{OFF}) / (I_{ON} + I_{OFF})$ , est indépendant de ce facteur multiplicatif puisque l'on peut le mettre en facteur et le simplifier. A partir de ce moment, il devient possible de calculer la valeur de p pour chaque raie et donc de déterminer les quatre moments de la structure. De plus, si l'on calcule l'autre rapport de flipping  $I_{ON} / I_{OFF}$ , les résultats obtenus pour les valeurs de  $\gamma$  sont identiques comme le montre le Tableau 5.4.4. Ce résultat montre bien que la texture agit de la même façon sur les spectres quel que soit l'état de polarisation des neutrons incidents, ce qui justifie notre hypothèse. De plus, il est usuel - lorsque l'on étudie un matériau en neutrons polarisés et lorsque l'on ne dispose pas de monocristaux - d'étudier une phase texturée selon une orientation souhaitée afin de mieux observer un pic de diffraction particulier.

La lecture du Tableau 5.4.4 nous montre que certaines valeurs du rapport  $\gamma$ , c'est à dire du rapport  $\mathcal{F}_M / \mathcal{F}_N$ , sont négatives. Ceci provient de l'expression de ces facteurs de

structure. Si l'on se reporte au Tableau 5.3.1, on trouvera les valeurs des coefficients se rapportant à chaque raie et à chaque type d'atome. Dans le cas du facteur de structure nucléaire, tous les atomes de fer ont la même longueur de diffusion ; par contre, dans le cas du facteur de structure magnétique, chaque atome de fer a un moment magnétique différent. Les facteurs de structure ont finalement pour expression :

(hkl)	$\mathcal{F}_N$	valeur	$\mathcal{F}_M$	valeur
(011)	$-1.47 b_{Fe} + 2 b_N$	0.4829	$-1.47 \left( \frac{\gamma e^2}{2mc^2} \right) \times e^{-0.06q^2} \times \mu_{Fe(4e)}$	$-0.3474 \mu_{Fe(4e)}$
(110)	$2 b_N$	1.8720	$4 \left( \frac{\gamma e^2}{2mc^2} \right) \times e^{-0.06q^2} \times (\mu_{Fe(4e)} - \mu_{Fe(4d)})$	$0.933 (\mu_{Fe(4e)} - \mu_{Fe(4d)})$
(002)	$1.08 b_{Fe} + 2 b_N$	2.8926	$\left( \frac{\gamma e^2}{2mc^2} \right) \times e^{-0.06q^2} \times (4\mu_{Fe(8h)} - 2.92\mu_{Fe(4e)})$	$0.2120 (4\mu_{Fe(8h)} - 2.92\mu_{Fe(4e)})$
(200)	$2 b_N$	1.8720	$4 \left( \frac{\gamma e^2}{2mc^2} \right) \times e^{-0.06q^2} \times (\mu_{Fe(4e)} + \mu_{Fe(4d)} - 2\mu_{Fe(8h)})$	$0.8063 (\mu_{Fe(4e)} + \mu_{Fe(4d)} - 2\mu_{Fe(8h)})$

Tableau 5.4.5 : valeurs théoriques des facteurs de structure nucléaire et magnétique pour les raies de diffraction de Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> observées.

Pour déterminer les valeurs des moments magnétiques de chaque atome de la structure, il faut donc partir du rapport des facteurs de structure de chaque raie, puis le multiplier par le facteur de structure nucléaire.

Les résultats de ces calculs sont donnés dans le Tableau 5.4.6. Comme on peut le constater, les valeurs mesurées sont loin d'être celles attendues : elles sont de l'ordre du centième des ordres de grandeur attendus.

$\mu_{Fe(4d)}$	$\mu_{Fe(4e)}$	$\mu_{Fe(8h)}$
0.1013 $\mu_B$	0.0461 $\mu_B$	0.0616 $\mu_B$

Tableau 5.4.6 : valeurs des moments magnétiques déterminés par diffraction neutronique.

### V.5. Discussion

Les résultats obtenus lors de nos expériences ne nous ont pas permis de déterminer les valeurs des moments magnétiques de la structure  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Bien que ces expériences ne soient pas concluantes, nous pouvons cependant essayer d'expliquer la raison de ces valeurs mesurées très faibles.

Du point de vue expérimental, le champ extérieur appliqué à l'échantillon était de 11 kGauss alors que les auteurs rapportent que pour la phase  $\alpha''$ , B<sub>s</sub> est égal à 2.83 T<sup>5</sup>, le champ



saturant étant de 4 à 10 kOe<sup>6,7</sup>. La température, lors de l'expérience, était de 30 K afin de minimiser les effets inélastiques. Afin d'obtenir un signal plus intense, nous avons utilisé le maximum d'échantillons et augmenté la longueur d'onde des neutrons (qui intervient au cube dans l'expression de l'intensité diffractée).

Le fait que nous avons observé des moments magnétiques très faibles peut provenir de deux situations possibles :

- si nous nous trouvons en présence, dans l'échantillon, de grands domaines magnétiques (de l'ordre de 5  $\mu$ m typiquement), désorientés les uns par rapport aux autres, alors, les neutrons polarisés qui traversent l'échantillon vont pouvoir précéder ce qui va entraîner une dépolarisation du faisceau incident. Cette dépolarisation est fonction de la taille des domaines ( $\delta$ ), de l'épaisseur de l'échantillon ( $d$ ), de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) et de la valeur moyenne des inductions magnétiques dans les domaines ( $\langle B_x^2 + B_y^2 \rangle$ ). Elle a pour expression<sup>8,9</sup> :

$$P(\lambda) = \left[ 1 - \left\langle \left( 1 - \langle \cos\{CB\delta\lambda\} \rangle_{\delta} \right) \frac{B_x^2 + B_y^2}{B^2} \right\rangle_B \right]^{\%} = \left( 1 - \frac{1}{2} c^2 \langle B_x^2 + B_y^2 \rangle \delta^2 \lambda^2 \right)^{\%}$$

Equation 5.5.1

où les crochets  $\langle \dots \rangle_{\delta}$  et  $\langle \dots \rangle_B$  représentent la moyenne sur la taille des domaines et l'orientation de l'induction locale dans chaque domaine. Lorsque l'on exprime les longueurs en cm et l'induction en Oersted, la constante  $c$  ( $c = gm/2\pi\hbar$ ) a pour valeur  $4.63 \times 10^{-2}$ . Considérant cette expression, on peut alors se rendre compte que d'une part, le fait d'utiliser une grande longueur d'onde et beaucoup de matière, d'autre part le fait d'étudier une phase ayant des moments magnétiques élevés, ne fait qu'amplifier la dépolarisation du faisceau,  $P(\lambda)$  pouvant être très facilement égal à 1% (d'où quasi annulation de l'intensité).

- si le champ magnétique extérieur appliqué n'est pas suffisant pour orienter tous les moments dans la même direction, alors nous nous trouvons dans un cas où l'on a une composante ordonnée et une composante désordonnée. Notre expérience ne mesure que la composante ordonnée, si bien que cela va se traduire - du point de vue du calcul du facteur de structure magnétique - par une erreur sur la valeur du

moment magnétique des atomes de fer utilisée précisément dans le calcul du facteur de structure.

Si l'on connaît la dépolarisation induite par l'échantillon, on peut alors essayer de corriger les intensités mesurées. Ces corrections ont été calculées par Brown et al.<sup>10</sup> qui ont montré que l'expression du rapport de flipping est modifiée ainsi :

$$R = \frac{\int \{1 + \gamma^2 + 2P_i \exp(-\beta d)\} dV}{\int \{1 + \gamma^2 - 2P_i e \exp(-\beta d)\} dV} = \frac{I_{off}}{I_{on}} \text{ dans notre cas}$$

Equation 5.5.2

où  $P_i$  est la polarisation initiale du faisceau,  $e$  est l'efficacité de flipping et  $\beta$  est défini comme le taux de dépolarisation : après une distance  $t$  parcourue dans l'échantillon, la polarisation initiale  $P_i$  devient  $P'$  et  $\beta = (1/t) \ln(P_i/P')$ . L'expression de  $R$  peut se simplifier si l'on pose que  $D = \int \exp(-\beta d) dV$  sur tout le cristal, alors :

$$R = \frac{1 + \gamma^2 + 2P_i D \gamma}{1 + \gamma^2 - 2P_i e D \gamma}$$

Equation 5.5.3

ceci étant posé, on peut alors trouver  $\gamma$  et, à partir de là, trouver l'erreur introduite sur  $\gamma$  par une variation de  $P_i D$  :

$$\frac{\partial \gamma}{\partial P_i D} = \frac{1 + \gamma^2}{P_i D (1 - \gamma^2)}$$

Equation 5.5.4

Comme on le voit, grâce à la relation précédente, il est possible de corriger l'effet de dépolarisation en connaissant le facteur  $D$ . Seulement, il faut pour cela effectuer une expérience d'analyse de polarisation dans laquelle on mesure successivement les intensités diffractées avec et sans l'échantillon et ce, dans les deux configurations possibles de fonctionnement des flippers (on et off). Ces quatre mesures permettent d'obtenir quatre intensités ( $I_{off}^{out}$ ,  $I_{on}^{out}$ ,  $I_{off}^{in}$ , et  $I_{on}^{in}$ ). Finalement, on en tire la composante z-z de la matrice de dépolarisation :

$$D = \frac{I_{off}^{in} - I_{on}^{in}}{I_{off}^{in} + I_{on}^{in}} / P_A P_P$$

$$\text{où } P_A P_P = \frac{I_{off}^{out} - I_{on}^{out}}{I_{off}^{out} + I_{on}^{out}}$$

Equation 5.5.5

Cette mesure d'analyse de polarisation est une mesure nécessaire ; mais compte tenu des impératifs de temps et expérimentaux, nous n'avons pas pu faire cette expérience.

### V.6. Conclusions

En guise de conclusion à ce chapitre dédié à l'étude par diffraction neutronique de la phase  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, nous dirons que la mesure des pics de diffraction de cette phase par cette technique est possible ; les paramètres de maille déduits des mesures l'attestent. Le fait que l'échantillon soit texturé n'est pas un handicap dans l'obtention des moments magnétiques de la phase. Toutefois, il reste un problème de taille à résoudre : expliquer le pourquoi des résultats obtenus et plus particulièrement les valeurs extrêmement faibles des moments mesurés. Ceci nécessiterait sans doute un travail spécifique sur le magnétisme des échantillons étudiés et notamment de déterminer le champ magnétique à appliquer aux échantillons pour obtenir la saturation.

Index du Chapitre V

**Figures :**

Figure 5.2.1 : relations entre les vecteurs  $M$ ,  $e$ ,  $m$  et  $\lambda$ .  
Le vecteur  $M$  est reste toujours dans le plan de  
réflexion ..... V.4

Figure 5.3.1: schéma du porte-échantillons utilisé lors  
des expériences au LLB..... V.8

Figure 5.3.2 : sections efficaces nucléaire et magnétique  
obtenues à partir des spectres de diffraction des  
neutrons non polarisés des échantillons contenant  
Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>..... V.9

Figure 5.4.1 : schéma du montage en neutrons polarisés.V.11

Figure 5.4.2 : spectres expérimentaux obtenus en  
neutrons polarisés flipper off et flipper on..... V.13

**Tableaux :**

Tableau 5.3.1 : valeurs de  $\exp\{-2\pi(hx+ky+lz)\}$  pour  
chaque type d'atome de la structure  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. V.6

Tableau 5.3.2 : intensités nucléaires du spectre de  
diffraction neutronique de  $\alpha$ "-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. ..... V.10

**Équations :**

Equation 5.2.1 : expression de l'intensité diffractée par  
un échantillon cylindrique dans le cas des  
neutrons..... V.3

Equation 5.2.2 facteur d'absorption ou facteur de  
Lorentz..... V.3

Equation 5.2.3..... V.4

Equation 5.2.4..... V.4

Equation 5.2.5..... V.4

Equation 5.2.6 : facteur de structure nucléaire..... V.4

Equation 5.2.7..... V.5

Equation 5.2.8..... V.5

Equation 5.2.9..... V.5

Equation 5.2.10..... V.5

Equation 5.2.11 ..... V.6

Équation 5.3.1 ..... V.8

Équation 5.3.2 ..... V.9

Équation 5.4.1 : définitions de l'efficacité de flipping et  
de la polarisation. .... V.12

Equation 5.4.2 : rapport de flipping  $I_{on}/I_{off}$ ..... V.14

Equation 5.4.3 :valeurs de  $\gamma$  lorsque l'on calcule  $R_1$  V.14

Equation 5.4.4 : rapport de flipping  $R_2$ ..... V.14

Equation 5.4.5 : équation permettant de calculer le  
rapport  $\gamma$ ..... V.15

Equation 5.4.6 : rapport  $\gamma$  en fonction du rapport de  
flipping..... V.15

Equation 5.5.1 ..... V.17

Equation 5.5.2 ..... V.18

Equation 5.5.3 ..... V.18

Equation 5.5.4 ..... V.18

Equation 5.5.5 ..... V.19

**Références du chapitre V**

<sup>1</sup> Y.A. IZYUMOV, R.P. OZEROV, 'Magnetic neutron diffraction', Plenum Press, New York, chapitre III, (1970)

<sup>2</sup> K.D. ROUSE, M.J. COOPER, Acta Cryst., A26, 682, (1970)

<sup>3</sup> G.E. BACON, "Neutron diffraction", chapitre VI, Monograph on the physics and chemistry materials, Clarendon Press - Oxford, (1975)

<sup>4</sup> G.E. BACON, "Neutron diffraction", chapitre VI, Monograph on the physics and chemistry materials, Clarendon Press - Oxford, (1975)

<sup>5</sup> T.K. KIM, M. TAKAHASHI, Appl. Phys. Lett., 20, 492, (1972)

<sup>6</sup> M.Q. HUANG, W.E. WALLACE, S. SIMIZU, A.T. PEDZIWIATR, R.T. SANKAR, J. Appl. Phys., 75, (10), 6574-6576, (1994)

<sup>7</sup> Y. SUJITA, H. TAKAHASHI, M. KOMURO, K. MITSUOKA, A. SAKUMA, J. Appl. Phys., 76, (10), 6637-6641, (1994)

<sup>8</sup> S. MITUDA, Y. ENDOH, J. of the Physical Society of Japan, 54, (4), 1570, (1985)

<sup>9</sup> I. MIREBEAU, S. ITOH, S. MITSUDA, T. WATANABE, Y. ENDOH, M. HENNION, R. PAPOULAR, Phys. Rev. B, 41, (16), 11405, (1990)

<sup>10</sup> P.J. BROWN, J.B. FORSYTH, Brit. J. Appl. Phys., 15, 1529-1533, (1964)

## Conclusions

Nous avons étudié l'effet de l'implantation ionique d'ions azote dans des échantillons de fer ARMCO massif et dans des couches minces de  $^{57}\text{Fe}$ . Les résultats de ce travail peuvent se résumer en plusieurs points :

- Lors de l'étude des échantillons massifs, nous avons étudié deux cas extrêmes du point de vue de la teneur en azote : le cas d'une concentration d'azote de 18% at., et celui d'une concentration de 4% at. Dans le premier cas, nous avons observé la formation de nitrures hexagonaux de formule  $\epsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$  coexistant avec du fer  $\alpha$ . Dans le second cas, nous avons formé une martensite fer-azote très diluée.

- Nous avons ensuite étudié l'effet de la température d'un recuit appliqué à la structure brute d'implantation. Dans les échantillons les plus fortement implantés, une partie des nitrures  $\epsilon$  se transforme pour donner le nitrure  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ . Une étude XPS de ces échantillons nous a permis de tracer le profil de concentration d'azote et de déterminer que le déplacement chimique sur le niveau  $2p^{3/2}$  du fer, induit par la liaison Fe-N, est de 0.5 eV. Concernant la martensite fer-azote, nous avons étudié en spectrométrie Mössbauer l'évolution des environnements des atomes de fer ; en particulier, nous avons montré que, contrairement à une martensite obtenue par voie chimique, les atomes d'azote n'occupent pas les sites octaédriques habituels de la maille martensitique (sites  $O_c$ ). Cette situation est valable à toutes les températures de recuit, sauf pour  $\theta=100^\circ\text{C}$ . Il semble que l'on assiste à une diffusion des atomes d'azote introduits, lesquels, à la température de  $100^\circ\text{C}$  se trouvent dans la situation d'une répartition aléatoire sur les sites  $O_c$  de la maille, mais qui continuent de diffuser ensuite pour se regrouper et former des amas. Cette analyse nous a permis aussi de mesurer les incréments de champ hyperfin dus à l'azote en premier voisin ( $\Delta H_1 = -19$  kOe) et en second voisin ( $\Delta H_2 = +5$  kOe).

- Le but de l'étude de l'implantation d'azote dans des couches minces de fer était de savoir si la formation du nitrure  $\alpha\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  à l'aide de l'implantation ionique d'ions azote était faisable. Pour cela, nous avons implanté des ions  $\text{N}^+$  à différentes doses autour de la composition nominale de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  à savoir 11% at. Nous avons ensuite effectué des recuits à des températures s'échelonnant de  $150$  à  $250^\circ\text{C}$ , par pas de  $50^\circ\text{C}$ . A chaque étape, les échantillons ont été caractérisés par spectrométrie Mössbauer, aimantation et microscopie électronique en transmission. Les résultats obtenus montrent la présence de la phase recherchée, mais le matériau obtenu est polyphasé et contient, outre  $\alpha$ , des nitrures  $\epsilon$  et de la martensite  $\alpha'$ . Nous avons montré que les nitrures  $\epsilon$  jouent un rôle important dans la formation de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  laquelle reste toujours minoritaire. En effet, ils se comportent comme des "pièges à azote" captant la majeure partie de l'azote initialement implanté. Lors des recuits, du fait du très important gradient de concentration existant entre ces précipités et la

matrice, l'azote va diffuser vers la matrice. Ceci a pour effet d'enrichir la matrice en azote ; lorsque la concentration est suffisante, il se forme alors la phase  $\alpha''$ . Le maximum de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  est obtenu pour une implantation de  $3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  et un recuit à  $150^\circ\text{C}$ .

- L'influence du substrat a été mise en évidence : l'utilisation d'un substrat monocristallin orienté (001) de MgO entraîne une orientation préférentielle de la couche de fer, qui a pour effet, lors d'une implantation à  $3.0 \cdot 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ , d'augmenter la quantité de précurseurs de  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  formés durant l'implantation. Les recuits pratiqués ensuite permettent aussi de former la phase  $\alpha''$ , mais seulement au stade cohérent. Il est à noter que l'on forme très peu de nitrures  $\epsilon$  lors de cette expérience.

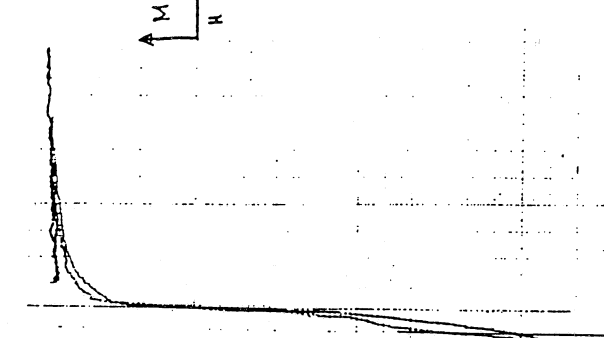
- Une autre voie explorée a été l'implantation à chaud. La température utilisée qui était de  $120^\circ\text{C}$  s'est avérée trop élevée. En effet, à cette température, il se forme d'emblée le nitrure  $\epsilon$  et l'on n'observe pas la formation de  $\alpha''$ .

- A la question que nous nous posons de savoir si l'on peut former le nitrure  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  par implantation ionique, nous pouvons répondre positivement, mais à ce jour pas en phase pure. Des voies ont été explorées dans ce sens, et il reste à essayer de former  $\alpha''$  directement lors de l'implantation en chauffant le substrat à une température à déterminer, sûrement proche de  $60^\circ\text{C}$ .

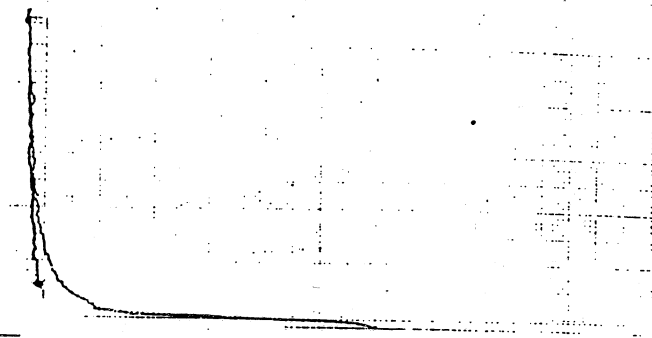
Les expériences de diffraction neutroniques menées sur des échantillons de fer nitrurés par voie chimique n'ont pas permis de déterminer les valeurs des moments magnétiques des atomes de fer de la structure de  $\alpha''$ . Il semble que l'on n'arrive pas à orienter complètement tous les moments des atomes par l'application d'un champ magnétique extérieur, ce qui ne permet pas de mesurer les moments magnétiques. Il existe deux hypothèses possibles conduisant à cette situation : soit l'existence de domaines magnétiques de plusieurs microns qui dépolarisent le faisceau des neutrons incidents, soit une orientation partielle des moments dans l'échantillon se traduisant par une composante ordonnée très faible et une composante désordonnée très importante conduisant à une mesure de moment magnétique effectif très petite par rapport à la valeur réelle. L'étude du nitrure  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  par diffraction neutronique est donc possible mais au prix d'une étude plus approfondie du comportement magnétique de cette phase et de ce type d'échantillons.

## Annexe I : Courbes d'aimantation des couches minces de fer implantées en ions azote - Evolution avec la température de recuit

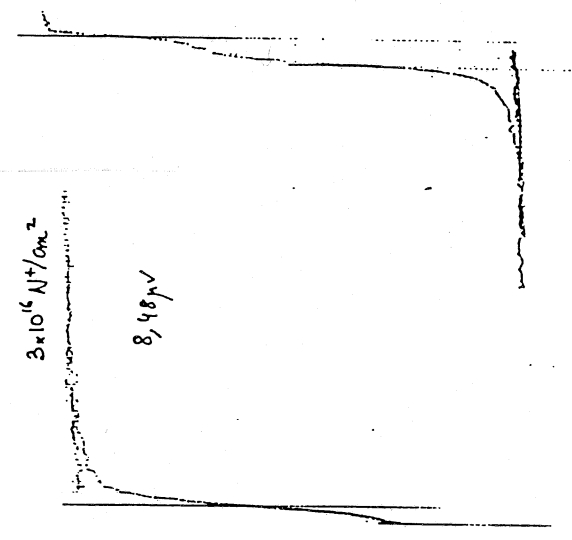
$1,5 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$   
 $9,366 \mu\text{V}$   
 $2,480 \times 10^{-2} \text{ sec/cm}$   
 $888 \text{ } \Omega$



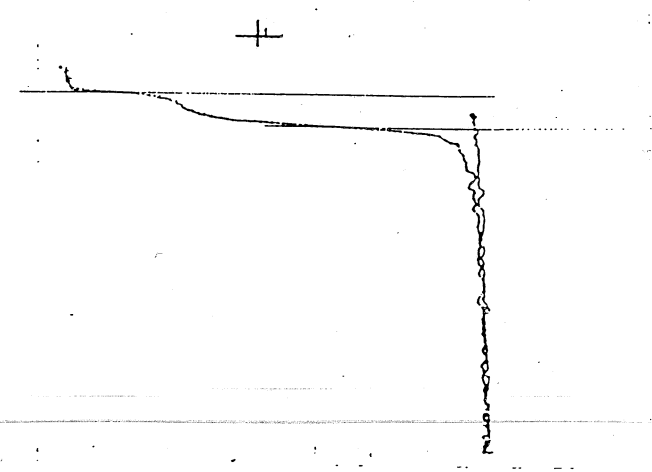
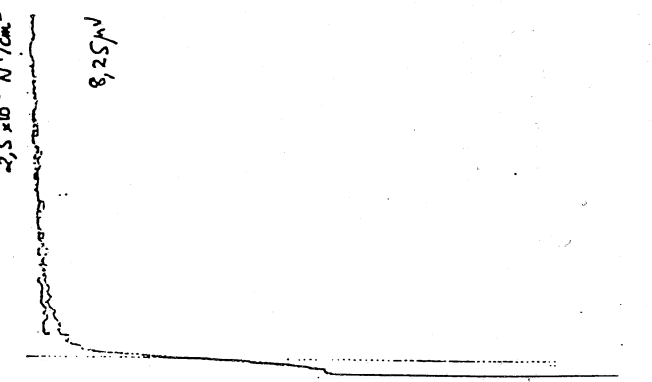
$2,0 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$   
 $9,257 \mu\text{V}$



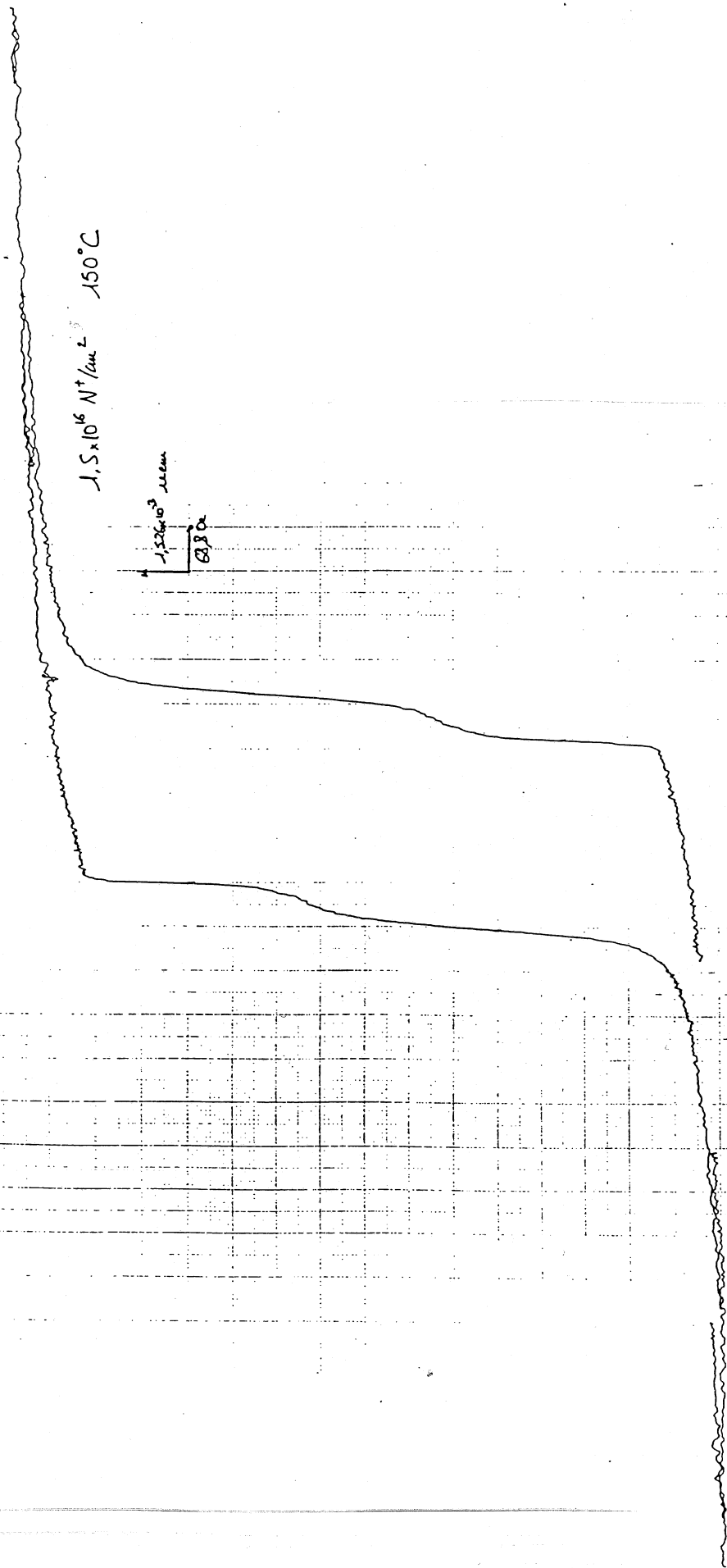
$3 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$   
 $8,48 \mu\text{V}$



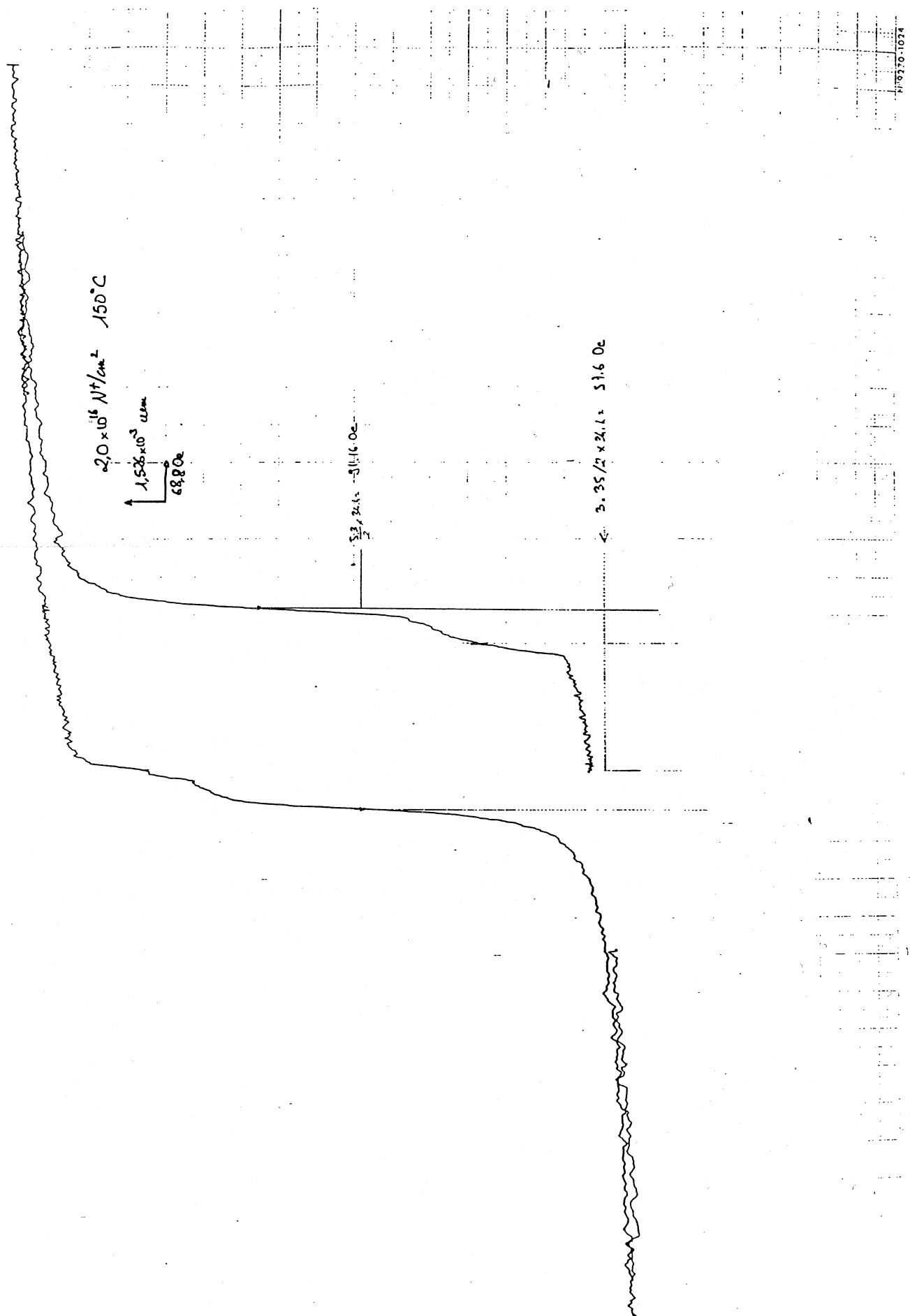
$2,5 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$   
 $8,25 \mu\text{V}$





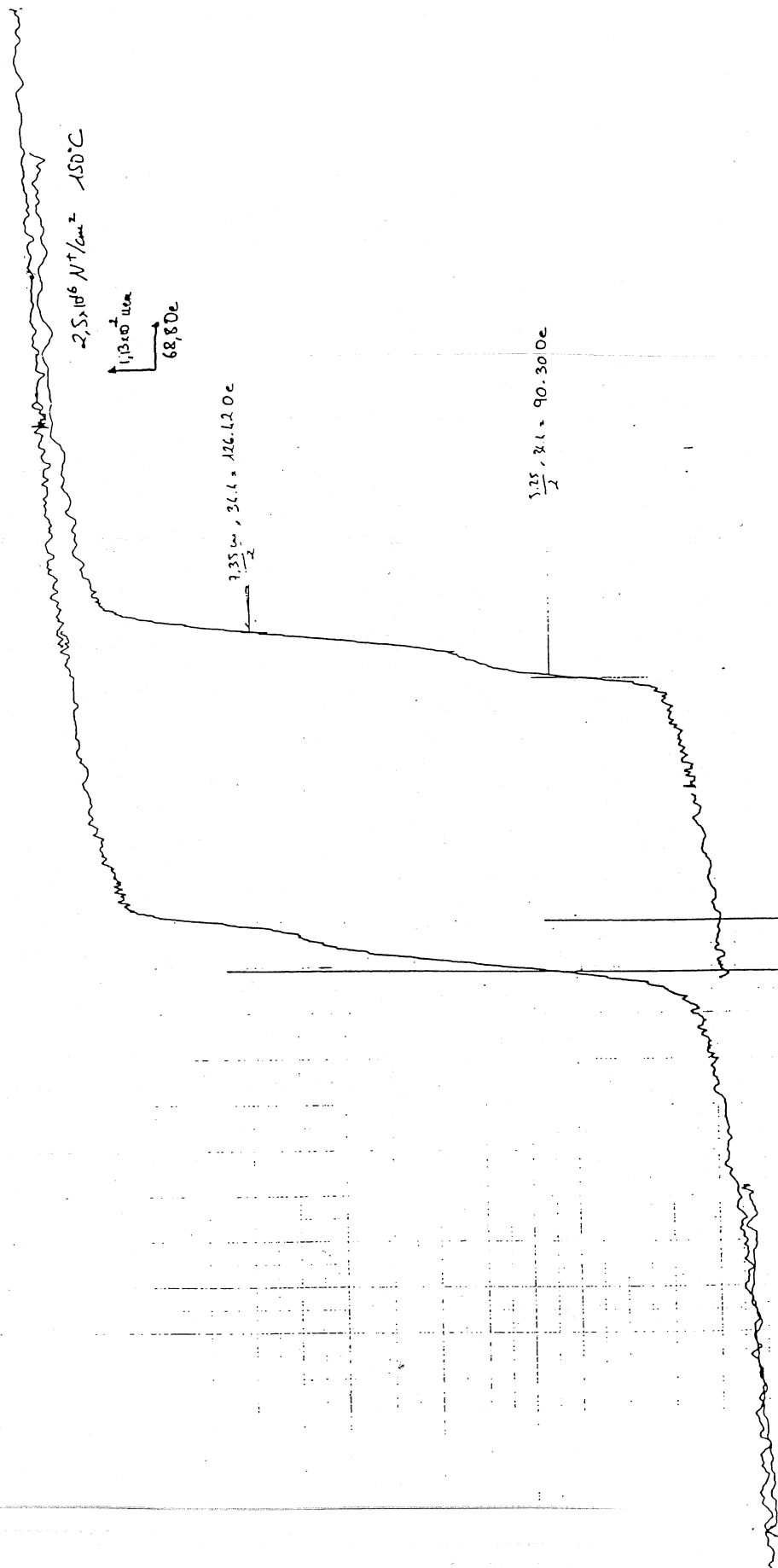


AI.2

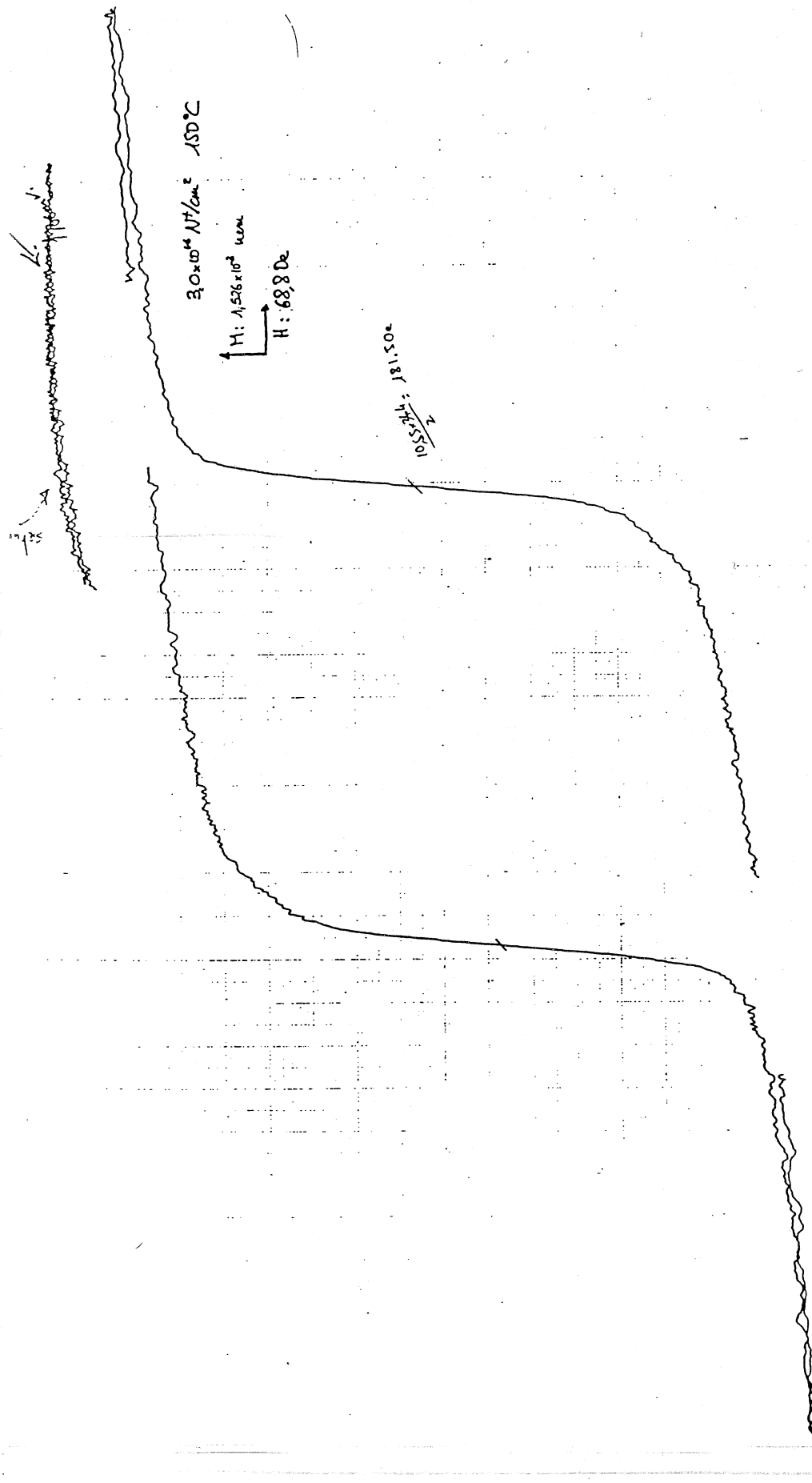


AI.3

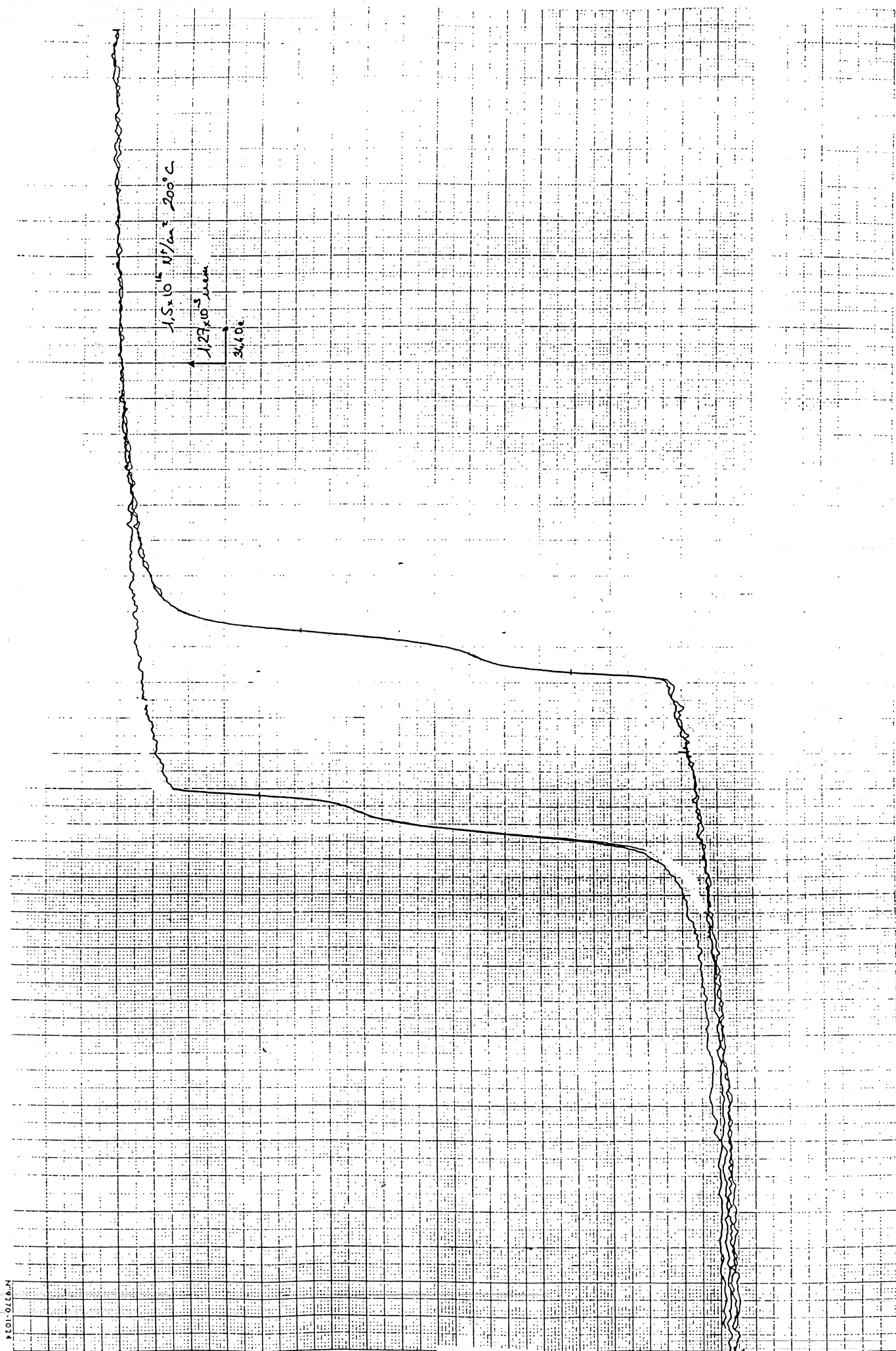
10570.1074



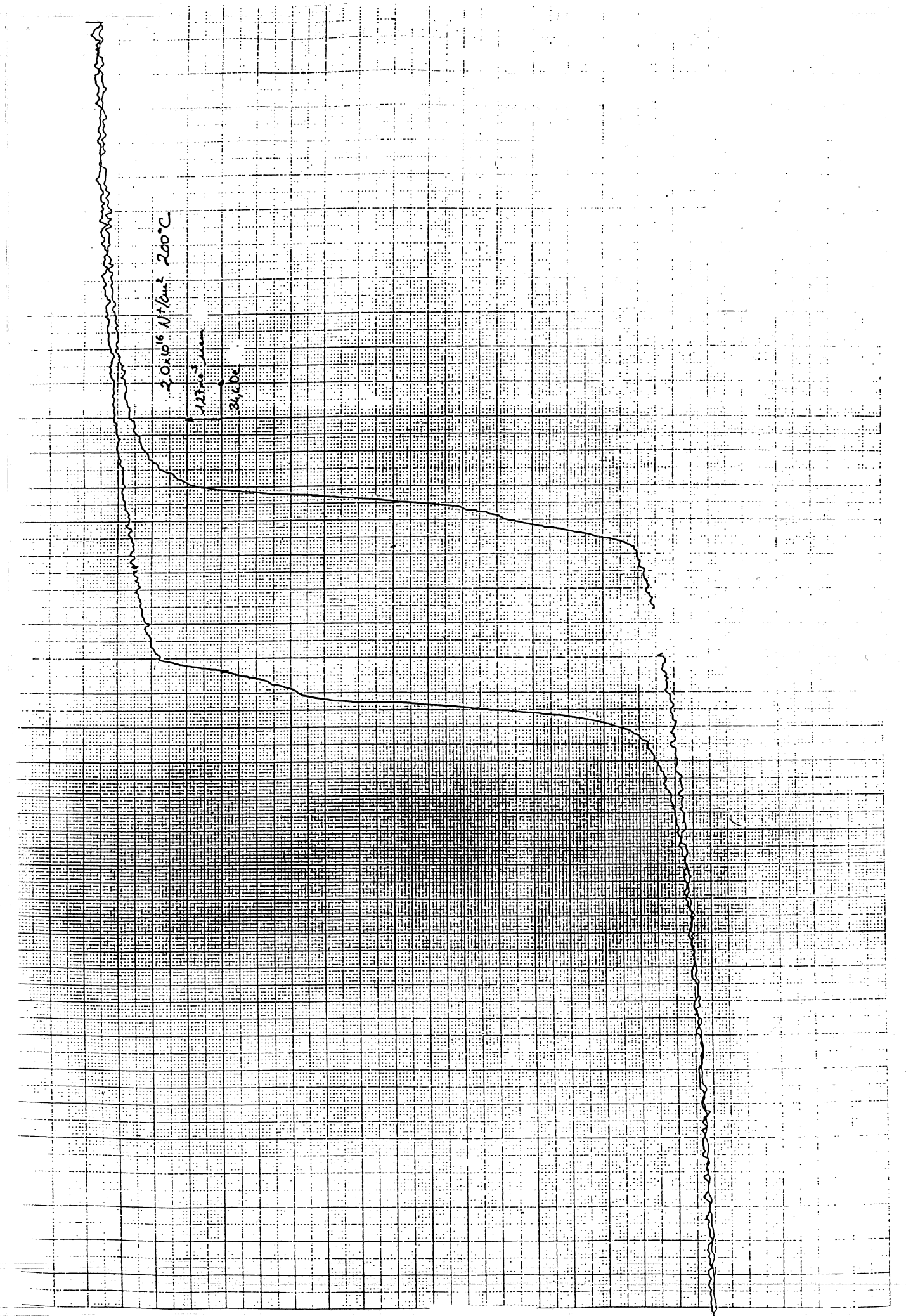
AI.4



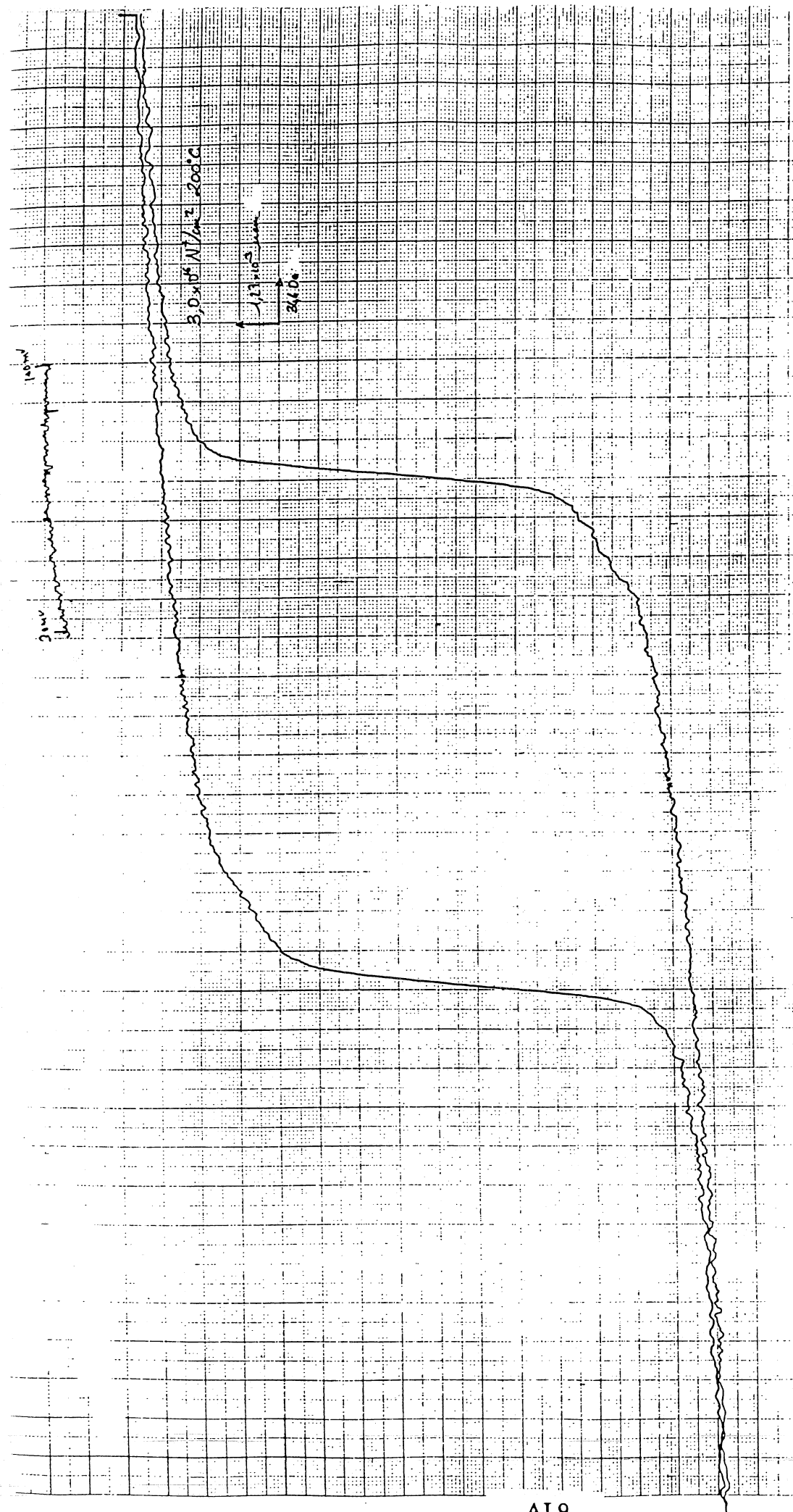
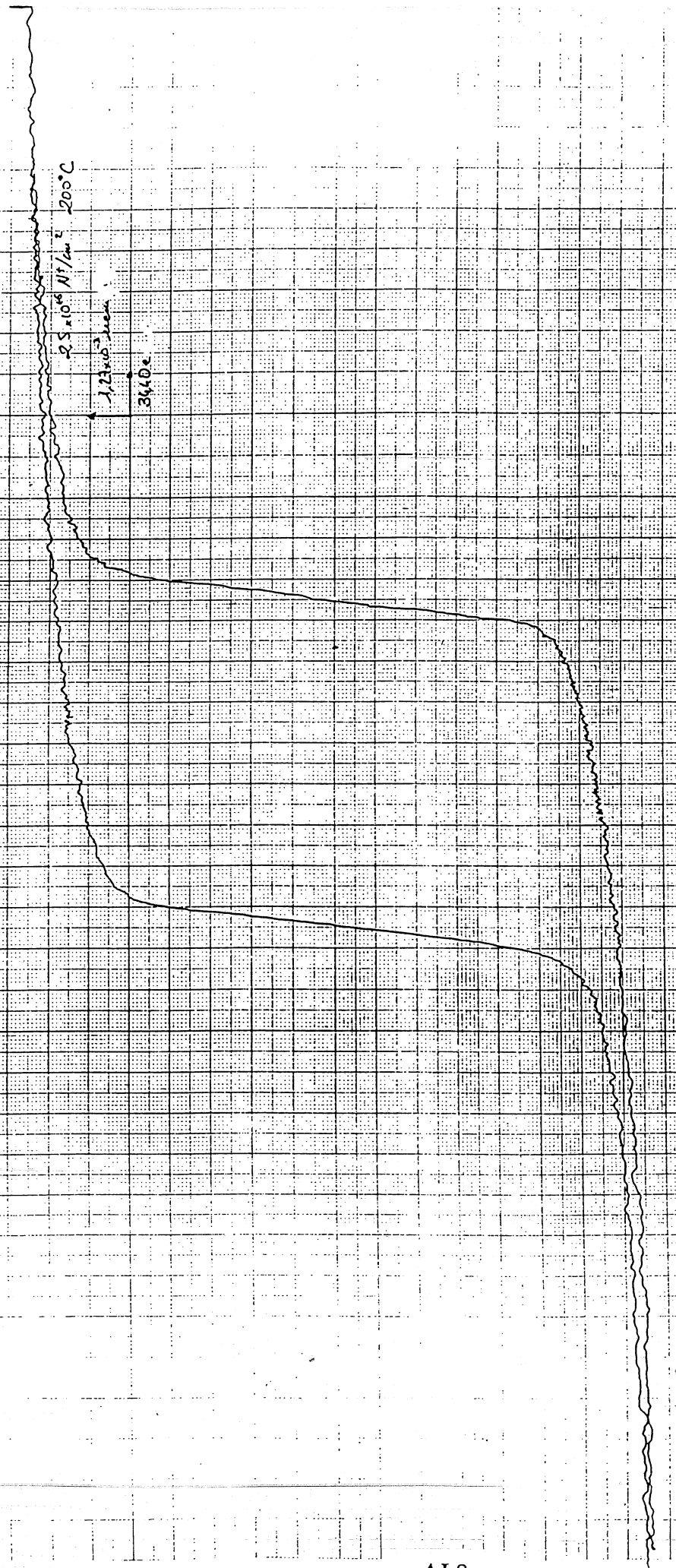
AI.5



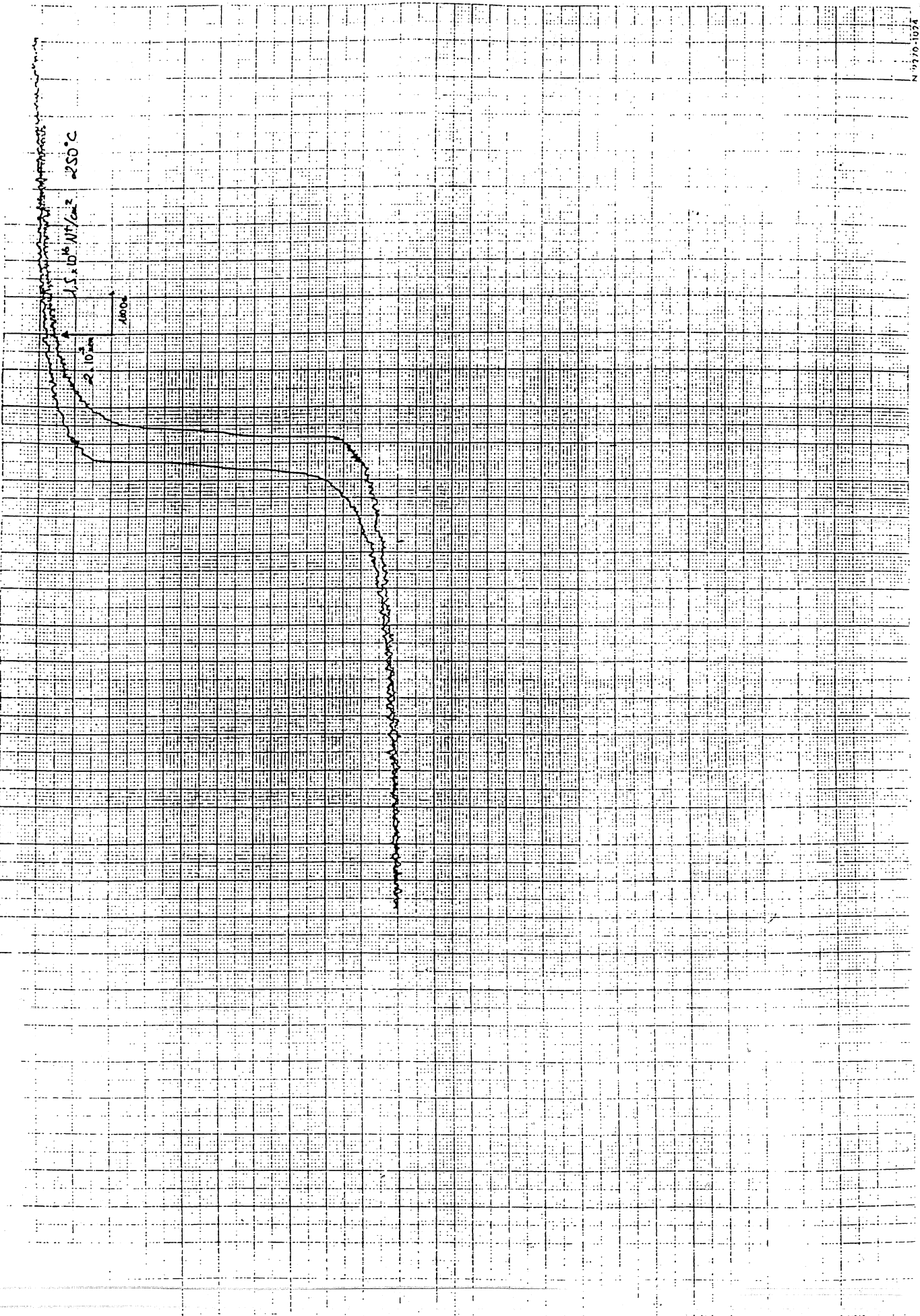
AI.6



AI.7

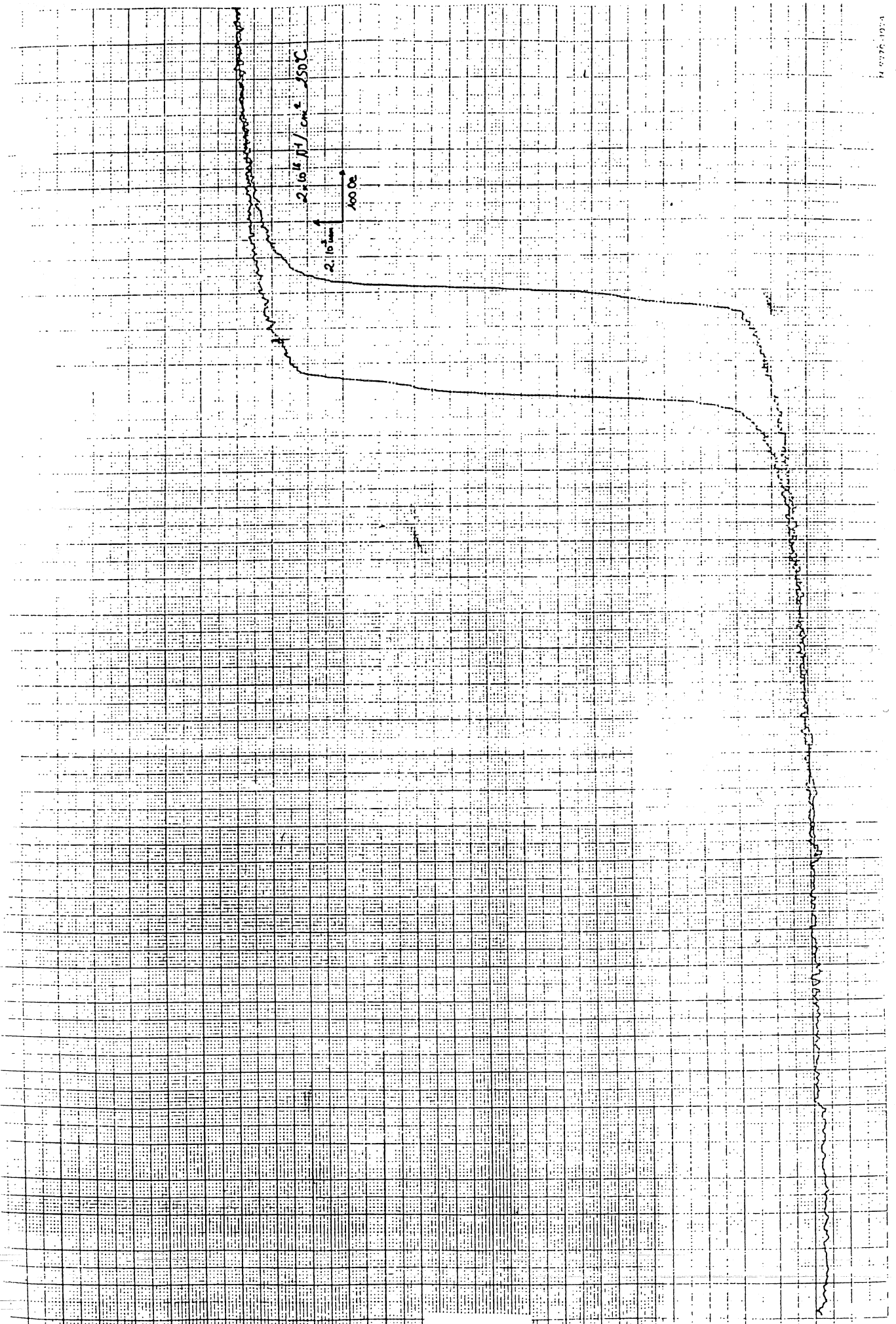






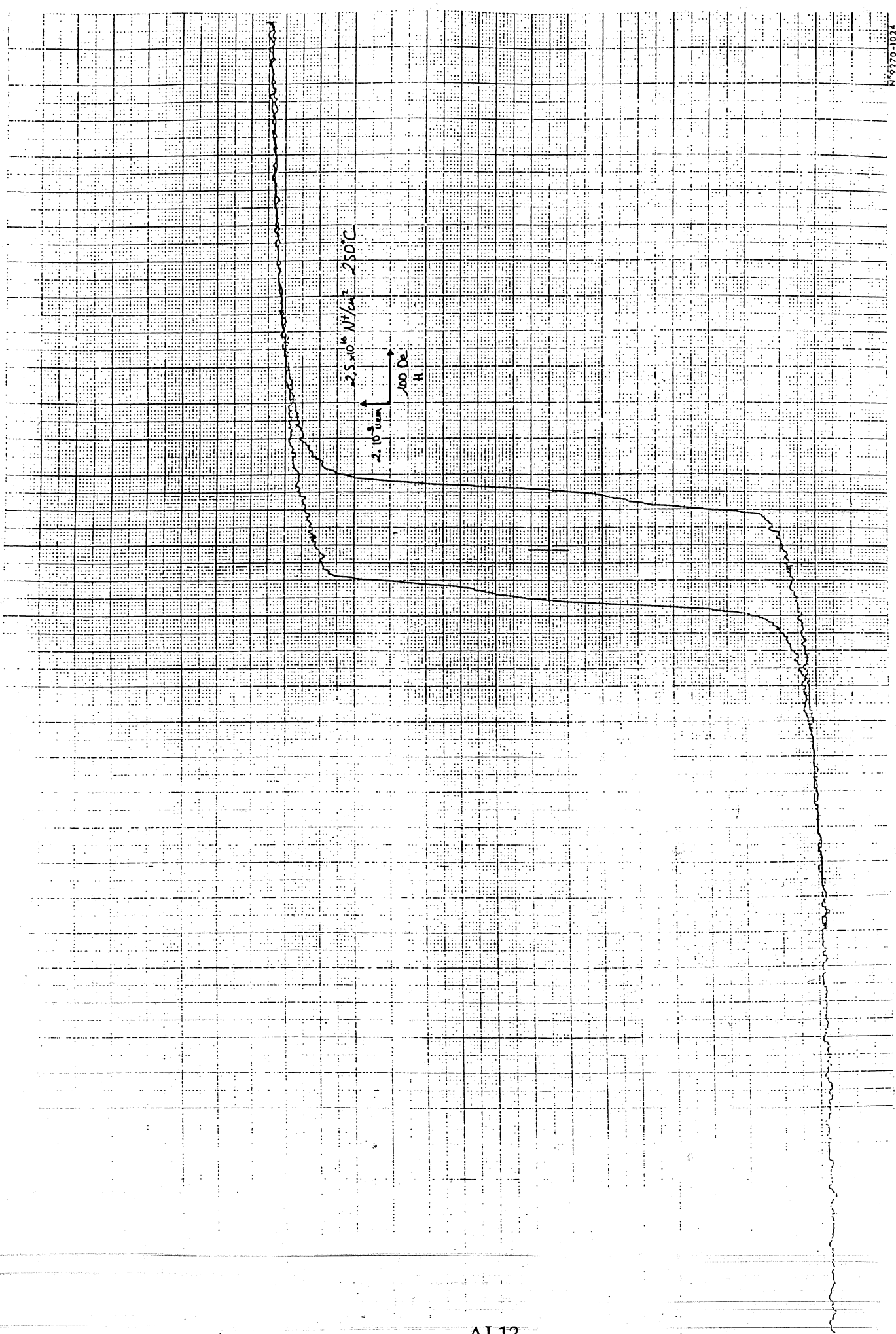
AI.10

N 9770-1074



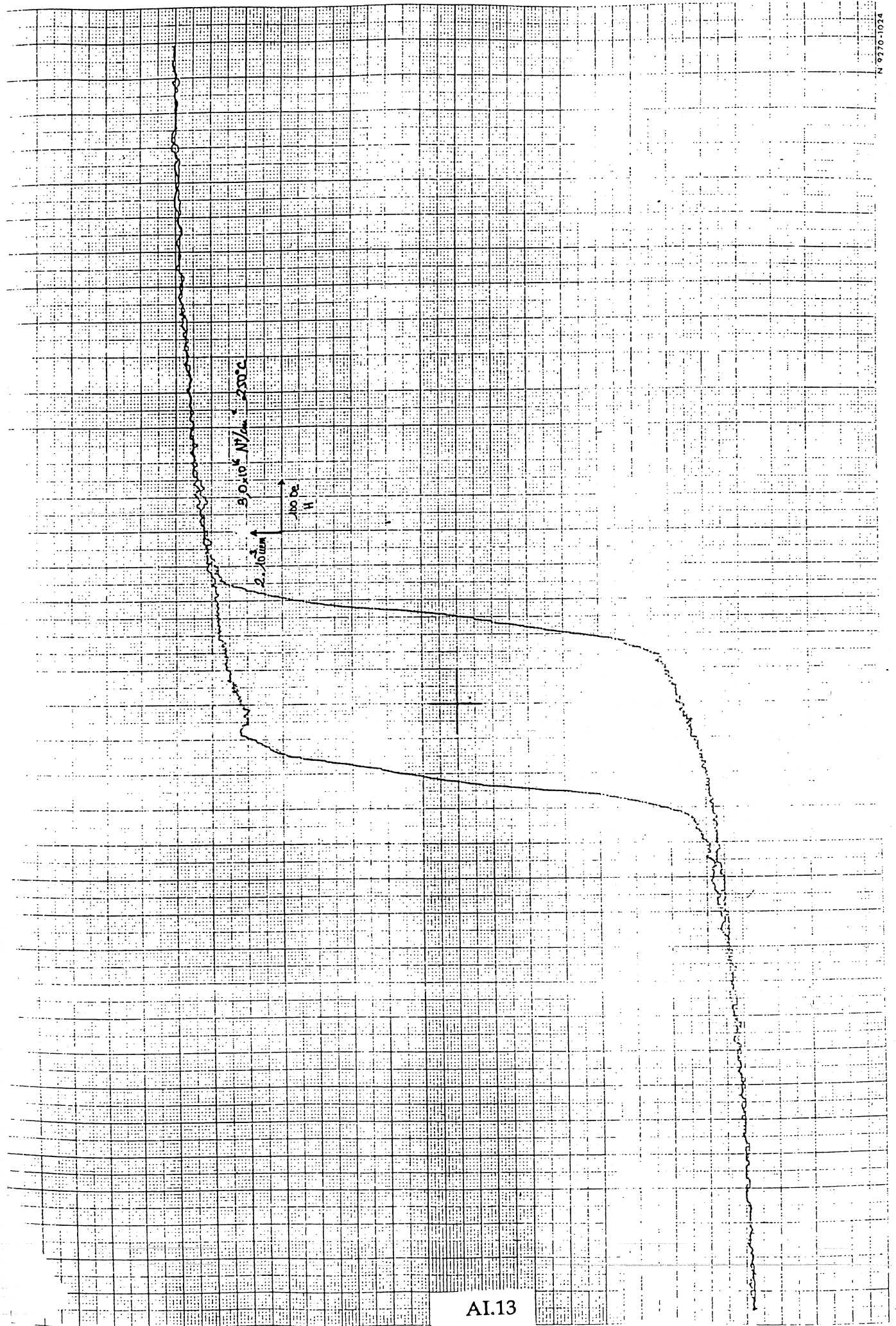
AI.11

N 9770-1074



N 9770-1074

AI.12



N 9770-1074

AI.13



Annexe II : Mesures d'épaisseur des couches minces de fer par  
RBS.

## Détermination de l'épaisseur des couches minces de fer à l'aide de la Rétrodiffusion Rutherford.

La connaissance de l'épaisseur des couches était nécessaire pour interpréter les mesures d'aimantation. En effet, bien qu'élaborées en même temps, toutes les couches ne sont pas strictement identiques. Les dimensions du substrat varient un peu lors de la découpe, et leur épaisseur n'est pas constante. L'épaisseur des couches varie en fonction de leur position dans le bâti de pulvérisation : plus les échantillons seront éloignés du centre de la cible, plus l'épaisseur sera faible.

Les mesures d'aimantation donnent la valeur absolue de l'aimantation de la couche. Cette valeur s'exprime en uem. Pour pouvoir comparer les valeurs mesurées entre elles, on exprime l'aimantation soit en uem/cm<sup>3</sup>, soit en uem/g. Dans tous les cas, la connaissance du volume de l'échantillon est nécessaire.

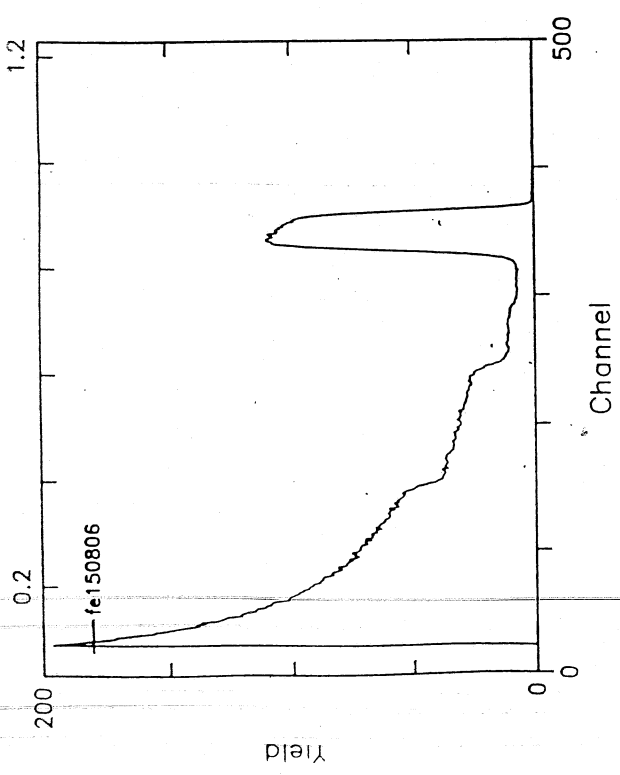
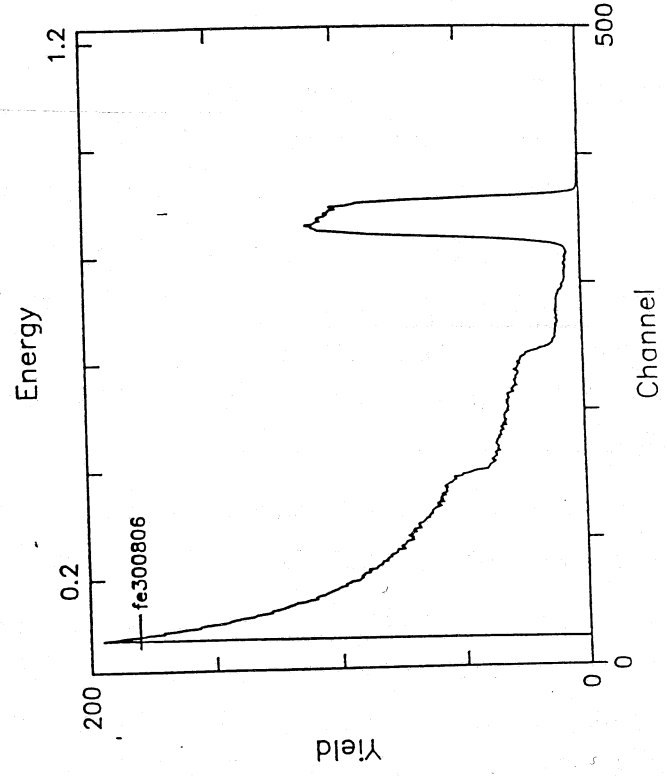
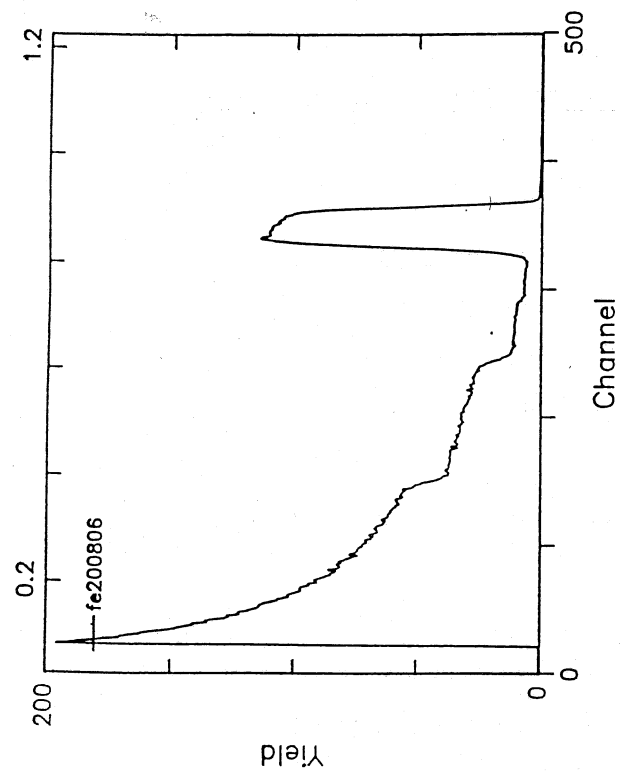
Dans notre cas, les couches minces, la dimension la plus difficile à mesurer est l'épaisseur. Nous devons donc avoir recours à une technique nous donnant accès à l'épaisseur des couches. De plus, pour des raisons expérimentales, nous ne voulions pas utiliser de méthode destructive. C'est pour cela que nous avons eu recours à la RBS.

Le principe de la RBS est expliqué dans le chapitre II. Les spectres obtenus pour les quatre couches sont données ci-dessous.

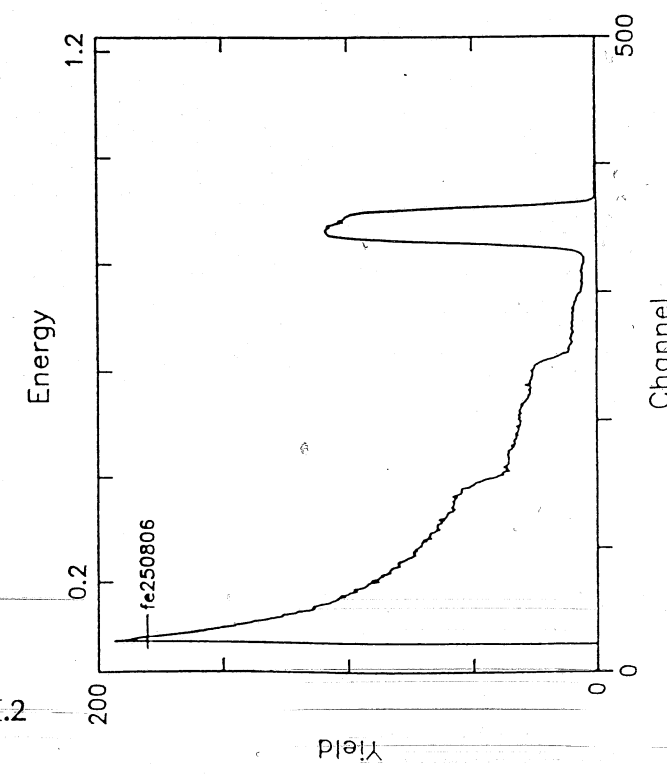
Pour mesurer l'épaisseur d'une couche, on part de la mesure de la perte d'énergie observée sur le front du fer. Ensuite, connaissant le pouvoir d'arrêt K du fer, on en déduit le nombre d'atomes par cm<sup>2</sup> que les particules  $\alpha$  ont rencontré. Puis connaissant la densité volumique d'atomes de fer, on en tire l'épaisseur de la couche.

Pour des particules  $\alpha$  de 1.2 MeV, le pouvoir d'arrêt du fer est égal à 0.7541. Les valeurs expérimentales trouvées sont données dans le tableau ci-dessous.

Echantillon	$n_{Fe}$ (10 <sup>15</sup> at/cm <sup>2</sup> )	épaisseur (nm)	longueur (cm)	largeur (cm)	volume (10 <sup>-8</sup> cm <sup>3</sup> )
1.5*10 <sup>16</sup> N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup>	515	59.4	1.490	1.04	921
2.0*10 <sup>16</sup> N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup>	520	59.5	1.556	1.01	935
2.5*10 <sup>16</sup> N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup>	470	53.3	1.498	1.02	815
3.0*10 <sup>16</sup> N <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup>	510	57.2	1.510	0.99	852



AII.2



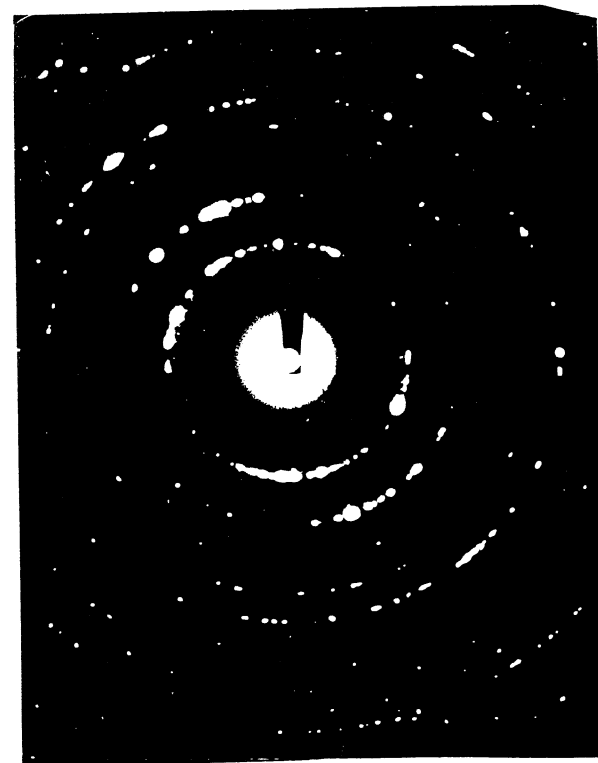
Annexe III : Etude in-situ de l'implantation ionique à 120°C des couches minces de fer.



$1.0 \times 10^{15} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  20 keV



$2.0 \times 10^{15} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  20 keV



Nous avons rassemblé dans cette annexe toutes les micrographies et tous les clichés de diffraction électronique observés lors de l'implantation in-situ d'ions azote de 20 keV. A chaque étape est indiquée la dose d'implantation atteinte.

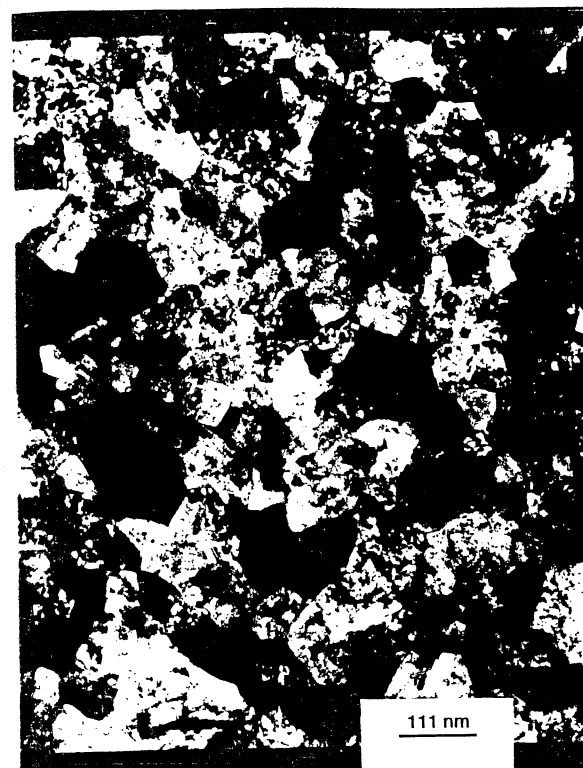
Pour toutes les micrographies, le grossissement est de  $\times 90\,000$ , soit 1 cm égal à 111 nm. La longueur de caméra pour les clichés de diffraction est égale à 63.5 Å.mm.



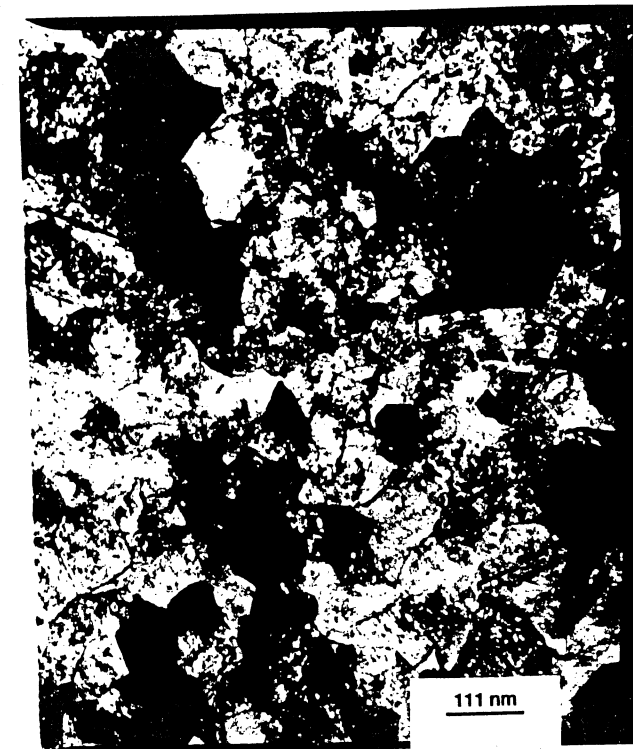
$3.0 \times 10^{15} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  20 keV



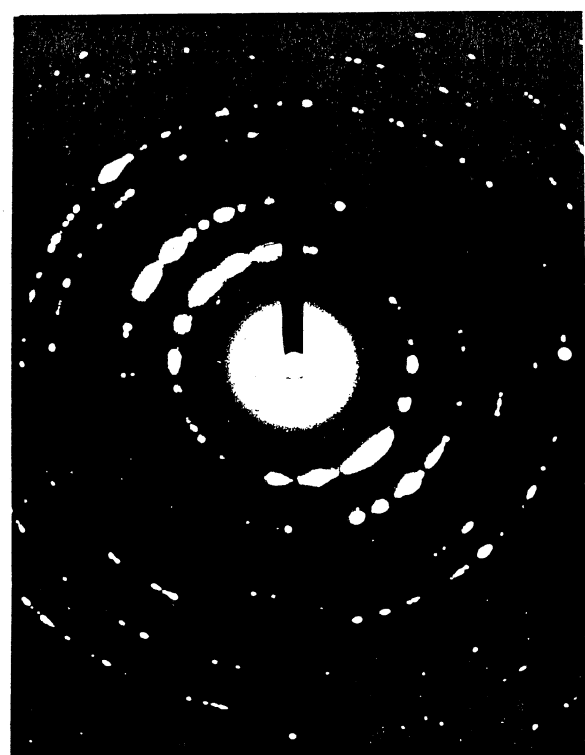
$4.0 \times 10^{15} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  20 keV



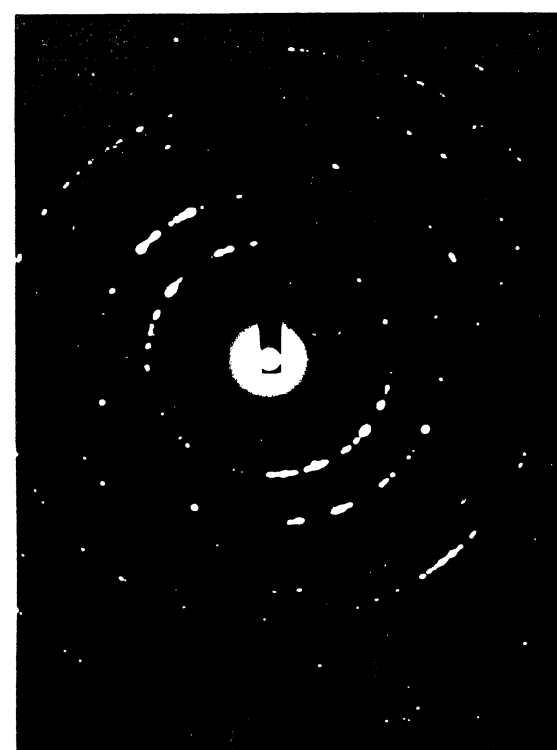
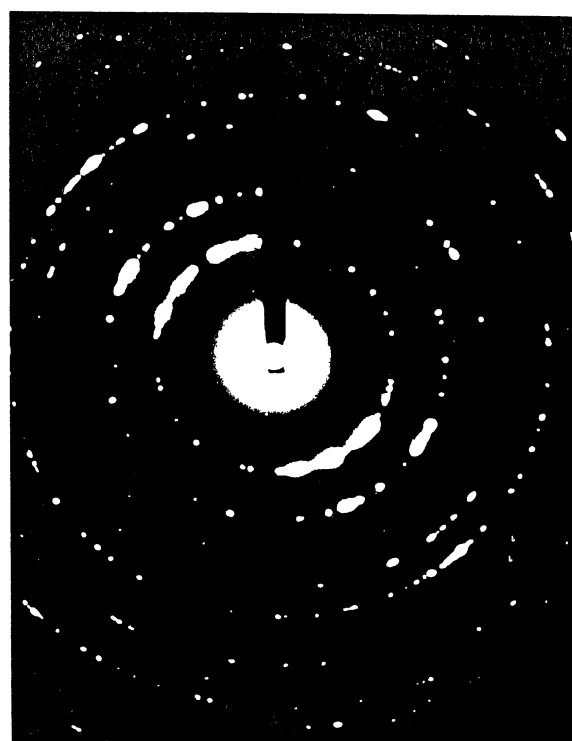
$5.0 \times 10^{15} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  20 keV



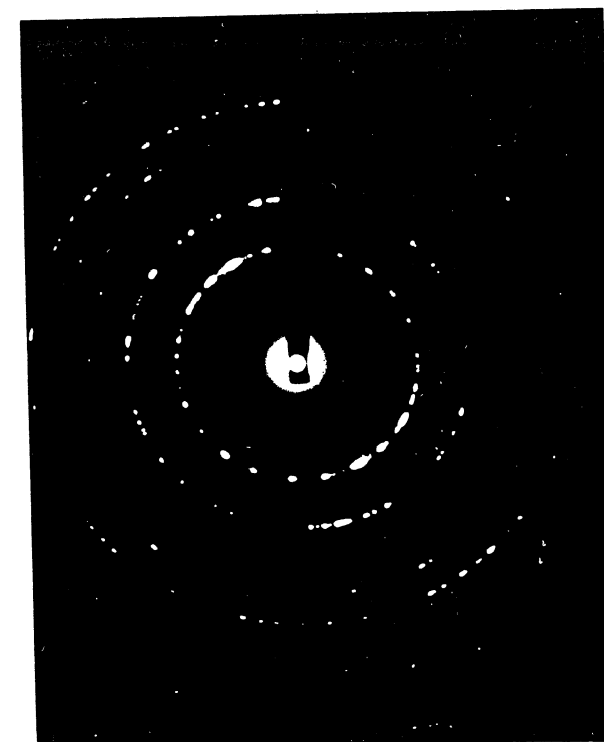
$6.0 \times 10^{15} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  20 keV



AIII.2



AIII.3

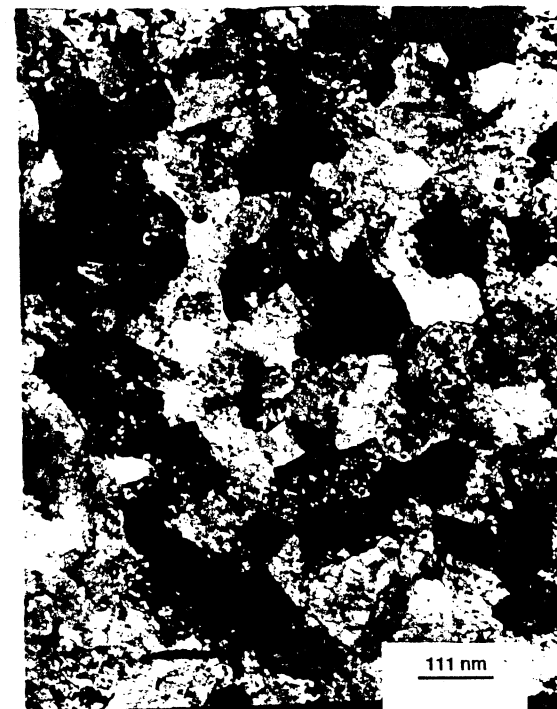




$7.0 \times 10^{15} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  20 keV



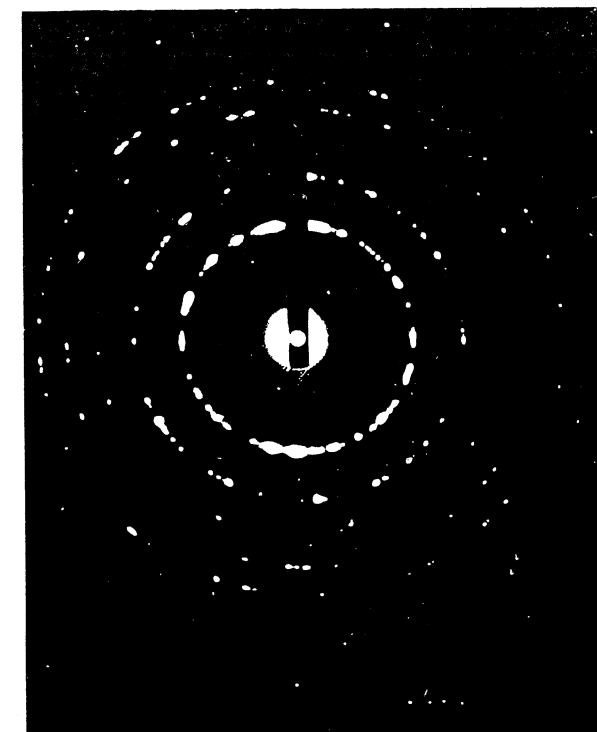
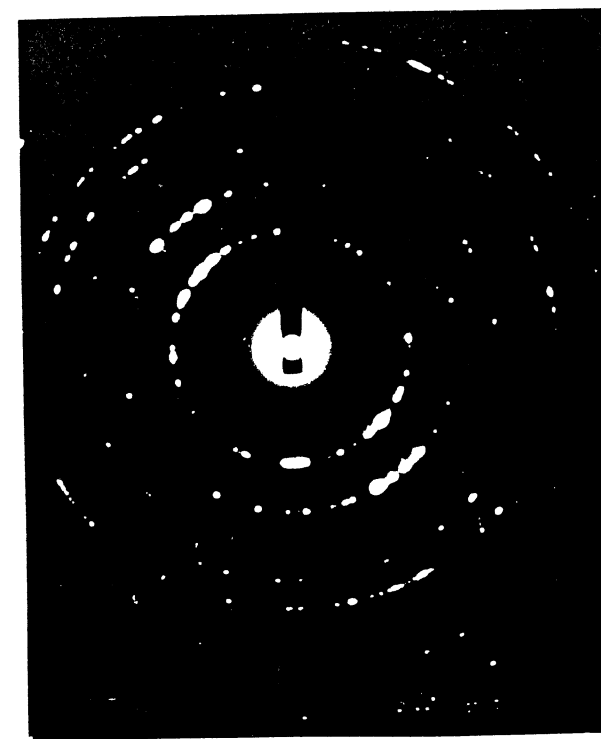
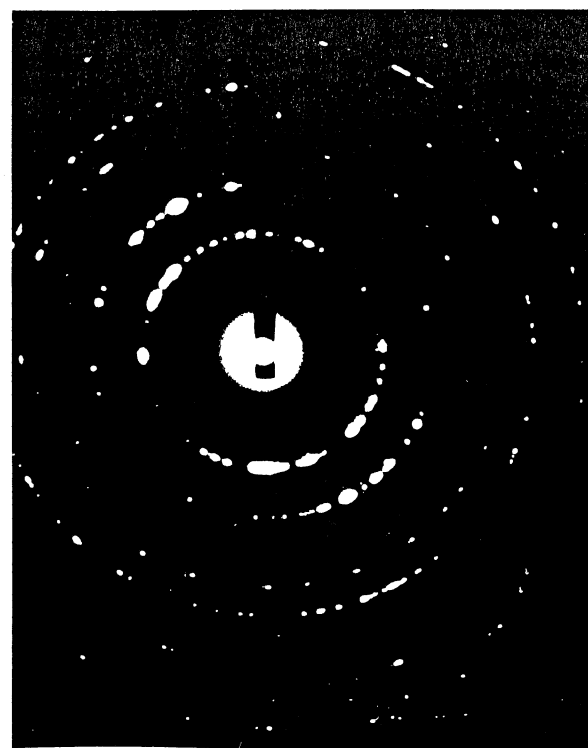
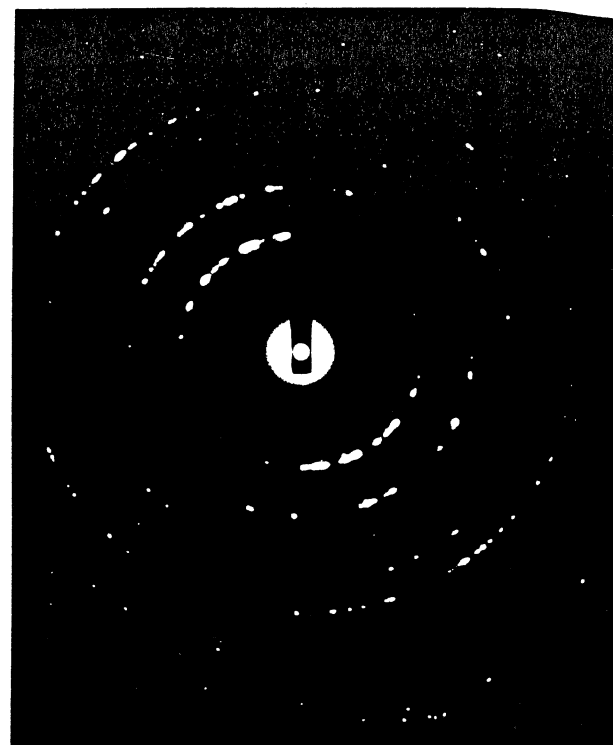
$8.0 \times 10^{15} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  20 keV



$9.0 \times 10^{15} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  20 keV



$1.00 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  20 keV



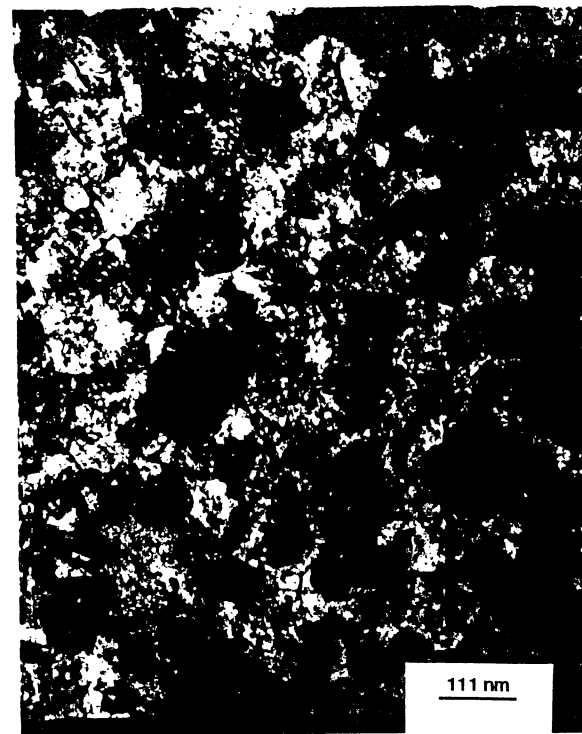




$1.25 \times 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  20 keV



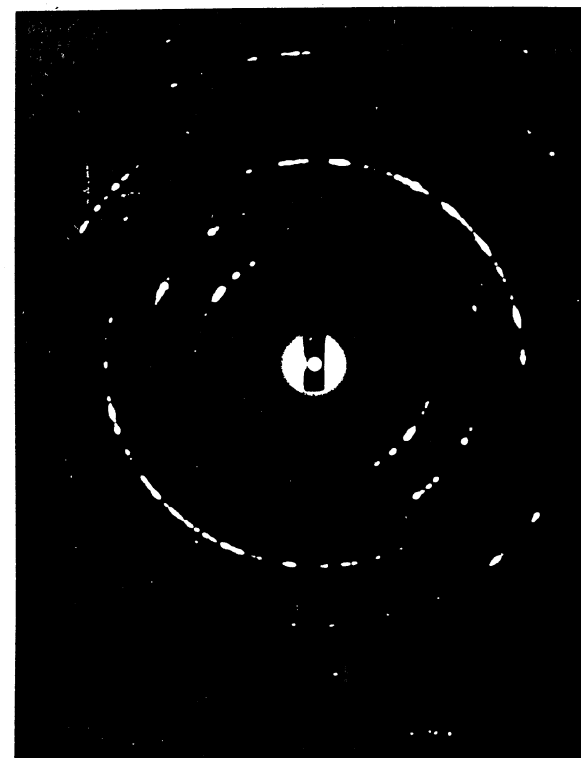
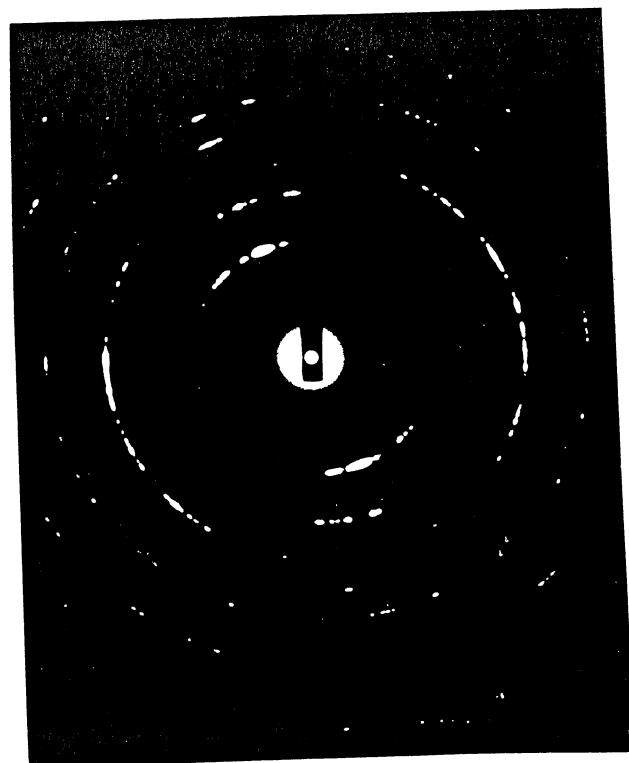
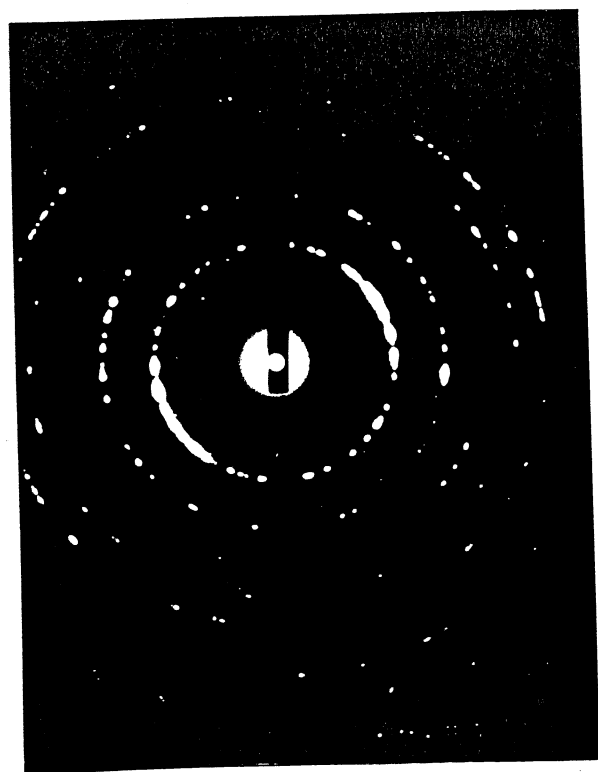
$1.50 \times 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  20 keV



$1.75 \times 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  20 keV

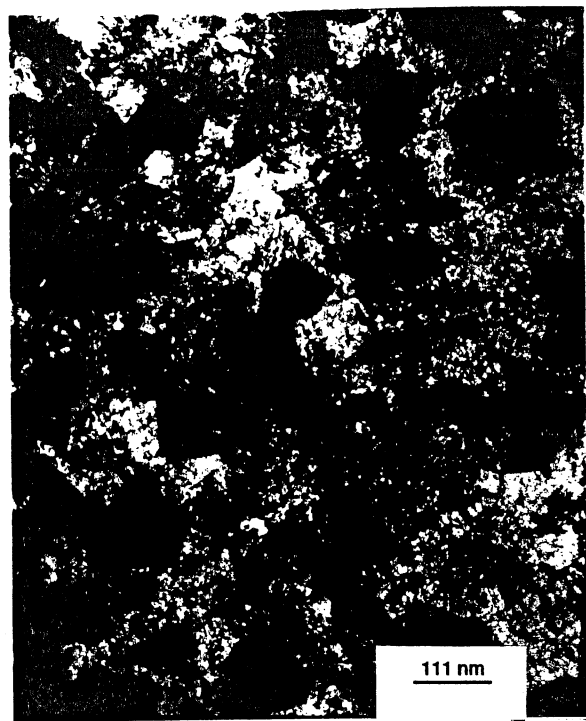


$2.00 \times 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  20 keV

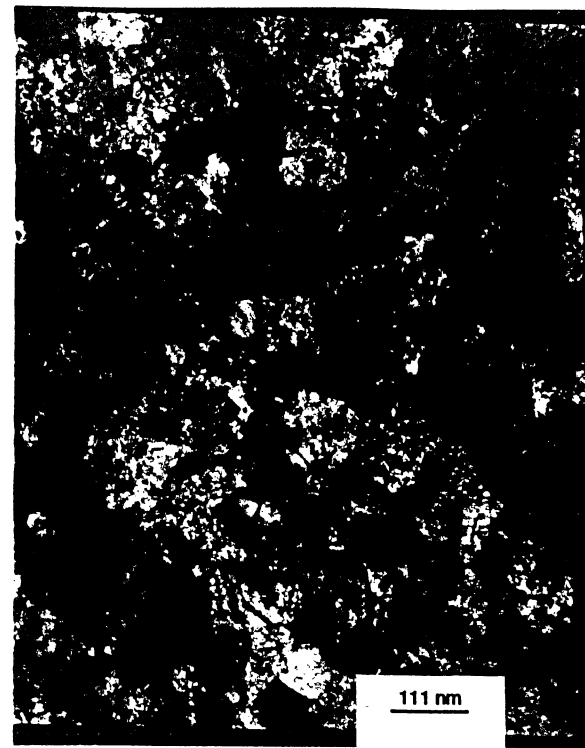




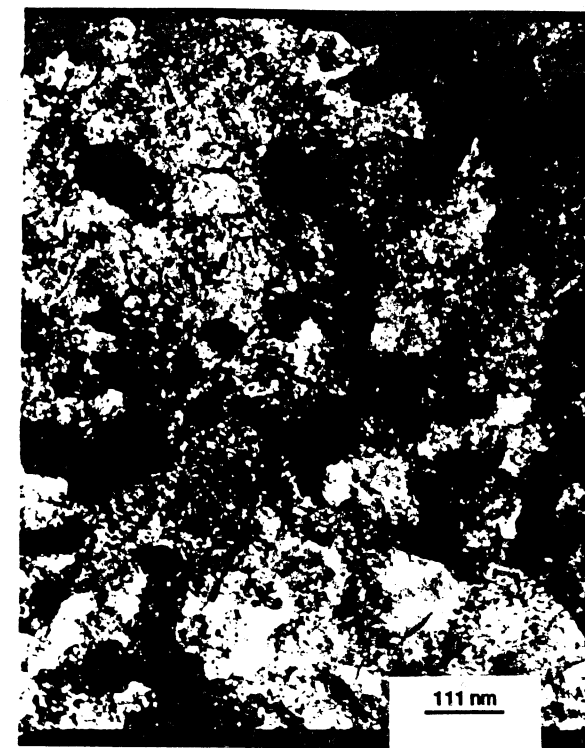
$2.25 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  20 keV



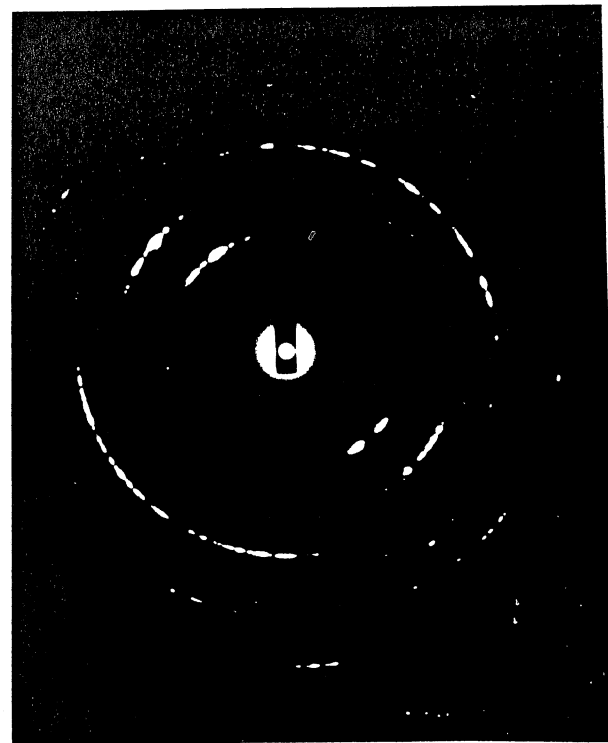
$2.50 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  20 keV



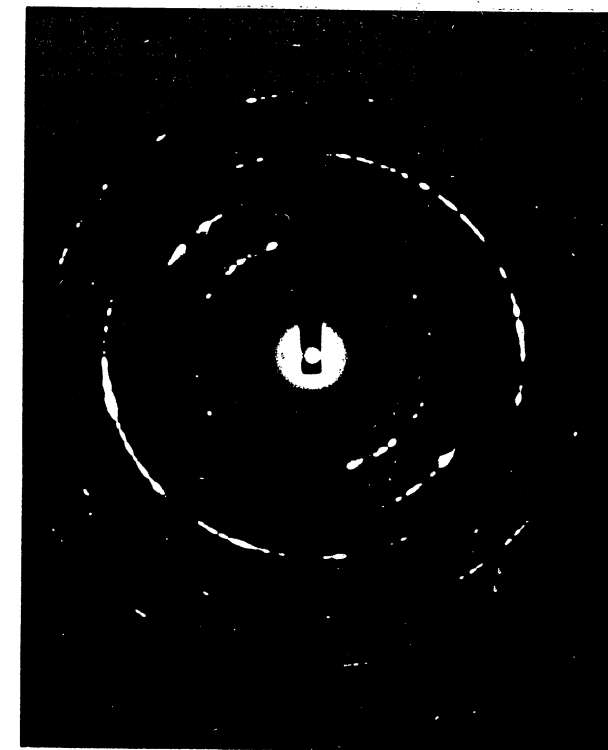
$2.75 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  20 keV



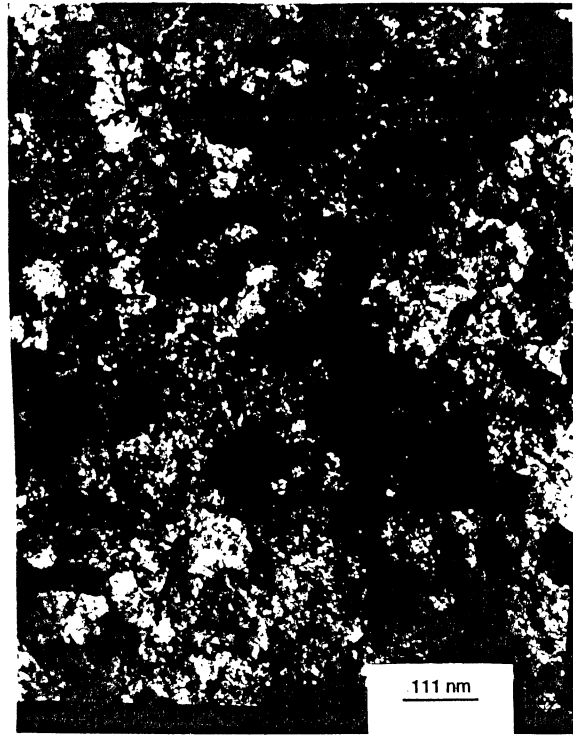
$3.00 \times 10^{16} \text{ N}^+/\text{cm}^2$  20 keV



AIII.8



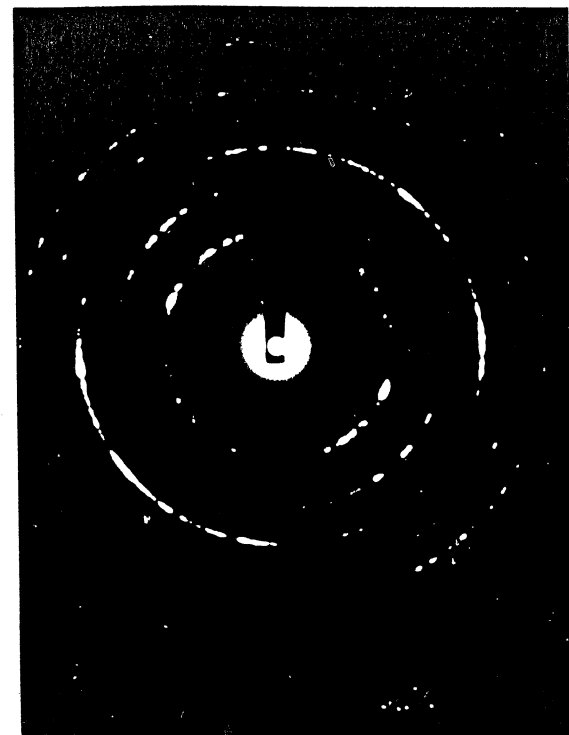
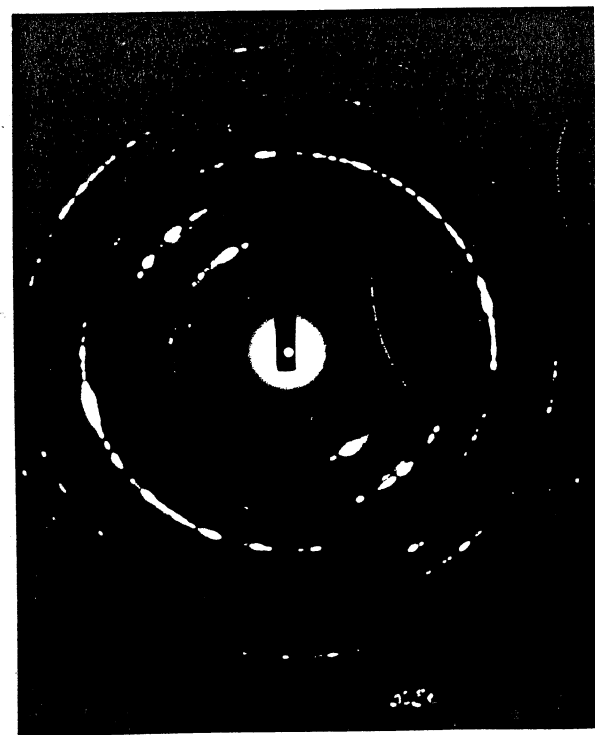
AIII.9



$3.25 \times 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  20 keV



$3.50 \times 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  20 keV



## RESUME

Ce travail porte sur l'étude de l'effet de l'implantation d'ions azote  $\text{N}^+$  sur des surfaces de fer : d'une part sur du fer ARMCO massif, d'autre part sur des couches minces de fer enrichies en  $^{57}\text{Fe}$  de 50 nm d'épaisseur élaborés par pulvérisation cathodique sur substrat de verre ou  $\text{NaCl}$  et  $\text{MgO}$  monocristallin (001). Différentes techniques d'analyse ont été mises en oeuvre afin de définir les différentes phases formées à l'issue des implantations en mettant l'accent sur la détermination des conditions de formation du nitrure  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  : spectrométrie Mössbauer en électrons de conversions, diffraction des rayons X en incidence faible ( $\Theta_i < 2^\circ$ ), spectroscopie de photoélectrons X (ESCA) et microscopie électronique en transmission (MET). La valeur des moments magnétiques des atomes de fer de ce nitrure étant mal connue, une étude en diffraction des neutrons a été tentée sur des échantillons obtenus par voie chimique.

Les résultats concernant le fer ARMCO massif mettent en évidence une différence au niveau de la répartition des sites interstitiels dans les matériaux implantés vis à vis des martensites fer-azote élaborées par nitruration chimique. L'étude en distribution de champ hyperfin des spectres Mössbauer des matériaux implantés a permis de dénombrer les différents environnements existants autour des atomes de fer en fonction de la température de recuit. A partir d'une analyse basée sur l'occupation des sites octaédriques  $\text{O}_c$  dans la martensite, nous avons montré que, dans un matériau implanté, les atomes d'azote n'occupent pas ces sites de manière aléatoire, et que lors des recuits, les probabilités d'occupation varient pour devenir conformes à celles de la martensite pour un recuit à  $100^\circ\text{C}$ . A l'aide de cette étude, nous avons aussi pu évaluer la valeur des incréments de champ hyperfin associés aux atomes d'azote premier ( $\Delta H_1$ ) et second voisin ( $\Delta H_2$ ) des atomes de fer. Expérimentalement les valeurs sont  $\Delta H_1 = -58 \text{ kOe}$  et  $\Delta H_2 = +14 \text{ kOe}$ .

Les échantillons en couche mince ont été implantés à des fluences variant de  $1.5 \times 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  à  $3.0 \times 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  à 20 keV par pas de  $0.5 \times 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$ . Il ont ensuite été recuits à des températures de 150, 200 et  $250^\circ\text{C}$  sous vide secondaire durant 2 heures. Différentes phases sont formées lors de l'implantation : des nitrures  $\epsilon\text{-Fe}_{3-x}\text{N}$  qui se séparent en deux types  $\epsilon_r$  et  $\epsilon_p$  (phase riche et pauvre en azote), une solution solide  $\alpha'\text{-Fe-N}$ , et pour les deux fluences les plus élevées, le nitrure  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ . Cette phase a été mise en évidence pour une implantation à  $3.0 \times 10^{16} \text{ N}^+ / \text{cm}^2$  après un recuit à  $150^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, la proportion d'atomes résonnants détectée en spectrométrie Mössbauer et appartenant à  $\alpha''$  est de 31% pour ensuite décroître à 15% pour les recuits à des températures supérieures concordant avec le domaine d'existence observé pour cette phase dans le cas des martensites traditionnelles. L'influence du substrat sur les phases formées a été mise en évidence. En effet, la proportion d'atomes résonnants appartenant aux phases  $\alpha'$  et aux précurseurs de  $\alpha''$  passe de 55% à environ 85% pour le substrat de  $\text{MgO}$  monocristallin, ceci au détriment des nitrures  $\epsilon$ . L'origine de cette différence a été attribuée à une orientation préférentielle des films de fer (direction  $\langle 001 \rangle$  perpendiculaire au plan du film) induite par des relations d'orientation cristallographiques existant entre le substrat et la couche déposée.

L'étude par diffraction de neutrons polarisés d'échantillons nitrurés par voie chimique contenant la phase  $\alpha''$  a permis de montrer la faisabilité d'une telle expérience, mais des problèmes rencontrés, liés à la non saturation des échantillons par un champ magnétique extérieur pourtant égal à 1.1 T (valeur supérieure au champ saturant de  $\alpha''$ ) n'ont pas permis de mesurer les moments magnétiques associés à chaque type d'atome de fer. Une étude complémentaire sur les conditions de saturation de la phase  $\alpha''$  dans des échantillons polyphasés obtenus par voie chimique est nécessaire pour arriver au résultat escompté.

**Mots clé :** implantation ionique, couches minces, nitrure de fer,  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ , spectroscopie Mössbauer, microscopie électronique en transmission, spectroscopie de photoélectrons X, diffraction des rayons X en incidence faible, diffraction des neutrons.