

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



THESE DE DOCTORAT

SPECIALITE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

Présentée par

Leïla MESSAD

Etude de la mobilité atomique dans les
alliages binaires FePt et CoPt par diffusion
inélastique de neutrons

devant le jury d'examen composé de:

Benakki Mouloud	Professeur	U.M.M.T.O	Président
Bouzar Hamid	Professeur	U.M.M.T.O	Rapporteur
Pierron-Bohnes Véronique	Directeur de recherche	I.P.C.M.S	Co- Rapporteur
Belhadi Mehand	Professeur	U.M.M.T.O	Examineur
Bradai Djamel	Professeur	U.S.T.H.B	Examineur
Hennion Bernard	Directeur de recherche	LLB CEA	Examineur
Sahnoun Mohamed	Maitre de conférences	U. Mascara	Examineur

Soutenue le : 09 / 06 / 2009

Remerciements

*Ce travail a fait l'objet d'une collaboration entre le Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) et le Laboratoire Léon Brillouin (LLB CEA, Saclay). Je tiens à remercier messieurs **Marc Drillon**, directeur de l'IPCMS et **Jean Paul Kappler**, responsable de DEMONS (GEMME), pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe pour de nombreux séjours.*

*Les mesures présentées dans ce manuscrit ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay sous la direction de **Bernard Hennion** avec qui j'ai partagé et appris des choses durant mes nombreux séjours au LLB, et qui n'a pas cessé d'avoir un regard critique sur ce travail pendant l'analyse des données que j'ai effectuée à l'IPCMS sous la direction de **Véronique Pierron-Bohnes**, pour qui j'exprime ma gratitude pour la confiance qu'elle m'a accordé en acceptant de superviser de près ce travail avec beaucoup de patience, de rigueur et de compétence. Sans eux, cette thèse n'aurait pas pris forme ; je les remercie pour leurs inépuisables disponibilités, critiques et soutien.*

Une bonne partie de ce travail a été financée (FAD) par le ministère algérien de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique que je remercie profondément.

*Je tiens à remercier **Véronique PIERRON-BOHNES** et **Hamid BOUZAR** pour avoir accepté de codiriger cette thèse et pour m'avoir conseillé et soutenu tout au long de ce travail. Je tiens aussi à les remercier pour le temps qu'ils ont consacré à la correction de ce manuscrit.*

*Toute ma reconnaissance s'adresse à l'équipe d'**Hiroshi Numakura** de l'Université de Kyoto et d'Osaka au Japon, pour la qualité monocristalline quasi-parfaite des échantillons élaborés.*

*Je n'oublierai pas d'exprimer mes vifs remerciements et ma profonde reconnaissance à **Christine Goheynex** pour sa constante disponibilité, sa bonne humeur, sa gentillesse et surtout son intérêt scientifique et humain manifesté à mon égard.*

*Je ne cesserai de remercier Monsieur **Mouloud Benakki** pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.*

*Mes remerciements s'adressent à Messieurs **Bernard Hennion, Mehand Belhadi, Djamel Bradai, et Mohamed Sahnoun** qui, malgré leurs divers charges et responsabilités, se sont montrés disponibles à juger ce travail.*

Merci aussi, à tous ceux qui font partis du DEMONS (GEMME) et du LPCQ et qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre.

*Je voudrai exprimer ma profonde amitié à **Kamal, Salima, Laetitia, Michael, Djamila, Wahiba, Zahoua, Kaissa, Ouiza, Yasmine et Ali** pour tous les moments agréables que nous avons partagés.*

Enfin, j'ai une pensée toute particulière pour ma famille dont le soutien ne m'a jamais fait défaut durant toutes ces années d'études.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Théorie de la diffusion inélastique de neutrons

Chapitre II : Détails expérimentaux

Chapitre III : Mesure des spectres de phonons dans FePt

Chapitre IV : Mesure des spectres de phonons dans CoPt

**Chapitre V : Grandeurs mécaniques et thermodynamiques, discussion et
comparaison**

Conclusion générale

Annexe 1: Longueurs et sections efficaces de diffusion de neutrons

Annexe 2: Amplitude de Diffusion et approximation de Born

Annexe 3: Production des neutrons et réacteur Orphée

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Théorie de la diffusion inélastique de neutrons.....	6
I. 1. Généralités sur les neutrons.....	6
I. 1. 1. Les neutrons.....	6
I. 1. 2. Pour quoi faire ?.....	8
I. 2. Interactions des neutrons avec la matière.....	10
I. 2. 1. Qu'est-ce que la diffusion nucléaire ?.....	12
I. 2. 2. Contributions élastique et inélastique.....	16
I. 2. 3. Diffusion cohérente et incohérente.....	18
I. 3. Diffusion nucléaire par un cristal.....	20
I. 4. Dynamique des vibrations cristallines.....	22
I. 4. 1. Approximation harmonique (adiabatique).....	22
I. 4. 2. Rappels sur la dynamique des vibrations cristallines.....	22
I. 5. Expression de la section efficace de diffusion inélastique.....	26
I. 6. Les neutrons et les vibrations.....	32

Chapitre II : Détails expérimentaux.....	35
Appareils et méthodes de mesures.....	35
II. 1. Les spectromètres pour la diffusion inélastique.....	35
II. 2. Le spectromètre trois axes 2T1.....	36
II. 3. Principe de mesure.....	39
II. 4. Dépouillement des données brutes.....	45
Les systèmes CoPt et FePt.....	50
II. 1. Introduction.....	50
II. 2. Système CoPt.....	55
II. 3. Système FePt.....	58
II. 4. Préparation et caractérisation des monocristaux.....	61
Chapitre III : Mesure des spectres de phonons dans FePt.....	68
III. 1. Courbes de dispersion.....	68
III. 1. 1. Courbes de dispersion à 300 K.....	71
III. 1. 2. Courbes de dispersion à 1273 K.....	73
III. 1. 3. Courbes de dispersion à 1573 K.....	77
III. 2. Calcul des constantes de forces interatomiques.....	78
III. 2. 1. Ajustement Born-Von-Karman.....	79
III. 2. 2. Constantes de forces à différentes températures de mesures.....	81

III. 3. Densité d'états totale et densités d'états partielles.....	84
Chapitre IV: Mesure des spectres de phonons dans CoPt.....	90
IV. 1. Courbes de dispersion.....	90
IV. 1. 1. Séparation des contributions cohérente et incohérente	91
IV. 1. 2. Courbes de dispersion à 300 K	95
IV. 1. 3. Constantes de forces à 300 K	100
IV. 1. 4. Courbes de dispersion à 1123 K.....	105
IV. 1. 5. Constantes de forces à 1123 K.....	106
IV. 2. Densité d'états totale et densités d'états partielles.....	106
Chapitre V: Grandeurs mécaniques et thermodynamiques: discussion et comparaison	
V. 1. Introduction.....	110
V. 2. Constantes élastiques.....	112
V. 3. Energies de migration des lacunes.....	118
V. 3. 1. Energie de migration calculée dans le modèle de Flynn.....	118
V. 3. 2. Energie de migration calculée dans le modèle de Schober.....	119
V. 3. 3. Energie de migration dans FePt et CoPt.....	124
V. 4. Grandeurs thermodynamiques obtenues à partir des densités d'états.....	129
V. 5. Conclusion.....	135

Conclusion générale.....	136
Références bibliographiques.....	138
Annexe 1: Longueurs et sections efficaces de diffusion de neutrons.....	147
Annexe 2: Amplitude de Diffusion et approximation de Born.....	149
Annexe 3: Production des neutrons et réacteur Orphée.....	156

Introduction

générale

Les progrès rapides des densités d'enregistrement [**Mansuripur 1997, Grundy 1998**] supportées par les médias magnétiques amènent dès maintenant à explorer des voies crédibles pour la synthèse de médias à ultra-haute densité (au-delà de 200 Gbit/cm²). De tels médias doivent utiliser des matériaux à très **fortes anisotropies magnétocristallines** afin de préserver la stabilité de l'aimantation en dépit des fluctuations thermiques. En effet, ces dernières sont dominantes dans les particules de très faibles dimensions (limite superparamagnétique).

Parmi les matériaux candidats, la phase **ordonnée L1₀ des alliages FePt et CoPt** tient une place de choix du fait de sa très forte anisotropie magnétocristalline. Cette phase peut être obtenue après traitement thermique d'une solution solide équimolaire en fer (ou cobalt) et platine.

De nombreux travaux ont été menés pour l'étude de la cinétique de mise en ordre et la détermination des énergies d'interaction de paires effectives, plus particulièrement dans les alliages de structure L1₀ et L1₂, structures caractéristiques du système binaire Cu-Au. Après une période de recherche intense sur les superalliages focalisée sur leurs propriétés magnétiques [**Menzinger 1966, Bacon 1966, Bacon 1963, Cadeville 1987, Kim 1996a, Kim 1996b**], catalytiques [**Zyade 1987**] et mécaniques à haute température [**Tanaka 2001, Morioka 2001**], les matériaux à base de fer et de platine, ont suscité un regain d'intérêt de la communauté scientifique depuis le développement de la fabrication de structures artificielles en couches minces telles que les multicouches ou les couches d'alliages, car ces structures sont envisagées pour l'enregistrement magnéto-optique [**Suzuki 1996, Mansuripur 1997, Harp 1993, Cebollada 1994, Weller 1993, Ersen 2003**]. Les systèmes CoPt [**Herzig 1983, Volg 1989, Grange 2001, Ersen 2003**], FePt [**Petry 1991, Cebollada 1994**] et FePd [**Vennéguès 1990, Dahmani 1985, Leroux 1988, Caro 1998, Gehanno 1997**] restent parmi les plus prometteurs, car ils sont susceptibles de développer de fortes énergies d'anisotropie magnétocristalline du fait du couplage spin-orbite très élevé. Tout cela rend très attractive l'étude de ces alliages. De plus, ces alliages présentent aussi le phénomène de mémoire de forme [**Tanaka 2001, Morioka 2001, Tanaka 2003**] qui est très recherché pour les applications technologiques variées, dans la médecine et les technologies de l'espace (satellites, sondes.....) par exemple.

Le but général de cette étude est d'apporter une contribution à la compréhension de la mobilité atomique dans les composés intermétalliques. Par mobilité atomique, on entend deux processus apparemment assez différents l'un de l'autre qui sont la diffusion d'un élément A ou B dans un composé AB d'une part (sous l'effet d'un gradient de concentration par exemple) et les échanges des atomes A et B (lors d'une modification de l'état d'ordre du système) d'autre part. Dans les alliages et composés qui nous intéressent, ces deux processus ont lieu via un mécanisme lacunaire. Cela signifie que les déplacements des atomes sur les sites du réseau cristallin s'opèrent par l'échange de leur position avec celle d'une lacune proche voisine [**Herzig 1983, Vogl 1989, Petry 1991, Peterson 1978, Ait Salem 1979, Goltz 1980**].

Parmi les grandeurs physiques qui caractérisent la mobilité atomique et qui sont importantes à connaître pour une bonne maîtrise de la diffusion dans les alliages intermétalliques, avec plusieurs sous-réseaux inéquivalents, la plus importante est l'énergie d'activation E_A . Elle est la somme de deux contributions : E_F l'énergie de formation des lacunes qui détermine leur concentration (elle dépend a priori du sous-réseau) et E_M l'énergie de migration des lacunes qui détermine leur fréquence de saut à une température donnée (elle dépend de l'espèce qui migre et des sous-réseaux de départ et d'arrivée).

Dans les composés intermétalliques, de nombreux modèles théoriques et résultats expérimentaux montrent que toutes ces quantités dépendent de l'état d'ordre du système. Par exemple, des mesures de diffusion d'un métal A dans un alliage AB s'ordonnant en phase B2 à basse température ont montré que l'énergie d'activation dans la phase ordonnée est plus élevée que dans la phase désordonnée dans FeCo [**Iijima 1995**] et Fe₃Al [**Tökei 1997**]. De plus, des mesures de cinétique d'ordre à longue distance dans les composés L1₂ pseudobinaires Ni₃AlM_x (M = Fe, Cr, Mn) ont montré une corrélation entre l'énergie d'activation de la mise en ordre et la température de transition ordre-désordre [**Kozubski 1993**]. L'énergie d'activation E_A est accessible expérimentalement en mesurant les cinétiques de mise en ordre ou la diffusion de traceurs radioactifs qui donnent accès à des coefficients de transport macroscopiques.

De nombreux alliages intermétalliques à base de métaux de transition ont fait l'objet de telles mesures des cinétiques de mise en ordre dans le groupe de recherche de Mmes Cadeville et Pierron-Bohnes : le système Fe_3Al ($E_A = 2.5$ eV) de structure DO_3 [Vennéguès 1990] et dans les systèmes NiPt ($E_A = 2.48$ eV) et CoPt ($E_A = 2.01$ eV) de structure L1_0 [Dahmani 1985, Leroux 1988].

L'énergie de formation quant à elle est accessible par des expériences d'annihilation de positrons [Landolt-Bornstein].

Il existe plusieurs approches expérimentales pour déterminer l'énergie de migration. Une détermination directe dans les métaux et alliages, peut être obtenue par mesure de la résistivité résiduelle au cours d'un cycle de recuit isochrones à température croissante effectuée sur des échantillons trempés depuis une haute température, ou irradiés à basse température. Les différents stades de restauration des défauts piégés par la trempe ou créés par irradiation sont bien identifiés [Pierron-Bohnes 1984, Sitaud 1991]. La température du stade d'élimination des lacunes en sursaturation permet de déterminer E_M . Des mesures de ce type ont été aussi faites par Kozubski et al. dans FePd [Kozubski 2006] et ont conduit à une énergie de migration de 0.7 eV dans la phase ordonnée. Cette méthode s'applique aussi pour les mesures de cinétique d'ordre à courte distance [Balanzat 1981,1977, Afyouni 1989]. Avec des échantillons d'excellente qualité, elle peut donner accès simultanément à E_F , E_M et E_A , en faisant l'hypothèse que ces quantités sont indépendantes de la température – hypothèse qui, nous allons le montrer, n'est pas exacte.

Il y a quelques années, un modèle reliant l'énergie de migration des lacunes au spectre de phonons a été proposé par [Schober 1992]. Il a été appliqué dans un premier temps aux métaux cubiques centrés (cc) et cubiques à faces centrées (cfc) [Schober 1992, Güthoff 1994]. Dans les métaux cc, pour lesquels il existe moins de données expérimentales, le modèle prédit une forte dépendance de E_M avec le groupe chimique auquel appartient l'élément. Le même modèle a été utilisé pour estimer les énergies de migration dans les alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x = 0.20, 0.25$) [Randl 1995, Randl_Th1994] et $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ [Kentzinger 1996]. E. Kentzinger observa une valeur minimale de E_M à la stœchiométrie DO_3 et un effet mineur du désordre sur E_M lorsqu'on augmente la température.

Une comparaison des valeurs de E_M (normalisées à la température de fusion) avec celles obtenues par Randl et al. dans $Fe_{1-x}Al_x$ a montré que, pour une concentration donnée, celles-ci sont plus élevées dans FeSi (différence de l'ordre de 0.2 eV). Cette différence s'explique dans le cadre des simulations Monte Carlo entreprise dans la phase B2 par Yaldram et al. [**Yaldram 1995**], qui s'est intéressé à l'analyse de l'effet des interactions de paires effectives sur l'énergie de migration. Les résultats montrent que lorsque T_c passe de 800K à 1500K, la contribution de l'ordre à l'énergie de migration augmente de 0.2 eV.

Dans l'absolu, le modèle de Schober cité ci-dessus n'est valable que pour les structures monoatomiques et en outre il suppose que la mobilité s'effectue seulement par des sauts de premiers voisins. Cette hypothèse est a priori vérifiée dans les alliages intermétalliques [**Peterson 1978, Ait Salem 1979, Goltz 1980**]. On peut donc, dans une première approximation, utiliser ce modèle en considérant la phase $L1_0$ comme un réseau cfc avec des atomes de masse correspondant à la masse moyenne des atomes de la cellule élémentaire. Cette approximation a été utilisée récemment par Mehaddene et al. [**Mehaddene 2004a, Mehaddene 2004b**] pour déterminer les énergies de migration dans le système FePd.

Récemment Kentzinger et al. [**Kentzinger 2000**] ont étendu le modèle de Schober, initialement développé pour les métaux purs cc et cfc, aux composés AB_3 de structure $L1_2$. En utilisant ce modèle, l'énergie de migration dans Pt_3Fe (Fe_3Pt) est de 1.20 eV (0.63 eV), après moyenne sur les différents types de sauts atomiques entre les deux sous-réseaux qui constituent la structure $L1_2$.

L'utilisation de ce modèle requiert une détermination précise du spectre de phonons. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons entrepris de mesurer les spectres de phonons dans les alliages CoPt et FePt à la composition équiatomique. Les courbes de dispersion ont été mesurées dans la phase $L1_0$ complètement ordonnée à 300K pour les deux alliages, partiellement ordonnée à 1273K pour l'alliage FePt et enfin dans la phase complètement désordonnée cubique à faces centrées cfc à 1123K pour CoPt et à 1500K pour le FePt. Dans CoPt, la mesure est beaucoup plus longue à cause d'un fort signal de diffusion incohérente du Co ; nous n'avons donc pas pu faire de mesure à une température intermédiaire.

Cette étude a pour objet une connaissance plus fine des grandeurs thermodynamiques qui pilotent la mobilité atomique, puisqu'elle apportera des informations spécifiques sur la composante migration de l'énergie d'activation totale de la diffusion ou du processus de mise en ordre.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'études plus générales portant sur les propriétés magnétiques et cinétiques des alliages de métaux de transition, études menées depuis une dizaine d'années dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire de Physique et Chimie Quantique (**LPCQ**) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (Pr. M. Benakki), l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg **IPCMS** UMR7504 CNRS/Université Louis Pasteur (Dr. V. Pierron-Bohnes), le Laboratoire Léon Brillouin de Saclay UMR012 **CEA/CNRS** (Dr. B. Hennion puis Dr. S. Petit) et l'Université **Jagellonian** de Cracovie (Pr. R. Kozubski). Ces études reposent autant sur des mesures expérimentales (diffusion de neutrons, diffraction des rayons X, mesure de résistivité) que sur des approches théoriques (simulation Monte Carlo, dynamique moléculaire....).

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

Les concepts de base de la théorie de la diffusion inélastique de neutrons par un cristal et de la dynamique vibrationnelle [**Ashcroft 1976**] sont introduits dans le chapitre I.

Les détails expérimentaux (procédure utilisée pour obtenir les spectres de phonons, systèmes FePt et CoPt, préparation et caractérisation des monocristaux) seront exposés dans le chapitre II.

Les chapitres III et IV sont consacrés aux résultats des mesures des spectres de phonons, à leurs simulations dans le modèle de Born-Von-Karman ainsi qu'au calcul des densités d'états totale et partielles de phonons dans les deux systèmes FePt et CoPt respectivement.

Le chapitre V est enfin consacré à la détermination des constantes élastiques, aux énergies de migration calculées dans les modèles de Schober et de Flynn et aux grandeurs thermodynamiques qui peuvent se déduire des courbes de dispersion ou de la densité d'états (telles que la température de Debye et l'entropie de vibration) et leur discussion qualitative.

Chapitre I

Théorie de la diffusion inélastique de neutrons

Ce chapitre d'introduction à la diffusion neutronique est une synthèse non exhaustive des différents ouvrages les plus couramment consultés [Squires 78, Lovesey 84a, Lovesey 84b]. Dans ce chapitre, nous allons principalement discuter des interactions entre la matière (l'échantillon) et un rayonnement (le faisceau de neutrons) en introduisant les notations et les définitions utilisées par la suite et donner les principales équations neutroniques dans le cadre de la diffusion non polarisée.

I. 1. Généralités sur les neutrons

I. 1. 1 Les neutrons

Le neutron, découvert en 1931 par James Chadwick, est une particule électriquement neutre de spin $\frac{1}{2}$, de moment dipolaire $-1.913\mu_B$ et dont la masse vaut $(1.67 \times 10^{-24} \text{ g})$ 1.008665 unité de masse atomique. La durée de vie du neutron est de 888 s (14.8 mn).

Pour commencer, on rappelle rapidement quelques notions très simples permettant d'avoir à l'esprit le bon ordre de grandeur associé aux différentes grandeurs physiques que nous allons utiliser par la suite.

En tenant compte de la masse du neutron et des valeurs de la température, on peut facilement déduire les vitesses des neutrons. La relation de 'de Broglie' relie l'impulsion d'une particule à celle d'une onde plane, donc à sa longueur d'onde ($mv = \hbar k / 2\pi = \hbar \lambda$). A partir des équations usuelles [Squires 78] liant température (T), énergie cinétique (E_n), vitesse (v), vecteur d'onde (\vec{k}) et longueur d'onde (λ), nous pouvons utiliser les relations suivantes :

$$E = k_B T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\lambda^2} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

$$E_n = 0.08617 T = 5.227 v^2 = 81.81 \frac{1}{\lambda^2} = 2.072 k^2$$

$$\lambda = 6.283 \frac{1}{k} = 3.956 \frac{1}{v} = 9.045 \frac{1}{\sqrt{E_n}} = 30.81 \frac{1}{\sqrt{T}}$$

avec λ en \AA , k en \AA^{-1} , v en km/s , E_n en meV , k_B (constante de Boltzmann) en meV/K et T en K , (l'unité utilisée dans ce manuscrit pour les énergies est le $THz : 1 meV = 0.24 THz$)

Avant de décrire l'utilisation d'un faisceau de neutrons, nous allons donner brièvement un aperçu de la façon dont il est possible de produire des neutrons pour une expérience scientifique [**Hennion**]. Deux principes différents sont actuellement utilisés pour produire des neutrons dans le cadre de la recherche scientifique. Historiquement, les neutrons ont d'abord été produits au cœur des réacteurs de recherche en utilisant les principes aujourd'hui bien connus et maîtrisés de la fission nucléaire. Au sein de ces réacteurs de recherche, la fission des éléments du combustible radioactif ^{235}U produit des neutrons avec une réaction en chaîne auto-entretenue. En effectuant des ouvertures dans le cœur du réacteur, il est possible de puiser une certaine fraction de ces neutrons sans empêcher la réaction de rester auto-entretenue. La seconde solution utilisée pour produire des neutrons est l'utilisation de sources à spallation pour lesquelles un faisceau de protons est envoyé à grande vitesse sur une cible de métal lourd. Dans ces conditions, des neutrons sont émis de façon pulsée. Contrairement aux réacteurs de recherche pour lesquels le flux de neutrons est continu, le flux d'une source à spallation est discontinu (pulsé) et les dispositifs utilisant ces faisceaux sont a priori différents de ceux installés sur un réacteur de recherche.

En ce début de $XXI^{ème}$ siècle, les sources mondiales les plus puissantes sont des sources de type réacteurs de recherche, tant en Europe (ILL à Grenoble, LLB à Paris, HMI et FRM-II en Allemagne) qu'aux Etats-Unis (HFIR à ORNL) ou encore au Japon (JAERI à Tokai). Cependant, de nombreuses sources à spallation existent (ISIS en Angleterre, SINQ en suisse qui est une source quasiment continue) et dans un proche avenir, les futures sources mondiales de grande puissance seront toutes des sources à spallation (ESS en Europe, SNS aux Etats-Unis et J-PARC au Japon).

I. 1. 2 Pour quoi faire ?

Après ce bref rappel sur la production des faisceaux neutroniques, nous pouvons nous poser la question suivante : Pourquoi utiliser des neutrons pour sonder la matière alors qu'il existe de nombreuses autres sondes (photons, faisceau d'ions, faisceau d'électrons, RPE, RMN, etc.) ?

Les neutrons constituent un outil idéal pour l'étude des positions et des mouvements d'atomes dans la matière condensée [**Shapiro 1990, Lander 1985**].

En fait, il existe principalement quatre raisons d'utiliser les neutrons pour sonder la structure de la matière au niveau atomique que nous allons décrire ci-dessous.

I. 1. 2. 1 Le neutron est une sonde atomique

Tout d'abord, considérons la longueur d'onde de 'de Broglie' d'un neutron. Dans le cas classique des neutrons thermiques dont l'énergie ou la température équivalente se situe entre 60 K et 1000 K, la longueur d'onde associée varie de 1 à 4 Å. Cette longueur d'onde est donc de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques. En vertu des équations habituelles de diffraction des ondes, il est alors possible d'avoir des effets d'interférences entre le faisceau de neutrons et par exemple le réseau cristallin périodique d'un échantillon. L'échelle spatiale des interactions observables avec un faisceau de neutrons thermiques est de l'ordre de grandeur des distances entre plusieurs atomes voisins, de ce fait cette sonde neutronique est une très bonne sonde atomique.

I. 1. 2. 2 Exploration volumique

Un faisceau de neutron est très adapté à l'observation de la structure atomique de la matière. Cependant, cette sonde est-elle locale, surfacique et permet-elle d'observer un échantillon dans tout son volume ? La réponse à cette question se trouve dans la charge du neutron. Ce dernier possède une charge nulle, par conséquent, il ne sera pas diffusé dans la matière via la force électromagnétique de Coulomb mais principalement via les interactions nucléaires fortes (et via les interactions magnétiques). Cette propriété fait du neutron un outil sans comparaison pour sonder en volume la structure d'un échantillon.

En effet, il peut pénétrer en profondeur la matière pratiquement sans effet destructif, il s'agit donc d'une sonde non-destructive. En fonction des atomes présents dans un échantillon, il est possible de réaliser des expériences de diffusion en transmission sur des échantillons de plusieurs centimètres cubes. Nous pouvons mentionner ici à titre de comparaison que les rayons-X (RX autre sonde atomique) ne permettent pas d'étudier les échantillons en volume, cette technique est une technique surfacique permettant la mesure sur une épaisseur allant de 10-100 μm à quelques millimètres pour les RX mous ou durs. De plus, un autre avantage à l'utilisation des neutrons en comparaison des RX est de pouvoir distinguer entre deux éléments proches du tableau périodique de Mendeleïev, même parmi les plus légers ainsi que chacun de leurs isotopes, du fait de la variation aléatoire de la section efficace de diffusion nucléaire.

I. 1. 2. 3 Étude des excitations de basse énergie

Du point de vue de la dynamique, que pouvons-nous étudier avec un faisceau de neutrons ? L'énergie des neutrons thermiques varie de 5 à 100 meV or cette gamme d'énergie est exactement l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu pour des excitations d'origine interatomique qu'elles soient liées au réseau d'atomes avec les phonons ou magnétiques avec les magnons. Par conséquent, lors de l'interaction entre un faisceau de neutrons et une excitation (phonons, magnons), il est possible de mesurer le transfert d'énergie $\hbar\omega$ entre le neutron et la matière. La diffusion inélastique des neutrons est donc particulièrement bien adaptée à l'étude et la compréhension des mécanismes mettant en jeu des forces interatomiques et pour étudier la dynamique du mouvement des atomes ou de leurs propriétés magnétiques.

I. 1. 2. 4 Etude du magnétisme

Pour finir, la dernière propriété très intéressante associée aux neutrons est l'existence d'un moment magnétique intrinsèque. En effet, chaque neutron possède un spin 1/2 qui lui permet d'interagir avec les électrons non-appariés des atomes magnétiques. Cette propriété permet, entre autres, aux utilisateurs d'un faisceau de neutrons de déduire à partir de leurs mesures l'arrangement spatial des moments magnétiques (pour le cas élastique) et de leur dynamique (dans le cas inélastique).

Bien qu'il est désormais possible d'étudier aussi la diffraction magnétique des RX, l'utilisation des neutrons reste privilégiée dans la grande majorité des cas. Ainsi, comme nous venons de le voir, l'utilisation des neutrons est très appréciée pour l'étude de l'ordre structural ou magnétique des atomes ainsi que pour comprendre les aspects dynamiques à l'origine des excitations dans la matière.

I. 2. Interactions des neutrons avec la matière.

Le rayonnement neutronique va présenter des interactions similaires à celles des RX, mais aussi des interactions qui lui seront propres comme l'indique la figure I. 1.

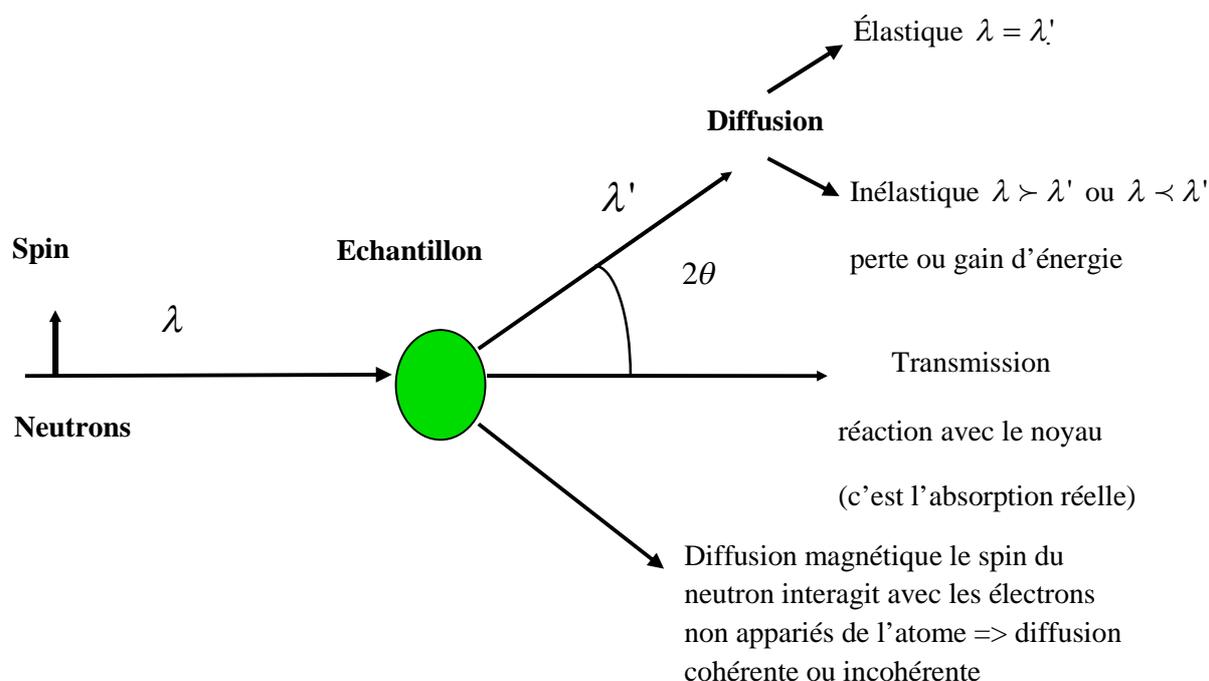


Figure I. 1 : Interactions des neutrons avec la matière

Les neutrons peuvent être diffusés élastiquement. Ils peuvent aussi être diffusés inélastiquement avec changement de longueur d'onde mais à la différence avec les rayons X ils peuvent gagner de l'énergie avec une longueur d'onde diffusée λ' plus courte.

Ils peuvent aussi perdre de l'énergie comme les rayons X avec une longueur d'onde diffusée λ' plus grande.

Le neutron avec son spin pourra avoir une interaction forte avec les électrons non appariés des atomes porteurs de moments magnétiques. Cette interaction pourra se faire de façon cohérente (il y a une relation de phase entre les amplitudes diffusées) s'il y a un ordre magnétique ou de façon incohérente s'il n'y a pas d'ordre. Dans ce dernier cas, l'interaction donnera du bruit de fond dans le processus de diffraction.

La diffusion nucléaire est l'interaction du neutron avec l'atome via des forces à très courtes distances. Considérer le noyau comme un point pour l'onde associée au neutron est une très bonne approximation. Cette interaction est mesurée par la longueur de diffusion b appelée longueur de Fermi. Elle varie sans corrélation avec le numéro atomique Z (figure I. 2) alors que, pour les RX, elle est proportionnelle au nombre d'électrons présents. Les neutrons permettent ainsi de voir certains atomes légers peu visibles par les RX. Ces longueurs de Fermi sont de -1 à 1.7×10^{-12} cm ce qui est du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion de l'électron.

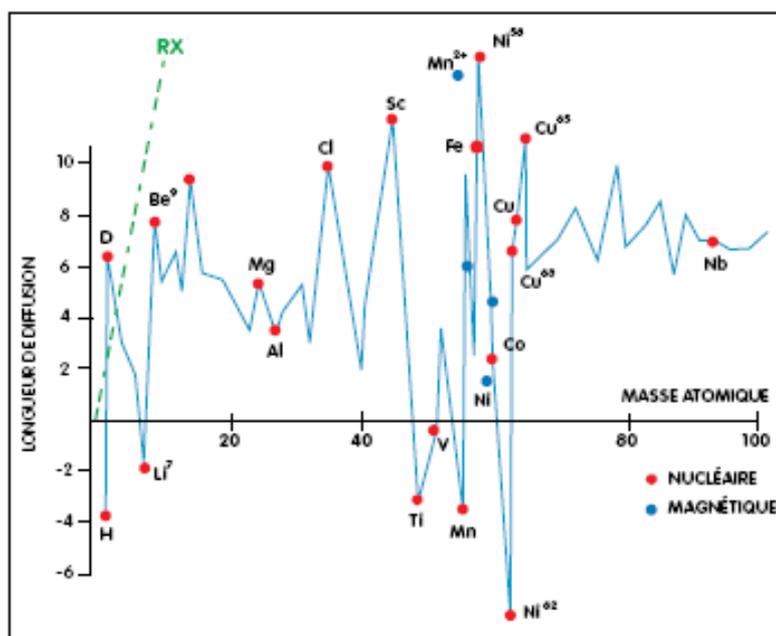


Figure I. 2: Longueur de diffusion atomique en fonction de la masse atomique, mesurée en unité de longueur (10^{-12} cm), la droite en tirets verts est la même quantité pour les rayons X.

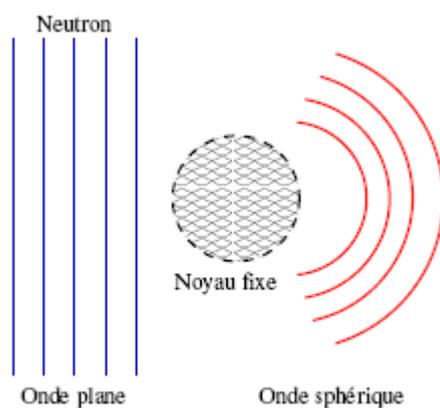
Les longueurs de Fermi b des différents atomes peuvent être positives ou négatives et sont différentes d'un isotope à un autre ; elles dépendent en particulier du spin nucléaire.

I. 2. 1 Qu'est-ce que la diffusion nucléaire ?

Pour comprendre la diffusion nucléaire des neutrons, plaçons-nous dans le cadre d'un faisceau de neutrons irradiant un système diffuseur composé de noyaux accompagnés de leur cortège électronique. Les positions de ces noyaux peuvent être corrélées, c'est par exemple le cas des cristaux pour lesquels nous avons alors un ordre à grande distance, ou non corrélées comme dans le cas des gaz et des liquides où l'ordre est alors à courte distance. La diffusion nucléaire correspond à deux types de processus : les diffusions nucléaire et magnétique. La première est la diffusion des neutrons sur les noyaux par le biais du potentiel d'interaction forte (dont la portée est de l'ordre de 10^{-15} m). La seconde est la diffusion par le biais d'une interaction dipolaire entre le moment cinétique total du noyau noté I (somme du moment orbital et du moment de spin, bien qu'en général la partie orbitale soit négligeable) et le spin du neutron.

I. 2. 1. 1. Diffusion par un noyau fixe unique

Avant de traiter le cas général d'un cristal, intéressons nous tout d'abord au cas de la diffusion d'un neutron sur un noyau fixe unique. La fonction d'onde du neutron incident est une fonction d'onde plane. Compte tenu de la géométrie sphérique du système diffuseur, la fonction d'onde diffusée est sphérique. Dans ce travail, nous ne considérerons pas les réactions nucléaires (capture d'un neutron par les noyaux de l'échantillon).



De manière générale, la longueur de diffusion notée b est prise réelle et indépendante de l'énergie du neutron. Cette longueur de diffusion (**Annexe 1**) varie d'un isotope à l'autre, d'une espèce chimique à l'autre ainsi qu'en fonction du moment cinétique total du noyau. Pour le noyau fixe (avec $I = 0$), il est possible de montrer [**Squires 1978**] que l'amplitude de diffusion $f(\Omega) = f(k, k')$ est constante et égale à b , où \vec{k} est le vecteur d'onde incident du neutron et \vec{k}' le vecteur d'onde diffusé. La section efficace de diffusion dont nous parlerons plus tard sera le carré de cette amplitude de diffusion (**Annexe 2**).

Lorsque le moment cinétique total du noyau I est non nul, l'amplitude de diffusion peut prendre deux valeurs b_+ et b_- correspondant à la configuration du spin du neutron (parallèle ou non à celui du noyau), nous avons alors :

$$f(\Omega) = f(k, k') = b + B\sigma.I$$

Le terme $B\sigma.I$ correspond à l'interaction dipolaire entre le spin nucléaire I et le spin du neutron σ . Lorsque les neutrons ne sont pas polarisés et que les spins des noyaux ne sont pas alignés ou ordonnés, il faut alors utiliser la longueur de diffusion moyenne b et faire ensuite la moyenne sur les isotopes en fonction de l'abondance de chaque isotope [**Squires 1978**].

I. 2. 1. 2. Diffusion Nucléaire sur un ensemble de noyaux

Nous allons maintenant traiter le cas de la diffusion sur un ensemble quelconque de noyaux. Nous ne tenons pas compte du spin du neutron (diffusion non polarisée) et nous nous focalisons sur la diffusion nucléaire.

Supposons que nous ayons un neutron incident de vecteur d'onde \vec{k} diffusant sur un ensemble de noyaux.

Supposons de même que l'ensemble des noyaux atomiques appelé système diffuseur est dans un état noté λ . Le potentiel d'interaction entre le neutron et le système diffuseur sera noté V , le vecteur d'onde final du neutron est noté \vec{k}' et l'état final du système diffuseur est noté λ' .

En considérant tous les processus permettant de passer de l'état (k, λ) à l'état (k', λ') avec le vecteur d'onde final \vec{k}' dans l'angle solide $d\Omega$, la *règle d'or de Fermi* [**Squires 1978**]

ainsi que la règle de conservation de l'énergie permettent d'écrire la section efficace de diffusion différentielle partielle de la façon suivante :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \langle k', \lambda' | V(r) | k, \lambda \rangle \right|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E - E') \quad (\text{I. 1})$$

La section efficace différentielle partielle décrite dans l'équation (I. 1) correspond au nombre de neutrons ayant diffusé dans l'angle solide $d\Omega$ avec une énergie comprise entre E' et $E'+dE'$. Cette équation est très générale. L'interaction est décrite par le potentiel d'interaction $V(r)$ que nous allons détailler. Le système diffuseur passe de l'énergie E_λ à $E_{\lambda'}$, et le neutron passe de l'énergie E à E' .

Le potentiel d'interaction $V(r)$ entre le neutron et le système diffuseur peut se décomposer comme la somme de potentiels d'interaction avec chacun des noyaux de la façon suivante :

$$V(r) = \sum_j V_j(r - R_j)$$

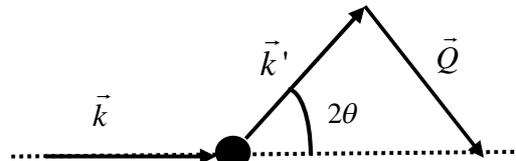
où r est la position du neutron et R_j la position du noyau j . Chaque V_j peut alors prendre la forme du pseudo-potential de Fermi [Squires 1978] représentant l'interaction forte avec un noyau unique :

$$V_j(r) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b_j \delta(r)$$

où m_n est la masse du neutron et les b_j sont les longueurs de diffusion associées aux noyaux j . Nous pouvons alors facilement montrer [Squires 1978] l'équation suivante avec $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}'$ le vecteur de diffusion:

$$\langle k' | V | k \rangle = \sum_j V_j(Q) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} N(Q, t)$$

où $V_j(Q)$ est la transformée de Fourier de $V_j(r)$:



$$V_j(Q) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b_j \text{ et } N(Q, t) = \sum_j b_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j}$$

Dans ce chapitre la convention retenue pour le vecteur de diffusion est celle utilisée dans la référence [Squires 1978] c'est-à-dire que le vecteur de diffusion est la différence des vecteurs d'onde incidente et diffusée.

Nous avons ainsi :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} \left| \langle \lambda' | N(Q, t) | \lambda \rangle \right|^2 \delta(E_{\lambda'} - E_{\lambda} + E - E') \quad (\text{I. 2})$$

Cette relation exprime la section efficace de diffusion différentielle partielle pour un processus faisant passer le système diffuseur d'un état λ à un état λ' . La fonction delta de l'énergie utilisée dans l'équation (I. 2) peut être réécrite sous la forme d'une intégrale en fonction du temps, afin de faire apparaître les fonctions de corrélation de paires spatio-temporelles.

Soit H l'hamiltonien du système diffuseur. E_{λ} est alors la valeur propre de l'hamiltonien H associée à l'état λ et nous avons la relation suivante :

$$e^{-\frac{iHt}{\hbar}} | \lambda \rangle = e^{-\frac{iE_{\lambda}t}{\hbar}} | \lambda \rangle$$

En utilisant la représentation intégrale de la fonction Dirac ainsi que la relation ci-dessus, nous pouvons réécrire l'équation (I. 2) de la façon suivante :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} b_j b_{j'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \lambda' | e^{-iQR_{j'}} | \lambda' \rangle \langle \lambda | e^{\frac{iHt}{\hbar}} e^{-iQR_j} e^{-\frac{iHt}{\hbar}} | \lambda \rangle e^{-i\omega t} dt$$

où $\hbar\omega = E - E'$ est le transfert d'énergie du neutron entre l'état initial et l'état final.

Cette dernière équation est celle de tout processus qui conduit le système diffuseur dans l'état λ' . Pour obtenir la section efficace de diffusion différentielle totale, nous devons sommer sur tous les états λ' accessibles au système donnant une contribution dans l'angle solide $d\Omega$. Ensuite, étant donné que nous ne connaissons pas exactement l'état initial λ du système diffuseur, nous devons faire une moyenne statistique thermodynamique en fonction de la température du système. Nous obtenons ainsi la relation suivante :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \sum_{\lambda\lambda'} p_\lambda \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\lambda \rightarrow \lambda'}$$

où p_λ est la probabilité d'occupation de l'état λ .

Pour finir, en utilisant la représentation de Heisenberg dépendante du temps pour l'opérateur R_j , nous réécrivons la section efficace de diffusion nucléaire de la façon suivante :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right) = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} b_j b_{j'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\bar{Q} \cdot \bar{R}_j^0} e^{-i\bar{Q} \cdot \bar{R}_j^t} e^{-i\omega t} dt \quad (\text{I. 3})$$

Dans le système réel, la distribution des b_j du système diffuseur peut ne pas être connue avec précision. Par conséquent, nous devons réaliser la moyenne des sections efficaces de diffusion différentielle partielle pour toutes les combinaisons possibles concernant la distribution des différents b_j . Ceci revient à modifier dans l'expression finale (I. 3) la somme sur $b_j b_{j'}$ en une somme sur $\overline{b_j b_{j'}}$ associée à la somme sur les isotopes.

I. 2. 2 Contributions élastique et inélastique

Comme l'interaction neutron-noyau est de très faible portée de l'ordre de 10^{-13} cm, comparée à la longueur d'onde des neutrons thermiques incidents qui est de l'ordre de 10^{-8} cm, le potentiel peut être considéré comme une fonction delta de la position (pseudo-potentiel de Fermi). La diffusion par ce potentiel se traduit par la superposition de l'onde plane incidente et d'une onde sphérique diffusée.

La section efficace d'un composé monoatomique est

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} \overline{b_j b_j} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \exp[-i\vec{Q}\vec{R}_j^0] \exp[i\vec{Q}\vec{R}_j^t] \right\rangle \exp[-i\omega t] dt \quad (\text{I. 4})$$

où $\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$ est le vecteur de diffusion, \vec{k} et \vec{k}' sont les vecteurs d'onde incidente et réfléchie de module k et k' respectivement. R_j^t correspond à la position du $j^{\text{ème}}$ noyau au temps t . Les crochets $\langle \dots \rangle$ correspondent à une moyenne thermodynamique des quantités qu'ils contiennent.

Puisque les neutrons portent un spin et interagissent avec le noyau atomique, les longueurs de diffusion dépendent de l'état de spin et du type d'isotope rencontré, plusieurs isotopes d'un même noyau pouvant coexister dans l'échantillon ; $\overline{b_j b_j}$ correspond alors à une moyenne statistique sur l'ensemble des noyaux.

D'un point de vue expérimental, la mesure correspond à une moyenne temporelle et spatiale : d'une part le temps de mesure est long vis-à-vis du temps de diffusion atomique et d'autre part, la moyenne spatiale s'effectue sur plusieurs domaines de l'échantillon à cause de la longueur de cohérence finie du faisceau de neutrons incident. A la longueur d'onde de 2.8 Å utilisée dans ce travail, la longueur de cohérence du faisceau Λ_c peut être calculée à partir de

la variation $\delta\lambda$ de la longueur d'onde moyenne λ , $\Lambda_c = \frac{\lambda^2}{\delta\lambda} \approx 1000\text{Å}$. Le faisceau de neutrons

réalise donc une excellente moyenne d'ensemble à partir de différents domaines d'environ 0.1µm chacun (c'est-à-dire des domaines dont la taille moyenne est 10^4 fois plus petite que le diamètre moyen de l'échantillon). Puisqu'il n'existe pas de corrélation entre les états nucléaires, la moyenne statistique $\overline{b_j b_j}$ s'écrit :

$$\overline{b_j b_j} = \overline{b_j} \overline{b_j} (1 - \delta_{j'j}) + \overline{b_j^2} \delta_{j'j} = \overline{b_j} \overline{b_j} + \left[\overline{b_j^2} - \overline{b_j}^2 \right] \delta_{j'j} = \overline{b}^2 + \left[\overline{b^2} - \overline{b}^2 \right] \delta_{j'j}$$

I. 2. 3 Diffusion cohérente et incohérente

Les ondes sphériques diffusées par les différents noyaux interfèrent. La *diffusion cohérente* renseigne sur les comportements collectifs des atomes. Dans le cas d'une *diffusion incohérente*, les neutrons interagissent indépendamment avec chaque noyau; les ondes diffusées n'interfèrent pas. La diffusion incohérente peut renseigner sur les mouvements individuels des atomes.

C'est là une particularité très générale et très importante de la diffusion des neutrons qui est due au fait que les différents atomes d'un même élément diffusent les neutrons avec des longueurs de diffusion qui ne sont pas les mêmes d'un atome à l'autre.

En diffusion nucléaire, la différence de longueurs de diffusion provient d'une part de la présence d'isotopes qui ont chacun leur propre longueur de Fermi, et d'autre part du fait que certains isotopes ont un spin nucléaire.

Ayant exprimé la section efficace de diffusion nucléaire de façon générale, décomposons cette section efficace comme la somme de deux termes :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right) = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{inc}$$

Chacun de ces deux termes représente deux processus d'interférence différents.

La section efficace de diffusion se décompose ainsi en deux contributions, cohérente et incohérente :

$$\sigma_{coh} = 4\pi \bar{b}^2$$

$$\sigma_{incoh} = 4\pi (\bar{b}^2 - \bar{b}^2)$$

Le terme de diffusion cohérente est celui que nous obtiendrions si le système diffuseur était constitué d'atomes dont la longueur de diffusion était rigoureusement la même pour tous les noyaux (σ_{coh} est proportionnelle à la valeur moyenne de b , elle conduit à la diffusion par le réseau cristallin moyen.), c'est-à-dire si les noyaux étaient tous identiques.

Le terme de diffusion incohérent correspond à la somme pour chaque noyau d'un terme lié à l'écart à la valeur moyenne de la longueur de diffusion (σ_{incoh} est proportionnelle à la variance de b , c'est-à-dire à une mesure de la dispersion de cette valeur autour de sa valeur moyenne. Autrement dit, σ_{incoh} mesure la diffusion par l'écart à l'atome moyen. Dans un cristal monoatomique, cette variance non nulle sera liée au désordre de spin et isotopique qui différencie les atomes du cristal.). C'est donc en quelque sorte une mesure du désordre moyen en termes de longueur de diffusion nucléaire.

En portant l'expression de $\overline{b_j b_j}$ dans (I. 3), on obtient :

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)_{coh} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j'j} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \exp[-i\vec{Q}\vec{R}_{j'}^0] \exp[i\vec{Q}\vec{R}_j^t] \right\rangle \exp[-i\omega t] dt \quad (I. 5)$$

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)_{incoh} = \frac{\sigma_{incoh}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \exp[-i\vec{Q}\vec{R}_j^0] \exp[i\vec{Q}\vec{R}_j^t] \right\rangle \exp[-i\omega t] dt \quad (I.$$

6)

Les équations (I. 5) et (I. 6) mesurent toutes les deux des corrélations temporelles. Cependant la première contribution prend en compte les corrélations temporelle entre différents sites j et j' , tandis que la seconde dépend de la position d'un même noyau j , à différents temps.

Dans le dernier cas, on perd la dépendance en Q de tous les effets collectifs (statique ou dynamique) de l'échantillon puisque ce terme ne contient pas d'effets d'interférence entre les sites : la contribution inélastique de l'incohérent ne donnera donc, au mieux que la densité d'état de phonons $Z(\omega)$.

Nous avons déterminé la section efficace de diffusion pour un ensemble de noyaux, maintenant nous allons l'appliquer au cas d'un cristal.

I. 3. Diffusion nucléaire par un cristal

Pour de faibles déplacements, nous pouvons développer les équations (I. 5) et (I. 6) dans le cadre des forces interatomiques afin de séparer les contributions élastique et inélastique à la section efficace de diffusion. Bien que l'approximation harmonique n'explique pas la dilatation du réseau sous l'effet de la température, cette approche permet de cerner aisément les grandes tendances des diverses contributions.

Soit R_i^t la position de l'atome situé en r_i à l'instant t : $R_i^t = r_i + u_i^t$ dans l'approximation harmonique, les déplacements u_i^t ont des distributions gaussiennes, ce qui permet de transformer les valeurs moyennes d'exponentielles dans les équations (I. 5) et (I. 6) en exponentielles de valeurs moyennes à partir de la relation :

$$\langle \exp Q \rangle = \exp \left[\frac{1}{2} \langle Q^2 \rangle \right]$$

Après quelques calculs, on obtient :

$$\langle \exp[-iQu_0^0] \exp[iQu_i^t] \rangle = \exp \langle -[Qu_0^0]^2 \rangle \exp \langle [Qu_0^0] [Qu_i^t] \rangle$$

et les équations (I. 5) et (I. 6) s'écrivent :

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)_{coh} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} \frac{k}{k'} \frac{N}{2\pi\hbar} \exp \langle -[Qu_0^0]^2 \rangle \sum_i \exp[iQr_i] \int \exp \langle [Qu_0^0] [Qu_i^t] \rangle \exp[-i\omega t] dt$$

(I. 7)

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)_{incoh} = \frac{\sigma_{incoh}}{4\pi} \frac{k}{k'} \frac{N}{2\pi\hbar} \exp \langle -[Qu_0^0]^2 \rangle \sum_i \exp[iQr_i] \int \exp \langle [Qu_0^0] [Qu_0^t] \rangle \exp[-i\omega t] dt$$

(I. 8)

On peut alors développer en séries les exponentielles ($\exp \langle xy \rangle = 1 + \langle xy \rangle + \frac{1}{n!} \langle xy \rangle^n \dots$) et ainsi découpler l'élastique de l'inélastique :

Au premier ordre, la contribution cohérente donne lieu aux pics de Bragg, c'est-à-dire à une diffraction pour Q égal à un vecteur τ du réseau réciproque.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh}^{el} = \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} N \exp(-2W) \sum_r \exp(iQ \cdot r) \quad (I. 9)$$

où $2W = \langle (Q \cdot u_0^0)^2 \rangle$, W est le facteur de Debye Waller.

Le second ordre du cohérent correspond aux processus à un phonon, caractérisés par un transfert de moment q et d'énergie $h\nu$. Les ordres supplémentaires correspondent à des processus à plusieurs phonons, qui engendrent une contribution continue sur les spectres.

De la même manière, pour l'incohérent, le premier ordre engendre un terme élastique isotrope dans le réseau réciproque.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{incoh}^{el} = \frac{\sigma_{incoh}}{4\pi} N \exp(-2W) \quad (I. 10)$$

tandis que le second ordre de l'incohérent sera proportionnel à la densité d'état de phonons $Z(\omega)$. Dans le cas d'un cristal cubique, on obtient une contribution proportionnelle à $Q^2 Z(\omega)$.

Avant de donner l'expression de la section efficace de diffusion inélastique des neutrons par un cristal, processus qui permet de mesurer les spectres de phonons, un rappel sur la dynamique des vibrations de réseau dans l'approximation harmonique s'impose.

Les principaux résultats de la diffusion inélastique des neutrons par un cristal sont présentés dans l'approche classique, puis dans l'approche quantique qui est nécessaire pour décrire les interactions des neutrons avec les modes normaux de vibration.

I. 4. Dynamique des vibrations cristallines

I. 4. 1. Approximation harmonique (adiabatique)

Dans les solides, les noyaux vibrent autour de leurs positions d'équilibre, même à 0 K par suite des oscillations quantiques. En principe, le mouvement des noyaux ioniques (noyaux plus électrons de cœur) et celui des électrons de valence sont couplés (on trouve des introductions au sujet des vibrations dans les cristaux dans [Kittel 1986, Ashcroft 1976] et une discussion complète du sujet dans [Maradudin 1971]. Ce couplage provoque des phénomènes intéressants tels que la supraconductivité ou les transitions métal-isolant. En général l'approximation adiabatique [Ashcroft 1976] – qui suppose que du fait de leur mobilité plus élevée (la masse des électrons est beaucoup plus faible que celle des noyaux) les électrons s'adaptent instantanément au mouvement des noyaux ioniques – marche très bien pour la plupart des matériaux. Néanmoins il faut mentionner que le traitement quantique de ce concept n'est pas du tout trivial en particulier dans les métaux. L'approximation adiabatique permet de traiter les ions comme des particules dans un potentiel extérieur. On pourrait souligner que bien qu'on étudie le mouvement des noyaux, l'information obtenue via le spectre de vibration concerne le système électronique. Après tout, ce sont les électrons qui sont responsables des forces entre les noyaux.

I. 4. 2. Rappels sur la dynamique des vibrations cristallines.

a). Approche classique.

Considérons un cristal contenant N cellules élémentaires et n atomes par cellule, en supposant que l'amplitude de vibration de chaque atome est petite devant la distance entre atomes plus proches voisins (approximation harmonique), l'équation du mouvement de l'atome λ dans la cellule élémentaire m , autour de sa position d'équilibre $u(m, \lambda)$, est donnée par :

$$M_{\lambda} \frac{d^2 u(m, \lambda)}{dt^2} = - \sum_{m' \lambda'} \Phi(m, \lambda; m', \lambda') u(m', \lambda') \quad (\text{I. 11})$$

où M_λ est la masse de l'atome λ ($\lambda = 1$ à n) et $\Phi(m, \lambda; m', \lambda')$ est la matrice 3×3 des dérivées secondes, prises aux points d'équilibre $u(m, \lambda)$ et $u(m', \lambda')$, de l'énergie potentielle du cristal par rapport aux trois composantes de $u(m, \lambda)$ et $u(m', \lambda')$ [Lovesey 1984a, Lovesey 1984b].

Les équations (I.11) forment un système de $3n \times N$ équations différentielles couplées. On peut réduire le nombre d'équations à résoudre simultanément en cherchant les solutions sous la forme d'ondes planes :

$$u(m, \lambda, q) = \frac{1}{\sqrt{M_\lambda}} e_\lambda(q) e^{i(qr_m - \omega(q)t)} \quad (\text{I. 12})$$

où $u(m, \lambda, q)$ est l'onde plane de vecteur d'onde q et de vecteur de polarisation $e_\lambda(q)$ et r_m est la position de la cellule m par rapport à l'origine du réseau. Notons ici que $e_\lambda(q)$, qui décrit la direction du mouvement de l'atome λ , est indépendant de la cellule m et de l'instant t . En introduisant (I. 12) dans (I.11), on montre facilement que $u(m, \lambda, q)$ est solution de l'équation du mouvement (équation I.11) si $e_\lambda(q)$ est solution de :

$$\omega^2(q) e_\lambda(q) = \sum_{\lambda'=1}^n D_{\lambda, \lambda'}(q) e_{\lambda'}(q) \quad (\text{I. 13})$$

avec

$$D_{\lambda, \lambda'}(q) = \frac{1}{\sqrt{M_\lambda M_{\lambda'}}} \sum_{m=1}^N \Phi(m, \lambda; m', \lambda') e^{[iq(r_m - r_m)]} \quad (\text{I. 14})$$

Le problème est ainsi réduit à la résolution d'un système linéaire de $3n$ équations pour chacune des N valeurs possibles de q dans la première zone de Brillouin. En considérant la matrice dynamique du système $D(q)$, construite à partir des $n \times n$ matrices 3×3 $D_{\lambda, \lambda'}(q)$, et le vecteur colonne $e(q)$, construit à partir des n vecteurs colonne $e_\lambda(q)$, on obtient l'équation matricielle aux valeurs propres suivante :

$$\omega^2(q)e(q) = D(q)e(q) \quad (\text{I. 15})$$

$D(q)$ est la matrice dynamique du système. Pour chaque vecteur d'onde q , cette équation a $3n$ solutions $(\omega_s^2(q), e_s(q))$, que l'on appelle les modes normaux de vibration, le mouvement effectif des atomes est donc une combinaison linéaire de $(3n \times N)$ modes de vibration. Parmi les $3n$ relations reliant les pulsations ω_s et le vecteur d'onde q de l'onde plane (relations de dispersion), on distingue les 3 relations de dispersion acoustiques (dont les branches sont caractérisées par l'annulation de ω_s en $q = 0$ et par une variation linéaire de ω_s lorsque q tend vers 0) et les $(3n - 3)$ relations de dispersion optiques, ne s'annulant pas en $q = 0$. $D(q)$ ayant la périodicité du réseau réciproque, il en est de même pour ses valeurs propres $\omega_s^2(q)$ et ses vecteurs propres $e_s(q)$. De plus, $D(q)$ étant hermitique :

$$D_{\lambda\lambda'}(q) = D_{\lambda\lambda'}^*(q)$$

On en déduit que ses valeurs propres sont réelles et ses vecteurs propres peuvent être choisis tels que :

$$\sum_{\lambda=1}^n e_{\lambda,s}(q)e_{\lambda,s'}^*(q) = \delta_{ss'}$$

Les trois composantes de $e_{\lambda,s}(q)$ peuvent être choisies orthogonales deux à deux, l'une d'elles étant parallèle à q .

La composante parallèle à q est alors appelée mode normal longitudinal et les deux autres composantes (perpendiculaires à q) modes normaux transverses.

b)- Approche quantique

Les états stationnaires du cristal harmonique contenant $n \times N$ atomes sont donnés par les valeurs et les vecteurs propres de l'hamiltonien suivant :

$$H = \sum_{m\lambda} \frac{P^2(m, \lambda)}{2M_\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{m\lambda, m'\lambda'} U(m, \lambda) \Phi(m\lambda, m'\lambda') U(m', \lambda') \quad (\text{I. 16})$$

où $U(m, \lambda)$ et $P(m, \lambda)$ sont respectivement les opérateurs de position et de quantité de mouvement de l'atome λ dans la cellule élémentaire m .

L'état stationnaire du cristal est décrit comme un ensemble des $3n \times N$ oscillateurs indépendants, dont les fréquences et les vecteurs de polarisation sont ceux des $3n \times N$ modes normaux classiques obtenus dans la section précédente. L'énergie d'un mode normal particulier de fréquence $\omega_s(q)$ ne peut prendre que l'une des valeurs suivantes :

$$(n_{q,s} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_s(q) \quad (\text{I. 17})$$

où $n_{q,s}$ est l'indice du niveau d'excitation du mode normal, ne peut prendre que des valeurs entières positives. L'état du cristal entier est donné par les indices des niveaux d'excitation de chacun des $3n \times N$ modes normaux et l'énergie totale est la somme des énergies des différents modes normaux :

$$E = \sum_{q,s} (n_{q,s} + \frac{1}{2}) \hbar \omega_s(q) \quad (\text{I. 18})$$

On utilise ici une description en termes de niveaux d'excitation $n_{q,s}$ du mode normal de vecteur d'onde q de la branche s . La description des processus où il y a échange d'énergie entre modes normaux, ou entre les modes normaux et d'autres systèmes comme des neutrons incidents, utilise plutôt une description corpusculaire :

le mode normal de la branche s , de vecteur d'onde q , dans l'état d'énergie:

$$(n_{q,s} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(q)$$

est décrit par $n_{q,s}$ phonons de type s et de vecteur d'onde q . On utilise le terme de phonon par analogie avec le terme de photon utilisé dans la théorie quantique du champ électromagnétique.

I. 5. Expression de la section efficace de diffusion inélastique.

La théorie de la diffusion de neutrons par un cristal harmonique est très lourde. Pour une description plus détaillée de ce phénomène, on peut se référer aux ouvrages de Squires (1978) et de Lovesey (1984) [**Squires 1978, Lovesey 1984a, Lovesey 1984b**].

L'interaction neutron-matière entraîne des transferts de moment et d'énergie entre le neutron et le corps irradié. Dans le cas d'un cristal harmonique, l'interaction neutron - matière peut entraîner la création ou l'annihilation d'un phonon dans le cristal. Considérons un neutron incident de vecteur d'onde \vec{k} et d'énergie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, diffusé par le cristal avec un vecteur d'onde \vec{k}' et une énergie $E' = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m}$, les sections efficaces différentielles incohérente et cohérente de diffusion inélastique des neutrons s'écrivent :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{incoh}^{inel}(\vec{q}, \omega) = \sigma^{incoh} \frac{|k'|}{|k|} \langle (\vec{Q} \cdot \vec{e}_{\lambda,s}(\vec{q}))^2 \rangle e^{-2W_\lambda} n_{q,s} \frac{Z(\omega)}{\omega} \quad (\text{I. 19})$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{coh}^{inel}(\vec{q}, \omega) = N \frac{(2\pi)^3 |k'|}{2V |k|} \sum_{s,K} \frac{|F_s(\vec{Q}, \vec{q})|^2}{\omega_s(\vec{q})} (\Delta_- + \Delta_+) \quad (\text{I. 20})$$

où

$$\Delta_- = (n_{\vec{q},s} + 1)\delta(\omega - \omega_s(\vec{q}))\delta(\vec{Q} - \vec{q} - \vec{K}) \quad (\text{I. 21})$$

et

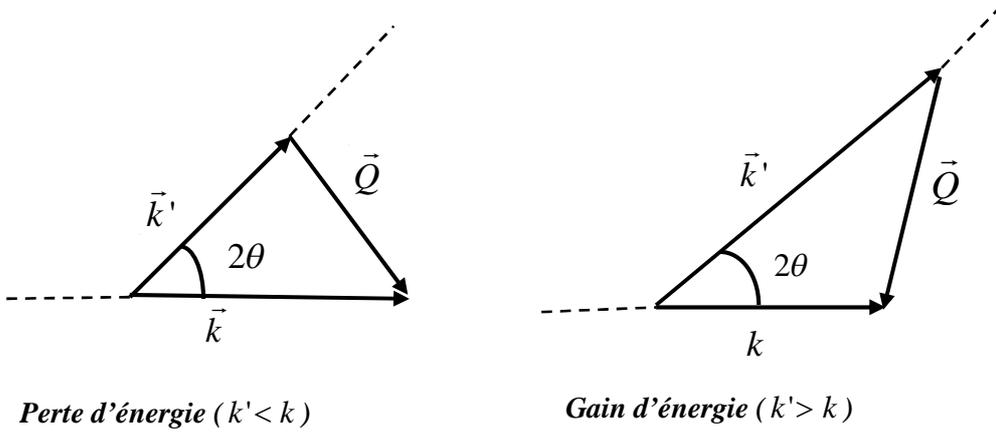
$$\Delta_+ = n_{\vec{q},s}\delta(\omega + \omega_s(\vec{q}))\delta(\vec{Q} + \vec{q} - \vec{K}) \quad (\text{I. 22})$$

sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation d'un phonon, $n_{\vec{q},s}$ est le nombre d'occupation de Bose :

$$n_{\vec{q},s} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_s}{k_B T}} - 1} \quad (\text{I. 23})$$

avec k_B est la constante de Boltzmann et T est la température en K.

- V est le volume de la cellule élémentaire,
- $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}'$ est le vecteur de diffusion (également appelé transfert de moment),



- \vec{K} est un vecteur de translation du réseau réciproque,
- $\hbar\omega = E - E'$ est le transfert d'énergie,
- $Z(\omega)$ est la densité d'états vibrationnelle,
- $F_s(Q, q)$ est le facteur de structure dynamique :

$$F_s(\vec{Q}, \vec{q}) = \sum_{\lambda=1}^n \frac{b_\lambda}{\sqrt{M_\lambda}} e^{-W_\lambda Q^2} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{d}_\lambda} (\vec{Q} \cdot \vec{e}_{\lambda,s}(\vec{q})) \quad (\text{I. 24})$$

avec b_λ est la longueur de diffusion cohérente du noyau λ , d_λ la position de l'atome λ dans

la cellule élémentaire et $W_\lambda = \frac{\langle u_\alpha(\lambda)^2 \rangle}{2}$ où $\langle u_\alpha(\lambda)^2 \rangle$ est le déplacement carré moyen de l'atome λ dans la direction α ($\alpha = x, y$ ou z).

L'équation (I. 19) (voir paragraphe I. 3 et équation (I. 8)) montre que la contribution incohérente est proportionnelle à $Q^2 Z(\omega)$.

L'équation (I. 20) implique que les modes d'énergie élevée sont moins intenses (facteur $\frac{1}{\omega_s(\vec{q})}$) et donc plus difficiles à observer que les modes de faible énergie, et que tout le spectre de phonons peut être mesuré en plusieurs endroits de l'espace réciproque (somme de (I. 20) sur tous les vecteurs de translation du réseau réciproque \vec{K}). D'autre part, d'après le facteur de structure dynamique, le nombre de neutrons détectés augmente avec le vecteur de diffusion \vec{Q} (si l'atténuation de Debye-Waller n'est pas trop forte).

Les fonctions delta dans les équations (I. 21) et (I. 22) expriment la conservation du moment et de l'énergie du système (neutron + cristal). L'équation (I. 21) décrit un processus de diffusion pendant lequel un phonon est créé. L'énergie du neutron décroît d'une quantité égale à celle d'un phonon de type s et de vecteur d'onde \vec{q} . L'équation (I. 22) décrit un processus pendant lequel un phonon est annihilé et l'énergie du neutron est augmentée.

Le produit scalaire $\vec{Q} \cdot \vec{e}_{\lambda,s}(\vec{q})$ dans l'expression (I. 24) du facteur de structure dynamique interdit de voir un phonon dont la polarisation $\vec{e}_{\lambda,s}(\vec{q})$ est perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{Q} . D'autre part, la somme sur tous les vecteurs de translation du réseau réciproque \vec{K} dans l'équation (I. 20) entraîne que tout le spectre de phonons peut être mesuré en plusieurs positions de l'espace réciproque.

Ainsi, Pour mesurer un phonon avec le plus d'efficacité possible et pour savoir exactement quel phonon mesurer, il faut choisir \vec{K} pour avoir un facteur de structure plus intense que ceux des phonons de fréquence et vecteur d'onde proches.

Si \vec{Q} est parallèle à \vec{q} on ne peut mesurer que les modes longitudinaux.

Si \vec{Q} est perpendiculaire à \vec{q} les modes longitudinaux sont éteints.

En effet, d'après (I. 24), le facteur de structure s'annule pour un phonon de polarisation $\vec{e}_{\lambda,s}(\vec{q})$ perpendiculaire au vecteur de diffusion \vec{Q} :

si \vec{Q} est parallèle à \vec{q} , on ne peut mesurer que les modes longitudinaux et inversement,

si \vec{Q} est perpendiculaire à \vec{q} , seuls les modes transverses sont visibles.

Il est intéressant de faire un calcul du facteur de structure dynamique (figure I. 3) pour choisir les zones de Brillouin où le mode que l'on veut mesurer est intense, lorsqu'il est possible de diagonaliser la matrice dynamique et de trouver ses vecteurs propres.

Le calcul du facteur de structure dynamique à été effectué dans les différentes directions de haute symétrie [100] [101] [111] [001] [110] dans la phase L1₀ et [111] [001] [110] dans la phase cfc, afin de prévoir les modes et les zones ou mesurer.

Sur les figures 1. 3 on montre trois exemples de calcul du facteur de structure dynamique, dans la phase cubique désordonnée à haute température avec un atome par maille et dans la phase ordonnée avec deux atomes par maille à 300 K en utilisant le programme *genax2s*. L'intensité calculée est proportionnelle à la surface des cercles centrés sur chaque point.

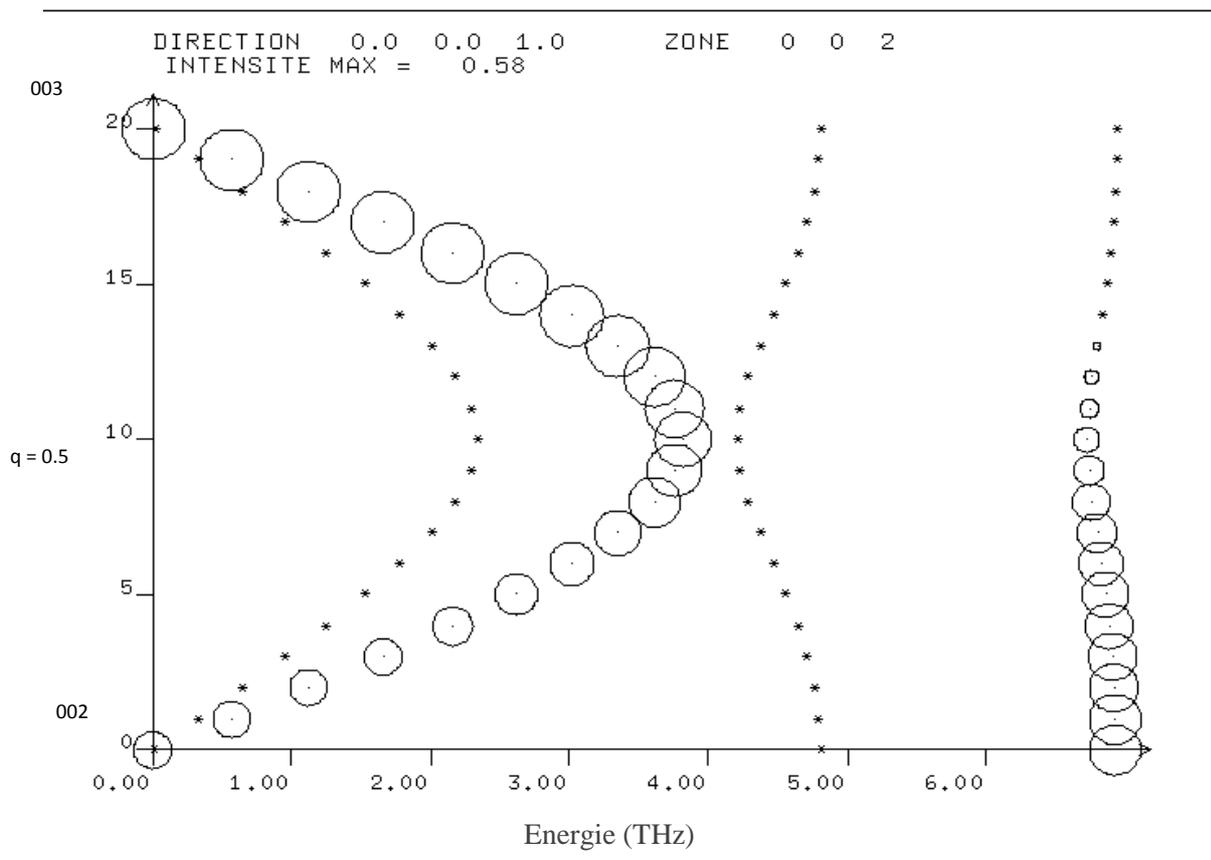


Figure I. 3a : *Exemple de calcul de facteur de structure dynamique en utilisant le programme genax2s en allant de 002 à 003 suivant la direction 001, seules les branches longitudinale peuvent être mesurées ; l'acoustique dans la gamme d'énergie de 0 à 4 THz et l'optique autour de 7 THz pour un vecteur q du réseau réciproque allant de 0 à 0.5.*

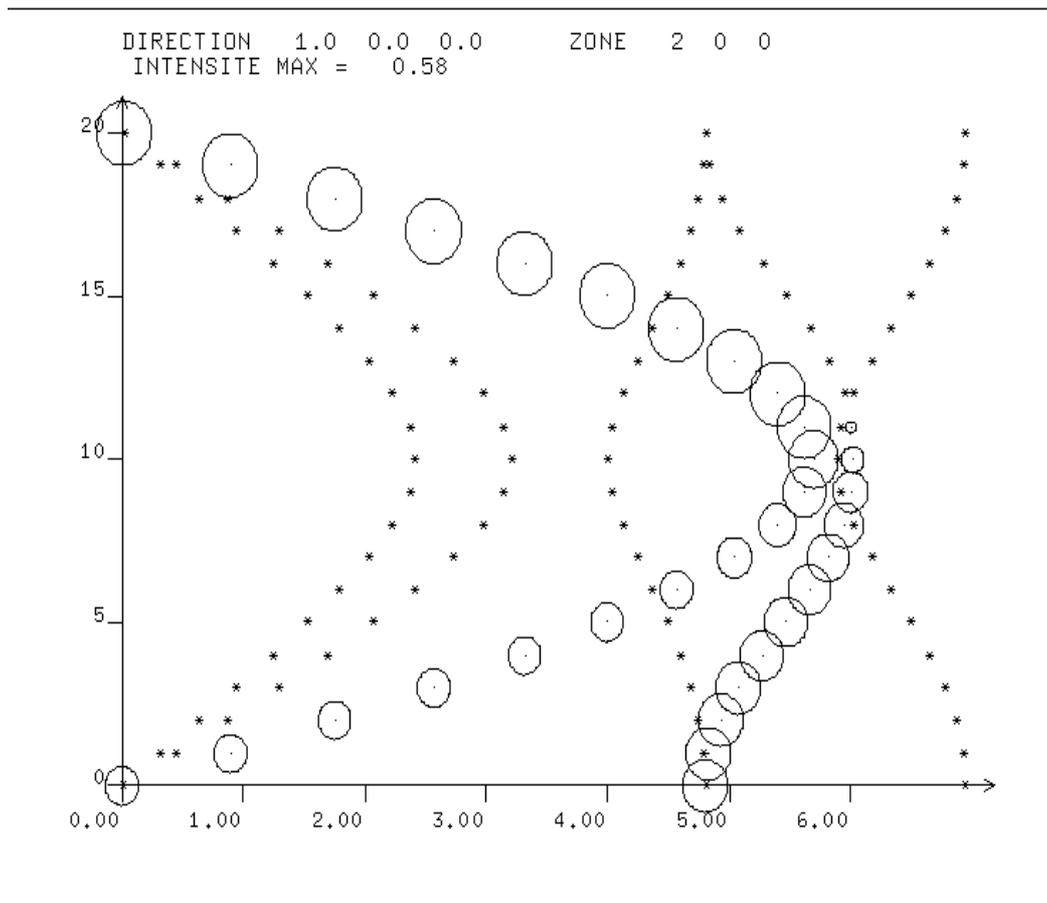


Figure 1. 3b : Exemples de calcul de facteur de structure dynamique dans la phase cubique ordonnée en utilisant le programme genex2s

Dans la première figure le calcul a été fait dans la direction [001] en balayant la zone (002), la deuxième dans la direction [100] en balayant la zone (200) (les deux dans la phase ordonnée), enfin la troisième (phase désordonnée) en balayant la zone (220) et dans la direction [110].

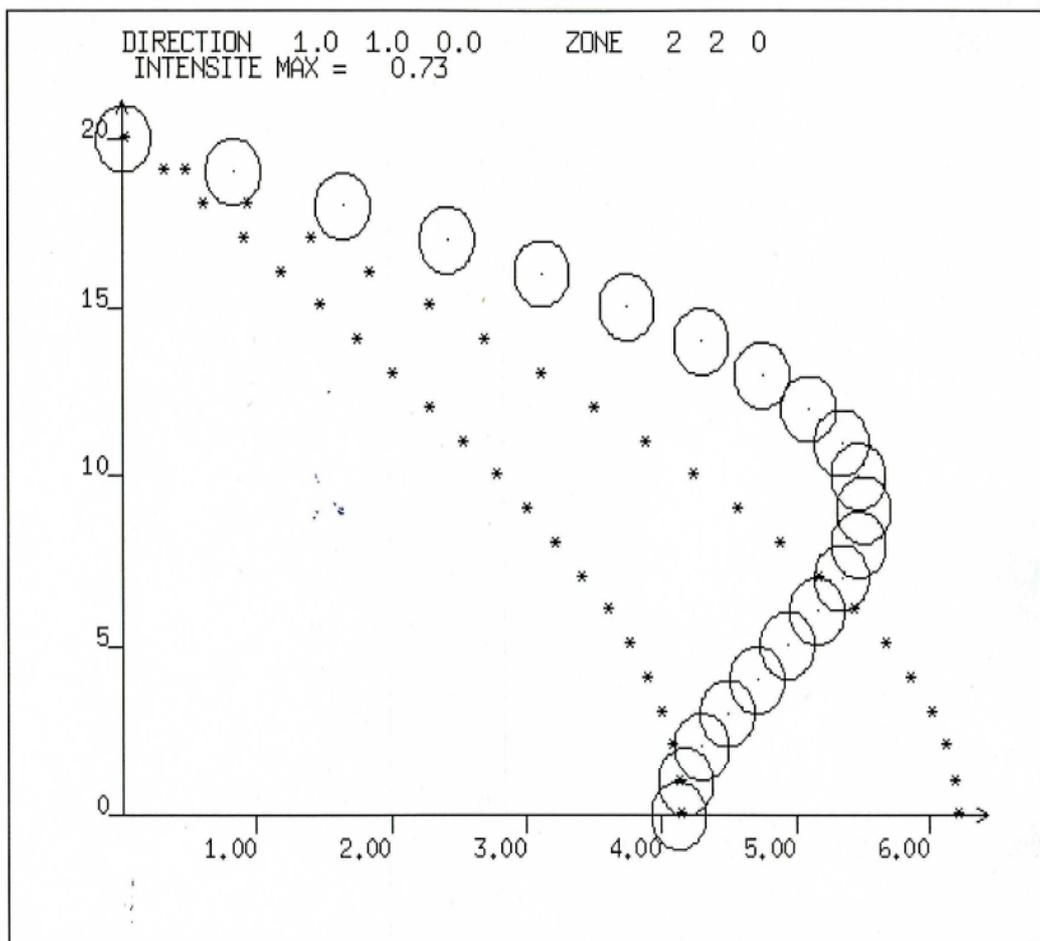


Figure 1.3 : *Exemples de calcul de facteur de structure dynamique dans la phase cubique désordonnée en utilisant le programme genax2s*

On voit clairement la dégénérescence et l'extinction des modes transverses dans la direction [001]. Dans la phase cfc on remarque l'absence des modes optiques et la dégénérescence des modes transverses dans les directions [001] et [111].

I. 6. Les neutrons et les vibrations

La première question qu'on peut se poser est : Pourquoi un scientifique des matériaux peut-il s'intéresser aux propriétés vibrationnelles ?

La première étape de l'étude d'un nouveau matériau est la détermination de sa structure par diffraction des rayons X ou des neutrons. Une fois connue la structure, il est intéressant de déterminer les forces de rappel à partir de l'analyse du spectre de vibration.

A partir de ce spectre, on peut aussi calculer des propriétés thermodynamiques telles que la chaleur spécifique ou l'entropie de vibration. Finalement, comme les vibrations testent le système électronique elle permettent de contrôler des changements qui s'y produisent. Par suite, la diffusion inélastique des neutrons donne des informations importantes concernant des phénomènes tels que les transitions métal-isolant ou la supraconductivité.

La deuxième question est : de quelles informations avons-nous besoin et comment les obtenir ?

Pour un matériau monocristallin, il est en principe possible de trouver l'information complète concernant les excitations vibrationnelles, i.e. à la fois les fréquences des phonons et les vecteurs propres. Cependant ceci est une tâche fastidieuse et n'a seulement été réalisé que pour des branches de phonons sélectionnées et dans des systèmes particuliers [Strauch 1990]. Cartographier les relations de dispersion dans des milieux complexes n'est pas une tâche triviale [Strauch 1993, Schober 1993a, Schober 1993b]. Aussi même lorsqu'on dispose de monocristaux de taille convenable la détermination des relations de dispersion ne peut pas devenir, dans le futur proche, un processus standard pour la science des matériaux. Dans le cas des matériaux qu'on ne peut pas faire croître en monocristaux ou qui sont intrinsèquement désordonnés, on n'a pas besoin d'une information complète sur les propriétés vibrationnelles. Par exemple, des propriétés thermodynamiques telles que la chaleur spécifique sont reliées à la densité d'états $Z(\omega)$, qui peut être déterminée directement à partir de $S(Q, \omega)$ la fonction de diffusion moyennée pour une poudre. Les anharmonicités [Mittal 2001], les changements de phase [Schober 1997] et les couplages électrons-phonons [Gompf 1997] ont leur signature dans $S(Q, \omega)$.

Quelques unes de ces empreintes sont suffisamment spécifiques pour s'interpréter sans l'aide de calculs. D'autres nécessitent des modèles grossiers tandis que beaucoup ne peuvent se déchiffrer qu'à l'aide de calculs basés soit sur la dynamique moléculaire, soit sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, soit sur la combinaison des deux. Cependant, grâce aux progrès dans les algorithmes de calcul [**Strauch 1997, Lang 1999**] et de leur facilité d'utilisation, la fonction totale $S(Q, \omega)$ contient de plus en plus d'informations récupérables.

La troisième est : pourquoi devons-nous utiliser les neutrons pour étudier les vibrations sachant que la spectroscopie de diffusion des neutrons n'est possible qu'auprès des grands instruments et qu'elle est en compétition avec de nombre de techniques de laboratoire très performantes, principalement la spectroscopie optique ?

La réponse réside dans le fait que ce sont les neutrons (et dans une proportion grandissante les rayons X) qui sont capables de faire la carte complète du spectre de vibration. Les spectres Raman et infrarouge ont une meilleure résolution à haute fréquence (i.e. dans la gamme des THz) mais ils sont limités à la région de Q autour du centre de zone (i.e. à de très petits transferts de moment) et sont sujets à de très sévères règles de sélection. Ainsi ils peuvent donner des informations très précises sur un nombre limité de modes. La diffusion des neutrons permet d'obtenir le spectre complet, fournissant la densité d'états, les relations de dispersion et la polarisation des phonons. Il existe aussi des règles de sélection pour les neutrons pour une excellente revue voir [**Perez-Mato 1998**]. Cependant du fait que l'on peut choisir le transfert de moment du phonon sur plusieurs zones de Brillouin, chaque mode peut en principe être observé dans une expérience de diffusion inélastique de neutrons. L'interaction des neutrons avec la matière est très bien comprise. Il est donc possible d'interpréter quantitativement les phénomènes de diffusion. De plus, contrairement à la spectroscopie optique, les neutrons ont une très grande profondeur de pénétration et ainsi testent les propriétés du cœur du matériau.

Chapitre II

Détails expérimentaux

**I- Appareils et méthodes de
mesures.**

II- Systèmes CoPt et FePt

I- Appareils et méthodes de mesures.

La diffusion des neutrons thermiques par la matière condensée est gouvernée par les lois de conservation (moment cinétique, énergie, moment magnétique, ...) appliquées au système global (diffuseurs + neutrons). Le rôle du spectromètre est de mesurer, pour chaque neutron envoyé dans l'échantillon, la variation de ces différentes quantités après diffusion.

Dans leur très grande majorité, les spectromètres installés autour d'une source continue, telle que le réacteur Orphée (*Annexe 3*), sont tous basés sur les mêmes principes :

- préparer, afin d'en bombarder l'échantillon, un faisceau de neutrons ayant tous une même direction de propagation \vec{k} , une même énergie E et, dans le cas d'un faisceau polarisé, un même état de spin σ ,
- mesurer, après diffusion par l'échantillon, la proportion de neutrons qui ont une direction de propagation \vec{k}' , une énergie E' et, éventuellement, leur état de spin σ' .

II. 1. Les spectromètres de diffusion inélastique

Lorsqu'on veut étudier la dynamique des atomes de l'échantillon (ou des moments magnétiques portés par ces atomes), le spectromètre doit mesurer le nombre de neutrons qui ont subi un changement d'énergie $\hbar\omega$ au cours du processus de diffusion, c'est-à-dire la proportion de particules qui, arrivant dans l'échantillon avec une énergie E , en ressort dans la direction \vec{k}' (formant un angle ψ avec la direction \vec{k} des neutrons incidents) avec une énergie E' (loi de conservation $\hbar\omega = E - E'$). Cependant, il n'existe pas de phénomène physique qui mesure (ou sélectionne) directement l'énergie des neutrons. Le neutron peut être considéré comme une particule ou comme une onde. Ces deux visions sont à la base de deux classes de spectromètres qui mesurent l'inélasticité de la diffusion :

- neutron = onde : mesurer son énergie, c'est mesurer sa longueur d'onde λ ,
- neutron = particule : mesurer son énergie correspond à mesurer sa vitesse v .

a- Le spectromètre à temps de vol ou time of flight (TOF)

Il mesure la vitesse v du neutron considéré comme une particule. C'est plus précisément le temps t mis pour parcourir une distance donnée L ($t = L/v$) qui va mesurer l'énergie des neutrons avant et après diffusion par l'échantillon.

b- Le spectromètre à trois axes

Il mesure la longueur d'onde λ du neutron considéré comme une onde: les neutrons d'une énergie choisie sont sélectionnés par diffraction sur un cristal monochromateur, puis leur énergie est mesurée après diffusion par la longueur d'onde finale λ' .

Les mesures des spectres de phonons par diffusion inélastique de neutrons ont été faites sur le spectromètre trois axes 2T1 du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA Saclay, France), sous la responsabilité de B. Hennion. Les mesures sur CoPt ont été effectuées par Mme V. Pierron-Bohnes. J'ai participé aux mesures sur FePt. Les mesure à hautes températures dans la phase désordonnée de FePt ont été tentées avec S. Pailhes et S. Petit, mais ont été infructueuses.

II. 2. Le spectromètre à trois axes 2T1

Ce spectromètre est destiné à l'études de la diffusion inélastique de neutrons par la matière condensée. Cette diffusion est due aux excitations généralement collectives des systèmes étudiés. Les exemples usuels sont, dans le cas de composés cristallins, les excitations liées à la dynamique du réseau (phonons) et celles liées à la dynamique des spins (magnons) si le composé est magnétique (un exemple de mesure d'un magnon dans FePt est donné sur la figure II. 6). Mais le spectromètre à trois axes peut aussi s'avérer utile pour l'étude de systèmes plus complexes (amorphes, verres de spin, etc.) dans la mesure où il permet de fournir point par point la section efficace de diffusion.

L'appareil se compose de trois ensembles, tournant chacun autour de son axe et autour de l'axe du précédent (Figure II. 1):

1- Un ensemble « monochromateur », définissant la longueur d'onde des neutrons incidents sur l'échantillon. Un monochromateur est un monocristal sur lequel les neutrons sont diffractés. Seuls ceux qui ont la longueur d'onde voulue (reliée à l'angle par la loi de Bragg) sont déviés vers l'échantillon. Cet ensemble est enfermé dans une enceinte mobile (tambour) assurant la protection biologique des expérimentateurs.

2- Un ensemble « échantillon » permettant de placer l'échantillon dans le faisceau incident et de l'orienter par rapport à celui-ci.

3- Un ensemble « analyseur » permettant l'analyse en longueur d'onde des neutrons diffusés par l'échantillon. Un analyseur est aussi un monocristal. Seuls les neutrons qui ont la longueur d'onde choisie sont déviés vers le compteur. Cet ensemble comprend un module porte-analyseur mobile, permettant de choisir la direction de diffusion et un détecteur de neutrons, à base d'hélium (He^3), logé dans une protection destinée à éliminer le bruit de fond.

- Sur chaque segment de parcours des neutrons (source-monochromateur, monochromateur-échantillon, échantillon-détecteur) peuvent être interposés des collimateurs à lames permettant de choisir la divergence angulaire horizontale des faisceaux.
- La tête goniométrique servant à orienter l'échantillon peut recevoir les équipements annexes usuels : ensemble cryogénique, aimant, four et cellule de pression.
- En raison de son implantation sur une source de neutrons thermiques, le spectromètre 2T1 est adapté à des études d'échanges d'énergie dans la gamme 0.3 à 20 THz (1.5 à 80 meV) et de transfert de moment dans la gamme de 1.4 à 5.9 \AA^{-1} .

Le fait de sélectionner les vecteurs d'onde incident et diffusé (\vec{k} et \vec{k}') grâce à une réflexion de Bragg présente un léger inconvénient. En effet, si le monocristal monochromateur (ou analyseur) diffracte les neutrons de longueur d'onde λ dans la direction donnée par le vecteur \vec{K} du réseau réciproque, il diffractera aussi dans la même direction les neutrons de longueur d'onde $\lambda/2$ (selon le vecteur $2\vec{K}$ du réseau réciproque) et ceux de longueur d'onde $\lambda/3$ ($3\vec{K}$), etc. On parle alors de contamination du second ou troisième ordre.

Pour limiter le passage des neutrons de ces contaminations, il est nécessaire de filtrer le faisceau incident et/ou diffusé en interposant un filtre en graphite entre le monochromateur et l'échantillon et/ou l'échantillon et l'analyseur. La transmission d'un filtre en graphite est une fonction accidentée de \vec{k} . Par un choix judicieux de l'énergie des neutrons incidents, on peut garder une bonne transmission du premier ordre et d'arrêter une bonne partie des harmoniques. La valeur la plus utilisée est $k = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$, qui permet de bien filtrer l'ordre 2 (transmission $\sim 2.10^{-3}$) et assez bien les ordres 3 et 4.

Vu les longueurs d'onde mises en jeu, ce filtre est essentiellement utilisé pour les sources thermiques. Des filtres à base de béryllium et des dispositifs à absorption résonante sont utilisés pour les sources froides et chaudes respectivement.

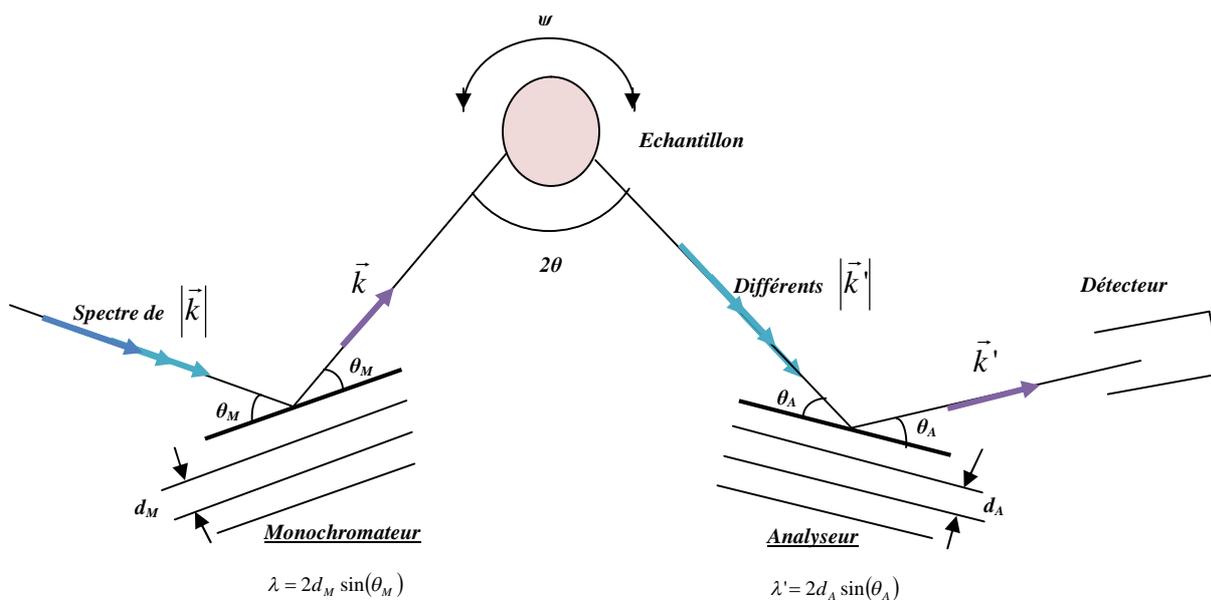
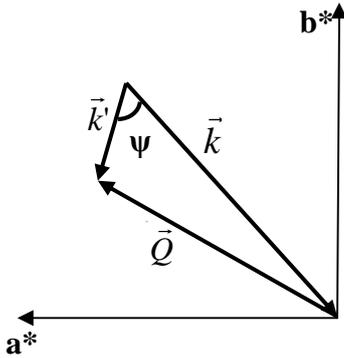


Figure II. 1 : Schéma de principe du spectromètre à trois axes 2T1 du LLB

Le faisceau incident, parallèle et monochromatique, est produit par réflexion de Bragg sur un monocristal (monochromateur). La valeur de la longueur d'onde est obtenue par rotation de l'ensemble du spectromètre (angle θ_M) autour de l'axe vertical passant par le monochromateur (1^{er} axe).

L'analyse de l'intensité diffusée se fait en fonction de l'angle ψ (angle échantillon et sortie vers l'analyseur) mesurés autour de l'axe vertical passant par l'échantillon (2^{ème} axe). Enfin, dans la direction ψ , l'énergie des neutrons est analysée par un second monocristal et un détecteur mobile en rotation (angle θ_A) autour de l'axe vertical correspondant (3^{ème} axe).



L'analyse du schéma de diffusion montre que les degrés de liberté disponibles permettent, si l'échantillon est monocristallin, de se déplacer à volonté dans le plan choisi du réseau réciproque.

Le plan a^*, b^* est le plan du réseau réciproque défini par les faisceaux incident et diffusé (plan de diffusion).

II. 3. Principe de mesure

Tous les mouvements de rotation sont calculés par un ordinateur couplé au spectromètre et effectués grâce à la mise de tous les éléments sur coussin d'air sur un marbre de plusieurs m^2 . Pour des raisons techniques, la mesure est faite dans un plan horizontal, l'échantillon, l'analyseur et le monochromateur restant toujours dans un même plan, le plan de diffusion. Une orientation préalable de l'échantillon, affinée sur une tête goniométrique pilotée, permet d'amener le plan cristallographique d'intérêt dans ce plan. Ainsi seules deux des trois composantes du transfert de moment Q peuvent être changées. Une attribution univoque des valeurs des quatre angles de la figure II. 1 aux valeurs de Q_x, Q_y, Q_z et $\hbar\omega$ nécessite donc l'introduction d'une contrainte.

On choisit généralement $|\vec{k}|$ constant (θ_M constant) ou $|\vec{k}'|$ constant (θ_A constant) pour optimiser l'efficacité du filtre au graphite. Nous avons travaillé à θ_A constant.

On sait ainsi définir de manière univoque la configuration de l'appareil pour mesurer un point $(Q = K + q, \omega)$. Si le point (q, ω) ainsi défini vérifie la loi $\omega = f(q)$ de la dynamique de l'échantillon, des neutrons sont diffusés suivant ce schéma et on observe un comptage supérieur au bruit de fond.

L'expérience consiste donc à faire une série de comptages sur un ensemble de points (q_i, ω_i) définissant un chemin dans l'espace des vecteurs d'ondes et des pulsations. Si ce chemin coupe une courbe de dispersion $\omega = f(q)$, la courbe donnant le nombre de neutrons détectés en fonction du chemin expérimental passera par un maximum en ce point. A priori, tous les chemins expérimentaux peuvent être suivis. En pratique, on procède en gardant ω constant si le gradient de la courbe de dispersion est élevé (pour des points de branches acoustiques proches d'un pic de Bragg par exemple, figure II. 2a) ou à q constant dans le cas contraire (figure II. 2b).

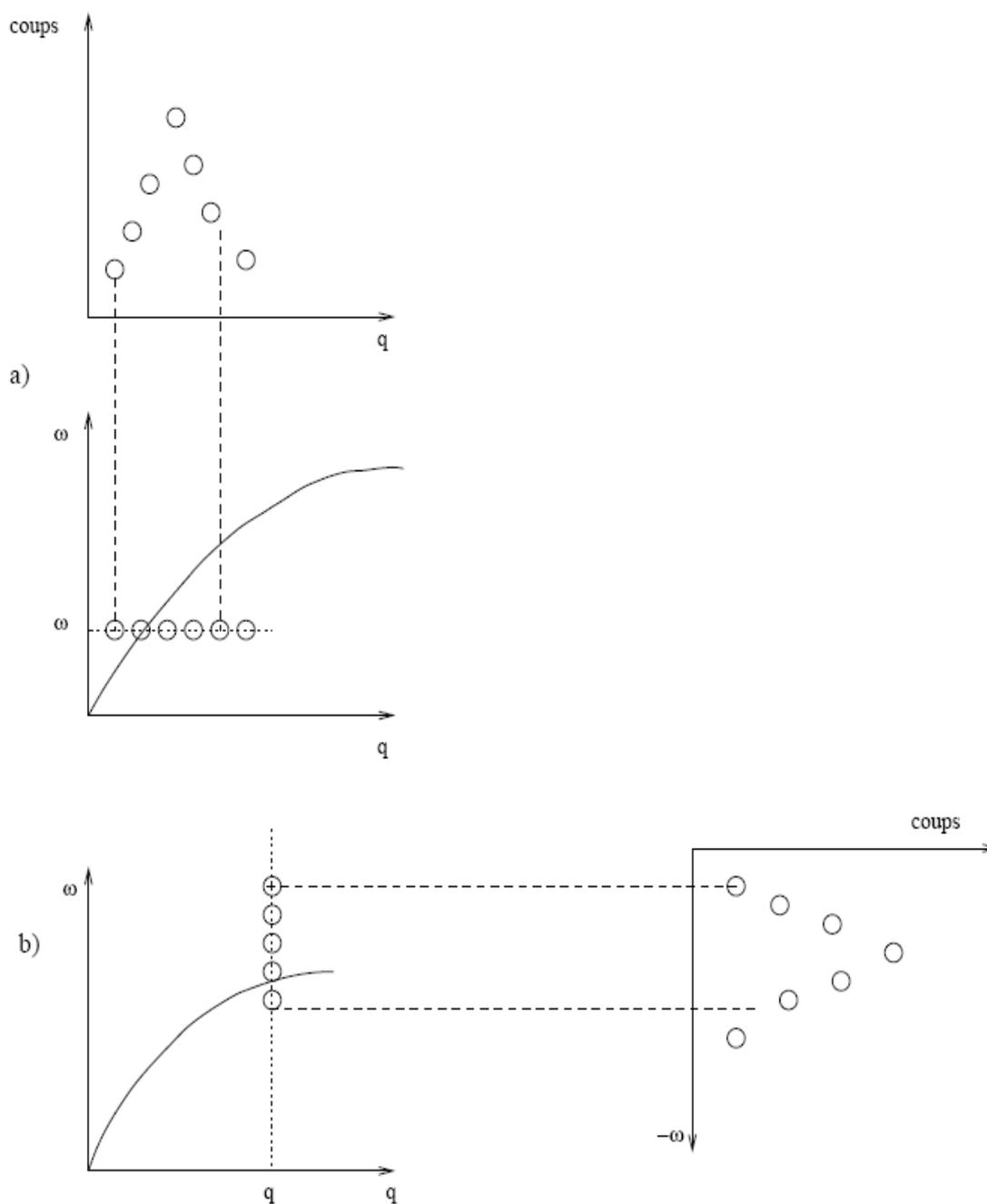


Figure II. 2 : *Mesure d'un phonon (q, ω) : (a) à ω constant ou (b) à q constant. Dans chaque cas, on montre le chemin expérimental dans l'espace des vecteurs d'onde et des pulsations (ligne en pointillés) ainsi que la courbe donnant le nombre de neutrons détectés [Kentzinger_Th1996].*

Les courbes obtenues par cette méthode devraient être théoriquement des fonctions de Dirac. En effet, en supposant le cristal harmonique et parfait, des neutrons ne devraient être détectés que lorsque le point (q, ω) est exactement sur la courbe de dispersion.

Cela serait vrai si l'appareil permettait d'effectuer une mesure exactement en un point (q, ω) . En réalité, les imperfections de l'appareil (divergences angulaires horizontales et verticales, mosaïcité des cristaux de l'échantillon, du monochromateur et de l'analyseur) font que la mesure ne correspond pas à un point (Q_0, ω_0) , mais à un volume centré en (Q_0, ω_0) .

Lorsqu'un neutron est détecté, il n'a pas forcément subi le transfert (Q_0, ω_0) ; il a une probabilité $R(Q, \omega)$ d'avoir subi un transfert $(Q_0 + Q, \omega_0 + \omega)$ différent de (Q_0, ω_0) . Cette loi $R(Q, \omega)$ est la fonction de résolution du spectromètre. L'intensité détectée pour une position donnée du spectromètre est le résultat de la convolution de cette fonction avec la section efficace de diffusion inélastique des neutrons.

Les surfaces d'équiprobabilité $R(Q, \omega) = \text{cste}$ sont des ellipsoïdes centrés sur (Q_0, ω_0) [**Hennion 1974**]. Les paramètres de l'ellipsoïde (grand axe et petit axe) dépendent des paramètres quantifiant les imperfections du spectromètre et de la configuration adoptée pour celui-ci.

Mesurer un phonon consiste à faire une série de comptages en déplaçant pas à pas l'ellipsoïde de résolution. On voit sur la figure II. 3 que la largeur de la courbe expérimentale sera minimale avec une intensité maximale en son centre si l'ellipsoïde a son grand axe parallèle à la surface de dispersion et si la traversée de cette surface se fait suivant le petit axe. On dit alors qu'on est en position focalisante, dans le cas contraire on est en position défocalisante.

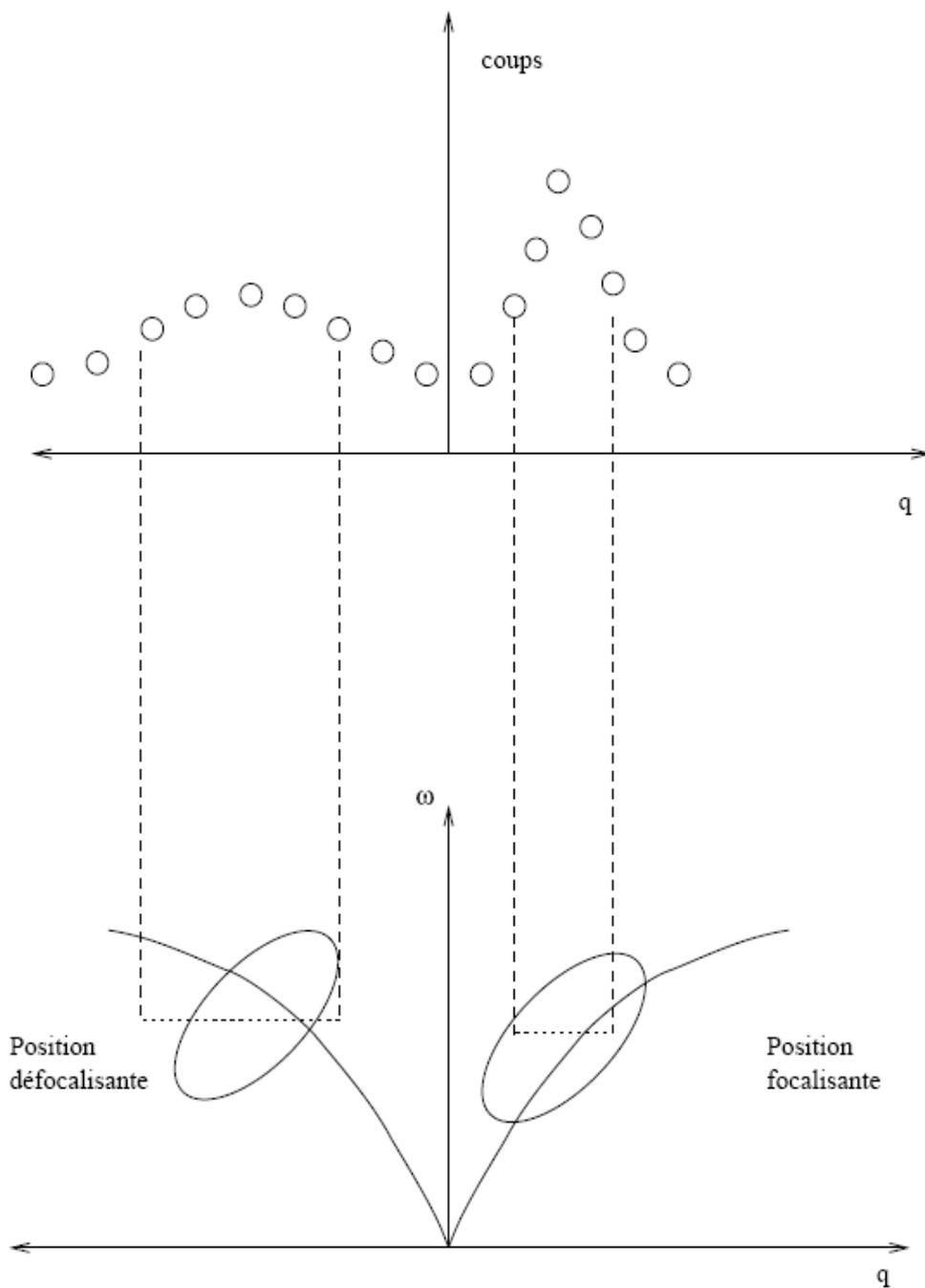


Figure II. 3 : *Mesures en position focalisante ou défocalisante : suivant la position de l'ellipsoïde de résolution par rapport au gradient de la courbe de dispersion, l'instrument de mesure est dans une configuration focalisante ou défocalisante [Kentzinger_Th1996].*

II. 4. Dépouillement des données brutes

Pour mesurer la position (q, ω_s) d'un mode de vibration s , on fait un comptage sur un ensemble de points (Q_i, ω_i) définissant un chemin dans l'espace des vecteurs d'onde et des pulsations qui coupe une courbe de dispersion $\omega = f(q)$ (figures II. 2). Le nombre de neutrons détectés en chaque point (Q_i, ω_i) est le produit de convolution de la section efficace de diffusion inélastique par la fonction de résolution du spectromètre :

$$I(Q_i, \omega_i) = \int R(Q - Q_i, \omega - \omega_i) \frac{d\sigma}{d\Omega}(Q, \omega) dQ d\omega \quad (\text{II. 1})$$

L'intégration se fait dans le domaine de (Q_i, ω_i) où $R(Q - Q_i, \omega - \omega_i)$ est non nulle.

Pour déduire la position (q, ω_s) du phonon mesuré, il faut connaître la forme de la section efficace dans le domaine d'intégration autour de (Q_i, ω_i) . Nous avons vu dans le **chapitre I (paragraphe I. 5, équations I. 20-22)** que la section efficace de diffusion inélastique contient deux termes : l'un contient des coefficients qui donnent le poids à attribuer à chaque point de la surface de dispersion (facteur de structure dynamique, nombre d'occupation de Bose, etc.), l'autre est composé d'une fonction δ qui donne l'équation de la surface de dispersion.

En supposant que le facteur de structure dynamique et le nombre d'occupation de Bose sont constants dans le domaine d'intégration où la fonction de résolution est importante, on peut écrire :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q, \omega) = N \delta(\omega - f(Q)) \quad (\text{II. 2})$$

où $f(Q) = f(q) = \omega$ est l'équation de la courbe de dispersion.

Cependant, à température non nulle (ambiante ou à haute température), les cristaux réels sont anharmoniques et les phonons ne forment plus un gaz de bosons indépendants. L'interaction de ces quasi-particules entre elles a pour effet de déplacer en énergie les courbes de dispersion et limiter le temps de vie du phonon. La fonction δ de l'équation (II. 2) peut alors être remplacée par une Lorentzienne dépendant de Γ , l'inverse du temps de vie du phonon :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q, \omega) = N \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - f(Q))^2} \quad (\text{II. 3})$$

Une simplification supplémentaire des calculs consiste à assimiler la courbe de dispersion $f(Q)$ autour du point (q, ω_s) à une droite de pente p , $\omega_s + p(|Q| - |q|)$, déterminée de façon approximative après une première évaluation de la forme de la courbe de dispersion autour de (q, ω_s) . L'expression de la section efficace utilisée pour le calcul de l'intégration (II. 1) s'écrit alors :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q, \omega) = N \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - \omega_s - p|Q| + p|q|)^2} \quad (\text{II. 4})$$

Les valeurs de ω_s, q, Γ et N sont déterminées en ajustant les intensités mesurées $I(Q_i, \omega_i)$ par la section efficace différentielle calculée à partir de l'expression (II. 1). Dans la pratique, les spectres expérimentaux sont obtenus à q ou ω (E) constant et seuls trois de ces paramètres sont ajustés. Les calculs d'ajustement ont été faits à l'aide du programme "afitv", écrit par Bernard Hennion.

Nous montrons sur la figure II. 4 un exemple de spectre expérimental à q constant avec son ajustement, spectre qui correspond à la mesure de la branche acoustique $[\xi 0 \xi]$ à température ambiante de FePt.

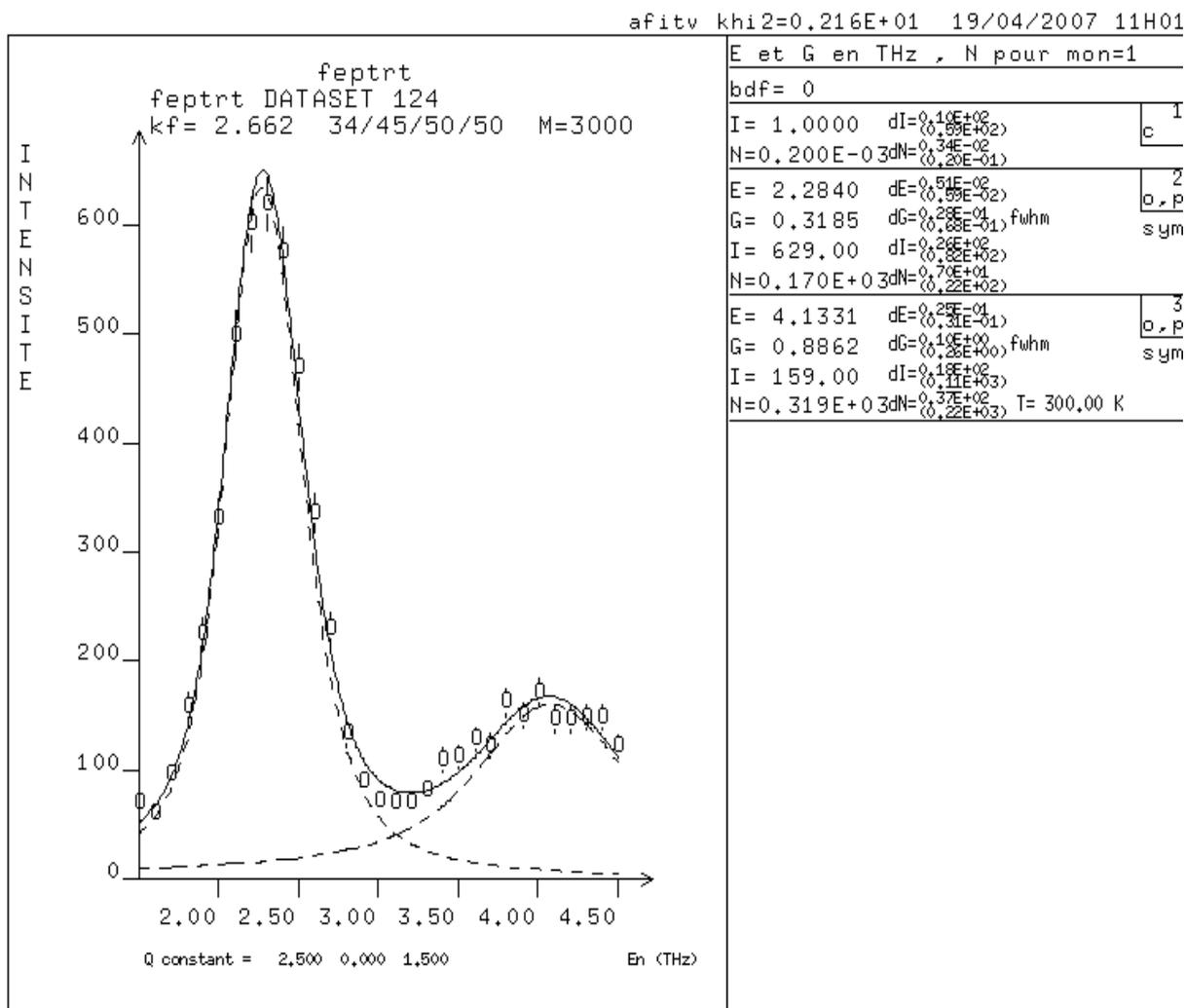


Figure II. 4 : Exemple de spectre experimental et son ajustement par le programme ‘afitv’ ; il s’agit de la branche acoustique $[\xi_0\xi]$ à température ambiante (300 K) de FePt

Lors des mesures des excitations élémentaires dans les composés ferromagnétiques, il n'y a pas de distinction évidente entre phonons et magnons, car leurs énergies sont du même ordre de grandeur.

Un des problèmes rencontrés est le suivant : comment différencier les intensités nucléaires et magnétiques observées dans les spectres de diffusion inélastique des neutrons non polarisés ?

- Dépendance en Q (figure II. 5)

- pour les phonons, le poids est en Q^2 ($I^{ph} \propto Q^2$)

- pour les magnons, le facteur de forme magnétique diminue quand Q augmente ($I^{magn} \propto [f(Q)]^2$)

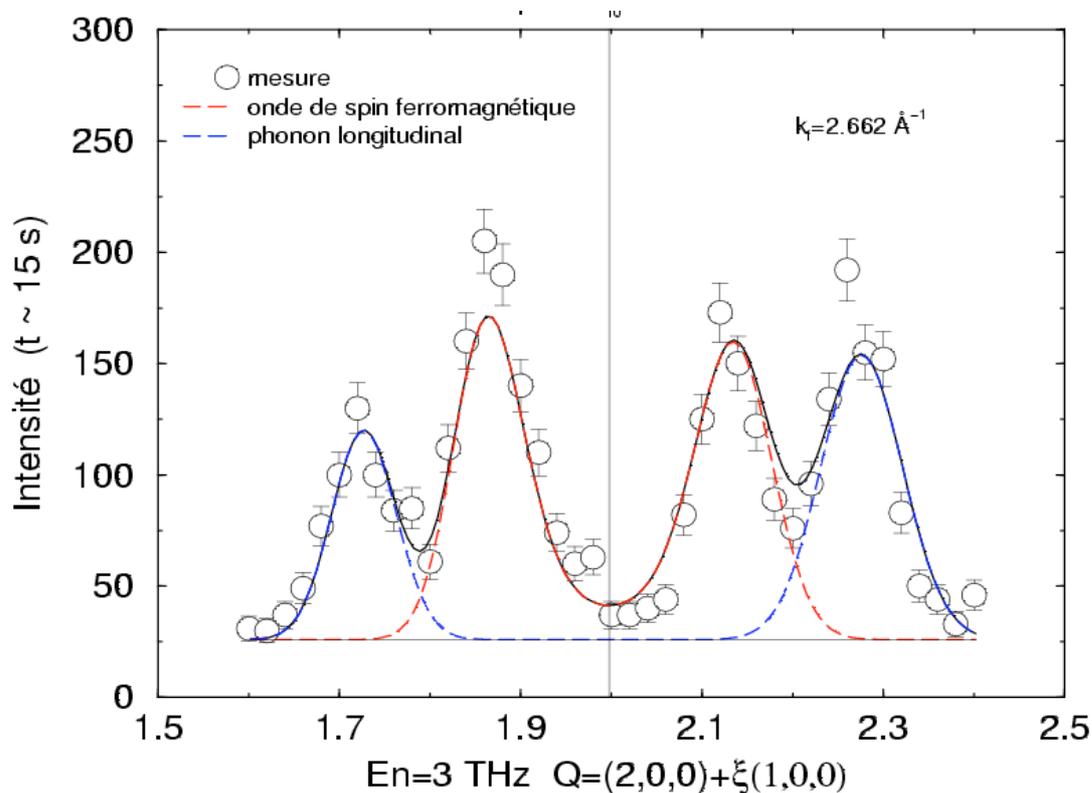


Figure II. 5 : *Spectre de diffusion inélastique des neutrons à E constant, montrant les intensités nucléaires (phonons) et magnétiques (magnons) lors des mesures des excitations élémentaires dans le composé ferromagnétique FePt à température ambiante (300 K).*

- Dépendance en T (figure II. 6)

- pour les magnons : pour $T > T_c$, il n'y a pas d'onde de spin (I^{magn} s'annule), disparition du magnétisme.

- pour les phonons : les trois effets notables de la température sur les phonons sont bien visibles dans le cas de la longitudinale acoustique de FePt de la figure II. 6 : diminution de la fréquence, augmentation de la largeur de la gaussienne représentant le pic inélastique entre les deux températures et augmentation de la section efficace (il y a plus de phonons à haute température). Le premier effet est une conséquence directe du ramollissement alors que le second est lié aux temps de vie des phonons qui diminuent à cause des effets anharmoniques dus aux interactions entre les phonons.

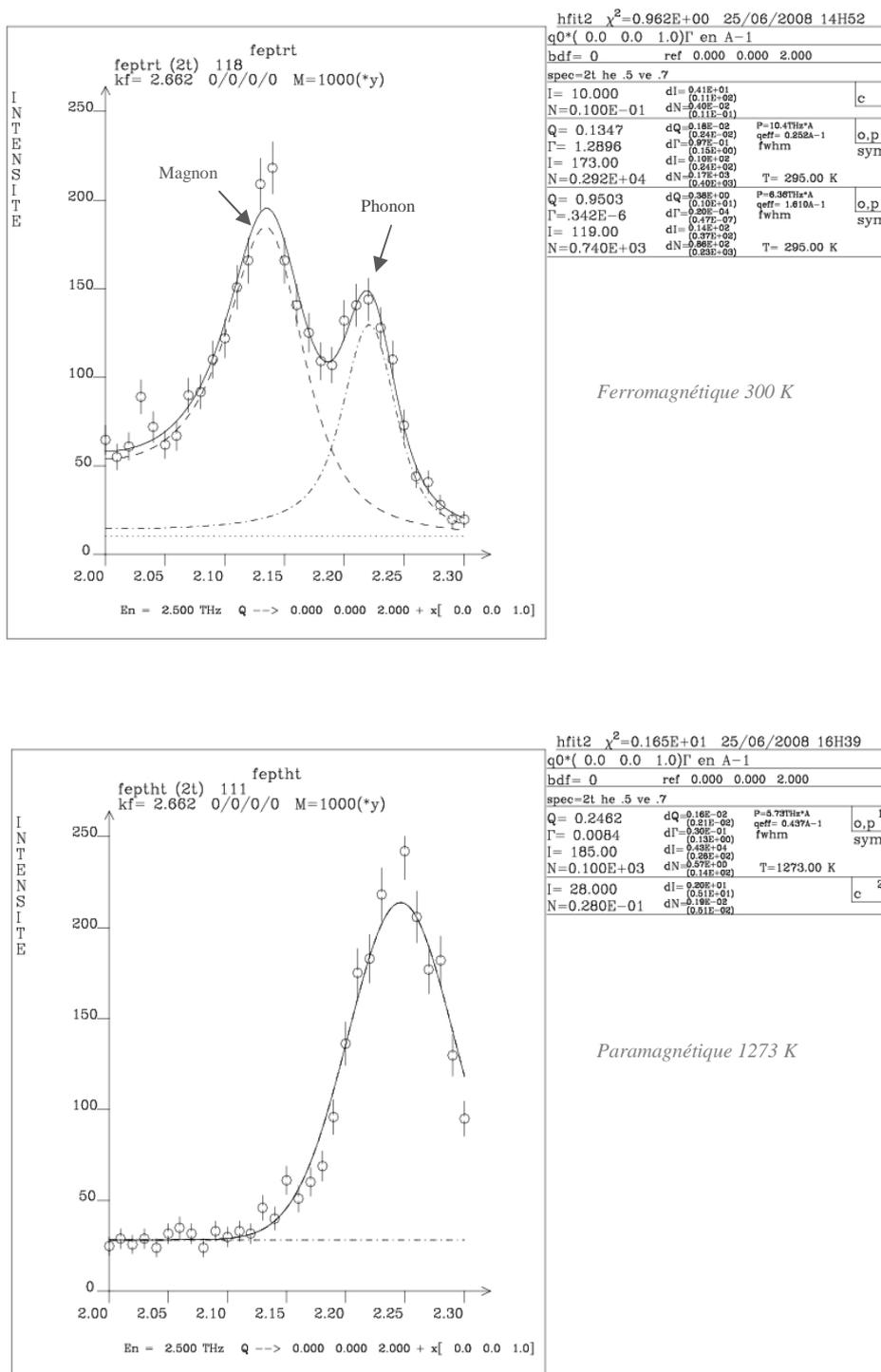


Figure II. 6: Spectres de diffusion inélastiques des neutrons, montrant la dépendance en température des intensités nucléaires (phonons) et magnétiques (magnons) lors des mesures des excitations élémentaires dans le composé FePt : ferromagnétique à 300 K et paramagnétique à 1273 K.

II- Systèmes CoPt et FePt

II. 1. Introduction

Depuis 1967 [**Kouvel 1967**], on sait que les alliages à base de métaux de transitions (MT) à bande de valence 5d (paramagnétiques) et de MT à bande de valence 3d (ferromagnétiques) ont des propriétés magnétiques intéressantes. En particulier, les alliages MT 3d/Pt présentent des moments magnétiques géants sur les MT 3d [**Low 1969**].

Jusqu'au début des années 80, ces systèmes présentaient essentiellement un intérêt métallurgique, même si le magnétisme de certains alliages était connu [**Leroux_Th1989**; **Leroux 1988** ; **Cadeville 1986** ; **Dahmani_Th1985** ; **Van Laar 1991**]. A partir de 1987, des propriétés magnétiques intéressantes ont été mises en évidence, justifiant un intérêt sans cesse grandissant tant pour des études d'alliages, de couches minces ou de multicouches et/ou super-réseaux.

Une étude sur des alliages de compositions quasi-équiatomique a été réalisée par Maykov [**Maykov 1989**] qui a noté une forte anisotropie magnétique avec un maximum pour la composition équiatomique. D'autre part, il montra que cette anisotropie magnétique, liée à l'existence d'une phase ordonnée chimiquement anisotrope, la structure $L1_0$, varie comme le carré du paramètre d'ordre à grande distance dans cette phase et varie linéairement avec le facteur de tétragonalisation du réseau ($1 - c/a$). Enfin, tout récemment, le cas d'alliages en couches minces [**Weller 1993a** ; **Weller 1993b** ; **Parasote_Th1998** ; **Ersen_Th2001** ; **Abes_Th2004**] par des techniques MBE a été considéré. Ces études montrent que l'anisotropie magnétique est due à l'hybridation des niveaux Pt 5d (avec un couplage spin-orbite fort) et avec les niveaux Fe(Co) 3d (avec un fort moment magnétique).

Les propriétés magnétiques grâce auxquelles l'enregistrement magnétique sur de tels matériaux est possible semble être meilleures que dans le cas des multicouches de même composition moyenne. La stabilité et la facilité de fabrication de ces matériaux en font les candidats potentiellement les plus intéressants pour les applications magnéto-optiques.

II. 1. 1. Structure $L1_0$

La phase équiautomique ordonnée recherchée est la phase $L1_0$ qui est formée à partir d'une structure cubique à faces centrées avec une succession de plans purs de Co(Fe) et de Pt le long d'un axe de type $\langle 100 \rangle$. Trois axes quadratiques sont possibles puisque cette modulation de concentration peut avoir lieu suivant les trois directions $[100]$ du cfc désordonné de départ ; on dit qu'il existe trois variants possibles de cette structure.

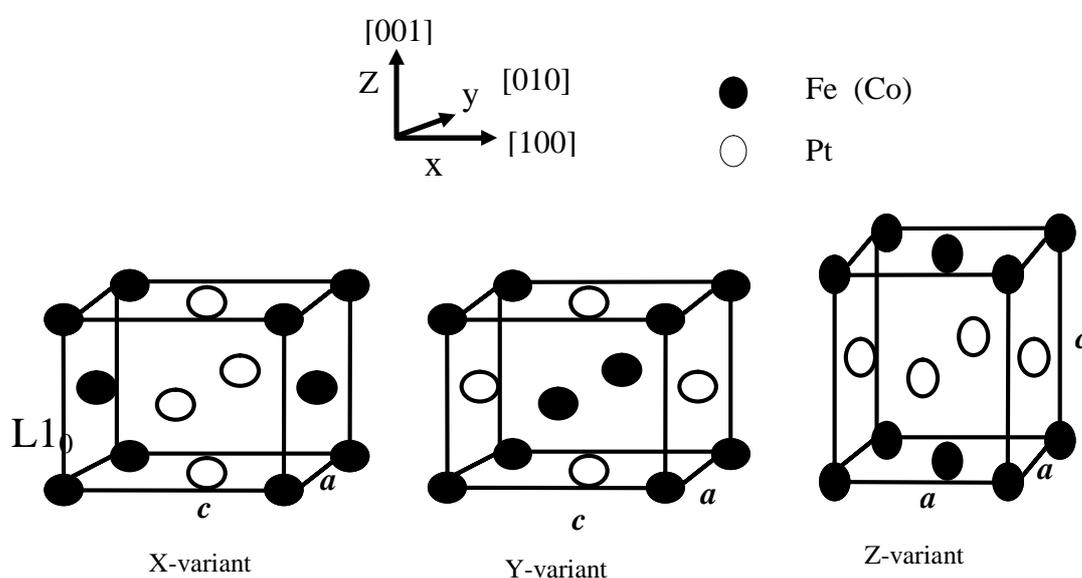


Figure II. 7 : Les trois variants de la phase $L1_0$

Si on considère la maille du cfc initial, le réseau est quadratique à faces centrées avec $a = 3.8 \text{ \AA}$, $c = 3.7 \text{ \AA}$ pour $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ [Cebollada 2002] et $a = 3.85 \text{ \AA}$, $c = 3.71 \text{ \AA}$ pour $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ [Cebollada 2002]. La maille primitive est une maille quadratique centrée avec un motif constitué d'un atome de Co (ou Fe) et d'un atome de Pt (figure II. 8).

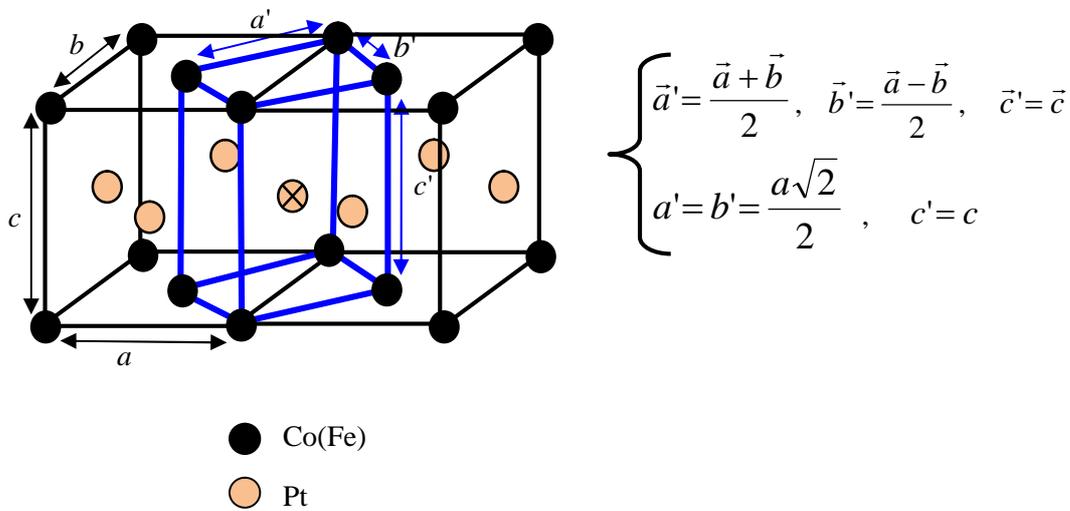


Figure II. 8 : Maille parente tétragonale à faces centrées (noir) et maille primitive quadratique (bleu).

Dans ces alliages, à l'anisotropie due à la forte distorsion quadratique du réseau due à la grande différence du rayon des atomes de Fe (Co) et de Pt se rajoute un autre type d'anisotropie, liée à la direction des liaisons entre les divers éléments de l'alliage : les liaisons dans les plans purs sont homochimiques (Co-Co ou Fe-Fe et Pt-Pt) alors qu'entre plans purs elles sont hétérochimiques (Co-Pt ou Fe-Pt). A cela s'ajoute l'influence du très fort couplage spin-orbite du Pt, rendu magnétique au contact du Fe (Co). En effet, l'hybridation de ses orbitales atomiques avec celles du fer (cobalt) induit une polarisation de spin. C'est pourquoi les alliages ordonnés de structure $L1_0$ tels que $Fe_{50}Pt_{50}$ et $Co_{50}Pt_{50}$ possèdent les plus fortes constantes d'anisotropie connues à ce jour (en dehors des alliages à base de terres rares) [Chappert 2006].

Les alliages intermétalliques ont une organisation au niveau atomique (structure cristalline et répartition des différents atomes sur les sites de cette structure) qui dépend de la température. Les deux systèmes Fe-Pt et Co-Pt présentent une solution solide à haute température et trois alliages ordonnés à des températures plus basses.

Dans la phase ordonnée $L1_2$ (Fe_3Pt , Co_3Pt , $FePt_3$ et $CoPt_3$) de type Au_3Cu et $AuCu_3$, les atomes minoritaires occupent les sites 000 et les atomes majoritaires occupent les sites $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$. Dans la phase ordonnée $L1_0$ (Co)FePt de type $AuCu$, les atomes de Fe(Co) (000 , $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$) et Pt ($\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) forment une alternance de couches pures le long de l'axe c , ce qui entraîne une distorsion tétragonale par rapport à la phase cubique désordonnée.

Ces phases stœchiométriques peuvent exister dans un état désordonné dans lequel la répartition statistique des atomes de Fe (Co) et de Pt est aléatoire, ou dans un état partiellement ou complètement ordonné dans lequel les atomes de Fe (Co) et de Pt occupent des sites spécifiques (figure II. 9). Le domaine de composition où la phase $L1_0$ est stable est asymétrique autour de $x = 50\%$, ce domaine s'étend de 34 à 55% de platine pour FePt et de 41 à 59% pour le CoPt.

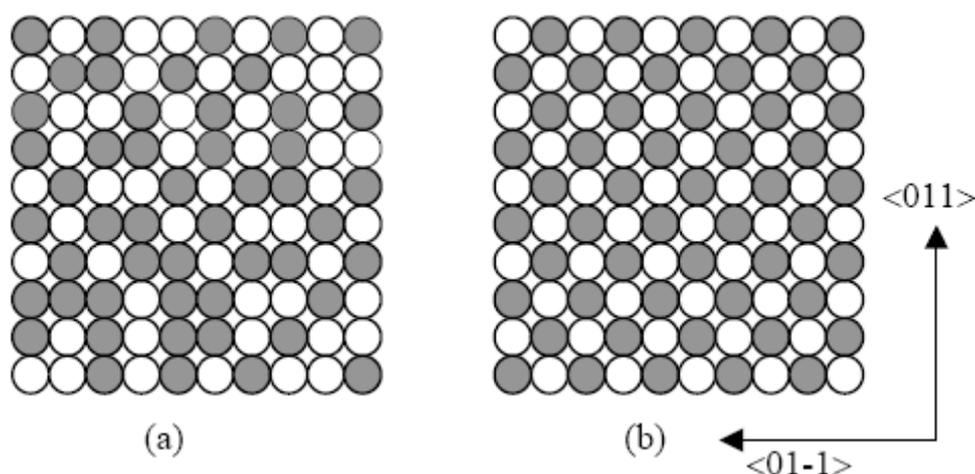


Figure II. 9: Modèles schématiques : (a) phase désordonnée et (b) ordonnée de l'alliage FePt (CoPt). Les cercles vides et pleins représentent les atomes de Fe (Co) et Pt respectivement.

II. 1. 2. Définition du paramètre d'ordre

Pour définir un paramètre d'ordre dans une phase ordonnée d'un alliage AB, on divise la maille du réseau en sous-réseaux α , β , γ et δ tels que dans l'état complètement ordonné, chaque type d'atome occupe un site bien déterminé (figure II. 10). On définit la probabilité moyenne P_A^α de trouver un atome A sur le sous-réseau α .

Le paramètre d'ordre à longue distance (OLD) est défini par :

$$\eta_A^\alpha = \frac{P_A^\alpha - C_A}{1 - v_\alpha} \quad \text{où } v_\alpha \text{ est la fraction des sites de type } \alpha \left(v_\alpha = \frac{N_\alpha}{N} \right), \quad C_A \text{ est la concentration}$$

des atomes A.

Dans la structure $L1_0$ (AB), les deux sous-réseaux α et β sont occupés par les atomes A et les deux autres (γ et δ) sont occupés par les atomes B. Le paramètre d'ordre à longue distance est défini à partir de la différence de concentration entre les différents sous-réseaux :

$$\eta = \frac{P_A^{\alpha,\beta} - C_A}{1 - v_{\alpha,\beta}} \quad \text{où } P_A^{\alpha,\beta} \text{ est la probabilité de trouver un atome A sur les sous-réseaux } \alpha \text{ et } \beta,$$

$$v_{\alpha,\beta} \text{ est la fraction des sites de type } \alpha \text{ et } \beta \left(v_{\alpha,\beta} = \frac{N_{\alpha,\beta}}{N} = \frac{1}{2} \right).$$

$$\eta = 2(P_A^{\alpha,\beta} - C_A)$$

Notons que lorsqu'un alliage de composition quelconque (stœchiométrique ou non) est désordonné, le paramètre d'ordre à longue distance est nul. Lorsqu'un alliage de composition stœchiométrique est complètement ordonné, le paramètre d'ordre à longue distance est maximal (et est égale à 1), par contre ce dernier est inférieur à 1 pour un alliage de composition non stœchiométrique dans son état d'ordre maximal.

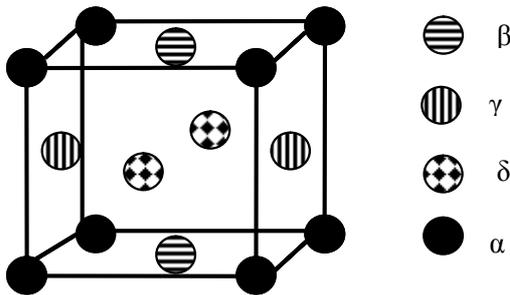


Figure II. 10 : Les quatre sous-réseaux de la structure cubique à faces centrées

II. 2. Système CoPt

Le système Co-Pt en tant qu'alliage est un système simple, puisque binaire, et présente des interactions magnétiques fortes (grandes valeurs de la température de Curie) ce qui permet de mettre en évidence l'interdépendance entre ordre structural et magnétique. Dans son travail de thèse, C. Leroux [**Leroux_Th1989 ; Leroux 1988**] a établi, par des mesures et une analyse fine de la résistivité, un diagramme de phases très détaillé incluant les températures d'ordre chimique, magnétique et structurale. Il apparaît ainsi que les propriétés magnétiques et structurales sont très intimement liées.

Le diagramme de phases Co-Pt donné par Hansen [**Hansen 1958**] est relativement imprécis. Les contours du diagramme de phases chimique et magnétique du système Co-Pt ont été précisés par Dahmani [**Dahmani_Th1985 ; Cadeville 1986**]. Ce diagramme a été complété par C. Leroux [**Leroux 1988**].

L'ensemble du diagramme chimique et magnétique a été correctement reproduit avec un modèle d'Ising traité dans le cadre de la méthode de variation des amas (CVM) [**Sanchez 1988 ; Sanchez 1989a ; Sanchez 1989b**].

Le diagramme de phases du système CoPt (Figure II. 11) montre l'existence à haute température ($T > 1400$ K) d'une solution solide cfc chimiquement désordonnée (A1) pour toute composition. A plus basse température, il existe deux phases cfc ordonnées $L1_2$ (autour des compositions $CoPt_3$ ($T_c = 1000K$) et Co_3Pt ($T_c = 840K$)). La phase ordonnée quadratique $L1_0$ (autour de la composition $Co_{50}Pt_{50}$) est observée à des températures inférieures à 1100 K [**Sanchez 1989a**]. Ainsi, cette phase peut être obtenue par une croissance couche par couche, les énergies libres de surface du Co (2.55 J/m² [**De Boer 1988**]) et du Pt (2.475 J/m² [**De Boer 1988**]) étant très proches ce qui favorise leur mouillage réciproque. La constante d'anisotropie (K_u) du $Co_{50}Pt_{50}$ est d'environ 4.7 MJ/m³ [**Mc Currie 1969**].

Il est important de mentionner quelques propriétés structurales de cette phase. La transition ordre-désordre qui se situe à 1110 K à température croissante et à 1070 K à température décroissante [**Dahmani_Th1985**] est fortement du premier ordre, c'est-à-dire la discontinuité du paramètre d'ordre à T_C est grande.

D'après les simulations du diagramme de phases par CVM [Cadeville 1993], le paramètre d'ordre varie de 1 à 0.85 entre 0 K et T_C (figure II. 12), ce qui signifie que l'ordre dans les domaines ordonnés est élevé, dès l'apparition de la phase ordonnée.

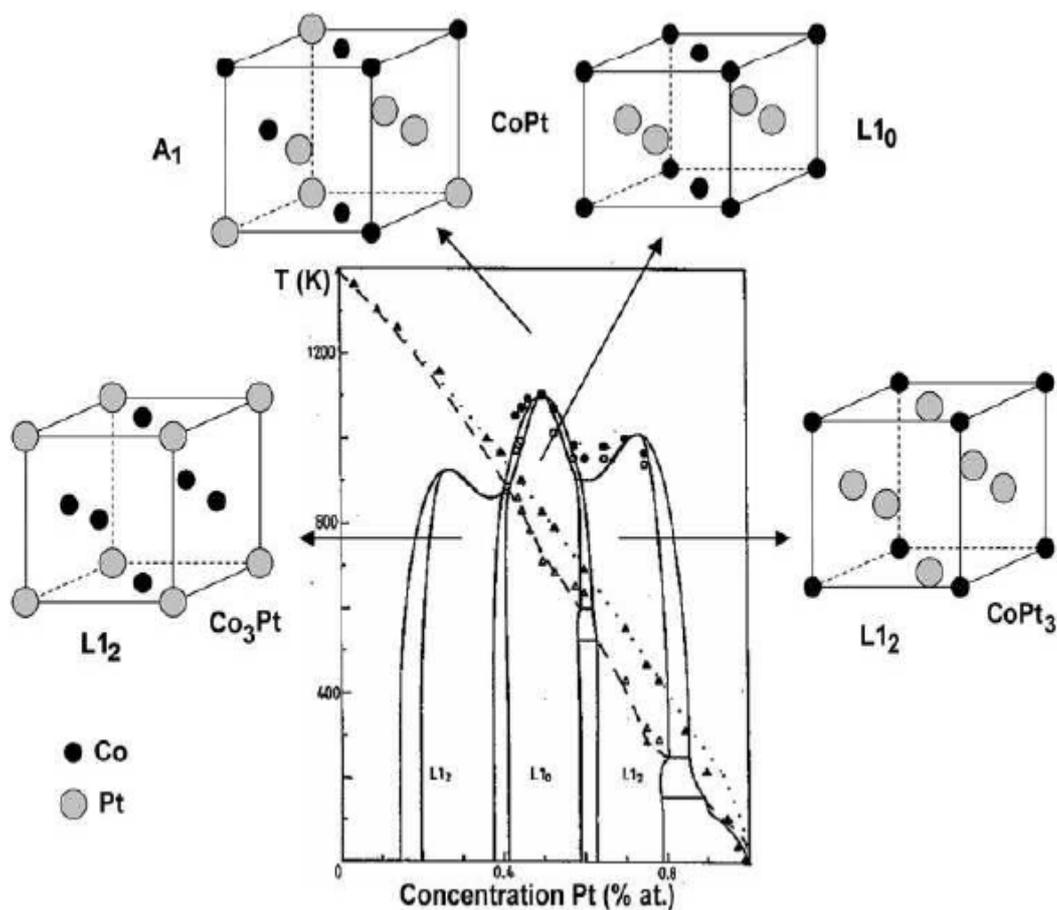


Figure II. 11: Diagramme de phases Co-Pt [Sanchez 1989a].

Ces données théoriques ont été confirmées indirectement par l'étude *in situ* des paramètres de réseau (par diffraction de rayons X) en fonction de la température [[Leroux 1988] (figure II. 13) qui a montré la forte corrélation entre le paramètre d'ordre et les paramètres de réseau. La figure II. 14 montre la très grande sensibilité de la tétragonalité de la maille (c/a) à des écarts de concentration du fait de la limitation de l'ordre hors stoechiométrie.

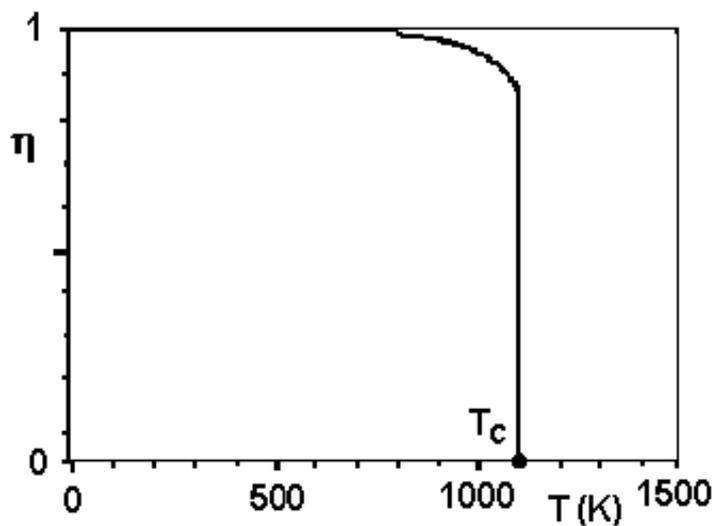


Figure II. 12: Evolution du paramètre d'ordre avec la température dans l'alliage CoPt massif, calculée par CVM [Cadeville 1993].

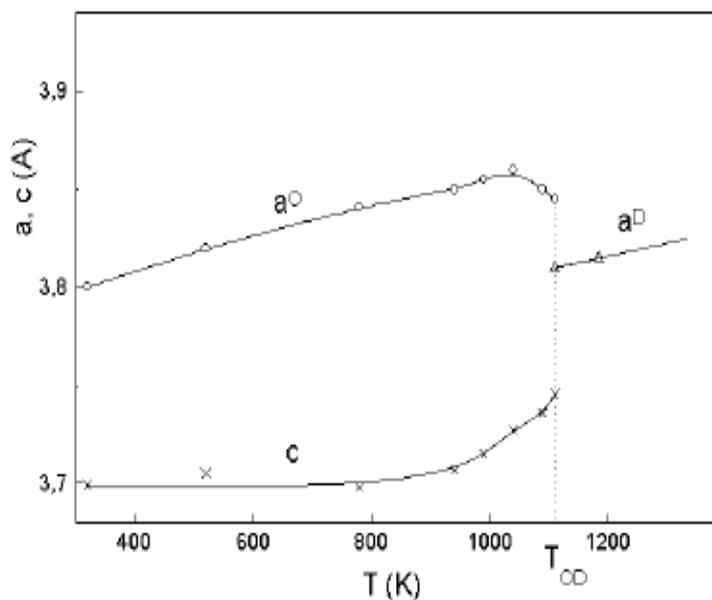


Figure II. 13: Evolution des paramètres de maille avec la température de l'alliage CoPt : ordonné (a_O , c) et désordonné (a_D) [Leroux 1988].

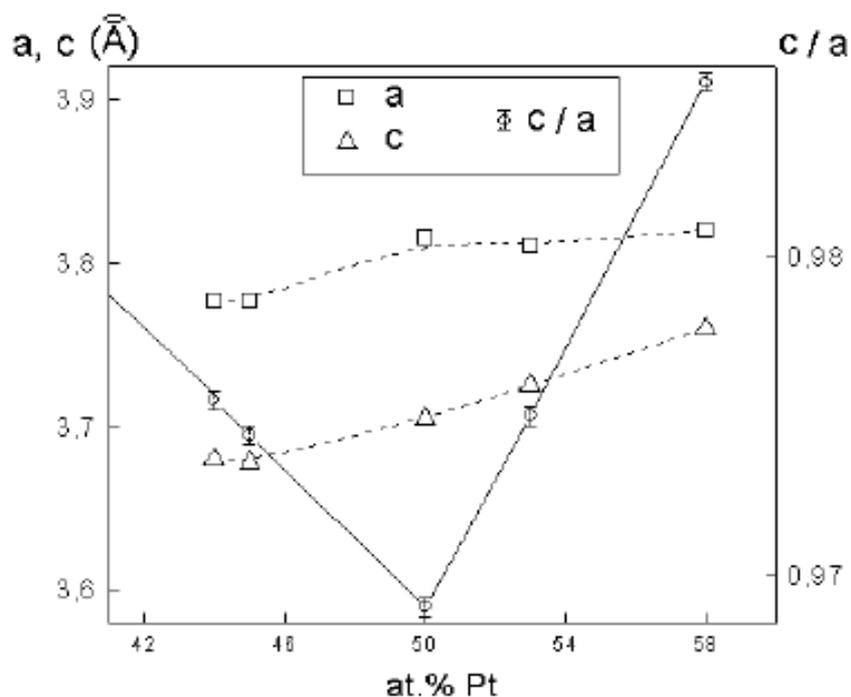


Figure II. 14: Effet de la composition sur la tétragonalité de la maille [Leroux 1988] : paramètres de maille dans le plan (\square) et perpendiculaire au plan (Δ), et rapport a/c (\circ).

II. 3. Le système Fe-Pt

Le système fer-platine est d'un grand intérêt du point de vue du magnétisme du fait de la diversité des états magnétiques qui peuvent y être observées : ferromagnétisme (doux ou dur), antiferromagnétisme ou paramagnétisme. Les paramètres physiques déterminant chacun de ces états sont la composition chimique, le degré d'ordre chimique et la température. La forte anisotropie de la phase $L1_0$ du système équiatomique FePt a attiré une attention toute particulière, en raison des applications possibles comme support pour l'enregistrement magnétique [Coffey 1995] ou comme aimants permanents [Liu 1998].

Pour bien choisir les conditions de préparation des alliages massifs et les conditions de croissance des couches minces d'alliages, il faut prendre en compte le diagramme de phases (figure II. 15) des alliages $Fe_{1-x}Pt_x$ massifs.

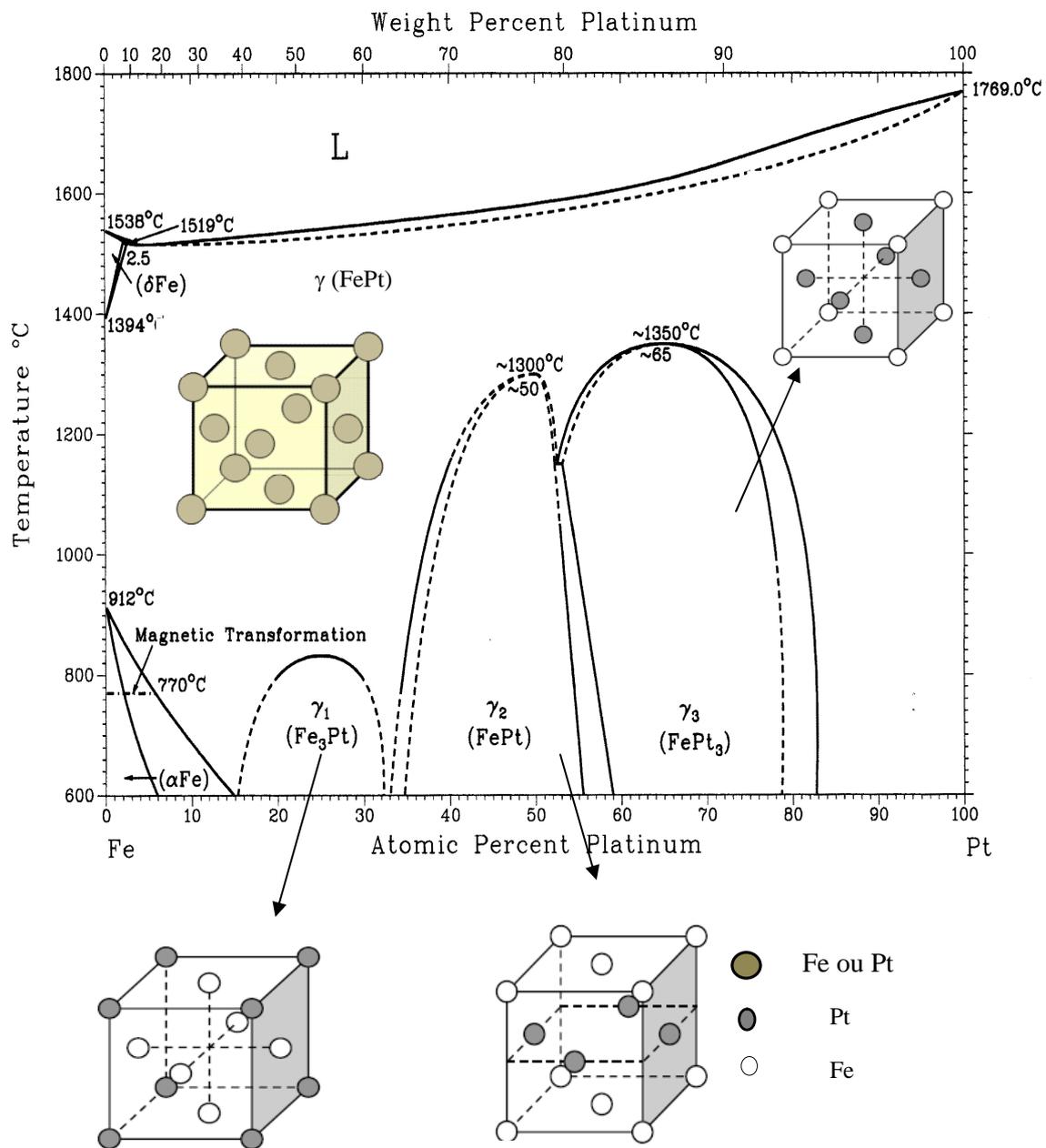


Figure II. 15 : Diagramme de phases de l'alliage FePt massif. [Massalsky 1996; Fredriksson 2003].

On y note la présence de deux phases ordonnées : la phase tétragonale centrée $L1_0$, dont la composition est proche de $Fe_{50}Pt_{50}$ et les phases cubiques à faces centrées $L1_2$, avec les deux compositions moyennes $Fe_{75}Pt_{25}$ et $Fe_{25}Pt_{75}$. La température de transition ordre-désordre de FePt indiquée sur le diagramme de phases est de $1300^{\circ}C$.

Le paramètre d'ordre varie de 1 à 0.65 entre 0 K et T_C (figure II. 16).

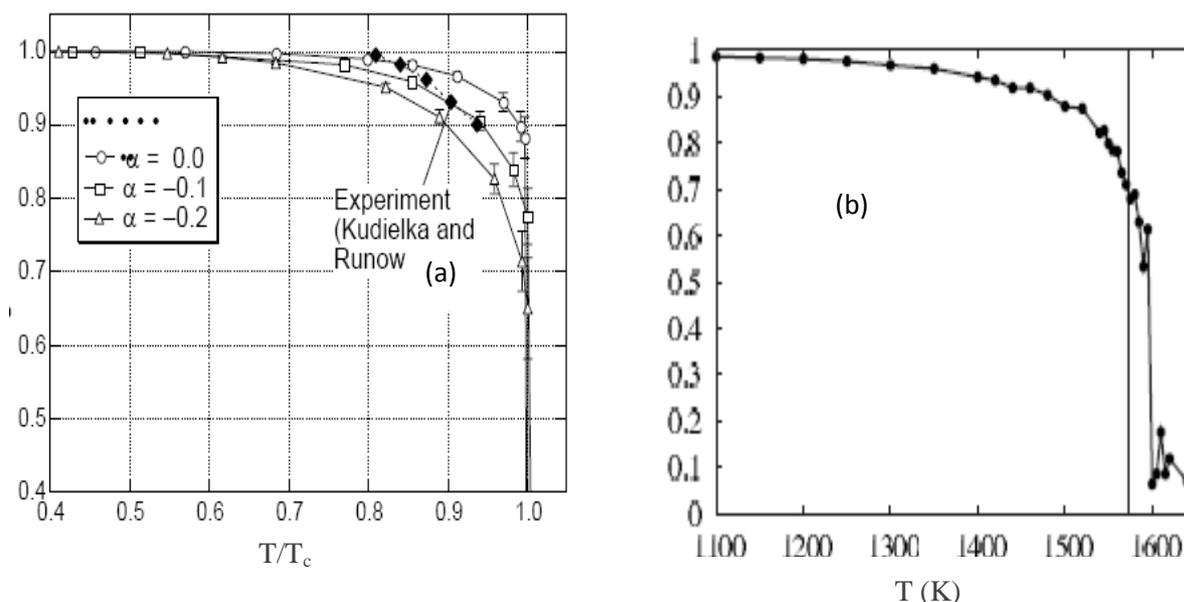


Figure II. 16:

(a) : Evolution du paramètre d'ordre avec la température dans l'alliage FePt de type $L1_0$, la température est normalisée à la température de transition ordre-désordre [Sundaresen 1963; Kudielka 1976 ; Nosé 2003].

(b) : Variation du paramètre d'ordre (transition $L1_0$ -A1) avec la température, obtenue par simulations MC dans FePt [WHANG 1998]. La température de transition $T_c = 1573$ K est déterminée expérimentalement par [Ullmaier 1991].

II. 4. Préparation et caractérisation des échantillons

Les échantillons utilisés FePt et CoPt (fournis par le Professeur Tanaka par l'intermédiaire du Professeur Numakura) ont été préparés au département des sciences des matériaux et de l'ingénierie de l'université de Kyoto au Japon.

Un lingot d'alliage FePt (CoPt) a d'abord été préparé par fusion à arc à partir d'un mélange approprié de Fe (99.99%) (Co (99.99%)) et Pt (99.95%) sous atmosphère d'argon. Une barre monocristalline de 12 mm de diamètre a été obtenue en utilisant la méthode de tirage de Bridgman (la *méthode de Bridgman verticale* est le processus de croissance de cristaux monocristallins décrit ci-après).

Le matériau à rendre monocristallin est mis dans un creuset dans un four sous vide. Le four est ensuite chauffé avec un gradient de température vertical, de sorte que le matériau soit en phase liquide dans le haut du creuset, et sous forme solide dans le bas du creuset qui est en pointe. Le creuset est ensuite lentement tiré vers le bas, de la zone chaude vers la zone froide, afin de provoquer la cristallisation. La réussite dépend de la présence d'un seul cristal au fond du creuset en début de tirage et de sa croissance pour envahir tout le haut du cristal. Plusieurs essais sont souvent nécessaires. La maîtrise de cette technique de croissance nécessite de contrôler précisément le gradient de température et la vitesse de tirage, et de les adapter au matériau à faire croître. Pour cela, il faut connaître la nature et l'importance des échanges d'énergie entre les différents éléments du système : le matériau en fusion, le cristal solidifié, le creuset, les éléments chauffants, les isolants thermiques, etc).

Après homogénéisation, les échantillons ont été taillés sous la forme d'un parallélépipède de faces parallèles aux plans de type (100) et recuit sous pression uniaxiale le long de la face la plus petite (un poids de l'ordre de 1kg est posé sur la surface de l'ordre de 0.5 cm^2) afin de préparer un monocristal de phase ordonnée $L1_0$. La phase tétragonale, constituée d'une succession de plans purs de Fe (Co) et de Pt le long de la direction [001], a un paramètre c légèrement plus petit que le paramètre a . Le recuit sous pression (figure II. 17) favorise ainsi la formation de l'ordre avec une direction de modulation de concentration [001] le long de l'axe selon lequel est appliquée la pression.

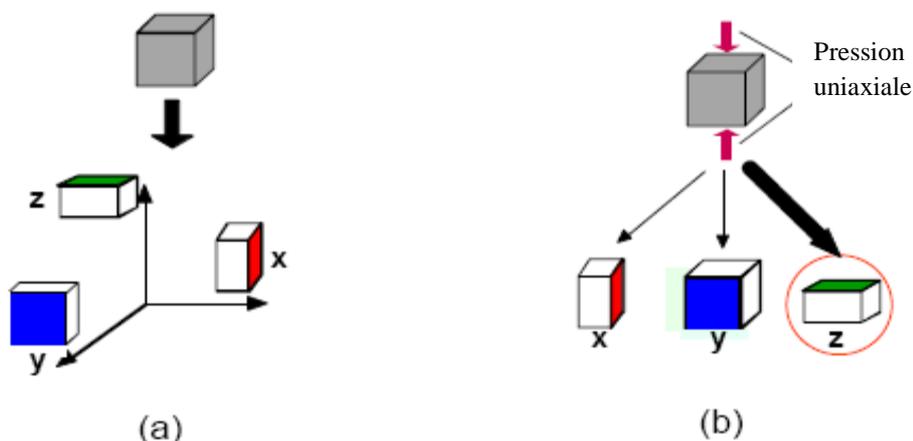


Figure II. 17: *Les différents variants d'élaboration (a) et pression uniaxiale pour l'obtention d'un cristal monovariant (b) [Nosé_Th2005].*

II. 4. 1. Diffraction Laue

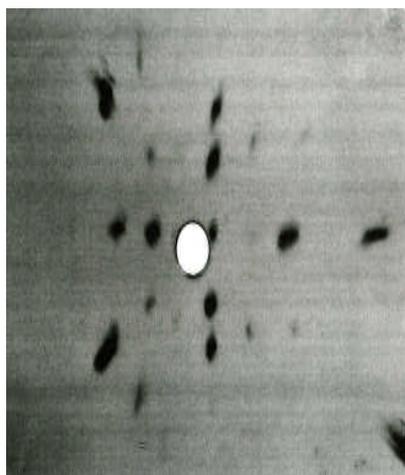
Dans la méthode de Laue un monocristal est maintenu immobile dans un faisceau polychromatique. La direction du faisceau incident reste fixe par rapport à l'échantillon. Une famille de plans réticulaires (hkl) d'équidistance d_{hkl} faisant l'angle θ avec le faisceau direct diffracte la longueur d'onde λ_θ quand la condition de Bragg $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda_\theta$ est satisfaite.

La méthode de Laue n'est pratiquement jamais utilisée pour déterminer la structure cristalline. En effet un même plan peut trouver plusieurs longueurs d'ondes qui subiront chacune une réflexion d'ordre déterminé ; ainsi une seule tache peut être la superposition d'un certain nombre de réflexions d'ordres différents. Ceci rend difficile la détermination de l'intensité réfléchie, et donc la détermination de la base. On voit donc qu'en général, il est impossible de savoir quelle longueur d'onde aura contribué à la formation d'une réflexion. En conséquence, un diagramme de Laue ne peut pas renseigner sur les distances réticulaires, donc sur les paramètres linéaires du réseau. Une tache du diagramme correspond à une famille de plans réticulaires, les diagrammes indiquent la position relative des différents plans réticulaires et permettent donc la mise en évidence des symétries internes de l'échantillon.

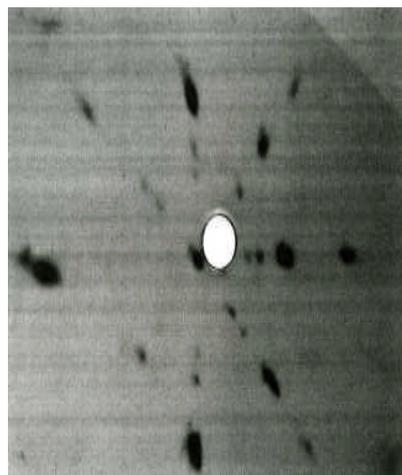
Si le faisceau est orienté parallèlement à un élément de symétrie du cristal, la figure de diffraction présentera la même symétrie. (Si un cristal, possédant un axe de symétrie d'ordre 4, est orienté avec cet axe parallèle au faisceau, le diagramme de Laue aura une symétrie d'ordre 4). Les taches de diffraction sont recueillies sur un film radiographique plan, placé normalement à la direction du faisceau. On distingue deux variantes suivant que l'on enregistre les rayons diffractés ou réfléchis (transmission ou réflexion)

Le premier échantillon FePt n'avait été testé que par diffraction Laue de rayons X en plusieurs points de la surface et avait été trouvé monocristallin. Lors des mesures de phonons à 300K, nous avons trouvé de nombreux phonons non attendus d'après la structure $L1_0$ et avons dû nous rendre à l'évidence que le cristal contenait en volume d'autres cristallites de volume comparable à celui détecté par diffraction Laue de rayons X qui ne teste que la surface de l'échantillon. Nous avons trouvé des pics de Bragg indésirables par un balayage systématique du réseau réciproque pendant une nuit.

Par la suite les échantillons ont été testés par diffraction Laue de neutrons à l'ILL grâce à la bonne volonté de Ross Stewart (du fait de l'impossibilité de faire des tests en Laue au LLB) et ont été trouvés monocristallins dans le volume (figure II. 18). Sur 2T1, nous avons trouvé les pics de Bragg dans les directions attendues et vérifié que l'échantillon était en majorité ordonné dans la direction attendue (figure II. 19). Le petit pic à grand angle peut être attribué aux grains ordonnés dans les deux autres directions.



Echantillon placé avec le faisceau presque parallèle à [001]



Echantillon placé avec le faisceau presque parallèle à [110]

Figure II. 18: *Diffraction Laue de neutrons de l'échantillon CoPt*

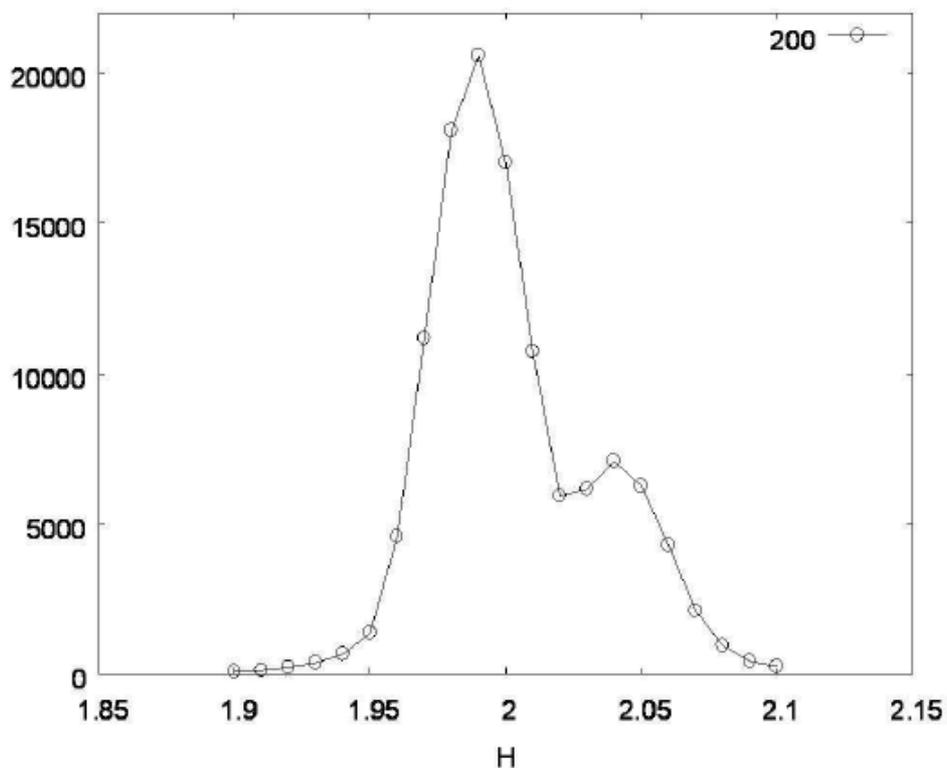


Figure II. 19 : *Mesure du pic de Bragg 200 de FePt à température ambiante avec le spectromètre 2T1.*

II. 4. 2. Mesure des paramètres de maille et de la dilatation thermique

Durant nos expériences de neutrons, la mesure des pics de Bragg sur le spectromètre trois axes 2T1 nous a permis d'observer l'évolution des paramètres de réseau a et c de FePt. Les résultats de nos mesures, faites avec un pas de $5^\circ\text{C}/\text{minute}$, sont reportés sur la Figure II. 20.

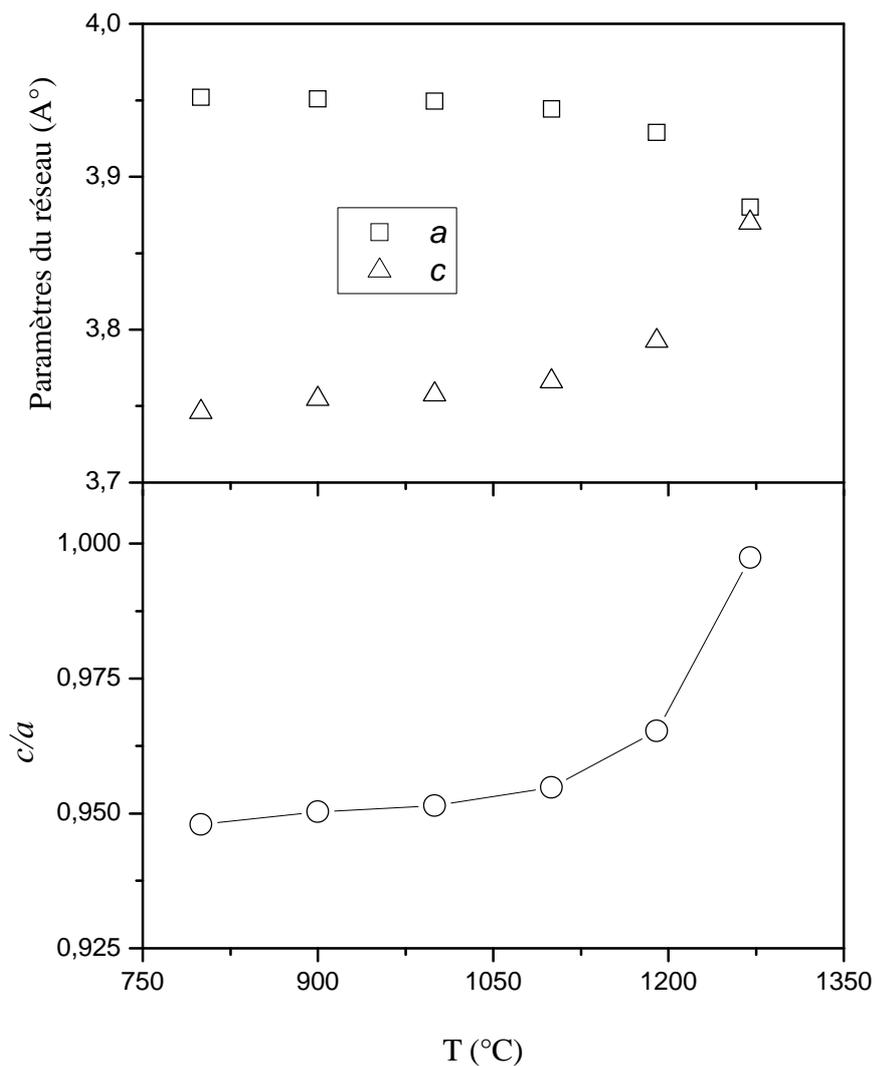


Figure II. 20: Evolution des paramètres de maille et du rapport c/a avec la température dans l'alliage FePt

Alors que le paramètre hors du plan (c) augmente avec la température, ce qui est classique, le paramètre dans le plan (a) diminue avec celle-ci, ce qui est dû à la diminution de l'ordre. Loin de la transition ordre-désordre ($T_c = 1573 \text{ K}$), a et c varient peu avec la température alors qu'ils ont une variation rapide à l'approche de la transition lorsque l'ordre varie beaucoup. L'évolution thermique des paramètres a et c semble être une caractéristique commune aux alliages binaires de structure $L1_0$, puisque ce comportement a déjà été observé pour le NiPt, CoPt [Leroux 1988] et FePd [Mehaddene 2004a ; Mehaddene 2004b].

L'élévation de la température communique aux atomes une énergie supplémentaire : ceux-ci oscillent autour de leur position d'équilibre avec des amplitudes croissantes. Du fait de la dissymétrie des forces interatomiques, les atomes ne sont pas des oscillateurs harmoniques et l'écart par rapport à l'équilibre est d'autant plus important que l'excès d'énergie est plus grand, c'est-à-dire que la température est plus élevée. Cet effet n'est autre que la dilatation thermique [Philibert 1998 ; Pierron-Bohnes 2007]. Celle-ci peut se calculer sur la base d'un développement de l'énergie de cohésion $U(r)$ jusqu'au troisième ordre pour tenir compte de la dissymétrie, donc de l'anharmonicité.

$$\Delta U = U(r) - U(r_0) = \alpha\delta^2 - \beta\delta^3 \quad \text{avec} \quad \delta = \frac{r - r_0}{r_0} = \frac{a - a_0}{a_0}$$

La probabilité d'un écart δ à une température T , c'est-à-dire d'un excès d'énergie ΔU est donné par le facteur de Boltzman $\exp(-\Delta U / k_B T)$. La valeur du déplacement moyen vaut :

$$\langle \delta \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \delta \exp(-\Delta U / k_B T) d\delta}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\Delta U / k_B T) d\delta}$$

Le dénominateur a pour but de normaliser les probabilités. Après avoir substitué son développement à ΔU , on trouve après quelques intégrations élémentaires :

$$\langle \delta \rangle = \frac{3\beta}{4\alpha^2} k_B T$$

La dilatation (figure II. 21) est proportionnelle à la température avec un coefficient de dilatation linéaire proportionnel au coefficient d'anharmonicité β , inversement proportionnel au carré de α . Le coefficient de dilatation thermique qui est due à l'anharmonicité de l'énergie totale est: $\alpha_p = \left(\frac{1}{V_0} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$.

Dans le cas d'une structure cubique $\frac{\Delta V}{V_0} = 3 \langle \delta \rangle$, pour δ petit, $\alpha_p = \frac{9\beta}{4\alpha^2} k_B$.

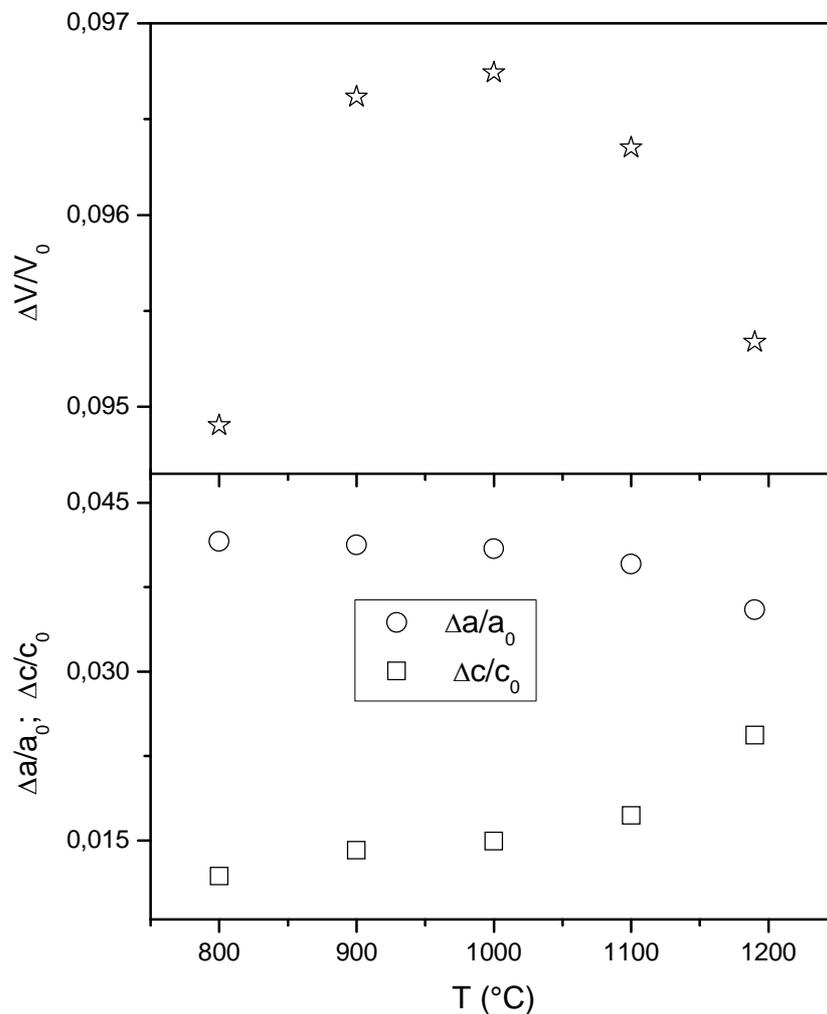


Figure II. 21: Evolution de $\Delta a/a_0$, $\Delta c/c_0$ et $\Delta V/V_0$ avec la température dans l'alliage FePt .

Chapitre III

Mesure des spectres de phonons dans *FePt*

Dans les métaux cubiques, le mécanisme de base de la mobilité atomique consiste en des sauts d'atome vers des lacunes (sites inoccupés) plus proches voisines. Les quantités thermodynamiques importantes pour la mobilité sont donc l'énergie de formation des lacunes (E_F), qui détermine leur concentration, et leur énergie de migration (E_M). L'un des moyens de déterminer l'énergie de migration des lacunes dans un matériau est la mesure du spectre de phonons par diffusion inélastique de neutrons. Une analyse adéquate permet d'en déduire l'énergie de migration selon le modèle de Schober *et al.* [**Schober 1992**] qui a donné un très bon accord entre les valeurs mesurées et calculées dans les métaux cubiques à faces centrées (chapitre V).

Les principaux résultats des mesures des spectres de phonons par diffusion inélastique de neutrons et leur simulation dans le modèle de Born-Von Karman sont présentés dans ce chapitre (FePt) et dans le chapitre suivant (CoPt).

Les calculs d'ajustement des constantes de force, de facteurs de structure dynamique et de densité d'états de phonons évoqués dans ce chapitre et le chapitre précédent ont été faits en utilisant le programme « genax2 » écrit par W. Reichardt (Forschung Centrum, Karlsruhe).

III. 1. Courbes de dispersion

Les courbes de dispersion de FePt ont été mesurées à trois températures différentes : 300K et 1273K dans la phase ordonnée de structure $L1_0$ et 1573K dans la phase désordonnée cubique à faces centrées (cfc). Une première semaine d'expérience en 2005 nous a permis de mesurer les spectres de phonons dans 3 plans du réseau réciproque de FePt ordonné $L1_0$ à 300 K. Lors de notre semaine d'expérience en 2006 pour mesurer le système FePt de part et d'autre de la température de transition ordre-désordre, nous avons dans un premier temps commencé les mesures de diffusion inélastique de neutrons dans la phase $L1_0$ dans l'échantillon de FePt (1273K) juste en dessous de la température de transition ordre-désordre. A cause d'un problème expérimental avec le four, nous n'avons pas pu effectuer les mesures à haute température dans la phase cfc, car l'échantillon était devenu polycristallin suite à une chute brutale de la température.

Il a fallu attendre 2008 pour faire un autre essai, le temps que l'équipe japonaise fabrique un nouveau échantillon et qu'une nouvelle proposition d'expérience soit acceptée au LLB. Malheureusement, un autre problème avec le four a eu le même effet et les mesures dans la phase cfc ne sont que très partielles.

Pour les mesures à haute température l'échantillon est monté dans un four sous vide secondaire (vide de l'ordre de 10^{-6} torr). La température de l'échantillon est contrôlée par deux thermocouples indépendants avec une incertitude de l'ordre de 10 K.

A température ambiante, les courbes de dispersion de phonons ont été mesurées dans cinq directions de haute symétrie de l'espace réciproque : [100], [110], [111], [101] et [001], c'est-à-dire pour un vecteur de diffusion q de la forme $[\xi 00]$, $[\xi \xi 0]$, $[\xi \xi \xi]$, $[\xi 0 \xi]$ et $[00 \xi]$ où ξ est exprimé en unité de réseau réciproque $2\pi/a$. Ceci a nécessité d'amener les plans (010), (110) et (001) dans le plan de diffusion. Ces changements de plan sont aisés à température ambiante car l'échantillon est maintenu par une enveloppe d'aluminium collée sur le goniomètre.

La plupart des phonons ont été mesurés avec le vecteur de diffusion situé dans les plans (010) et (110). Toutefois, pour avoir accès aux branches transverses dans la direction [110], le plan (001) a été amené dans le plan de diffusion.

A haute température seul le plan de diffusion (110) a été investigué donnant accès à des phonons dans les directions [110], [111] et [001], la mesure des deux autres types de phonons dans les directions [101] et [100] aurait nécessité de ramener d'autres plans que le plan (110) dans le plan de diffusion en cassant le vide et en abaissant la température. Le temps de faisceau qui nous avait été alloué ne nous permettait pas de le faire.

Nous n'avons pas pu terminer les mesures dans la phase désordonnée cubique à faces centrées (cfc) suite à la recristallisation du cristal. La mesure des courbes de dispersion de phonons a été faite dans un seul plan à 1573 K. L'analyse de ces mesures incomplètes nous a permis de déterminer grossièrement les courbes de dispersion des phonons et les propriétés thermodynamiques.

Les mesures ont été effectuées en gardant le module du vecteur d'onde final constant à 2.662 \AA^{-1} (θ_A constant), en création de phonon ($|k| > |k'|$). Ce choix n'est pas fortuit. En effet, dans la gamme de transfert de moments intéressante, le rendement du réacteur, source de neutrons thermiques, suit une courbe en cloche dont le maximum se trouve dans la région des k ou λ_i favorables à de tels transferts (*Annexe 3*).

Nous nommerons les points du réseau réciproque dans celui du réseau cubique à faces centrées (réseau réciproque cubique centré) même dans le cas de la phase $L1_0$ tétragonale.

Les zones de Brillouin dans les quelles les phonons ont été mesurés ont été choisies de façon à avoir un maximum de neutrons détectés et de manière à connaître de façon certaine le mode mesuré. Ces renseignements s'obtiennent par une étude du facteur de structure dynamique de chaque mode en fonction du transfert de moment Q et du vecteur d'onde q par un calcul de simulation (*Chapitre I, figure I. 3a, b, c*) en utilisant le programme genax2s développé par Bernard Hennion.

Le réseau de Bravais de la structure $L1_0$ est tétragonal simple avec deux atomes par maille élémentaire. On s'attend donc à mesurer $3 \times 2 = 6$ branches : 3 branches acoustiques et $6 - 3 = 3$ branches optiques, conformément à ce que prévoit la dynamique vibrationnelle. Quelques branches transverses sont dégénérées le long de la direction $[001]$ pour la phase ordonnée $L1_0$ et le long des directions $[001]$ et $[111]$ pour la phase cubique à faces centrées. Du fait de la symétrie quadratique de la structure $L1_0$, les courbes de dispersion dans les directions $[001]$ et $[100]$ sont différentes.

III. 1. 1. Courbes de dispersion à 300 K

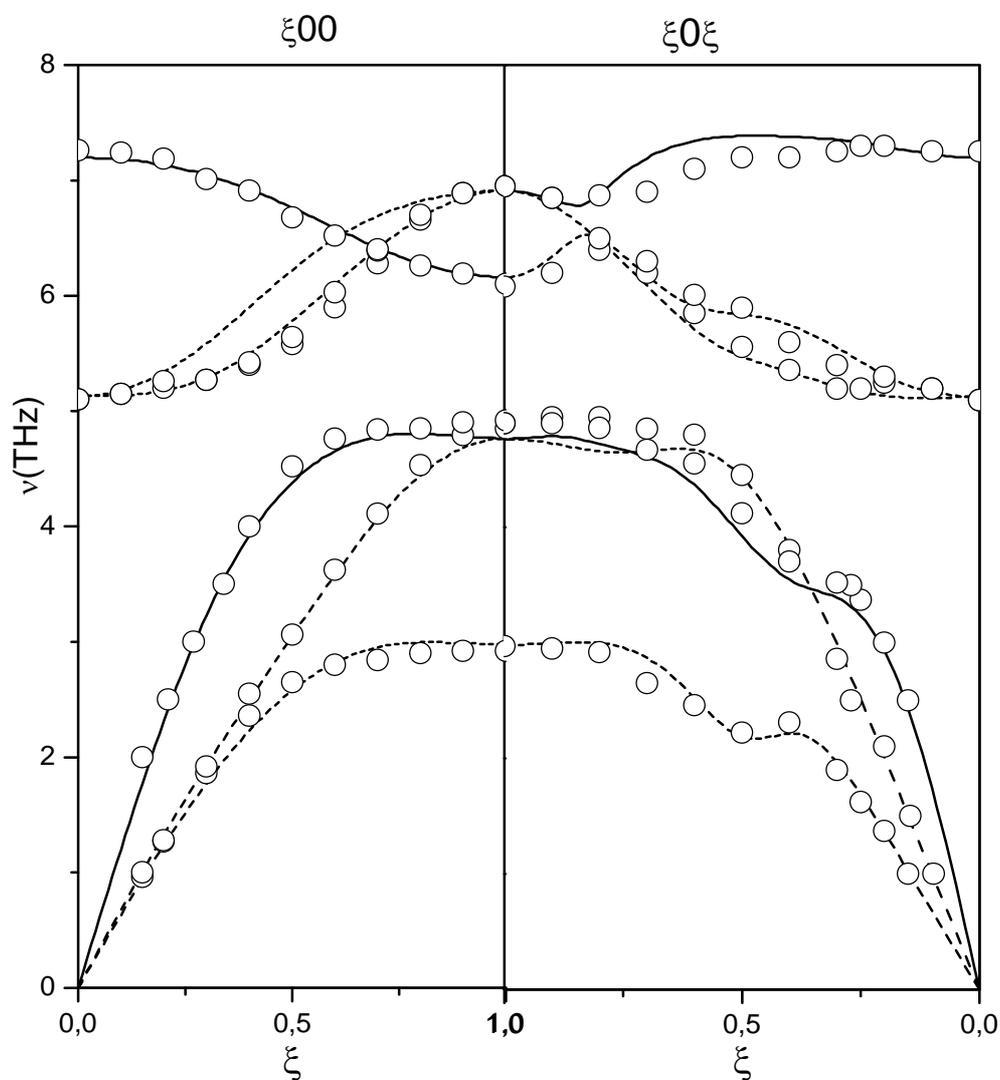


Figure III. 1a : *Courbes de dispersion dans les directions de haute symétrie ($[\xi 0 0]$ et $[\xi 0 \xi]$) à 300 K dans FePt. Les cercles correspondent aux données expérimentales, les traits au résultat de l'ajustement dans un modèle de Born-von-Karman. Dans le cas des directions de polarisation pure, les traits continus et discontinus représentent les modes longitudinaux et transverses respectivement.*

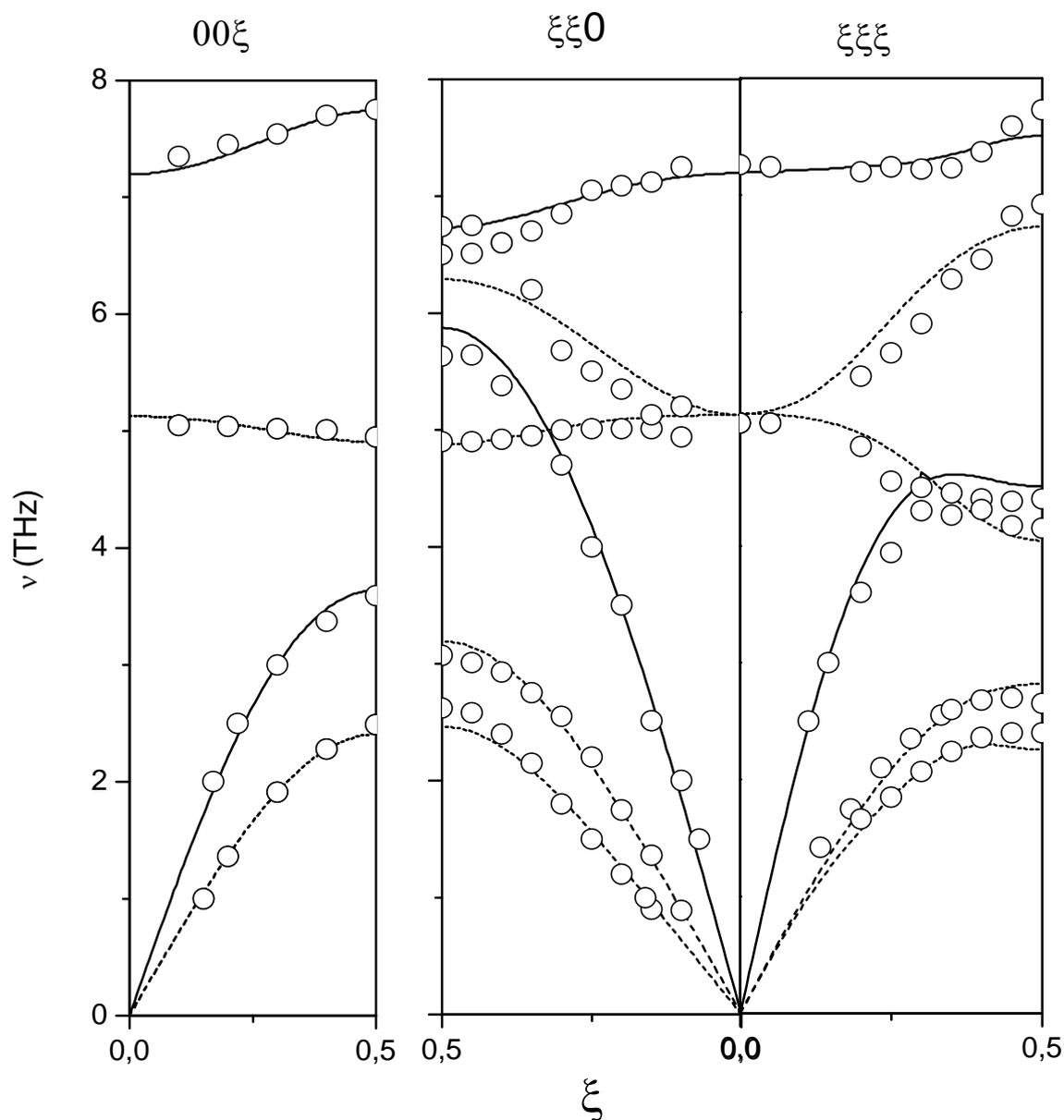


Figure III. 1b : *Courbes de dispersion dans les directions de haute symétrie ($[00\xi]$, $[\xi\xi0]$ et $[\xi\xi\xi]$) à 300 K dans FePt. Les cercles correspondent aux données expérimentales, les traits au résultat de l'ajustement dans un modèle de Born-von-Karman. Dans le cas des directions de polarisation pure, les traits continus et discontinus représentent les modes longitudinaux et transverses respectivement.*

III. 1. 2. Courbes de dispersion à 1273 K

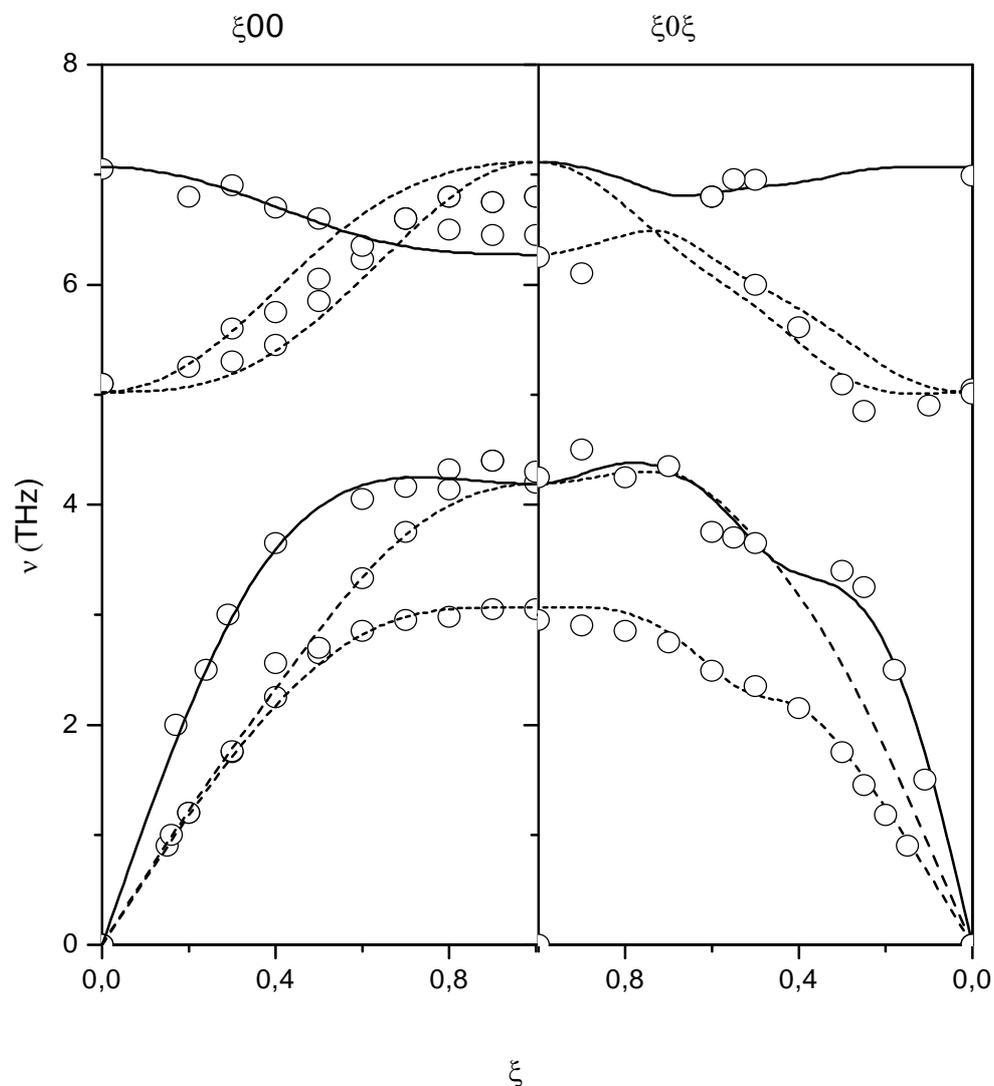


Figure III. 2a : *Courbes de dispersion dans les directions de haute symétrie ($[\xi 00]$ et $[\xi 0\xi]$) à 1273 K dans FePt. Les cercles correspondent aux données expérimentales, les traits au résultat de l'ajustement dans un modèle de Born-von-Karman. Dans le cas des directions de polarisation pure, les traits continus et discontinus représentent les modes longitudinaux et transverses respectivement.*

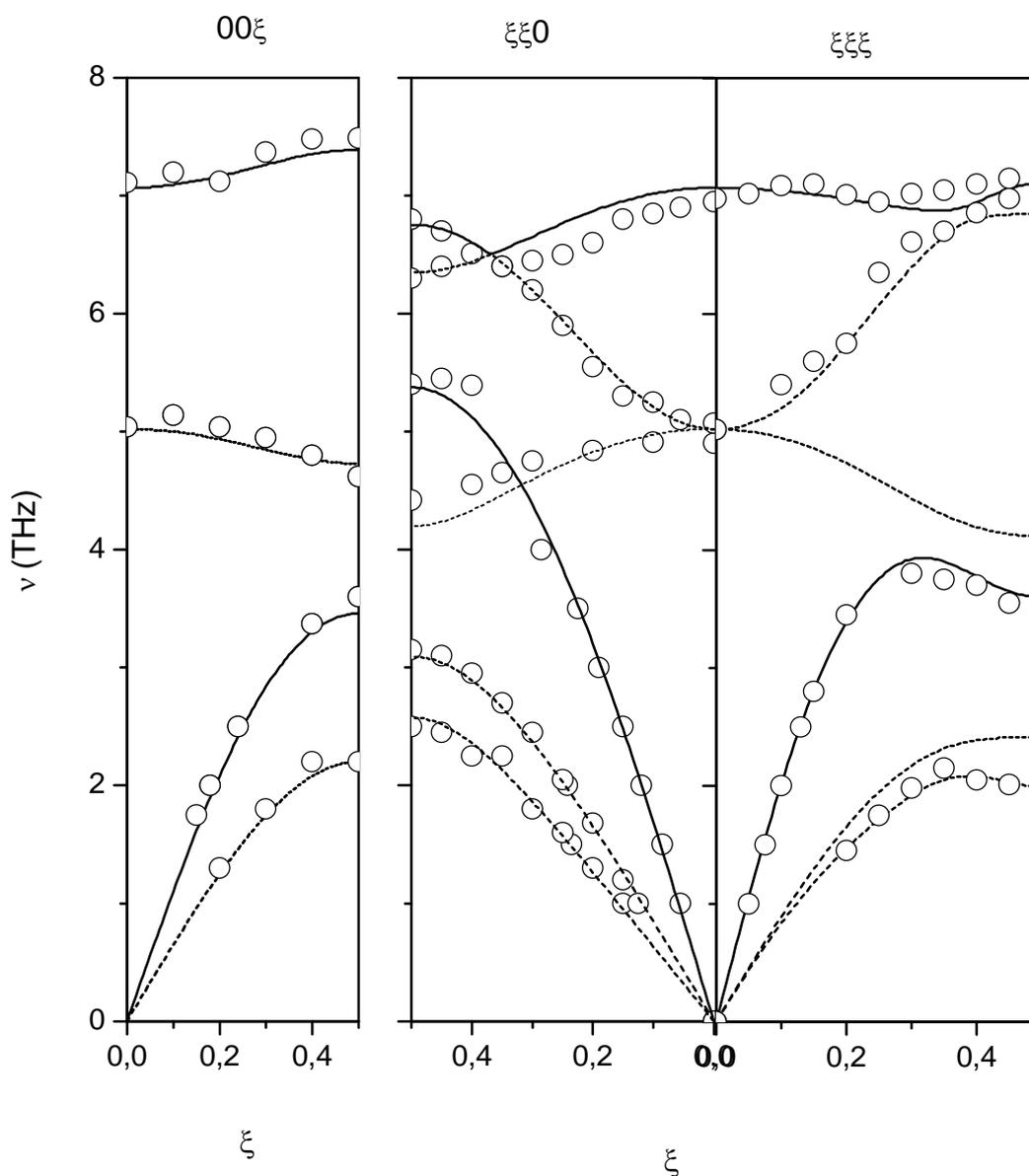


Figure III. 2b : *Courbes de dispersion dans les directions de hautes symétries ($[00\xi]$, $[\xi\xi0]$ et $[\xi\xi\xi]$) à 1273 K dans FePt. Les cercles correspondent aux données expérimentales, les traits au résultat de l'ajustement dans un modèle de Born-von-Karman. Dans le cas des directions de polarisation pure, les traits continus et discontinus représentent les modes longitudinaux et transverses respectivement.*

Aucune bande interdite n'a été observée entre les modes acoustiques et optiques malgré l'apparition de modes de hautes fréquences (aux alentours de 6 à 7 THz). Cela se traduira par l'absence de gap dans le tracé de la densité d'état qui fera l'objet d'un prochain paragraphe.

D'une manière générale, on observe une décroissance de l'ensemble des fréquences lorsque la température augmente. La décroissance est plus prononcée dans le cas des branches optiques et acoustiques longitudinales.

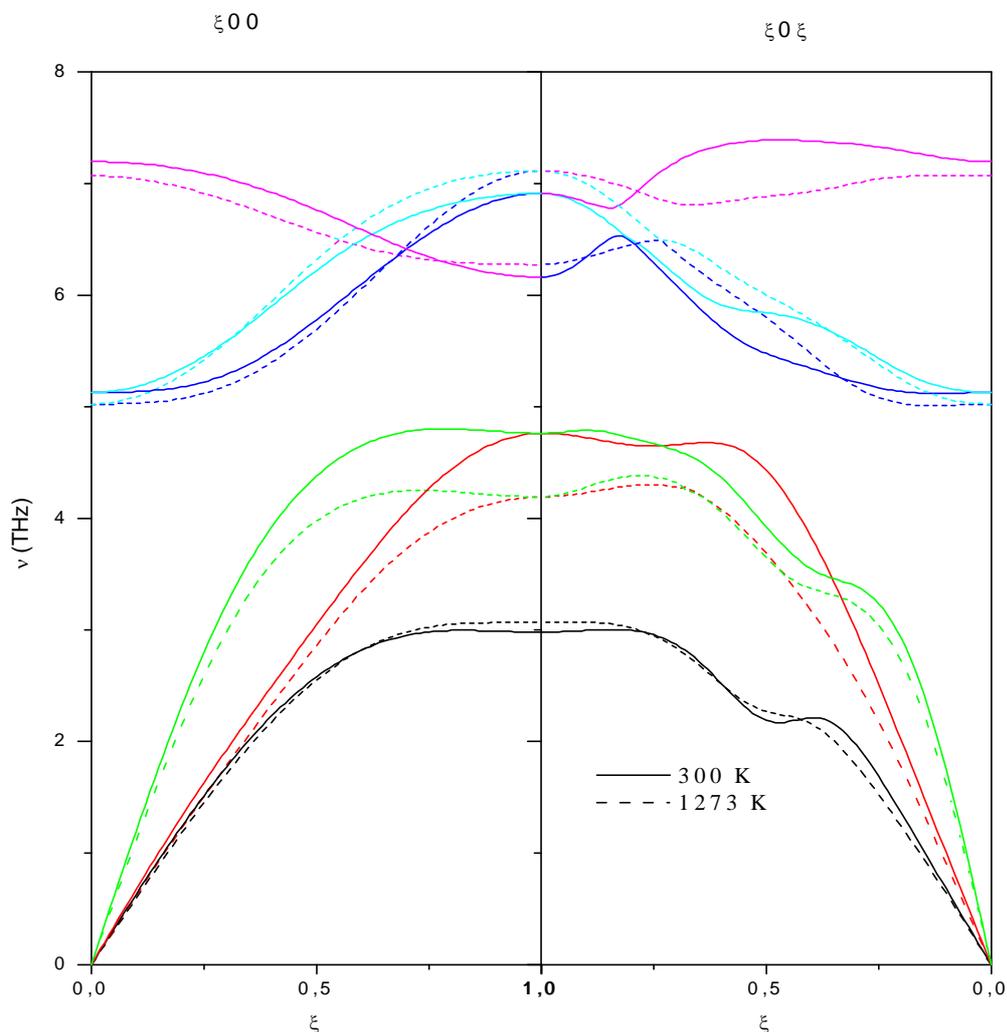


Figure III. 3a: *Comparaison des ajustements de Born-Von-Karman en fonction de la température dans la phase ordonnée $L1_0$.*

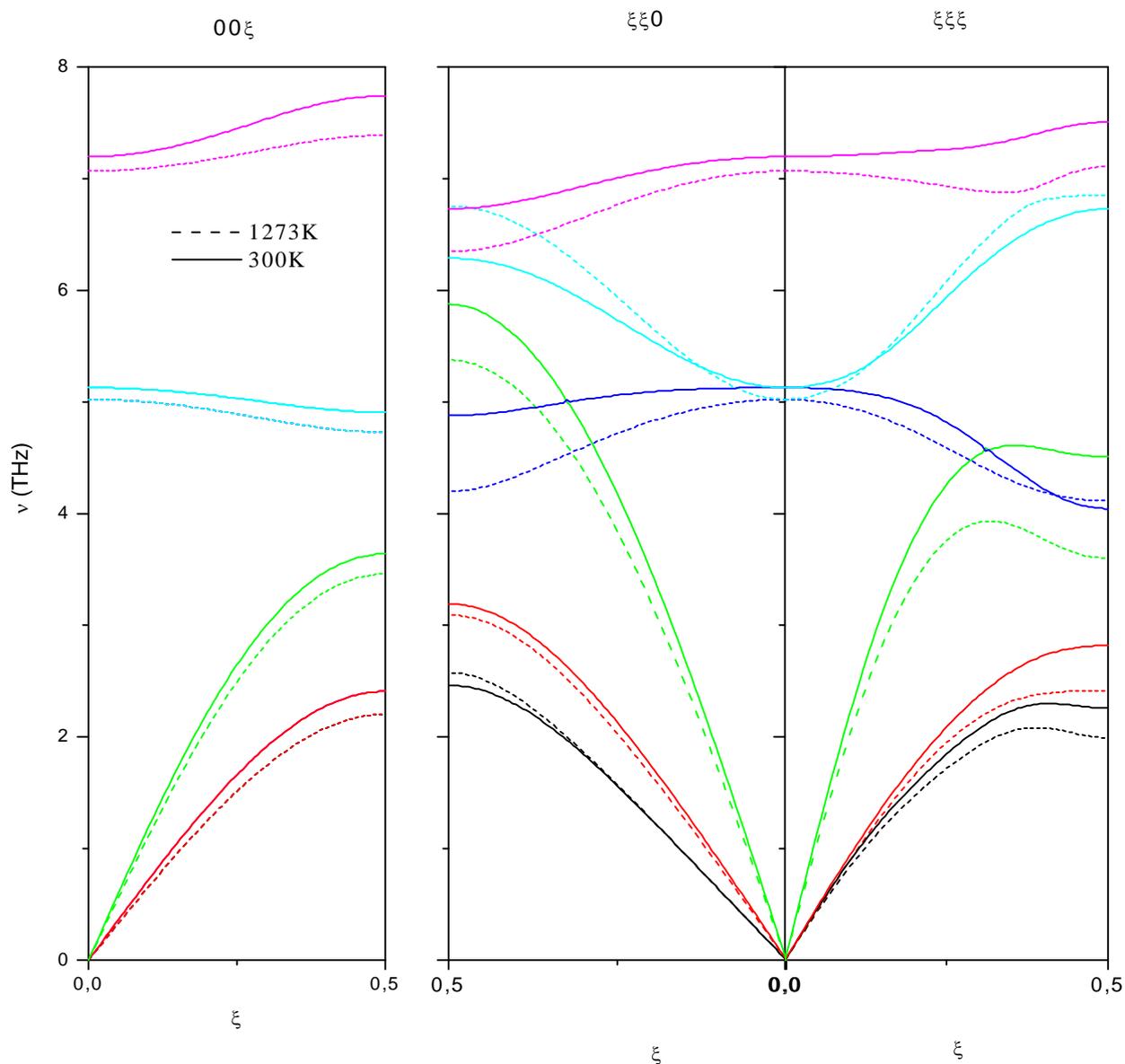


Figure III. 3b: *Comparaison des ajustements de Born-Von-Karman en fonction de la température dans la phase ordonnée $L1_0$.*

III. 1. 3. Courbe de dispersion à 1573 K

Dans la phase désordonnée (cubique à faces centrées) dont la symétrie est plus importante, le nombre de constantes de force est considérablement réduit. Les courbes de dispersion ont été reproduites d'une manière satisfaisante avec un jeu de 6 constantes de forces.

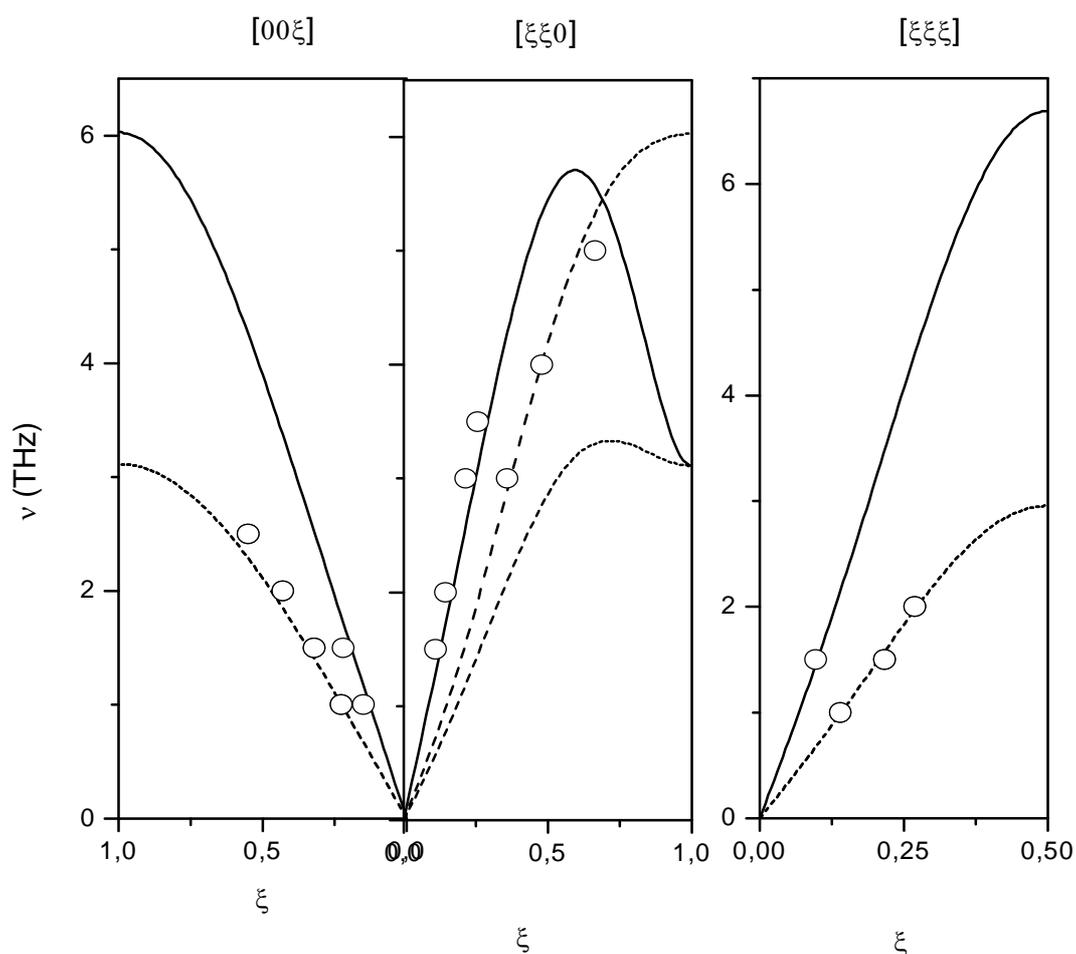


Figure III. 4 : *Courbes de dispersion dans les directions de hautes symétries ($[00\xi]$, $[\xi\xi0]$ et $[\xi\xi\xi]$) à 1573 K dans FePt. Les cercles correspondent aux données expérimentales, les traits au résultat de l'ajustement dans un modèle de Born-von-Karman. Dans le cas des directions de polarisation pure, les traits continus et discontinus représentent les modes longitudinaux et transverses respectivement.*

III. 2. Calcul des constantes de forces interatomiques

Les constantes de force $\Phi(m, \lambda ; m, \lambda')$ sont ajustées selon le modèle de "forces axiales symétriques", initialement développé par Lehman et al. [Lehman 1962]. Dans ce modèle les constantes de forces sont de la forme :

$$\phi(m\lambda, m'\lambda') = (T_n(\lambda\lambda') - L_n(\lambda\lambda')) \begin{bmatrix} r_x^2 & r_x r_y & r_x r_z \\ r_x r_y & r_y^2 & r_y r_z \\ r_x r_z & r_y r_z & r_z^2 \end{bmatrix} - T_n(\lambda\lambda') \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

avec

$$(r_x, r_y, r_z) = \frac{r(m'\lambda') - r(m\lambda)}{|r(m'\lambda') - r(m\lambda)|}$$

où $r(m\lambda) = r_m + u(m\lambda)$ est la position de l'atome λ dans la cellule élémentaire m , $L_n(\lambda\lambda')$ et $T_n(\lambda\lambda')$ sont les constantes de force longitudinale et transverse entre les atomes λ et λ' $n^{\text{èmes}}$ plus proches voisins.

Ce modèle de forces suppose que l'énergie potentielle du cristal est une somme de potentiels sphériques à deux corps sur toutes les paires d'atomes $(m\lambda ; m'\lambda')$, permettant ainsi de réduire le nombre de constantes de force à deux, quelle que soit la paire d'atomes considérée et quelle que soit la distance qui les sépare.

La principale difficulté de l'ajustement est d'attribuer correctement les phonons mesurés aux branches de phonons calculées dans ce modèle, des erreurs dans cette attribution pouvant entraîner des résultats trompeurs. Une bonne détermination des constantes de force nécessite donc un processus itératif (diagramme 1): après la mesure d'un certain nombre de phonons facilement attribuables, un premier ajustement des constantes de force est effectué afin de calculer les facteurs de structure dynamique, qui eux-mêmes permettront d'attribuer plus précisément les autres phonons.

III. 2. 1. Ajustement Born-Von-Karman

- Approximation harmonique
- Symétrie de forces axiales (2 constantes de forces par liaison : Longitudinale L_n et transversale T_n)

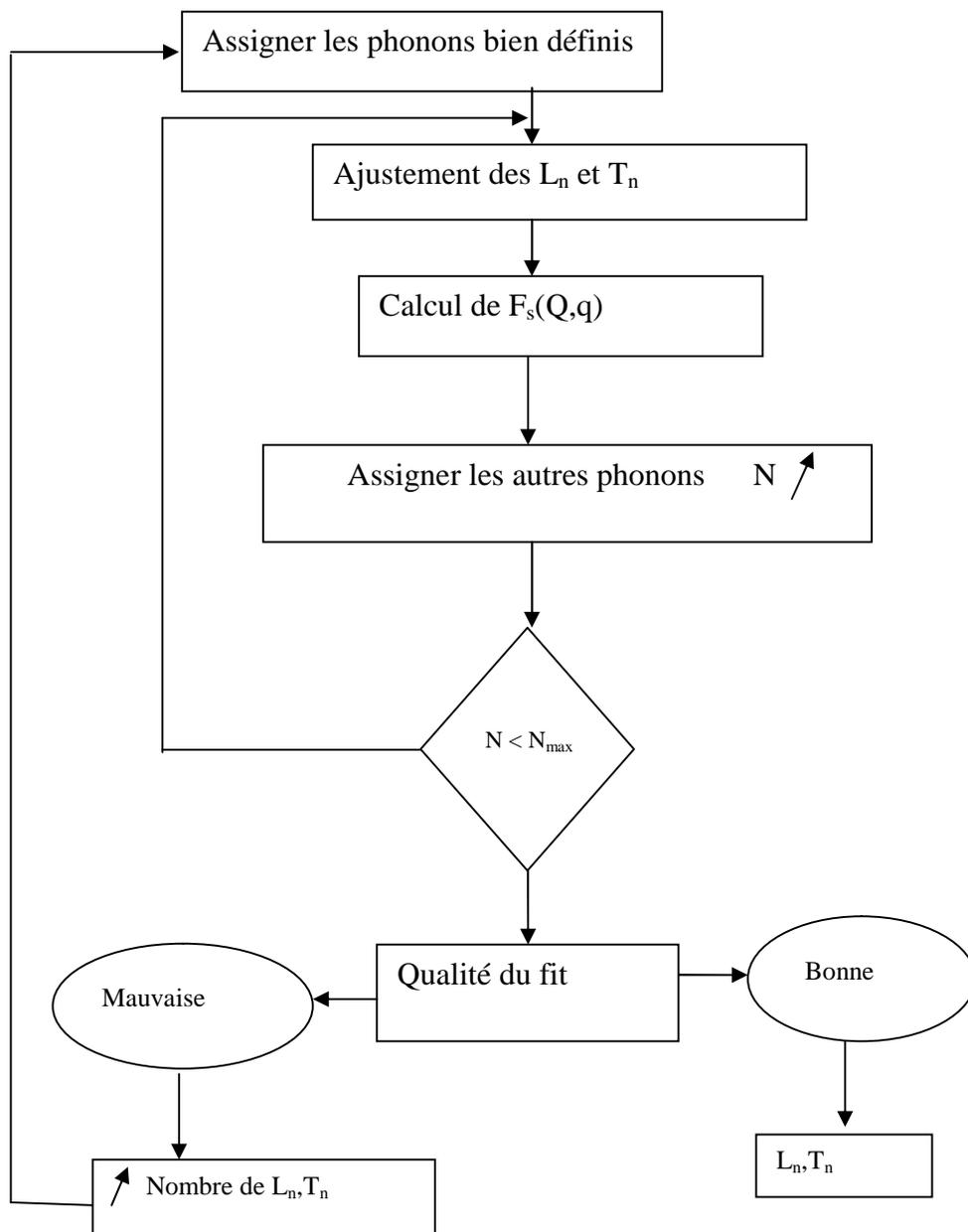


Diagramme 1: Processus itératif d'ajustement de Born-Von-Karman

La connaissance de ces facteurs de structure dynamique permet de trouver la région dans l'espace réciproque où les autres phonons peuvent être identifiés le plus clairement et mesurés avec la plus grande intensité. Les courbes de dispersion de phonons sont ainsi complétées peu à peu.

Le nombre de constantes de force pris en compte a été augmenté jusqu'à ce que l'écart résiduel entre l'ajustement et les points expérimentaux ne varie plus. Dans la phase solution solide cubique à faces centrées, nous avons considéré des interactions jusqu'aux troisièmes voisins, ce qui correspond à l'ajustement de 6 constantes de force.

Dans la phase ordonnée de structure $L1_0$, nous avons considéré des interactions jusqu'aux huitièmes voisins, ce qui correspond à l'ajustement de 28 constantes de force.

L'état d'ordre de l'alliage doit être pris en compte lors de l'ajustement. Dans la phase solution solide, on considère un site de masse égale à la moyenne des masses des deux constituants de l'alliage pondérés par leur concentration. Dans le cas de la phase ordonnée de structure $L1_0$, on prend en compte les probabilités d'occupation de chacun des sites de la maille élémentaire, on considère deux sites non équivalents occupés par les deux types d'atomes, Fe et Pt. Le changement de probabilité d'occupation aura pour effet de changer la masse de l'atome effectif. Cela renormalisera simplement les constantes de force (les constantes élastiques sont de la forme $C_{ij} = \rho v^2$ où ρ est la densité, v est la vitesse des phonons, donc C va varier comme la masse).

Les résultats de ces ajustements sont les lignes sur les figures III. 1, 2, 3. Les constantes de force correspondantes sont données dans les tableaux III. 1, 2 et 3. Nous avons estimé l'incertitude relative sur toutes les fréquences mesurées à 3%.

Le modèle de force utilisé étant basé sur l'approximation harmonique qui n'est strictement valable qu'à température inférieure à la température de Debye (317.9 K pour FePt), il doit être considéré comme un modèle phénoménologique permettant de caractériser les relations de dispersion aux deux températures supérieures. Une interprétation physique des résultats en termes de constantes de force n'est valable qu'à 300 K, mais il est clair que les interactions entre premiers et troisièmes voisins (de nature chimique différente) sont prédominantes.

III. 2. 2. Constantes de force aux différentes températures de mesure

300 K

Cellule	r/r_0	Interaction	$L_n(r)$	$T_n(r)$	dL_n	dT_n
1	0.9851	Fe-Pt	40.71(4)	-1.54(6)	0.11	0.08
2	1.0000	Fe-Fe	16.104	-1.704	0.17	0.08
3	1.0000	Pt-Pt	82.419	-3.872	0.41	0.09
4	1.3719	Fe-Fe	5.965	-2.369	0.19	0.11
5	1.3719	Pt-Pt	9.532	0.554	0.25	0.12
6	1.4142	Fe-Fe	0.100	-0.010	0.00	0.00
7	1.4142	Pt-Pt	6.712	-0.100	0.14	0.00
8	1.6976	Fe-Fe	1.000	-0.100	0.12	0.00
9	1.6976	Pt-Pt	0.100	-0.010	0.00	0.00
10	1.7235	Fe-Pt	1.167	-0.719	0.06	0.01
11	1.9703	Fe-Fe	5.757	-0.504	0.12	0.05
12	1.9703	Pt-Pt	0.100	-0.010	0.00	0.00
13	2.0000	Fe-Fe	0.100	-0.010	0.00	0.00
14	2.0000	Pt-Pt	0.100	-0.010	0.00	0.00

Tableau III. 1 : *Constantes de force longitudinales $L_n(r)$ et transversales $T_n(r)$ en $N.m^{-1}$, utilisées dans l'ajustement pour la phase $L1_0$ dans FePt à 300K et les barres d'erreurs respectives dL_n et dT_n .*

1273 K

Cellule	r/r_0	Interaction	$L_n(r)$	$T_n(r)$	dL_n	dT_n
1	0.9851	Fe-Pt	38.897	-1.728	0.19	0.09
2	1.0000	Fe-Fe	23.537	-1.492	0.46	0.33
3	1.0000	Pt-Pt	65.070	-2.989	0.48	0.22
4	1.3719	Fe-Fe	2.513	-0.269	0.39	0.33
5	1.3719	Pt-Pt	3.211	-0.015	0.31	0.00
6	1.4142	Fe-Fe	1.776	-3.677	0.34	0.23
7	1.4142	Pt-Pt	6.775	-0.617	0.30	0.21
8	1.6976	Fe-Fe	1.163	0.308	0.21	0.19
9	1.6976	Pt-Pt	1.687	-2.826	0.15	0.16
10	1.7235	Fe-Pt	0.597	-0.226	0.06	0.02
11	1.9703	Fe-Fe	6.345	-1.878	0.15	0.17
12	1.9703	Pt-Pt	-4.060	3.336	0.17	0.19
13	2.0000	Fe-Fe	0.100	-0.010	0.00	0.00
14	2.0000	Pt-Pt	0.100	-0.010	0.00	0.00

Tableau III. 2 : Constantes de force longitudinales $L_n(r)$ et transversales $T_n(r)$ en $N.m^{-1}$, utilisées dans l'ajustement pour la phase $L1_0$ dans FePt à 1273 K et les barres d'erreur respectives dL_n et dT_n .

La comparaison des constantes de force en fonction de la température dans la phase $L1_0$ est montrée sur la figure III. 5.

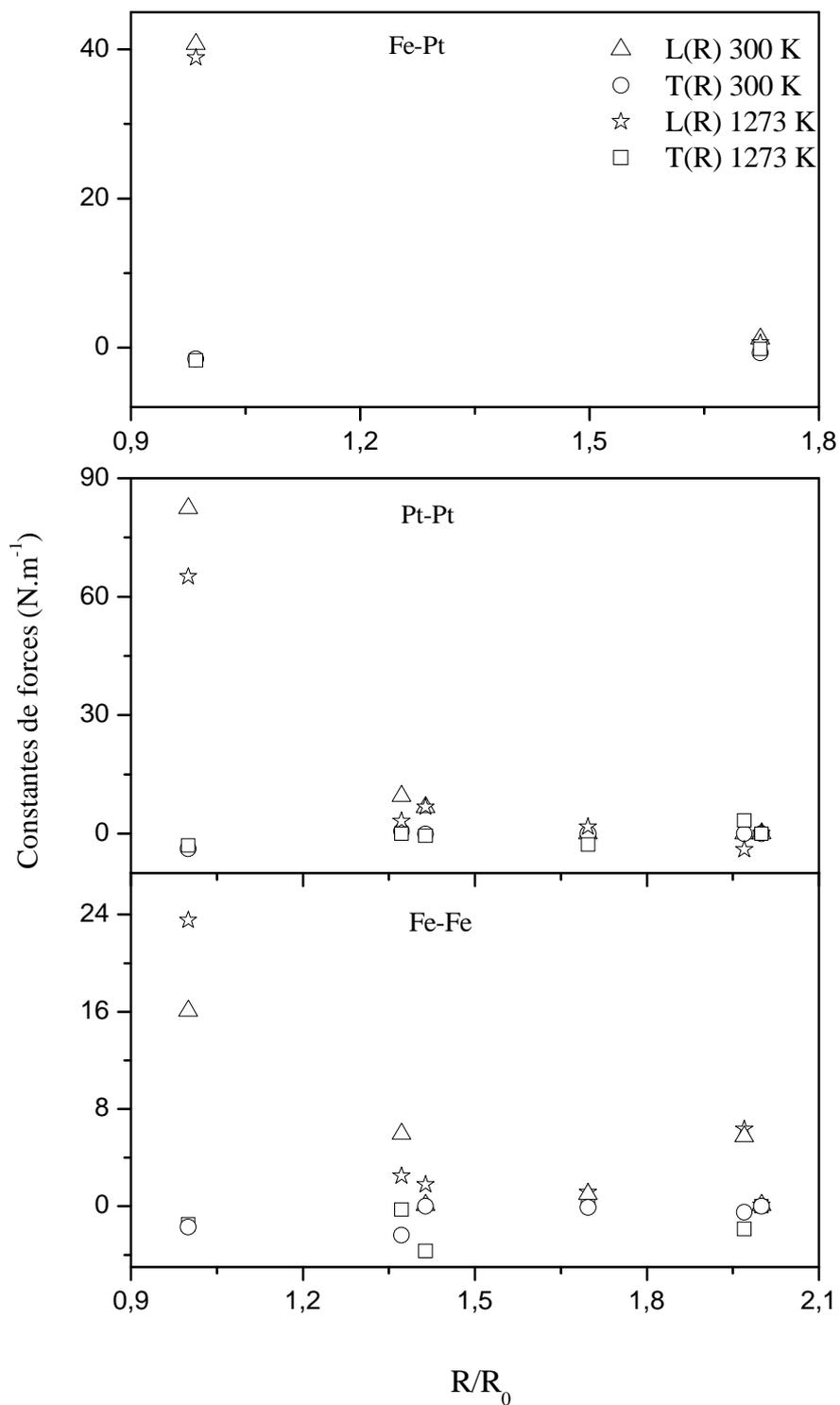


Figure III. 5 : Comparaison des constantes de force longitudinales $L(R)$ et transverses $T(R)$ en fonction de la température dans la phase $L1_0$.

1573 K

Cellule	r/r ₀	Interaction	L _n (r)	T _n (r)
1	0.7071	1 1	32.37700	-2.15000
2	1.0000	1 1	-0.14000	-0.96700
3	1.2247	1 1	800.00	-0.05000

Tableau III. 3 : Constantes de force longitudinales $L_n(r)$ et transversales $T_n(r)$ en $N.m^{-1}$, utilisées dans l'ajustement pour la phase cfc dans FePt.

III. 3. Densités d'états totales et densités d'états partielles

La densité d'états normalisée des phonons, généralement notée $Z(\nu)$, peut être calculée à partir des constantes de force, par intégration des courbes de dispersion de phonons sur la première zone de Brillouin :

$$Z(\nu) = \frac{1}{3n} \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j \int \delta(\nu - \nu_j(q)) dq$$

où V est le volume de la cellule élémentaire et n le nombre d'atomes par maille.

Une autre quantité intéressante est la densité d'états de phonons partielle associée à l'atome λ :

$$Z_\lambda(\nu) = \frac{1}{3n} \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_j \int |e_\lambda^j(q)|^2 \delta(\nu - \nu_j(q)) dq$$

où $e_\lambda^j(q)$ est la composante associée à l'atome λ du vecteur propre $e_j(q)$ (normalisé à 1) de la matrice dynamique $D(q)$. $Z_\lambda(\nu)$ donne les fréquences des modes qui contribuent à l'oscillation de l'atome λ .

La somme des densités d'états partielles sur tous les atomes de la maille élémentaire est égale à la densité d'états $Z(\nu)$. Dans la structure $L1_0$ il y a deux atomes inéquivalents dans la cellule élémentaire, donnant ainsi deux densités d'états partielles inéquivalentes (sur le fer et sur le platine).

Les deux densités partielles dans FePt à 300 K et à 1273 K sont données dans les figures III. 6 et III. 7 avec la densité d'état totale.

On peut voir sur ces figures que les sites occupés principalement par des atomes les plus légers, ceux de Fe, sont excités majoritairement par des modes optiques de fréquences supérieures à 6 THz alors que les sites occupés principalement par des atomes les plus lourds, ici le Pt, sont excités principalement par des modes de fréquences inférieures à 4 THz.

Cette propriété semble être générale à tous les composés ordonnés suivant la structure $L1_0$, quelles que soient les masses relatives des atomes. En effet, Mehaddene a observé le même comportement dans le système FePd où la différence de masse était moindre.

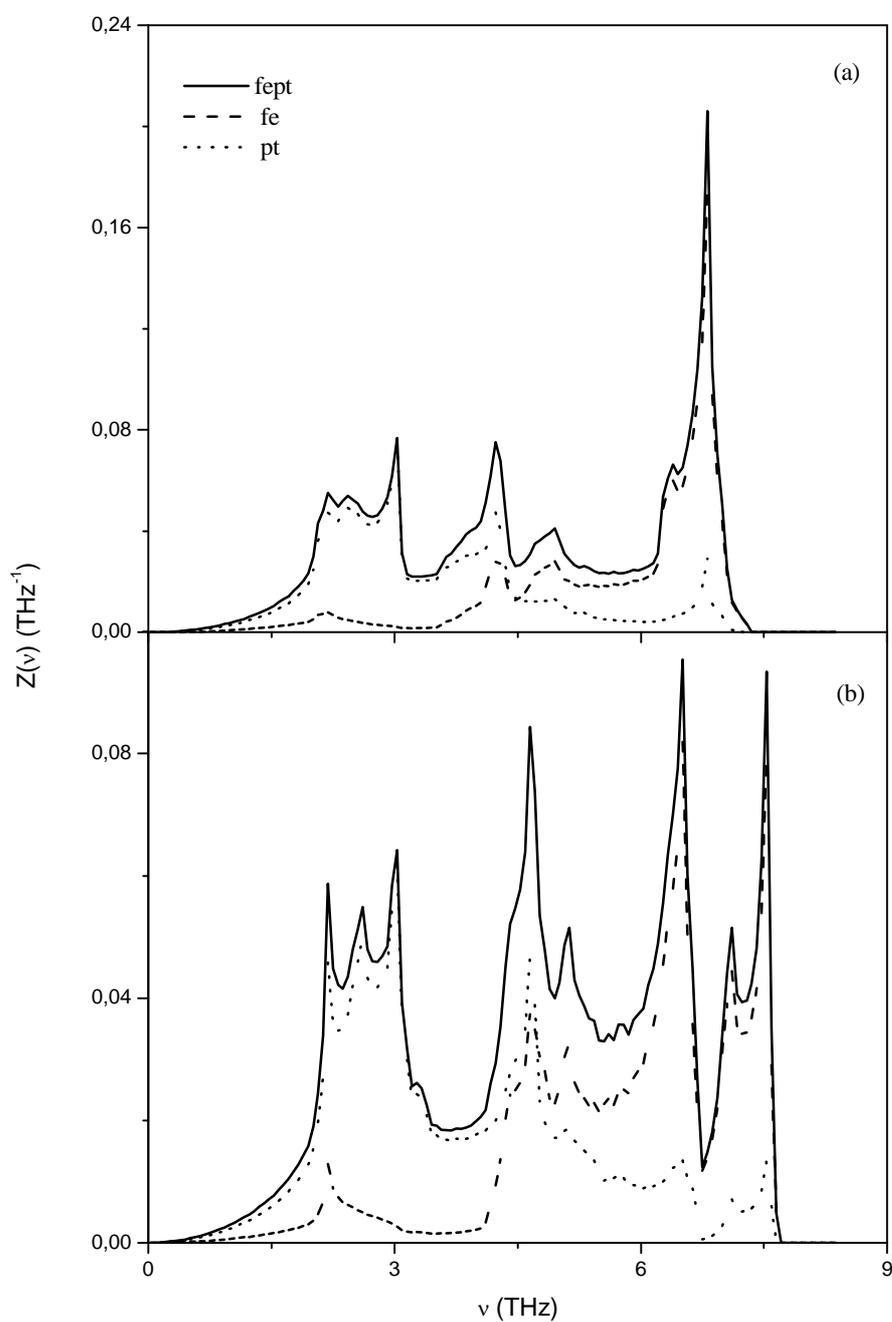


Figure III. 5 : Densités d'états totale et partielles des phonons dans FePt à 300 K (a) et à 1273 K (b).

La comparaison des densités d'états aux deux températures dans la phase ordonnée $L1_0$ est montrée sur la figure III. 7.

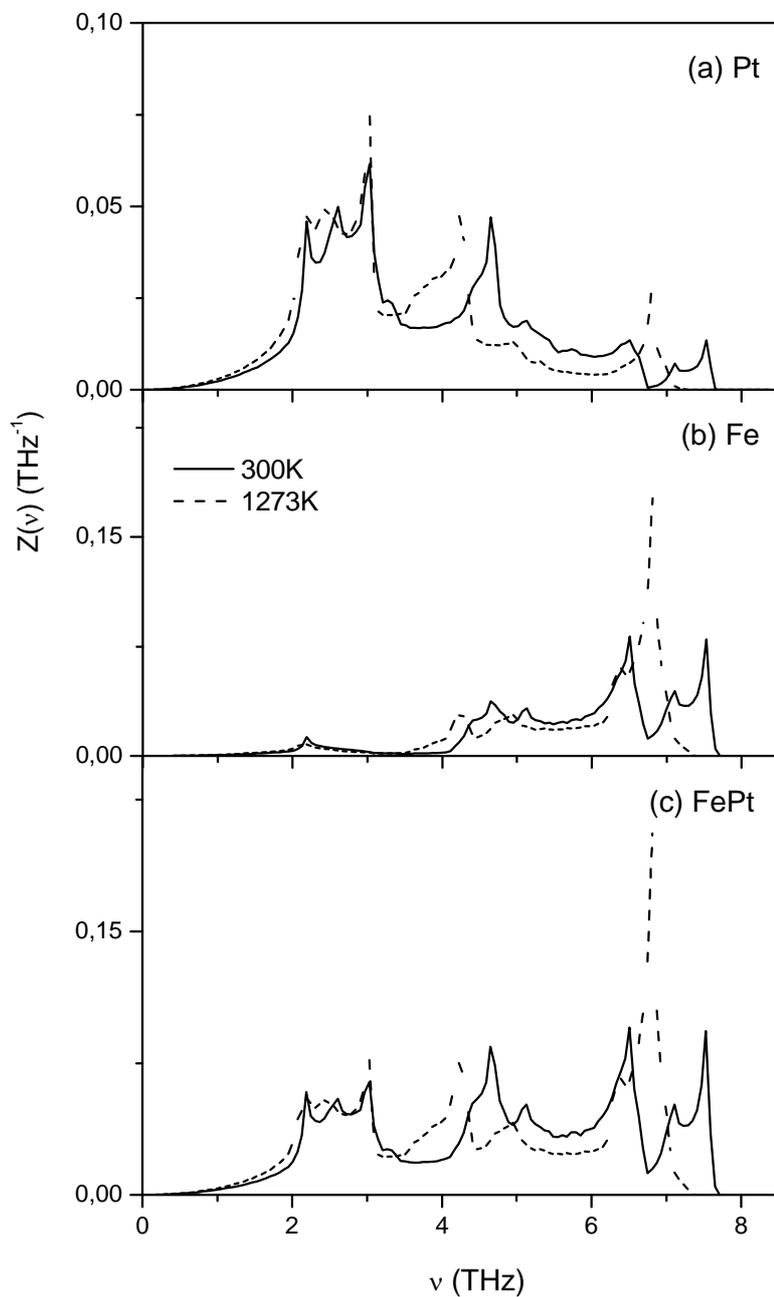


Figure III. 7 : *Comparaison des densités d'états partielles et totale à 300 K (trait continu) et 1273 K (trait discontinu) dans la phase $L1_0$.*

On voit clairement le déplacement des fréquences du fer et du platine vers les basses énergies avec la température. Par contre on observe une augmentation très importante de la densité d'états du Fer aux environs de 7 THz. On note la forte augmentation attendue du peuplement des états de phonons optiques à plus haute température.

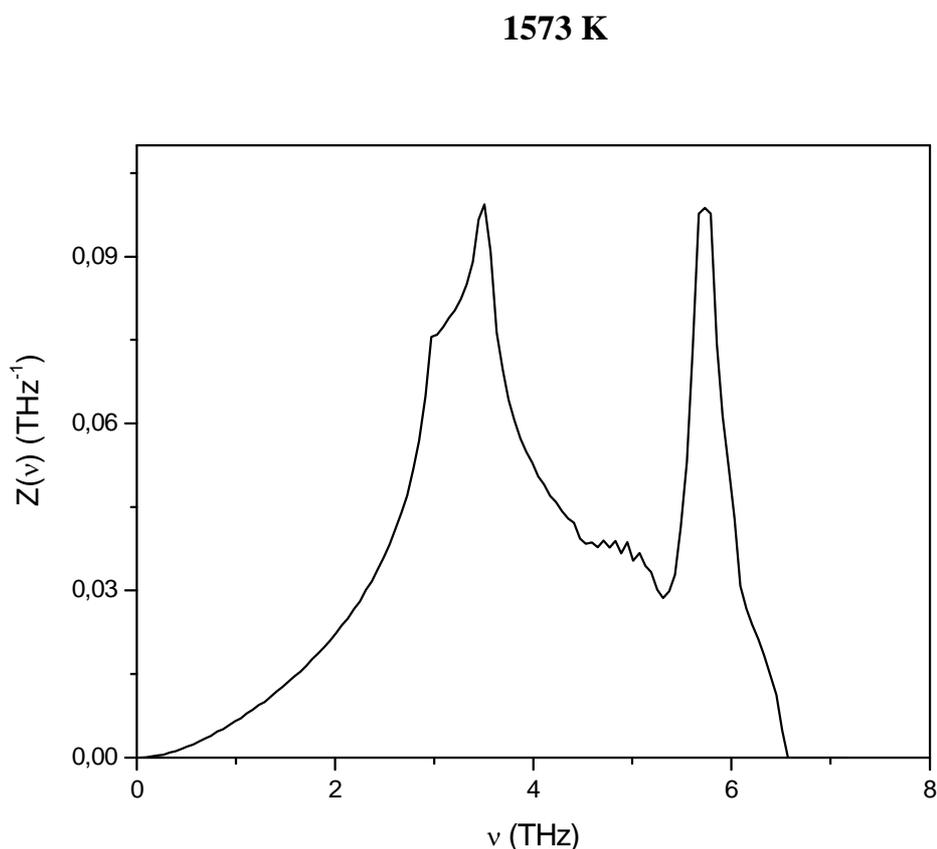


Figure III. 8: Densité d'états totale des phonons dans FePt à 1573 K dans la phase cfc.

Dans la phase désordonnée cubique, seuls quelques phonons de basse fréquence (inférieure à 5 THz) ont été mesurés dans un seul plan de diffusion figure III. 4. Pour cela la densité d'états calculée à partir des constantes de force déduites de l'ajustement est très approximative même si elle reproduit l'allure habituelle de la densité d'états des structures cubiques à faces centrées à basses fréquences. Notamment, la position du pic entre 5 et 6 THz n'a pas pu être précisée par une mesure.

A partir des densités d'états de phonons calculées dans ce chapitre, l'énergie de migration des lacunes et quelques grandeurs thermodynamiques peuvent être calculées telles que: le déplacement quadratique moyen de chaque atome de la cellule élémentaire, la température de Debye et l'entropie de vibration. Ce qui fera l'objet du dernier chapitre (chapitre V).

Chapitre IV

Mesure des spectres de phonons dans CoPt

Ce chapitre est consacré aux principaux résultats des mesures des spectres de phonons par diffusion inélastique de neutrons, à leur simulation dans le modèle de Born-Von Karman et aux calculs des densités d'états de phonon dans l'alliage CoPt.

La complication des mesures dans différents plans dans un four haute température et la présence d'une forte diffusion incohérente, qui complique la mesure et son exploitation, ont fait que nous avons dû abandonner le plan initial de mesurer ce système de part et d'autre de la température de transition ordre-désordre.

IV. 1. Courbes de dispersion

Les courbes de dispersion de CoPt ont été mesurées à deux températures différentes : 300 K dans la phase ordonnée de structure $L1_0$ et 1123 K dans la phase désordonnée cubique à faces centrées. Le montage expérimental était le même que pour le cristal FePt (*Chapitre I, figure I. 1*).

A température ambiante, les courbes de dispersion de phonons ont été mesurées dans les cinq directions de haute symétrie de l'espace réciproque : [100], [110], [111], [101] et [001] (figure IV. 4). A haute température seul le plan de diffusion (110) a été investigué, donnant accès aux phonons dans les directions [110], [111] et [001].

Dans le système CoPt, les mesures de phonons ont été compliquées par la présence d'un fort signal incohérent qui est responsable de la présence d'un bruit inélastique présent à tout angle contrairement au signal cohérent qui donne lieu au signal dû aux phonons bien localisés dans le réseau réciproque. Ce signal incohérent a pour forme en énergie l'intégrale sur tous les angles de la section efficace de diffusion des phonons, ce qui est reliée à la densité d'états de phonons totale que nous déterminons en fin d'analyse. En effet, au signal cohérent (les pics de phonons recherchés) se superpose un signal incohérent (dont la forme est liée à la densité d'états de phonons intégrée qui est maximum à $E = 4.9$ THz). La section efficace incohérente est faible dans la plupart des matériaux et cet effet peut être négligé. Ce n'est pas le cas du CoPt où les sections efficaces de diffusion cohérente et incohérente sont comparables (**Annexe 1**).

Cela rend difficile la détermination du spectre de dispersion de phonons sur une bande en énergie où se trouvent de nombreux phonons. Les mesures et analyses ont été identiques à celles sur FePt, à ceci près que de ce fait pour de nombreux points le signal dû au phonon recherché était caché par ce fort signal incohérent. Ceci a rendu le nombre de points utilisables beaucoup plus faible et l'analyse plus fastidieuse.

IV. 1. 1. Séparation des contributions cohérente et incohérente

Un moyen simple de déterminer la section efficace incohérente en fonction de l'énergie des neutrons est de faire une mesure sur un pic de Bragg où on sait qu'il n'y a d'intensité cohérente qu'autour de l'énergie élastique (transfert d'énergie nul) à l'exception des phonons optiques à très haute énergie. Lors de nos mesures dans la phase $L1_0$ à 300K, nous n'avions pas encore conscience du problème et nous n'avions donc pas fait la mesure de phonons dans les directions des pics de Bragg en $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ pour voir le signal incohérent qui a été observé dans la phase cfc à 1123K. Dans ce cas on s'attend à avoir un pic de Bragg autour de zéro, mais on observe deux bosses qui peuvent correspondre à un bruit de fond dû à un fort signal incohérent à cause de la forte section efficace incohérente du cobalt (spin de 7/2).

Autrement dit : La persistance de bosses d'intensité à $q = 0$ à haute température est forcément d'origine incohérente car à cette température il n'y a plus de modes optiques. La forme est proche de celle qu'on obtient en convoluant la densité d'états, calculée après dépouillement des mesures, avec la résolution du spectromètre.

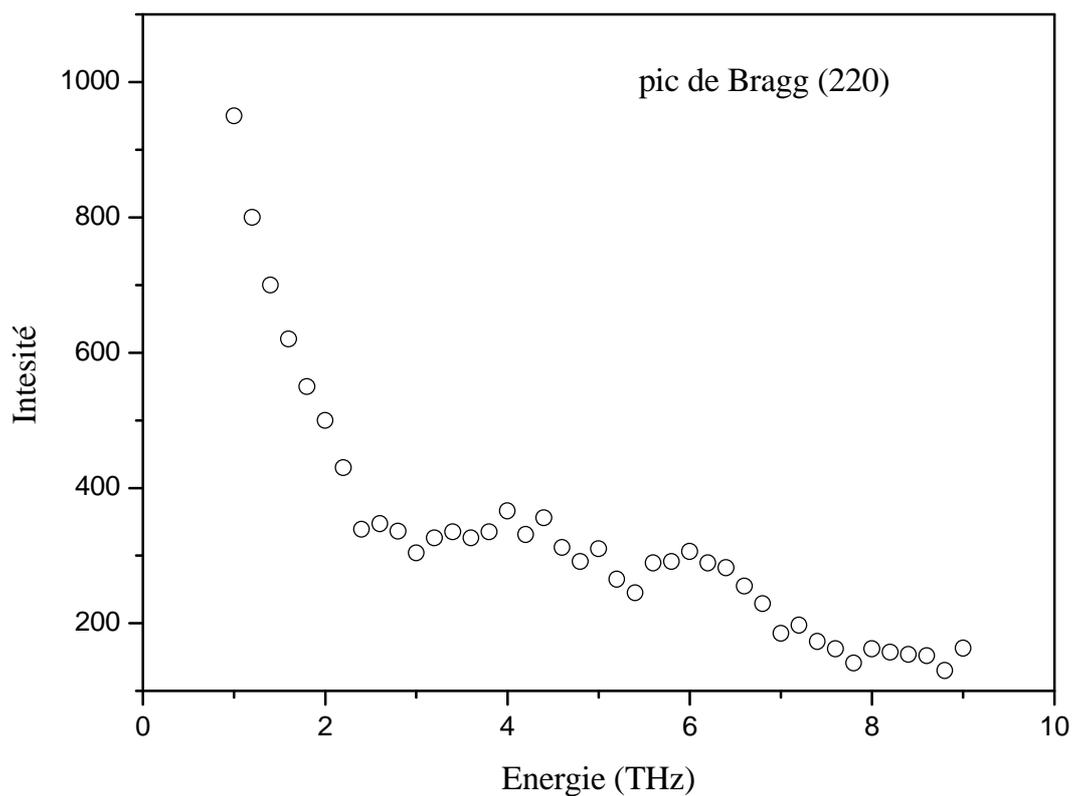


Figure IV. 1: *Spectre expérimental montrant la mesure des phonons dans la phase cfc à 1123 K dans la direction [220] à $q = 0$.*

A partir de ce spectre, nous avons fait une simulation des deux bosses qui peuvent correspondre à un bruit de fond dû au signal incohérent, la soustraction de ce signal à tous les spectres de phonons mesurés permet d'obtenir la contribution cohérente de la diffusion dans la phase cfc à 1123 K.

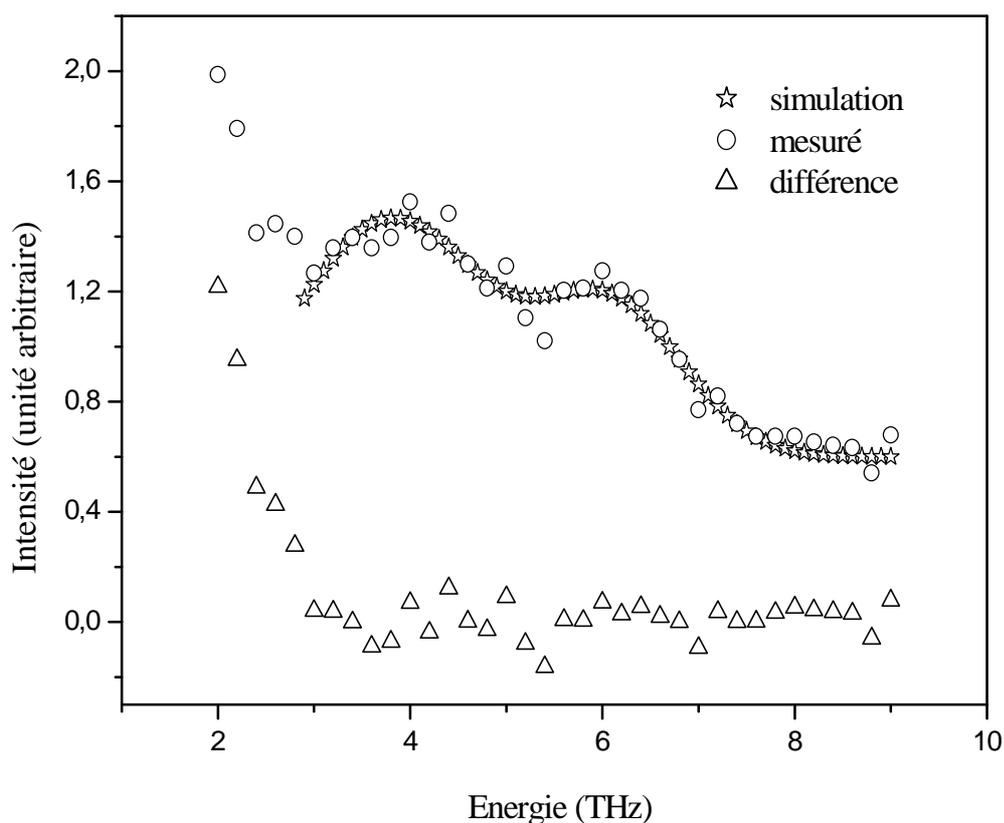


Figure IV. 2: *Spectre mesuré dans la direction [220] à $q=0$ dans la phase cfc à 1123 K (cercle), la simulation du bruit de fond dû au signal incohérent (étoile) et la partie cohérente du signal (différence).*

Pour déterminer la correction à 300K, on utilise la densité d'états déduite de l'analyse sans correction, en ne gardant que la composante de Co, puis on la convolue avec la résolution et on prend le facteur thermique pour 300K. Ensuite, pour chaque mesure on tient compte du poids en Q^2 par rapport à la valeur expérimentale de référence (Q de 220). En soustrayant cette correction, certains points de l'analyse précédente, sans correction, ont été corrigés, ou même supprimés, et de nouveaux points ont été ajoutés figures IV. 4a, b, c, d, e.

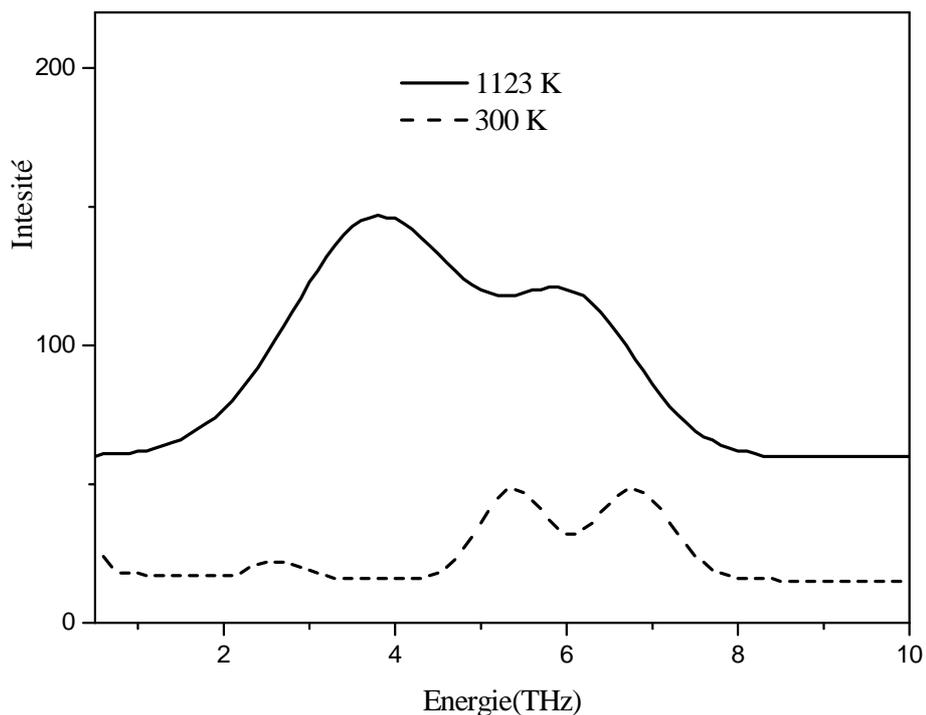


Figure IV. 3 : Contribution incohérente à 300 K et 1123K.

Les courbes de dispersion des phonons sont obtenues par la soustraction de la contribution incohérente (simulation 1123K moins la contribution de facteur de Boltzmann) à 300K à tous les spectres de phonons mesurés et les constantes de force de la contribution cohérente sont obtenues comme dans le cas de FePt (cf. chapitre précédent). Après la soustraction du bruit de fond lié au signal incohérent qui évolue en Q^2 , quelques phonons cachés par le bruit de fond ont été ajoutés aux courbes de dispersion et d'autres supprimés.

IV. 1. 2. Courbes de dispersion à 300 K

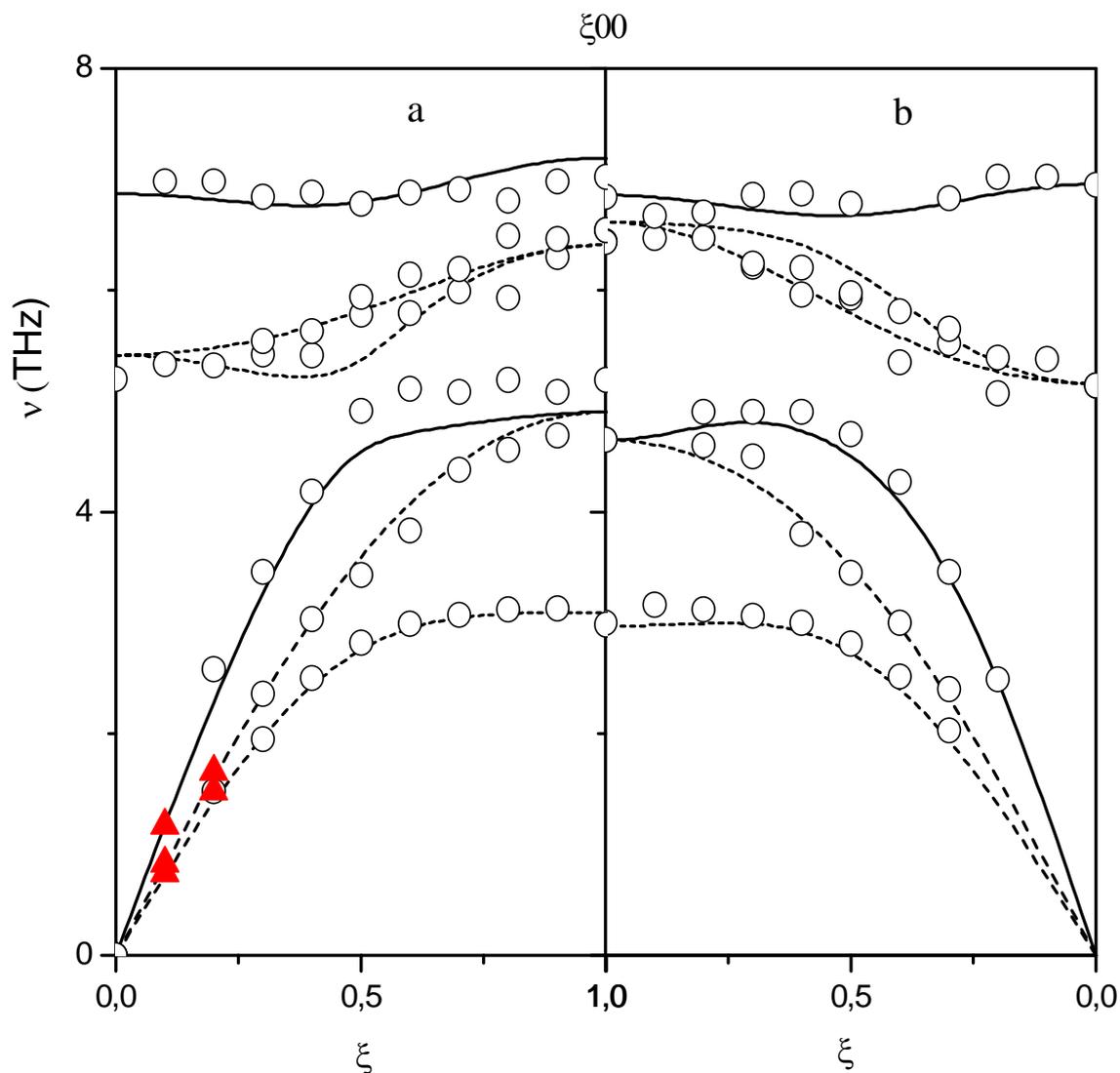


Figure IV. 4a : *Courbes de dispersion dans la direction de haute symétrie $[\xi 00]$ à 300 K dans CoPt, avec et sans correction de contribution incohérente (a) et (b) respectivement. Les cercles correspondent aux données expérimentales, les traits au résultat de l'ajustement Born-von-Karman. Dans le cas des directions de polarisation pure, les traits continus et discontinus représentent les modes longitudinaux et transverses respectivement, les triangles rouges correspondent aux mesures de Tanaka par ultrasons qui ont aussi été prises en compte dans notre ajustement.*

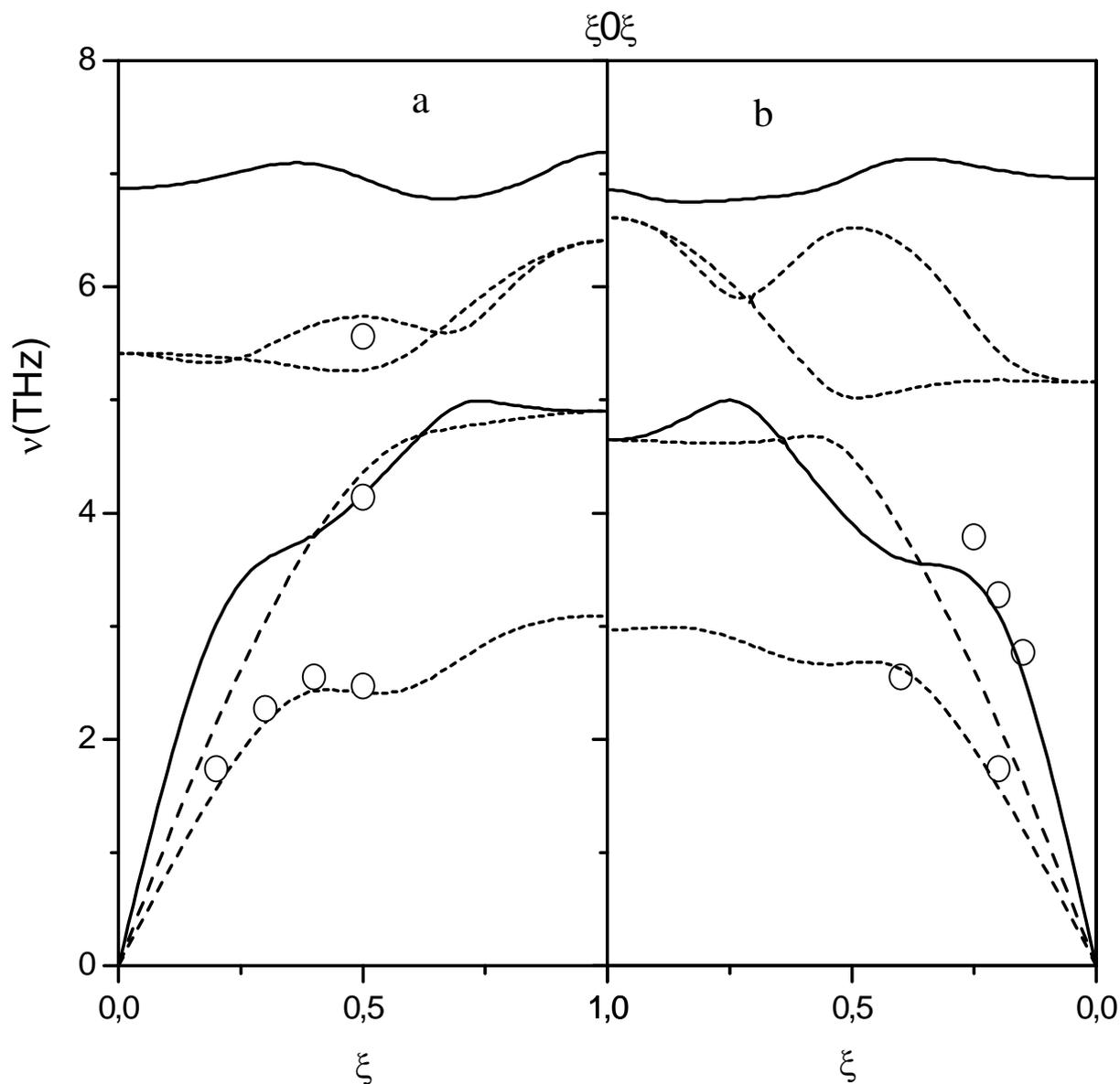


Figure IV. 4b : *Courbes de dispersion dans la direction de haute symétrie $[\xi 0 \xi]$ à 300 K dans CoPt, avec et sans correction de contribution incohérente (a) et (b) respectivement. Les cercles correspondent aux données expérimentales, les traits au résultat de l'ajustement Born-von-Karman. Dans le cas des directions de polarisation pure, les traits continus et discontinus représentent les modes longitudinaux et transverses respectivement.*

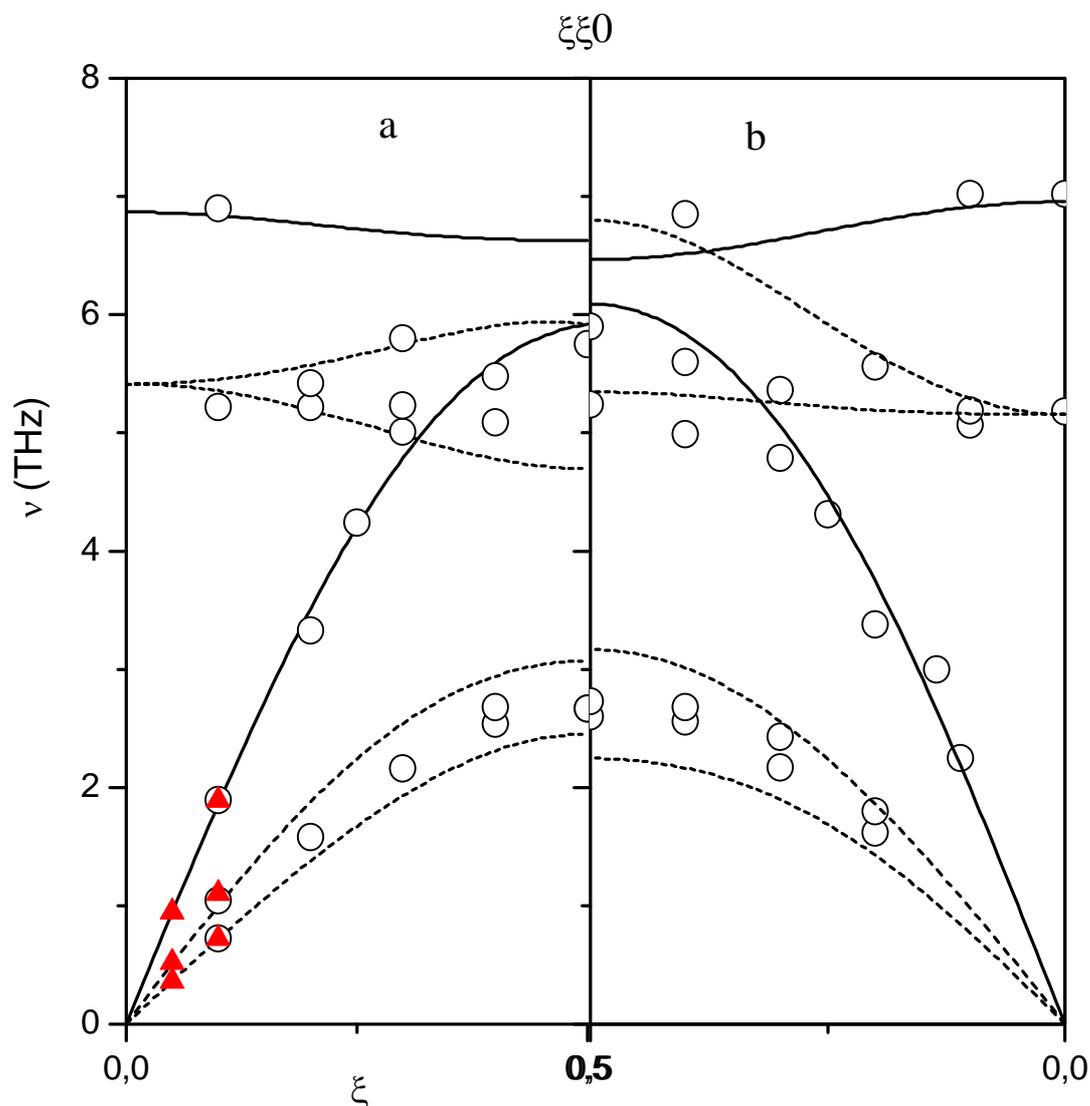


Figure IV. 4c : *Courbes de dispersion dans la direction de haute symétrie $[\xi\xi0]$ à 300 K dans CoPt, avec et sans correction de contribution incohérente (a) et (b) respectivement. Les cercles correspondent aux données expérimentales, les traits au résultat de l'ajustement Born-von-Karman. Dans le cas des directions de polarisation pure, les traits continus et discontinus représentent les modes longitudinaux et transverses respectivement, les triangles rouges correspondent aux mesures de Tanaka par ultrasons qui ont aussi été prises en compte dans notre ajustement.*

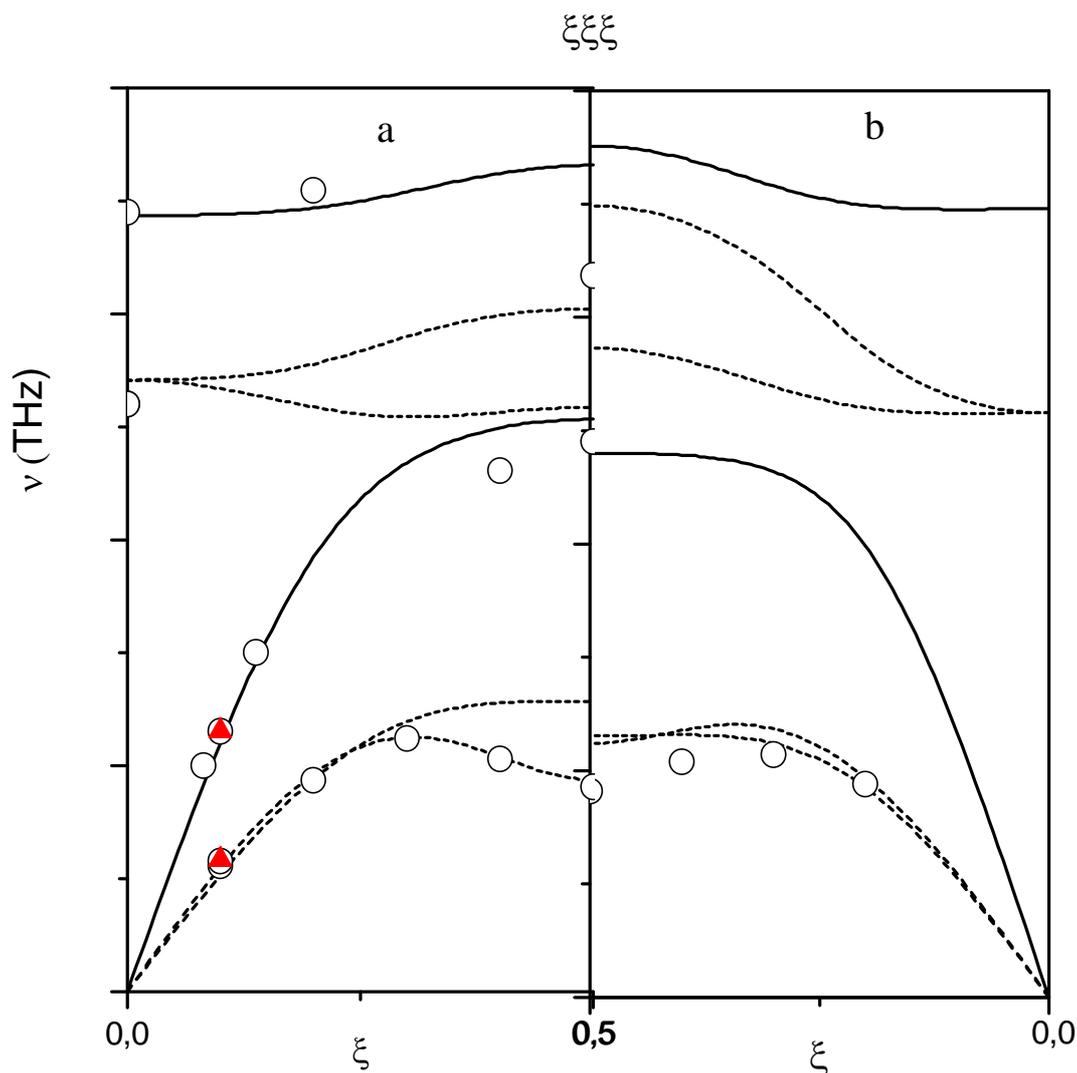


Figure IV. 4d : *Courbes de dispersion dans la direction de haute symétrie $[\xi\xi\xi]$ à 300 K dans CoPt, avec et sans correction de contribution incohérente (a) et (b) respectivement. Les cercles correspondent aux données expérimentales, les traits au résultat de l'ajustement Born-von-Karman. Dans le cas des directions de polarisation pure, les traits continus et discontinus représentent les modes longitudinaux et transverses respectivement, les triangles rouges correspondent aux mesures de Tanaka par ultrasons qui ont aussi été prises en compte dans notre ajustement.*

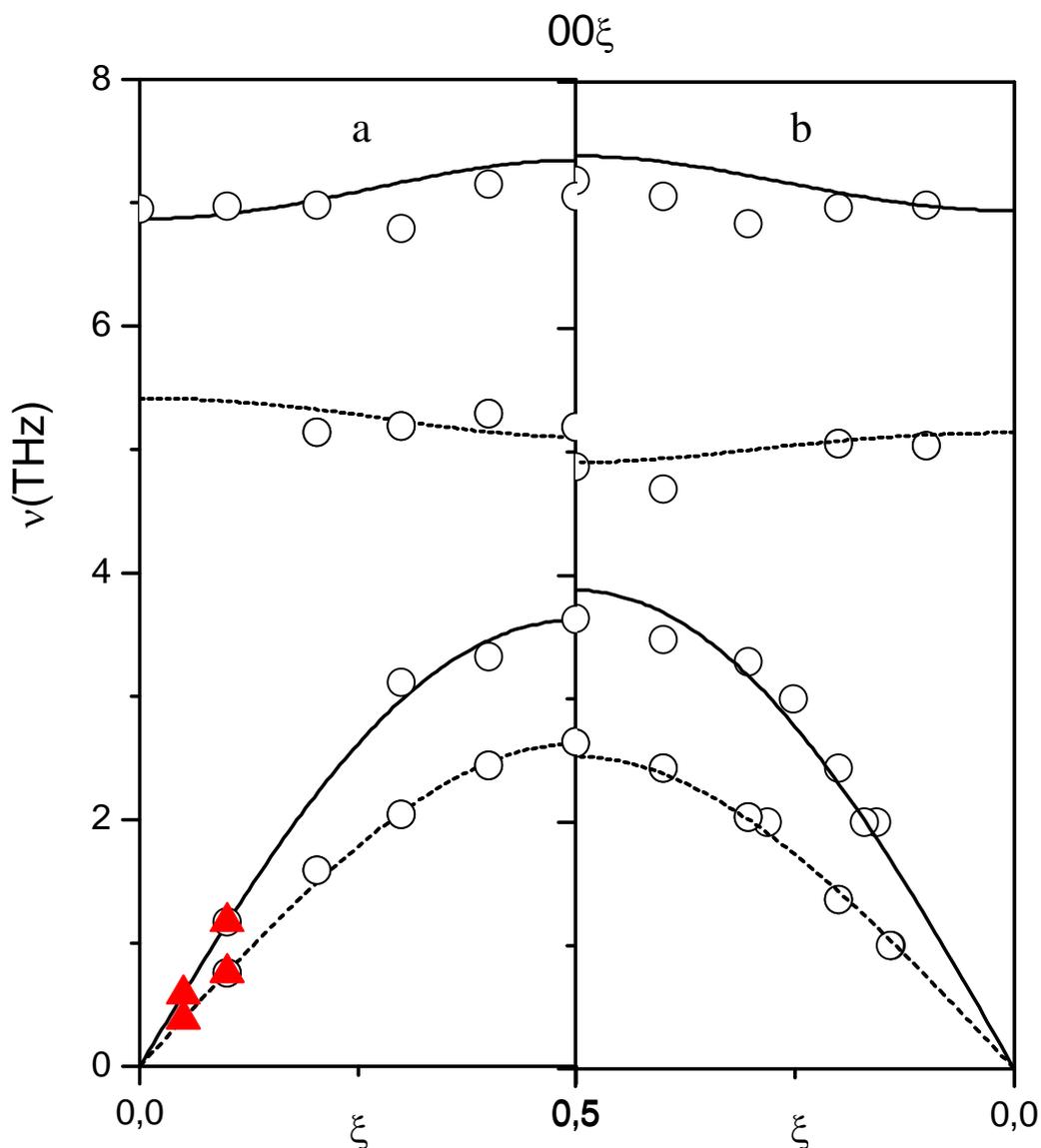


Figure IV. 4e : Courbes de dispersion dans la direction de haute symétrie $[00\xi]$ à 300 K dans CoPt, avec et sans correction de contribution incohérente (a) et (b) respectivement. Les cercles correspondent aux données expérimentales, les traits au résultat de l'ajustement Born-von-Karman. Dans le cas des directions de polarisation pure, les traits continus et discontinus représentent les modes longitudinaux et transverses respectivement, les triangles rouges correspondent aux mesures de Tanaka par ultrasons qui ont aussi été prises en compte dans notre ajustement.

Aucune bande interdite entre les modes acoustique et optique n'a été observée, malgré l'apparition des modes de hautes fréquences (aux alentours de 6 à 7 THz), ce qui devrait se traduire par l'absence de gap dans le tracé de la densité d'états qui fera l'objet d'un prochain paragraphe.

IV. 1. 3. Constantes de force à 300 K

Nous avons considéré les interactions jusqu'au 6^{ème} voisin, ce qui correspond à l'ajustement de 20 constantes de force. Les constantes de force déduites de l'ajustement avec et sans correction de contribution incohérente sont présentées dans les tableaux IV. 2 et 1 respectivement.

Cellule	r/r_0	Interaction	$L_n(r)$	$T_n(r)$	dL_n	dT_n
1	0.9837	Co Pt	39.691	-3.225	0.38	0.41
2	1.0000	Co Co	9.619	-3.256	1.15	0.02
3	1.0000	Pt Pt	95.162	-6.159	2.25	0.65
4	1.3676	Co Co	1.070	-0.300	0.67	0.01
5	1.3676	Pt Pt	7.623	-0.300	0.31	0.01
6	1.4142	Co Co	11.657	-0.100	0.74	0.00
7	1.4142	Pt Pt	2.605	-0.100	0.84	0.00
8	1.6942	Co Co	6.314	-0.100	0.34	0.00
9	1.6942	Pt Pt	1.636	-0.100	0.50	0.00
10	1.7227	Co Pt	2.662	-0.100	0.31	0.00

Tableau IV. 1: Constantes de force longitudinales $L_n(r)$ et transversales $T_n(r)$ en $N.m^{-1}$, (sans correction de contributions incohérente) utilisées dans l'ajustement pour la phase $L1_0$ à 300K et les barres d'erreurs respectives dL_n et dT_n .

Cellule	r/r_0	Interaction	$L_n(r)$	$T_n(r)$	dL_n	dT_n
1	0.9837	Co Pt	33.900	0.337	0.479	0.002
2	1.0000	Co Co	7.337	-0.619	0.765	0.018
3	1.0000	Pt Pt	85.659	-5.074	1.774	0.178
4	1.3676	Co Co	0.872	-0.040	0.075	0.00
5	1.3676	Pt Pt	1.071	-0.040	0.041	0.00
6	1.4142	Co Co	0.783	-0.039	0.109	0.001
7	1.4142	Pt Pt	4.824	-1.315	0.153	0.025
8	1.6942	Co Co	6.334	-0.279	0.295	0.018
9	1.6942	Pt Pt	2.436	-0.475	0.142	0.032
10	1.7227	Co Pt	2.253	-0.041	0.089	0.001

Tableau IV. 2 : *Constantes de force longitudinales $L_n(r)$ et transversales $T_n(r)$ en $N.m^{-1}$, utilisées dans l'ajustement pour la phase $L1_0$ à 300K avec correction de contribution incohérente et les barres d'erreurs respectives dL_n et dT_n .)*

La comparaison des constantes de force avec et sans correction de contribution incohérente sont présentées dans le figure IV. 5 :

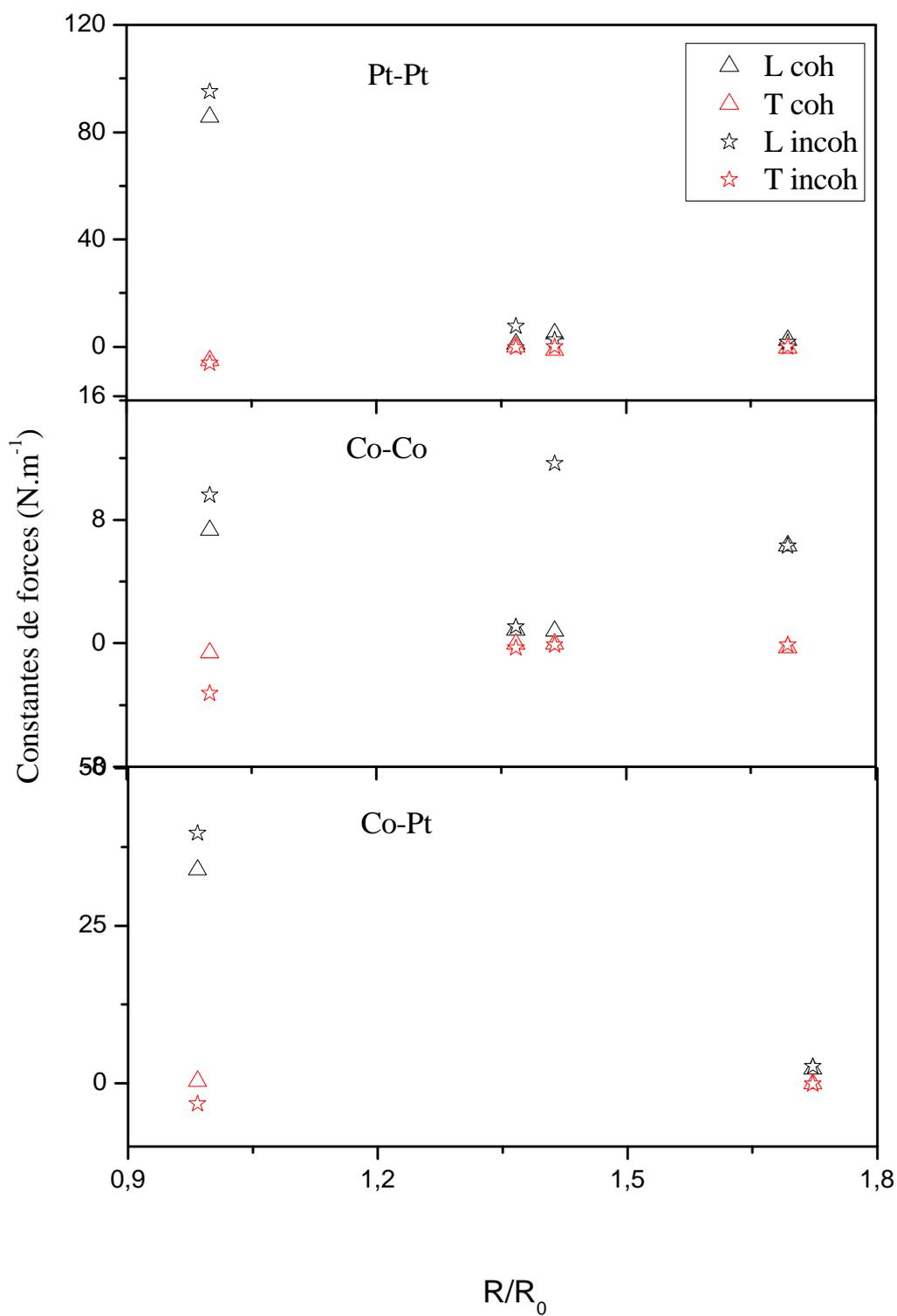


Figure IV. 5: *Comparaison des constantes de force avec et sans correction de contribution incohérente.*

On remarque que l'influence de la contribution incohérente sur les constantes de force transversales est très faible, par contre un léger changement a été observé pour les longitudinales, plus particulièrement entre 4^{ème} au 5^{ème} voisins.

La comparaison des courbes de dispersion avec et sans correction de contribution incohérente sont présentées dans le figure IV. 6 :

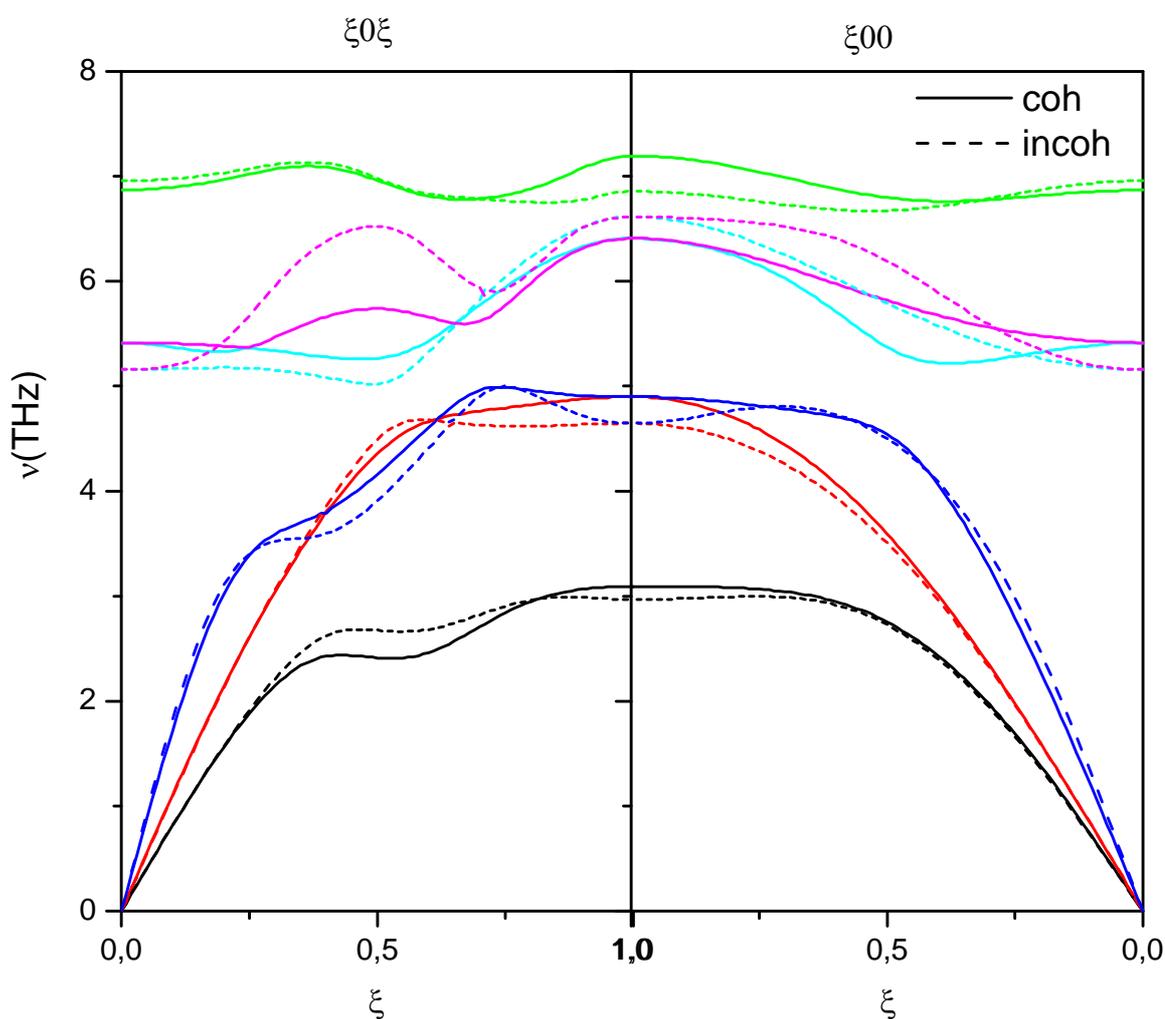


Figure IV. 6a: Comparaison des ajustements de Born-Von-Karman calculées avec et sans correction de contribution incohérente dans la phase ordonnée dans les directions de hautes symétries ($[\xi 0 \xi]$ et $[\xi 0 0]$) à 300K.

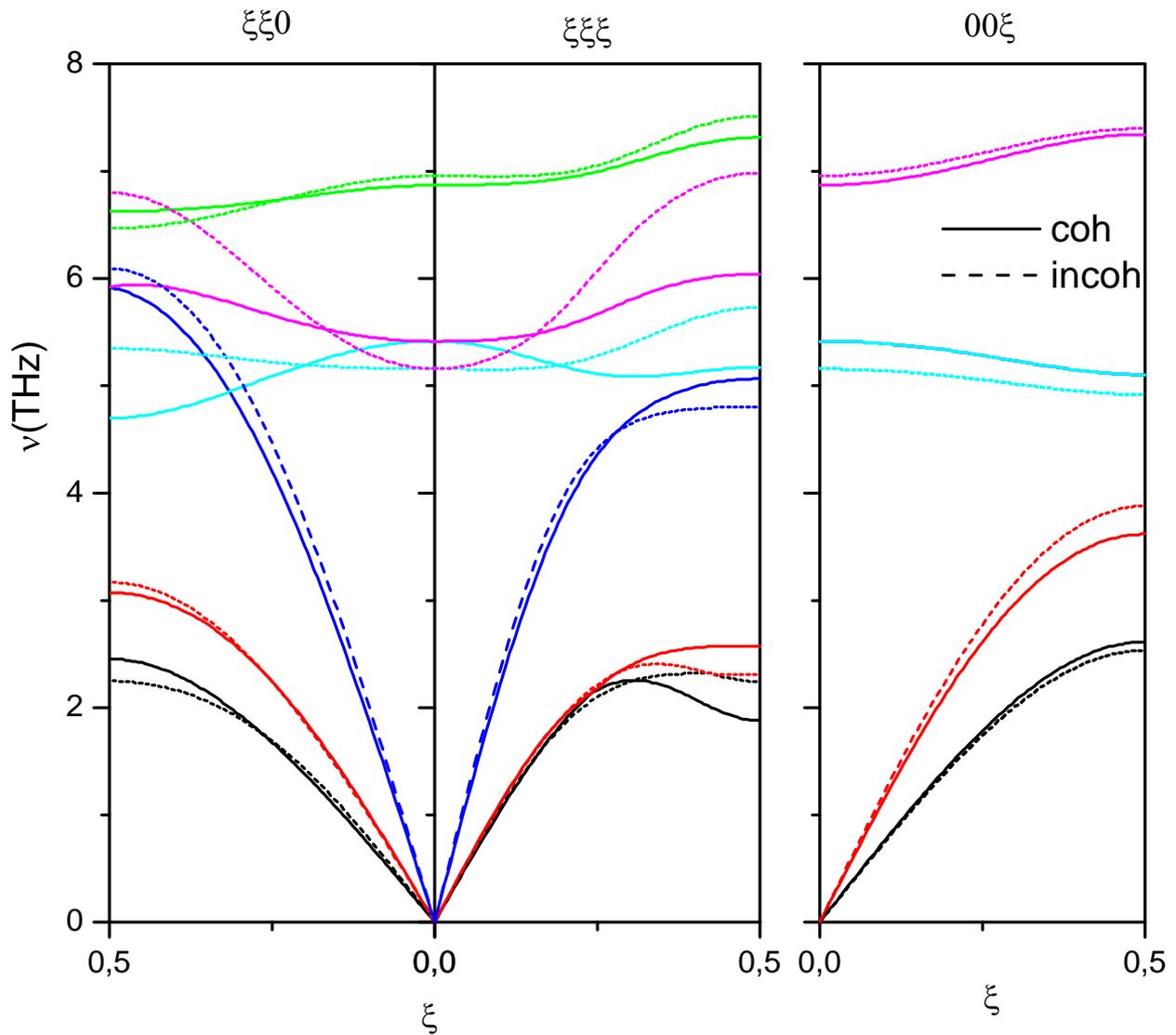


Figure IV. 6b: *Comparaison des ajustements de Born-Von-Karman calculées avec et sans correction de contribution incohérente dans la phase ordonnée dans les directions de hautes symétries ($[00\xi]$, $[\xi\xi0]$ et $[\xi\xi\xi]$) à 300K.*

La tendance générale de l'ajustement des courbes de dispersion sans correction de contribution incohérente est la diminution des fréquences des branches optiques dans les directions $[111]$ et $[110]$ mais aussi une légère augmentation dans les branches transverses dans les mêmes directions.

IV. 1. 4. Courbe de dispersion à 1123 K

Comme on a constaté le signal incohérent dans la phase *cfc* en mesurant le spectre de phonons dans la direction [220] en $q = 0$, on n'a calculé que la contribution cohérente du signal de diffusion.

Comme le prévoit la dynamique vibrationnelle, dans la phase *cfc* on n'observe que les branches acoustiques avec une dégénérescence des branches transverse dans les directions [001] et [111].

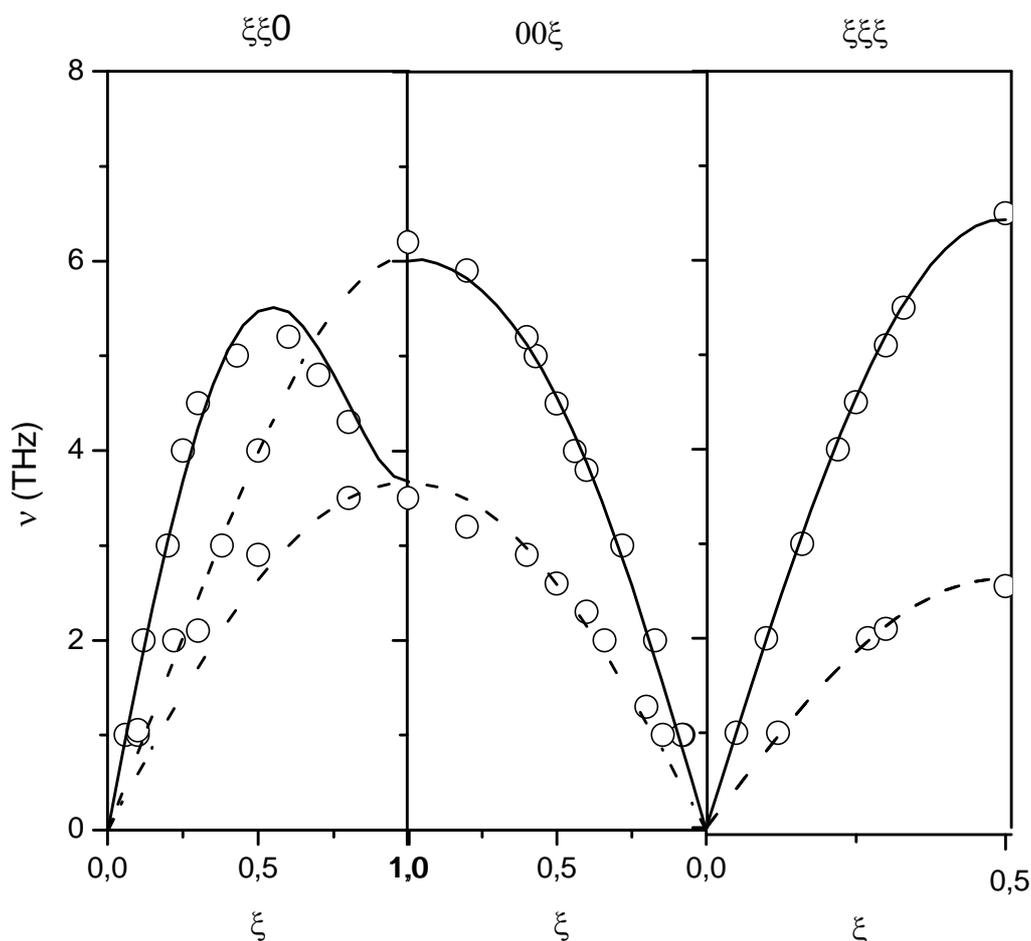


Figure IV. 7 : *Courbes de dispersion de la phase désordonnée dans les directions [001], [110] et [111] à 1123 K.*

IV. 1. 5. Constantes de force 1273 K

Les constantes de force déduites de l'ajustement avec correction de contribution incohérente dans la phase désordonnée cubique à faces centrées sont présentées dans le tableau IV. 3.

Cellule	r/r_0	interaction	$L_n(r)$	$T_n(r)$
1	0.7071	1 1	43.0(27)	-4.9(81)
2	1.0000	1 1	5.4(55)	0.00
3	1.2247	1 1	0.00	0.00

Tableau IV. 3 : *Constantes de force longitudinales $L_n(r)$ et transversales $T_n(r)$ en $N.m^{-1}$, utilisées dans l'ajustement des spectres de dispersion de phonons dans la phase désordonnée cfc à 1123 K dans CoPt. Les valeurs entre parenthèses représentent les incertitudes sur le dernier chiffre de chaque constante de force.*

IV. 2. Densité d'états

A partir des constantes de force obtenues, on peut calculer la densité d'états (normalisée) des phonons. Elle s'obtient à partir des courbes de dispersion calculées par une intégration sur la première zone de Brillouin. Dans la structure $L1_0$, il y a deux atomes non équivalents dans la cellule élémentaire donnant ainsi deux densités d'états partielles différentes. Les densités d'états partielles et totale calculées avec et sans contribution incohérente sont données sur la figure IV. 8.

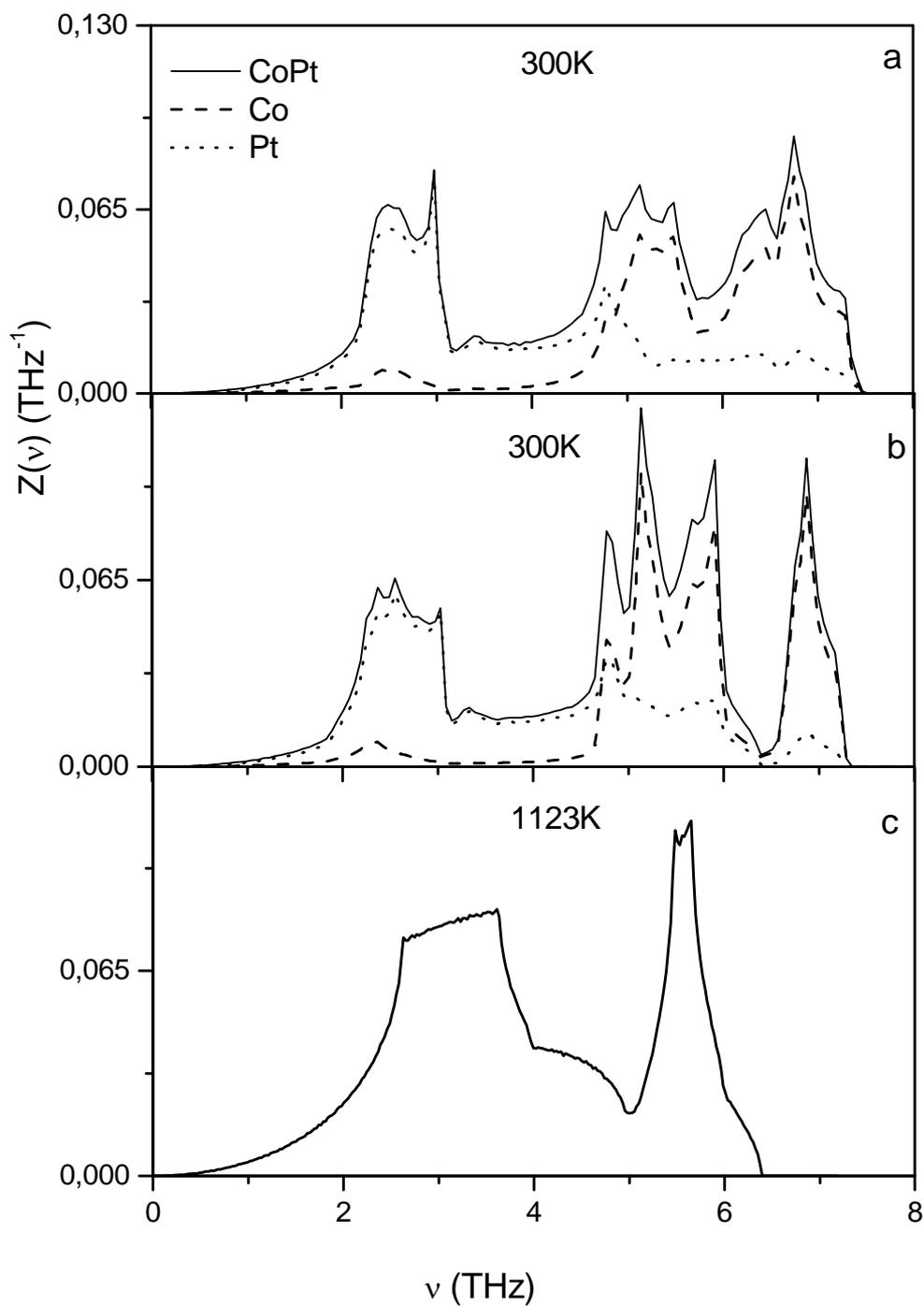


Figure IV. 8 : *Densité d'états totale et partielles des phonons dans CoPt à 300 K (a,b) et 1123 K (c) avec (b,c) et sans (a) correction de contribution incohérente.*

Les densités d'états partielles et totale calculées avec et sans correction de contribution incohérente dans la phase ordonnée à 300K sont comparées dans la figure IV. 10.

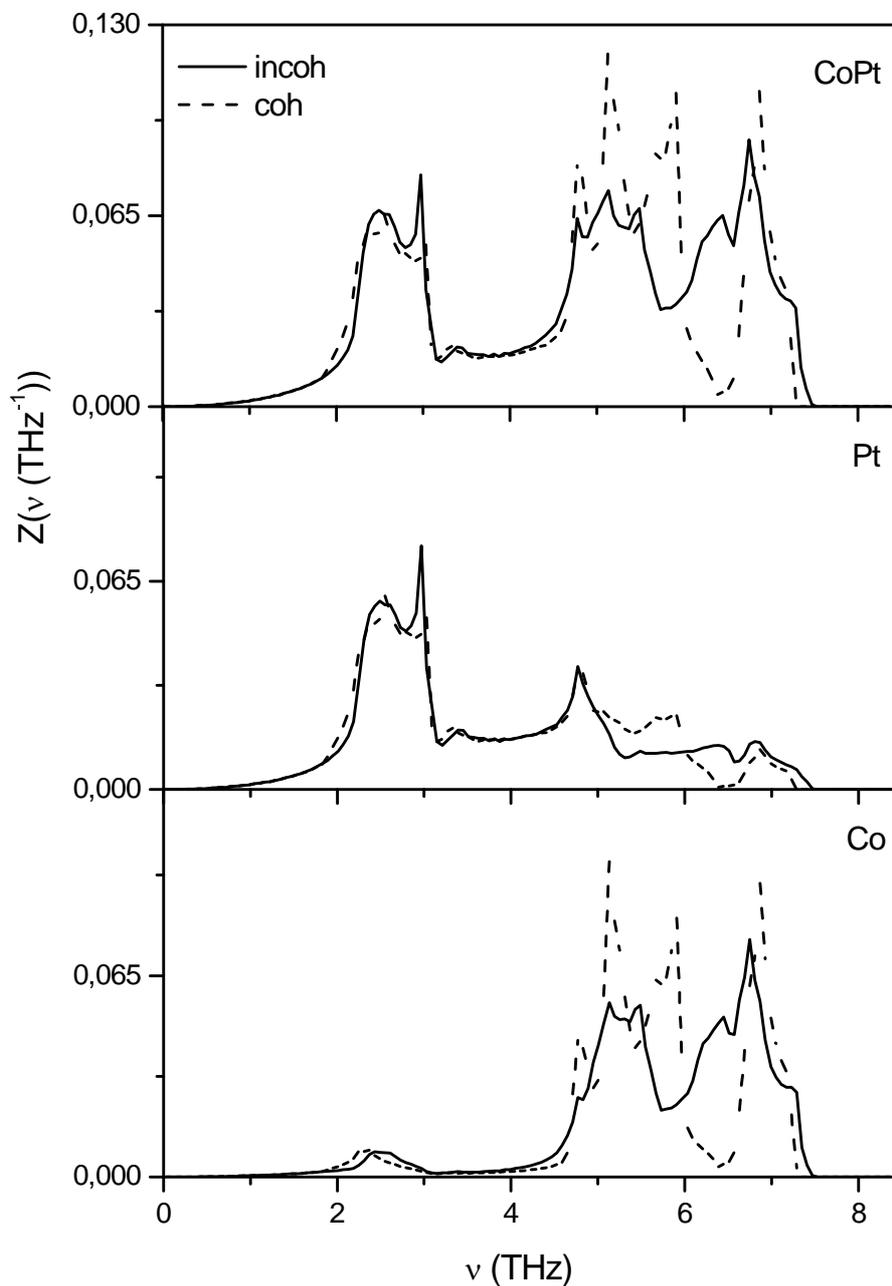


Figure IV. 9: *Comparaison des densités d'états avec et sans correction de contribution incohérente à 300K.*

On observe un faible changement de la densité d'états partielle du Pt qui se manifeste par une faible augmentation de celle-ci dans un domaine de fréquence qui a rétréci au voisinage de 2.6 THz, ce qui n'est pas le cas de Co où l'augmentation est très nette au voisinage des fréquences de 5 THz et 7 THz.

On peut voir aussi sur les deux dernières figures ci-dessus que les sites occupés principalement par des atomes de Co (plus légers) sont excités principalement par des modes de fréquences supérieures à 4 THz alors que les modes excitant les atomes de Pt, plus lourds, sont situés aux basses fréquences, inférieures à 4 THz. Outre les différents aspects évoqués à propos des densités d'états, on voit clairement le déplacement des fréquences vers les basses énergies avec la température.

Chapitre V

**Grandeurs
mécaniques et
thermodynamiques :
Discussion et
Comparaison**

V. 1. Introduction

Il est de nos jours admis que le mécanisme de base de la mobilité atomique dans les métaux cubiques consiste en des sauts d'atomes vers des sites inoccupés (lacunes) plus proches voisins [**Peterson 1978 ; Ait Salem 1979 ; Goltz 1980 ; Herzig 1983 ; Vogl 1989 ; Petry 1991**]. L'énergie de formation des lacunes (E_F) qui détermine leur concentration et leur énergie de migration (E_M) sont donc les quantités thermodynamiques importantes qui pilotent la mobilité.

Les méthodes expérimentales comme la diffusion de traceurs radioactifs et les cinétiques de mise en ordre donnent accès à des coefficients de transport macroscopiques. Deux quantités thermodynamiques sont déduites de la représentation d'Arrhenius du coefficient de diffusion D ou du temps de relaxation τ d'une cinétique d'ordre :

- i) le facteur pré-exponentiel D_0 ou τ_0
- ii) l'énergie d'activation E_A de chaque processus

Dans les composés intermétalliques ayant plusieurs sous-réseaux inéquivalents, l'énergie d'activation résulte de plusieurs contributions qui sont au minimum :

- i) l'énergie de formation des lacunes sur chaque sous réseau
- ii) les énergies de migration qui dépendent de l'espèce qui migre et de ses sous-réseaux de départ et d'arrivée.

Pour une meilleure compréhension de toutes ces quantités, des expériences donnant des informations séparées sur l'énergie de formation des lacunes et sur leur énergie de migration doivent être effectuées. Nous nous focalisons dans ce chapitre sur la détermination des énergies de migration dans les alliages FePt et CoPt.

Il existe plusieurs approches expérimentales pour déterminer l'énergie de migration. Une détermination directe dans les métaux et les alliages peut être obtenue par mesure de résistivité résiduelle au cours d'un cycle de recuits isochrones à température croissante effectués sur des échantillons irradiés à basse température.

Les différents stades de restauration des défauts créés par irradiation sont bien identifiés [Sitaud 1991]. La température du stade d'élimination des lacunes en sursaturation [Pierron-Bohnes 1984, Sitaud 1991] est celle qui correspond à la migration des lacunes et qui permet de déterminer E_M . Une autre méthode est celle basée sur des mesures de cinétiques d'ordre à courte distance par résistivité [Balanzat 1977, Afyouni 1989] qui donnent accès simultanément à E_F , E_M et E_A . Cette dernière méthode, qui est relativement longue et requiert des échantillons d'excellente qualité, repose en outre sur l'hypothèse que toutes ces quantités sont indépendantes de la température, hypothèse qui n'est pas toujours exacte.

Il y a quelques années, un modèle reliant l'énergie de migration des lacunes au spectre de phonons a été proposé par Schober et al. (1992) [Schober 1992]. Il a été appliqué dans un premier temps aux métaux cubiques centrés (cc) et cubiques à faces centrées (cfc) [Schober 1992, Güthoff 1994]. Dans les métaux cfc les valeurs de E_M , mesurées et calculées dans ce modèle, sont en très bon accord. Dans les métaux cc, pour lesquels il existe moins de données expérimentales, le modèle prédit une forte dépendance de E_M avec le groupe chimique auquel appartient l'élément. Récemment Kentzinger et al. [Kintzinger 2000] ont étendu le modèle de Schober, initialement développé pour les métaux purs cc et cfc, aux composés AB_3 de structure $L1_2$. Dans l'absolu, ce modèle n'est valable que pour les structures monoatomiques et en outre il suppose que la mobilité s'effectue seulement par des sauts de premiers voisins. On peut donc, dans une première approximation, appliquer ce modèle en considérant les phases $L1_0$ et $L1_2$ comme un réseau cfc avec des atomes de masse correspondant à la masse moyenne des atomes de la cellule élémentaire. Cette approximation a été utilisée récemment par Mehaddene et al. [Mehaddene 2004a; Mehaddene 2004b] pour déterminer les énergies de migration dans le système FePd.

Cette étude a de la même façon pour objet une connaissance des grandeurs thermodynamiques qui pilotent la mobilité atomique, puisqu'elle apportera des informations spécifiques sur la composante migration de l'énergie d'activation totale de la diffusion ou du processus de mise en ordre.

Avant de déterminer les propriétés thermodynamiques, nous calculerons quelques propriétés mécaniques telles que les constantes élastiques nécessaires pour le calcul de l'énergie de migration dans le modèle de Flynn.

V. 2. Constantes élastiques

Dans la structure tétragonale ($L1_0$) le nombre de constantes élastiques indépendantes est de six [Kittel 1971; Pierron-Bohnes 2007 ; Herma, Z. Cummins 1972 ; Dandekar 1998] qui sont :

$$C_{11} = C_{22} \neq C_{33}, \quad C_{12} \neq C_{13}, \quad C_{44} = C_{55} \neq C_{66}$$

En première approximation, elles peuvent être déterminées à partir des pentes des courbes de dispersion des branches LA (longitudinale acoustique) et TA (transverses acoustiques) à l'origine, nous avons calculé les vitesses longitudinales et transversales des phonons acoustiques qui sont reliées aux constantes élastiques via :

- Direction [110]

$$C_{11} = \rho V_L^2; \quad C_{66} = \rho V_{T_1}^2; \quad C_{44} = \rho V_{T_2}^2$$

- Direction [001]

$$C_{33} = \rho V_L^2; \quad C_{44} = \rho V_{T_1}^2; \quad C_{44} = \rho V_{T_2}^2$$

- Direction [100]

$$C_{66} + \frac{C_{11} + C_{12}}{2} = \rho V_L^2$$

$$\frac{C_{11} - C_{12}}{2} = \rho V_{T_1}^2$$

$$C_{44} = \rho V_{T_2}^2$$

- Direction [111]

$$\frac{C_{44}}{2} + \frac{C_{11} + C_{33}}{4} + \frac{1}{2} \left\{ \frac{(C_{11} - C_{33})^2}{4} + (C_{13} + C_{44})^2 \right\}^{\frac{1}{2}} = \rho V_L^2$$

$$\frac{C_{44}}{2} + \frac{C_{11} + C_{33}}{4} - \frac{1}{2} \left\{ \frac{(C_{11} - C_{33})^2}{4} + (C_{13} + C_{44})^2 \right\}^{\frac{1}{2}} = \rho V_{T_1}^2$$

$$\frac{C_{44} + C_{66}}{2} = \rho V_{T_2}^2$$

où ρ est la masse volumique et V_{T_1} , V_{T_2} et V_L sont les vitesses des phonons longitudinaux et transversales.

Dans la structure cubique à faces centrées (cfc) le nombre de constantes élastiques se réduit à trois :

$$C_{11} = C_{22} = C_{33}, C_{12} = C_{13}, C_{44} = C_{66} = C_{55}$$

qui sont déterminées à partir des pentes des courbes de dispersion des branches LA et TA de la direction [110] via :

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) = \rho V_{T_1}^2$$

$$C_{44} = \rho V_{T_2}^2$$

$$C_L = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + C_{44}) = \rho V_L^2$$

Les constantes élastiques déduites des courbes de dispersion aux différentes températures de mesures dans FePt et CoPt sont montrées sur la figure V. 1, et comparées à d'autres valeurs déterminées par d'autres méthodes dans le tableau V. 1.

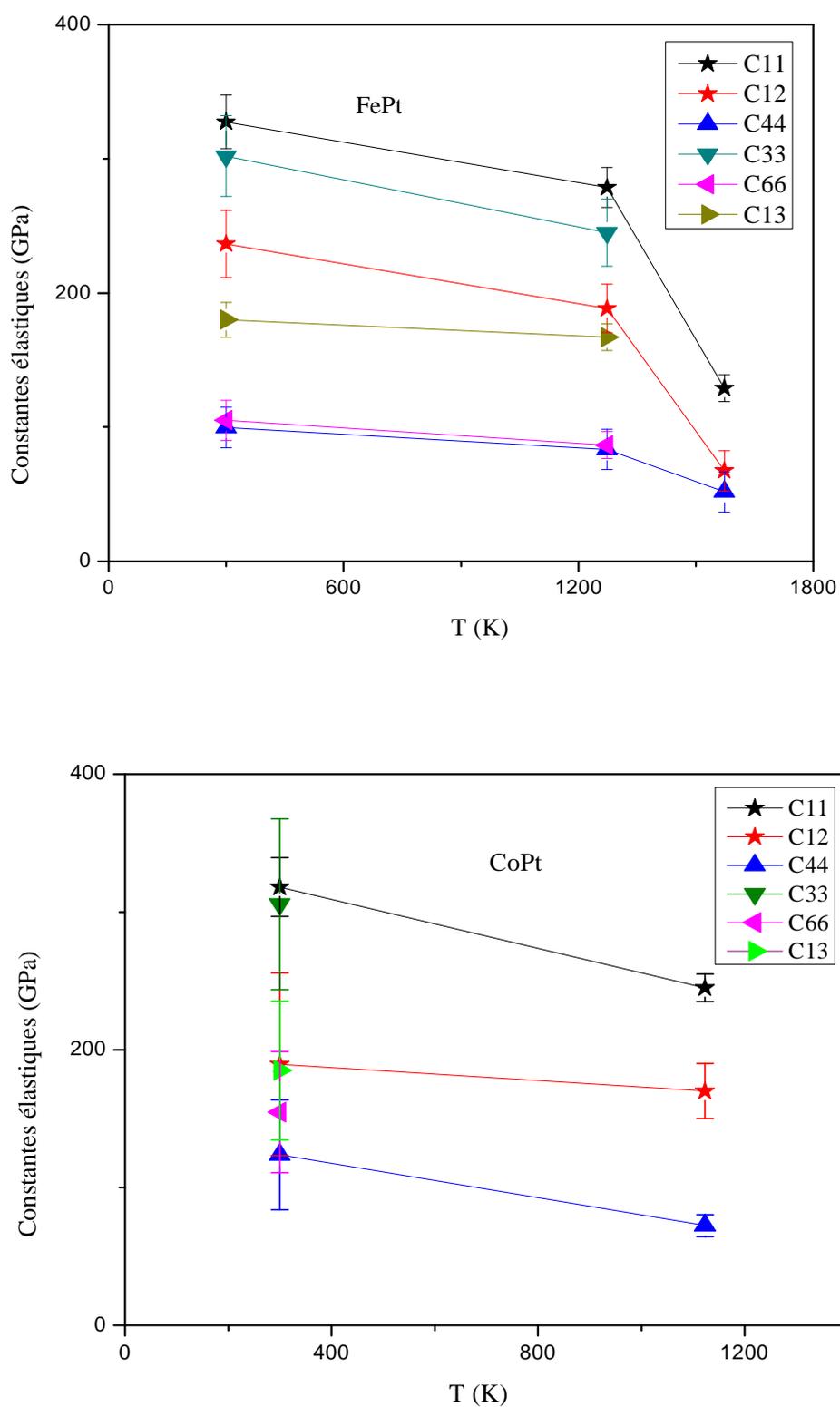


Figure V. 1 : Constantes élastiques déduites des courbes de dispersion aux différentes températures de mesure dans FePt et CoPt .

--	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{66} (GPa)	C_{13} (GPa)
CoPt 300 K	318 ± 21	189 ± 66	124 ± 40	306 ± 62	155 ± 44	185 ± 50
CoPt ^a	313	193	124	299	157	173
CoPt ^b	296	189	103	285	71	236
CoPt 1123 K	245 ± 10	170 ± 20	72.5 ± 8			
CoPt ₃ 300 K ^c	297	130	102			
CoPt ₃ 1060 K ^c	308	227	103			
Co ₃ Pt ^d	310	170	62			
FePt 300 K	327 ± 20	236 ± 25	99.6 ± 15	302 ± 30	105 ± 15	180 ± 13
FePt 1273 K	279 ± 15	188 ± 18	83 ± 15	245 ± 25	86.5 ± 10	167 ± 10
FePt 1573 K	129 ± 10	67.4 ± 15	51.7 ± 15			
FePt ¹	386.3	258.3	106.5	324	99.7	160
Fe ₃ Pt ¹	238.8	184.1	94.4			
FePt ₃ ¹	325.8	230.1	90.4			

Tableau V. 1 : *Constantes élastiques déduites des courbes de dispersion aux différentes températures de mesure. (a : [mesure par ultrasons Tanaka], b : [calcul par simulation de dynamique moléculaire en collaboration avec Christine Goheynex], c : [Mehaddene 2004a, b], d : [Zotov 2008], 1 : [Bandhu 2002]).*

Dans CoPt les valeurs des deux mesures expérimentales (neutrons et ultrasons) sont concordantes, on observe un certain écart des valeurs calculées par simulation de dynamique moléculaire qui, peut être expliqué par le fait que les calculs sont faits dans une structure parfaitement ordonnée et à 0 K. Dans FePt les mesures (neutrons) se comparent bien avec les valeurs trouvées dans la littérature [Zotov 2008].

Nous avons aussi déterminé quelques propriétés élastiques telles que le coefficient de Poisson ν , le module de Young E , le module de cisaillement (shear modulus) G et le Bulk modulus K dans les deux réseaux cubique et tétragonale:

❖ réseau cubique :

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad ; \quad E = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{(C_{11} + C_{12})} = C_{11} - 2\nu C_{12}$$

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad ;$$

$$G = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \right)$$

❖ Structure tétragonale ($L1_0$): D'après [Hill 1952] et [Mehl 1994] nous avons:

$$K_1 = \frac{C}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad \text{avec} \quad C = C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2$$

$$K_2 = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}}{9} \quad \text{et} \quad K = \frac{1}{2}(K_1 + K_2)$$

$$c' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$$

$$G_1 = \frac{15 c' C_{44} C_{66}}{2 c' C_{44} C_{66} (2C_{11} + 2C_{12} + C_{33} + 4C_{13}) + 3C (4C_{44} C_{66} + c' (C_{44} + 2C_{66}))}$$

$$G_2 = \frac{2(C_{11} - C_{13}) + C_{33} - C_{12} + 3C_{66} + 6C_{44}}{15} \quad G = \frac{1}{2}(G_1 + G_2)$$

Le module de Young et le coefficient de Poisson sont donnée par :

$$E = \frac{9KG}{3K - 2G} ; \quad \nu = \frac{1}{2} \frac{3K - 2G}{3K + 2G}$$

Les valeurs de ces différentes grandeurs sont données dans le tableau V. 2 et figure V. 2

	K (GPa)	G (GPa)	ν	E (GPa)
FePt 300 K	186.85±11.39	81.51±15.14	0.27±0.093	243.46±70.6
FePt 1273 K	144.7±9.17	53.28±12.55	0.3±0.099	173.4±56.72
FePt 1573 K	87.93±25	42±11.46	0.34±0.08	82.74±25.08
FePt [Zotov 2008]	221	97	0.31	255
CoPt 300 K	339.22±36.32	77.8±31.47	0.23±0.089	372±86.67
CoPt 1123 K	195±30	55.64±9.58	0.41±0.09	105.72±30.03

Tableau V. 2 : Coefficient de Poisson ν , module de Young E , shear modulus G et du Bulk modulus K en fonction des températures de mesure dans CoPt et FePt.

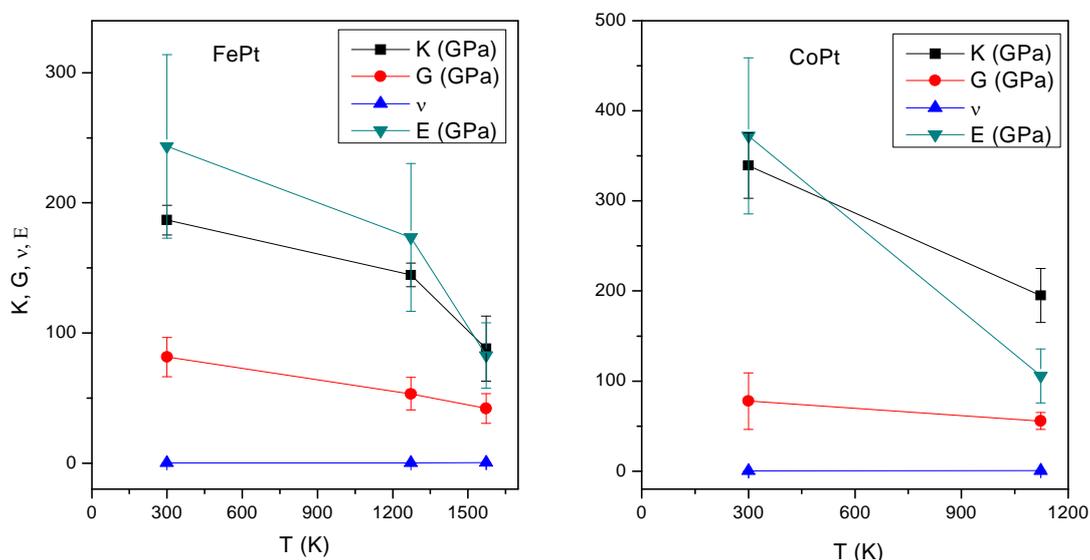


Figure V. 2: Variation du coefficient de Poisson ν , module de Young E , shear modulus G et du Bulk modulus K en fonction des températures de mesure dans CoPt et FePt.

V. 3. Énergie de migration

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la détermination expérimentale des énergies de migration. Cette étude a pour objet une connaissance des grandeurs thermodynamiques qui pilotent la mobilité atomique. Nous avons déterminé les énergies de migration des lacunes dans CoPt et FePt en fonction de la température par diffusion inélastique de neutrons, utilisant un modèle développé par Schober et al [Schober 1992] reliant l'énergie de migration des lacunes à la densité d'états de phonons.

Le calcul de l'énergie de migration peut se faire à partir de la densité d'états normalisée des phonons, généralement notée $Z(\nu)$, calculée par intégration des courbes de dispersion de phonons sur la première zone de Brillouin. Mais une première estimation de l'énergie de migration peut être faite dans le modèle de Flynn [Flynn 1968] reliant l'énergie de migration aux constantes élastiques dans les métaux cubiques.

V. 3. 1. Énergie de migration calculée dans le modèle de Flynn.

L'énergie de migration E_M a été estimée à partir des branches acoustiques transverses et longitudinales, dans le modèle de Flynn [Flynn 1968] reliant les constantes élastiques dans le métal à l'énergie de migration des lacunes. Schober *et al.* [Schober 1992] ont appliqué ce modèle aux métaux cubiques centrés et cubiques à faces centrées, purs ou intermétalliques [Randl 1995, Randl Th 1994], et ont obtenu un très bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées de l'énergie de migration dans le cas des réseaux cubiques à faces centrées.

L'énergie de migration est reliée aux trois constantes élastiques indépendantes (C_{11} , C_{12} et C_{44}) par la relation :

$$E_M^{Fly} = C \Omega \delta^2$$

où Ω est le volume atomique, $\delta = \frac{q}{s}$ est une constante sans dimension qui dépend de la structure :

le rapport entre q , la distance de coupure hypothétique du potentiel harmonique subi par l'atome qui migre, et s , la distance séparant la position de cet atome avant le saut à la position correspondant au maximum du potentiel harmonique (point col).

C est donné par :

$$\frac{15}{2C} = \frac{3}{C_{11}} + \frac{2}{C_{11} - C_{12}} + \frac{1}{C_{44}}$$

Dans le modèle initial, aucune valeur explicite de δ n'est donnée. Mais, pour les réseaux cubiques à faces centrées, Schober et al. ont déterminé la valeur de δ^2 en comparant les valeurs expérimentales et théoriques de l'énergie de migration pour plusieurs métaux cfc.

Un excellent accord entre le modèle et l'expérience a été trouvé pour la valeur de $\delta^2 = 0.081$ pour les métaux cfc et les structures ordonnées sur ce réseau.

Les valeurs obtenues dans ce modèle sont portées dans le Tableau V. 3

V. 3. 2. Énergie de migration calculée dans le modèle de Schober

Le modèle récemment développé par Schober et al. pour déduire les énergies de migration des courbes de dispersion de phonons a initialement été appliqué aux métaux purs cfc et cc et plus récemment aux composés intermétalliques de structure DO_3 ou B_2 [**Randl 1995, Randl Th 1994, Kentzinger 1996**] et $L1_2$ [**Kentzinger 2000**]. Ce modèle nous a permis d'estimer les énergies de migration dans FePt et CoPt à partir de la mesure des modes de vibration, une valeur expérimentale de E_M dans ces systèmes n'existant pas dans la littérature.

L'énergie de migration est l'énergie interne requise pour déplacer adiabatiquement un atome de sa position initiale à une position de col.

L'expression de E_M peut être établie en supposant une forme simplifiée de l'énergie potentielle à laquelle est soumise l'atome migrant.

Considérant le potentiel harmonique de la forme :

$$V(x) = \frac{1}{2} E_a \left[1 - \cos \left(\frac{\pi x}{d} \right) \right] \quad (\text{V. 1})$$

où $E_a = E_M$ est la barrière de potentiel à franchir pour réaliser le saut atomique. d est la distance entre le point initial et le point col.

$V(x)$ peut s'écrire pour les faibles déplacements ($x \approx 0$) :

$$V(x) = \frac{1}{2} E_a \left[1 - 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\pi x}{d} \right)^2 \right] = \frac{1}{4} E_a \left(\frac{\pi x}{d} \right)^2 \quad (\text{V. 2})$$

Cette dernière équation peut être exprimée, dans l'approximation harmonique, à partir de la fonction de Green statique du réseau de l'atome migrant G^{mm} . Le déplacement de l'atome m soumis à une force F^m sera donné par :

$$s^m = G^{mm} F^m \quad (\text{V. 3})$$

Les autres atomes vont se relaxer dans le but de minimiser l'énergie élastique :

$$E_{el} = F^m G^{mm} F^m \quad (\text{V. 4})$$

L'énergie élastique s'exprime en fonction des déplacements en inversant l'équation (V. 3) :

$$F^m = (G^{mm})^{-1} s^m$$

$$E_{el} = \frac{1}{2} s^m (G^{mm})^{-1} s^m \quad (\text{V. 5})$$

en posant $s^m = x e_x$ ($x^2 = s^m \cdot s^m$) et en comparant (V. 2) à (V. 5) on a :

$$E_a = \frac{2}{\pi^2} e (G^{mm})^{-1} e d^2 \quad (\text{V. 6})$$

La fonction de Green G peut être exprimée en fonction des fréquences propres et des vecteurs propres de la matrice dynamique :

$$G_{\alpha,\beta}^{mm} = \frac{1}{3N} \sum_{\sigma} e_{\alpha}^{m\sigma} e_{\beta}^{m\sigma} \frac{1}{M (\omega^{\sigma})^2} \quad (\text{V. 7})$$

Dans un cristal cubique la fonction de Green est diagonale, elle se réduit à un seul terme G_0 inversement proportionnel à ω^2 .

En exprimant d en unité de paramètre de réseau a , l'énergie de migration s'écrit :

$$E_M = a^2 \alpha G_0^{-1} \quad (\text{V. 8})$$

En exprimant la fonction de Green en fonction de la fréquence ν , l'énergie de migration sera donnée par la relation suivante :

$$E_M^{Sch} = 4\pi^2 a^2 \alpha G_0^{-1} \quad (\text{V. 9})$$

ou

$$G_0 = \int \frac{Z(\nu)}{M \nu^2} d\nu$$

E_M se décompose en un terme structural ($a^2 \alpha$) commun aux structures cubiques et un terme (G_0), fonction de Green statique du réseau, qui prend en compte les spécificités de la réponse dynamique du métal ou de l'alliage étudié. a est le paramètre de maille, α une constante géométrique qui dépend de la structure ($\alpha = 0.0135$ pour la structure cfc) et peut être déterminée par simulation numérique et M la masse moyenne des atomes qui composent la maille élémentaire.

Nous avons utilisé ce modèle pour estimer l'énergie de migration moyenne dans les alliages FePt et CoPt en gardant à l'esprit qu'il a été développé pour les métaux purs. La pondération par v^{-2} dans l'expression de G_0 indique que la barrière de migration est essentiellement déterminée par les modes de vibration de basse fréquence. Ceci a une grande importance dans l'explication des valeurs obtenues de l'énergie de migration aux différentes températures de mesure.

Nous avons reporté sur les figures V. 3 et V. 4 le tracé de l'intégrante $G(v) = \frac{Z(v)}{v^2}$ de la fonction de Green statique du réseau aux températures de mesure des deux alliages CoPt et FePt respectivement.

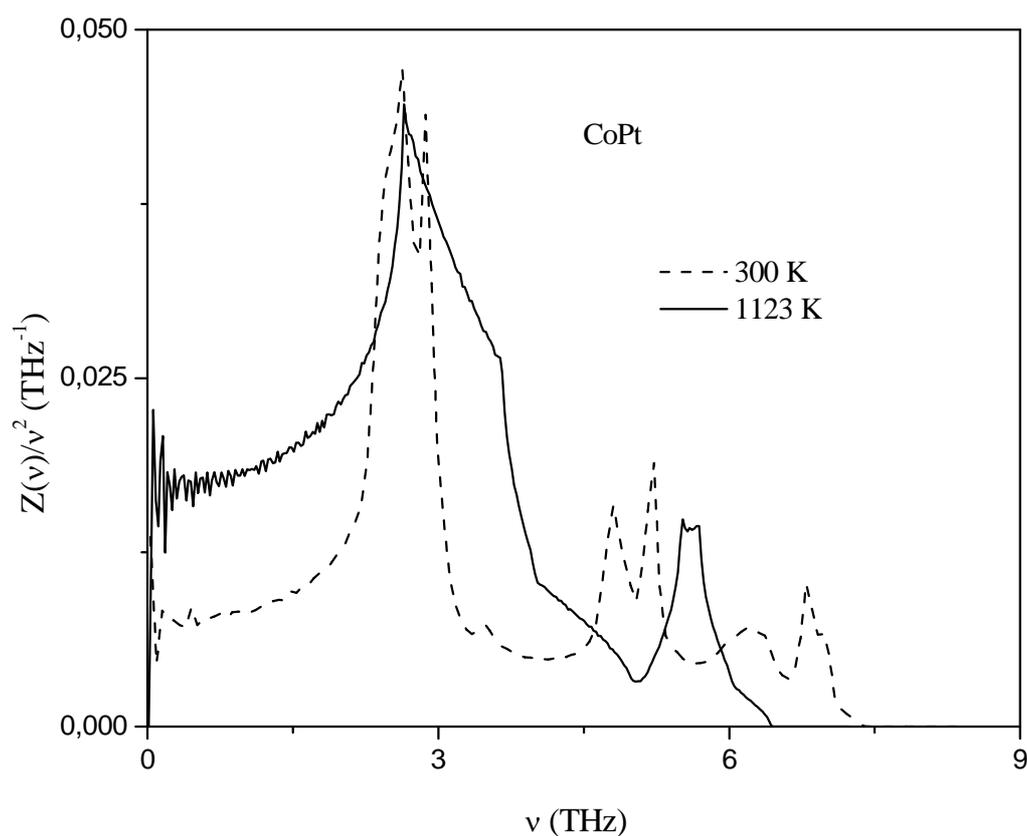


Figure V. 3 : Fonction à intégrer pour le calcul de E_M dans le modèle de Schober

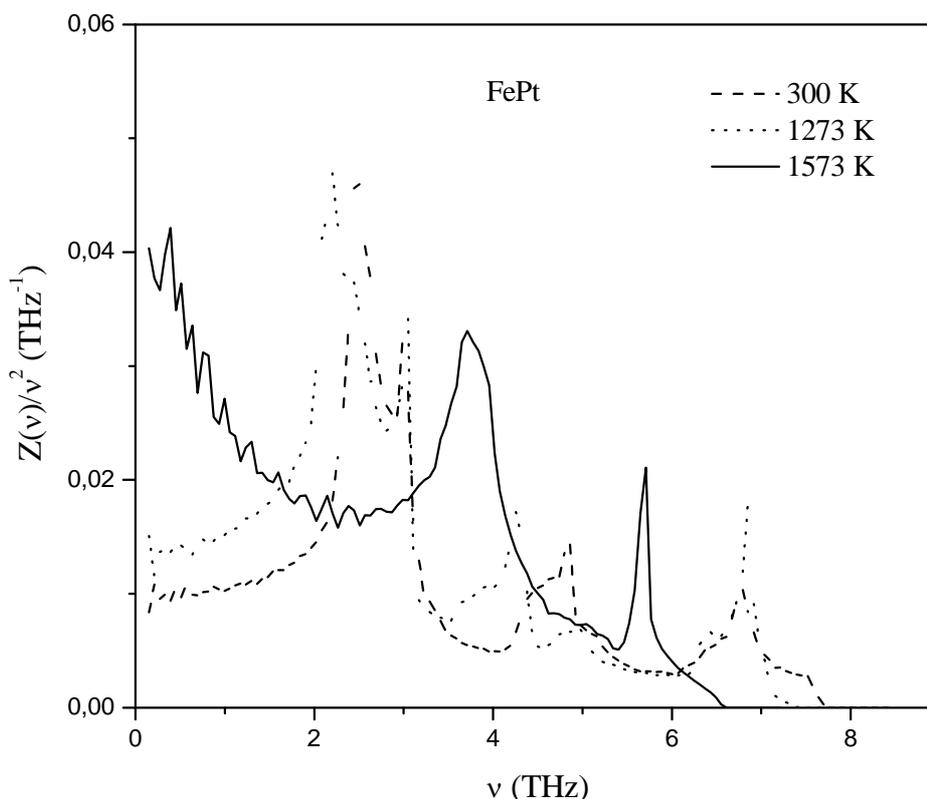


Figure V. 4 : *Fonction à intégrer pour le calcul de E_M dans le modèle de Schober*

Comme prévu, la contribution majeure à l'intégrale de G_0 est due aux faibles fréquences, plus exactement aux singularités de Van Hove situées aux basses fréquences. Hormis le bruit qu'on peut voir aux très faibles fréquences, qui est un artefact de calcul de l'intégrale sans aucune origine physique, nous voyons qu'un changement de courbure à basses fréquences a pour effet une différence de la contribution à l'intégrale des phonons de basses fréquences. De plus, le nombre de singularités dans la gamme de 0 à 3 THz est plus important à 300 K

Ces singularités ont pour origine les maxima secondaires des branches acoustiques dans la direction [111]. Ces deux branches ont ainsi un rôle primordial dans la contribution dynamique du réseau à l'énergie de migration.

V. 3. 3. Énergie de migration dans FePt et CoPt

Les valeurs de l'énergie de migration (E_M) obtenues à partir des deux modèles dans l'état ordonné (à température ambiante dans CoPt et FePt et à 1273K dans FePt) et dans l'état désordonné (à 1123 K dans CoPt et 1573 K dans FePt) sont données dans le tableau V. 3. et sont comparées avec des données similaires dans FePd [Mehaddene 2004a, Mehaddene 2004b] et CoPt₃ [Parasote_Th1998, Kentzinger 2000]. Les valeurs obtenues ont le bon ordre de grandeur puisque, par exemple, dans le platine pur, les énergies de formation et de migration des lacunes sont respectivement de 1.35 (5) et 1.43 (5) eV (ce qui correspond à une énergie d'activation de 2.78 eV). Elles sont trois fois supérieures à celles déterminées, par la même méthode, dans les alliages Fe₃Al (~ 0.5 eV) [Kenzinger_Th1996].

Dans les cfc, les énergies de formation des lacunes et de migration étant du même ordre de grandeur, ceci conduit à une énergie d'activation de volume comprise entre 2 et 3 eV. Dans CoPt, C. Leroux a obtenu des valeurs similaires (2.0 ± 0.15 eV) [Leroux_Th1989]. Dans CoPt₃, ceci est en bon accord avec la valeur de 3.12 eV déduite expérimentalement des mesures de cinétique d'ordre [Dahmani_Th1985].

On observe l'effet attendu de l'augmentation de E_M dans l'état ordonné par rapport à l'état désordonné du fait de la contribution de l'énergie d'ordre. Kerrache et al [Kerrache 2001] ont estimé à 18 meV/K l'effet de la mise en ordre sur l'énergie de migration. Comme $T_C = 1000$ K (resp. 1573 K) dans CoPt (resp. FePt) on attend 0.18 eV (resp. 0.28 eV) de différence. Nous avons obtenu 0.40 eV (resp. 0.28 eV) de différence.

Alliage	T (K)	Phase	$E_M^{Schober}$ (eV)	E_M^{Flynn} (eV)
CoPt	300	L1 ₀	1.23	1.18
	1123	cfc	0.86	0.74
CoPt ₃ ^a	300	L1 ₂	1.36	/
	930	L1 ₂	1.33	/
	1060	cfc	1.13	0.95
FePt	300	L1 ₀	1.16	1.01
	1273	L1 ₀	1.02	0.92
	1573	cfc	0.88	0.55
Fe ₃ Pt ^b	300	L1 ₂	0.59	
FePt ₃ ^b	300	L1 ₂	1.12	

Tableau V. 3 : *Energies de migration calculées dans le modèle de Schober et dans le modèle de Flynn dans FePt et CoPt. (a [Mehaddene 2004a, b] ; b [Kentzinger 2000])*

Dans la phase L1₀, les valeurs de $E_M^{Schober}$ sont clairement supérieures à celles de E_M^{Flynn} dans les deux alliages FePt et CoPt, cette tendance est la même que celle observée dans les métaux de transition cc (sauf pour le fer [Schober 1992] et FePd [Mehaddene 2004a, 2004b] pour lesquels E_M^{Flynn} est plus grande que $E_M^{Schober}$ de 0.15 et 0.20 eV en moyenne respectivement).

A haute température dans la phase désordonnée cfc, les valeurs de E_M^{Flynn} tendent vers la même valeur, reflétant le fait que les pentes à l'origine des courbes de dispersion de phonons tendent vers les mêmes valeurs lorsque la température augmente. Néanmoins, l'effet du changement de l'état d'ordre sur E_M paraît faible dans ces systèmes. Les variations en température de $E_M^{Schober}$ suivent des pentes parallèles pour les deux alliages (Figure V. 5 et Figure V. 6).

La dépendance de E_M à 300 K et dans l'état désordonné dans le système CoPt obtenue dans le modèle de Schober montre une croissance de E_M avec la concentration en Pt (figure V. 7).

Dans le cas du système FePt, seule l'énergie de migration dans l'état ordonné à 300 K est mesurée pour des concentrations du Pt différentes de 50%. On observe une valeur maximale de E_M dans la phase $L1_0$ (Figure V. 7).

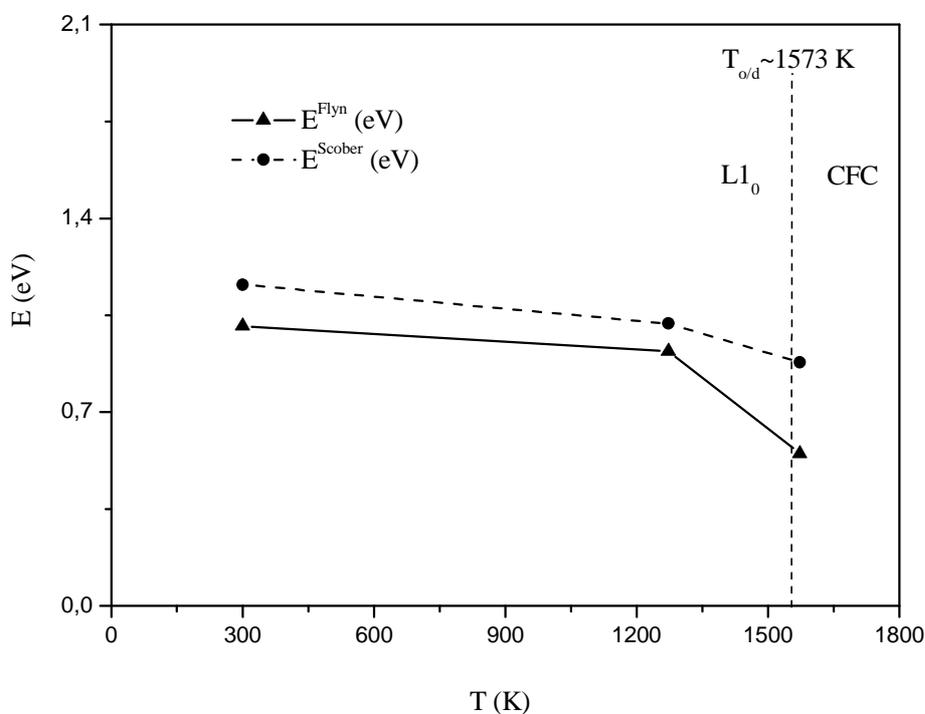


Figure V. 5 : Evolution de l'énergie de migration en fonction de la température de mesure dans FePt.

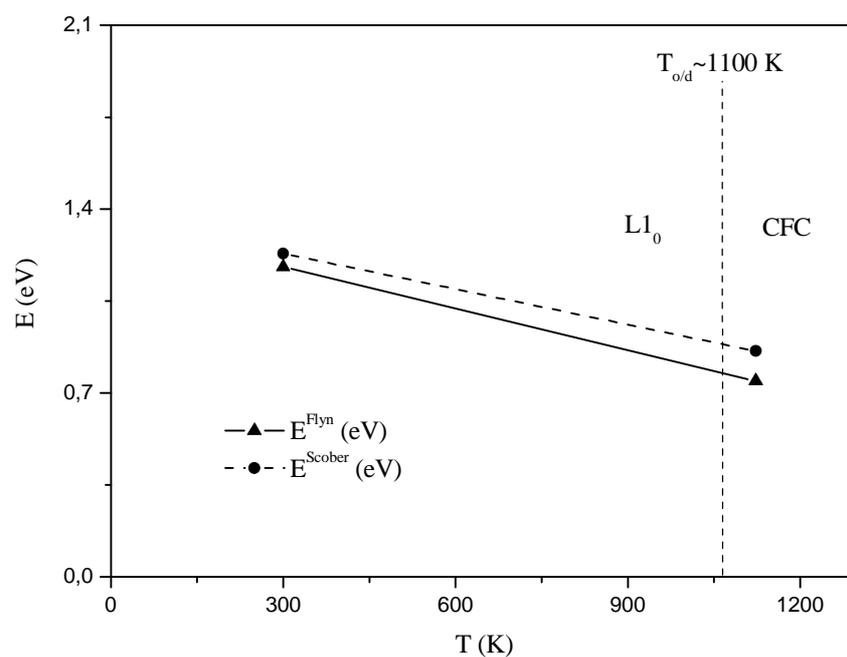


Figure V. 6: Evolution de l'énergie de migration en fonction de la température de mesure dans CoPt.

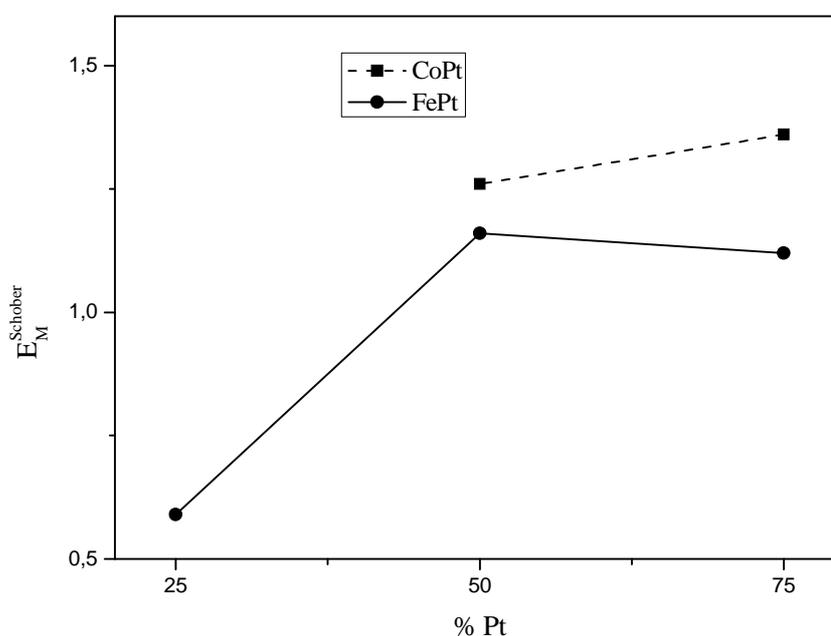


Figure V. 7: Evolution de l'énergie de migration dans le modèle de Schober en fonction de la concentration du Pt dans CoPt et FePt à 300 K.

Nos valeurs de E_M sont comparées à celles obtenues par la même méthode par Mehaddene et al. [Mehaddene 2004a, Mehaddene 2004b] dans le système FePd (50%) Figure V. 8.

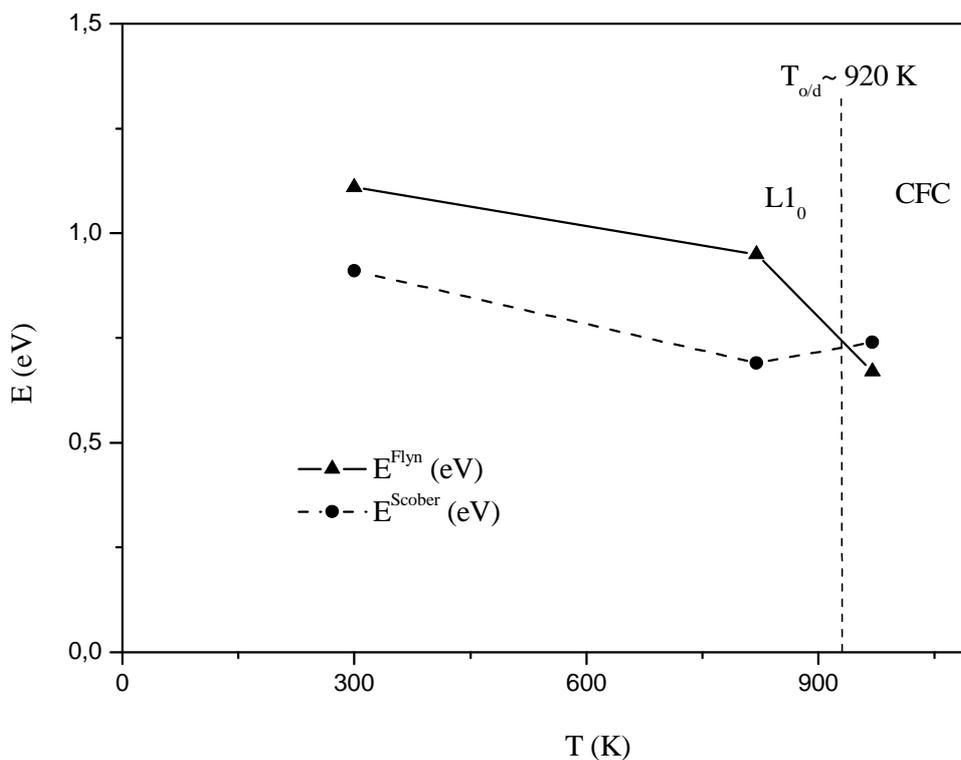


Figure V. 8: Evolution de l'énergie de migration en fonction de la température de mesure dans FePd [Mehaddene 2004a, b].

V. 4. Grandeurs obtenues à partir des densités d'états

Nous allons examiner quelques grandeurs qui peuvent être calculées à partir des densités d'états de phonons : le déplacement quadratique moyen de chaque atome de la cellule élémentaire, la température de Debye, chaleur spécifique et l'entropie de vibration.

V. 4. 1. Déplacement quadratique moyen

Le déplacement quadratique moyen $\langle u_x(\lambda)^2 \rangle$ de l'atome λ suivant Ox défini par l'équation (I. 2) de la section (I. 4. 2) est indépendant de l'axe (Ox, Oy et Oz) dans les structures à symétrie cubique et s'écrit, dans l'approximation harmonique, de la manière suivante [Squires 1978]:

$$\langle u_x(\lambda)^2 \rangle = \frac{h}{8\pi^2 M_\lambda} \int \frac{Z_\lambda(\nu)}{\nu} \coth\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) d\nu$$

où h est la constante de Planck et k_B la constante de Boltzmann.

V. 4. 2. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique à volume constant est une quantité importante quand on a à faire aux propriétés thermiques des alliages. Elle définit le changement d'énergie interne du système quand la température augmente d'une quantité infinitésimale :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Dans ce qui suit nous ne considérons que la contribution des phonons.

L'énergie interne à l'équilibre thermique d'un cristal [Gallavotti 1999, Kittel 1976] ayant une densité $Z(\omega)d\omega$ de modes de vibration dans le domaine de fréquences $[\omega, \omega + d\omega]$ est :

$$U = \int d\omega Z(\omega) \left(\langle n(\omega, T) \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad \langle n(\omega, T) \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

La chaleur spécifique en est déduite en dérivant $n(\omega, T)$ par rapport à T . La densité d'états $Z(\omega)$ appelée aussi densité de modes est obtenue par interpolation des relations de dispersion dans des directions cristallines données, obtenues par diffusion inélastique de neutrons.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \int_0^{\omega_{\max}} Z(\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)^2} d\omega$$

A hautes températures (Dulong et Petit)

$$C_V = k_B \int_0^{\omega_{\max}} Z(\omega) d\omega = 3Nk_B$$

où $3Nk_B$ est le nombre de modes normaux de vibration qui est égal au nombre de degrés de liberté total du cristal.

Dans le modèle de Debye, la vitesse du son est supposée constante :

$\omega = vk$ où v est la vitesse du son et k est le vecteur d'onde.

$$Z_D(\omega) = \begin{cases} f\omega^2 & \omega < \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases} \quad f = \frac{V}{2\pi^2 v^3} \quad \text{et} \quad \omega_D^3 = \frac{6\pi^2 v^3 N}{V}$$

où V est le volume de l'échantillon, N est le nombre de modes acoustiques et ω_D est la fréquence de coupure (Debye).

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \int_0^{\omega_D} \frac{3N}{\omega_D^3} \omega^2 \frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)^2} d\omega = \frac{3N}{\omega_D^3} \frac{\hbar^2}{k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \omega^4 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right)^2} d\omega$$

V. 4. 3. Température de Debye

Il existe plusieurs manières de calculer la température de Debye (θ_D) [Ashcroft 1976]. Les valeurs données dans le Tableau V. 4 sont obtenues en ajustant θ_D de façon à égaliser la capacité calorifique calculée dans le modèle de Debye et la capacité calorifique calculée en utilisant la densité d'états des phonons obtenue dans les chapitres III et IV.

Cette manière permet d'obtenir θ_D en fonction de la température. De plus, en comparant θ_D ainsi obtenue à la température de mesure des courbes de phonons, nous pouvons tester la validité de l'approximation harmonique que nous avons utilisée pour décrire la dynamique du système.

V. 4. 4. Entropie de vibration

L'entropie de vibration S_v du système peut aussi être calculée à partir des données obtenues dans l'approximation harmonique. Le bain de phonons étant un gaz de bosons indépendant [Diu 1989]:

$$S_v = 3k_B \int Z(\nu) [(1 + n(\nu)) \ln(1 + n(\nu)) - n(\nu) \ln(n(\nu))] d\nu$$

où $n(\nu)$ est la probabilité d'occupation de Bose.

Ces différentes quantités, calculées dans les deux alliages FePt et CoPt à différentes températures sont reportées dans le tableau (V. 3).

La température de Debye décroît avec la température et devient inférieure à la température de mesure au dessus de 300K. Elle est plus petite dans le système CoPt que dans le système FePt, montrant la plus grande dureté mécanique de ce dernier.

	Phase	S_v (K_B/atom)	$C_v(T)$ ($J K^{-1} \text{mol}^{-1}$)	θ_D (K)	$\langle \mu_\alpha^2 \rangle$ (\AA^2)	$\langle \mu_\beta^2 \rangle$ (\AA^2)
CoPt 300 K	L1 ₀	2.28	23.64	312.6	0.00176	0.00124
CoPt 1123 K	cfc	2.54	23.84	257.0	/	/
CoPt ₃ 300 K*	L1 ₀	2.24	23.9	273.6		
CoPt ₃ 930 K*	L1 ₀	2.63	24.82	272.8		
CoPt ₃ 1060 K*	cfc	2.70	24.9	228.4		
FePt 300 K	L1 ₀	2.21	23.6	317.9	0.00194	0.00141
FePt 1273 K	L1 ₀	2.72	23.69	305.9	0.00834	0.00690
FePt 1573 K	cfc	2.81	24.02	261.2	0.00641	0.00641

Tableau V. 4 : *Grandeurs thermodynamiques déduites des densités d'états calculées à partir des constantes de forces données dans les tableaux III. 1, 2, 3 et IV. 1, 2, 3 dans FePt et CoPt (* [Mehaddene 2004a, b]).*

L'entropie de vibration augmente avec la température et est plus grande dans le système FePt que dans le système CoPt, le déplacement quadratique moyen du site occupé par les atomes de Fe/Co est du même ordre de grandeur que les déplacements quadratiques des sites occupés par des atomes de Pt. Ceci peut paraître surprenant, car l'atome Fe/Co est plus léger que l'atome du Pt, mais s'explique par le fait que les sites occupés par les premiers sont excités en moyenne par des modes de plus hautes fréquences que les derniers.

La chaleur spécifique augmente légèrement avec la température dans CoPt (0.20) de 300 K à 1123 K, dans FePt (0.92) de 300 K à 1273 K et de 0.08 de 1273 K à 1573 K.

La variation de ces différentes grandeurs en fonction de la température de mesure dans les deux alliages est présentée sur les figures V. 9, 10, 11, 12 :

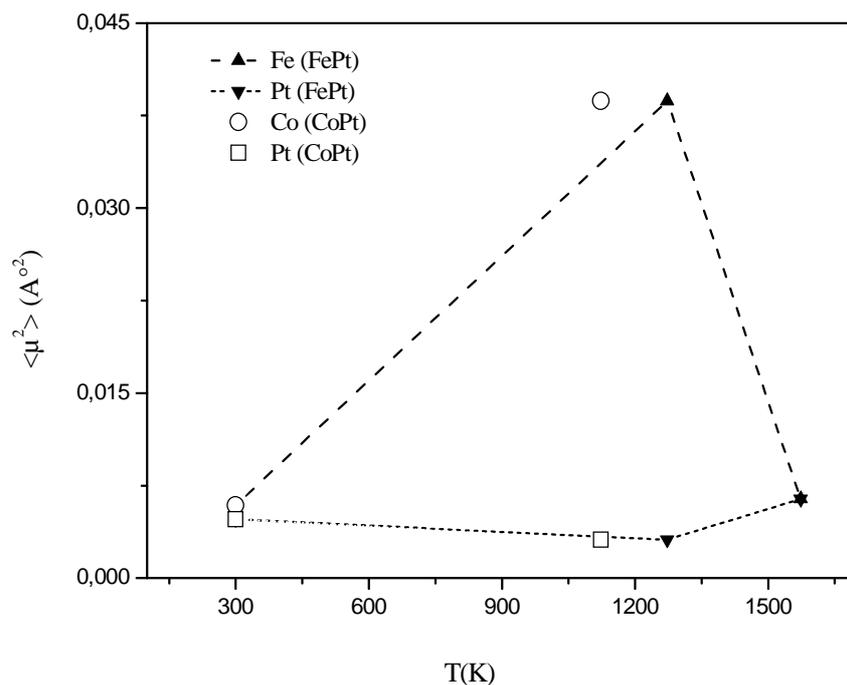


Figure V. 9: Evolution du déplacement carré moyen des atomes de Fe, Co et Pt en fonction de la température de mesure dans FePt et CoPt.

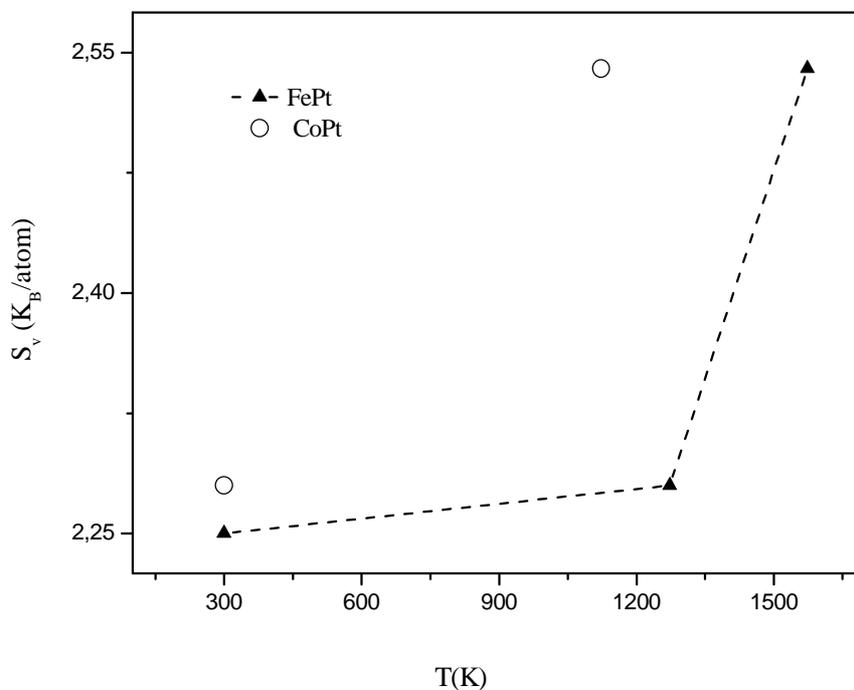


Figure V. 10: Evolution de l'entropie de vibration en fonction de la température de mesure dans FePt et CoPt.

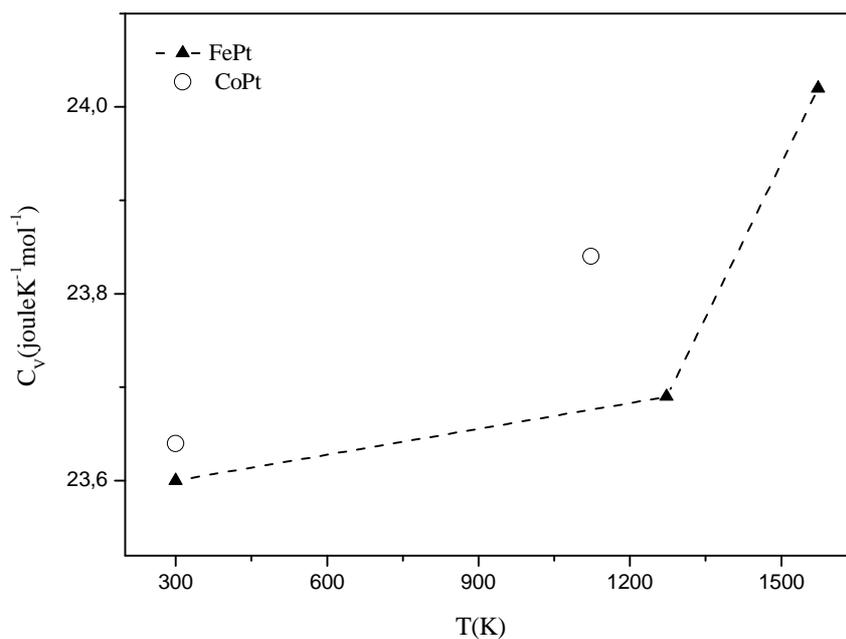


Figure V. 11: Evolution de la chaleur spécifique en fonction de la température de mesure dans FePt et CoPt.

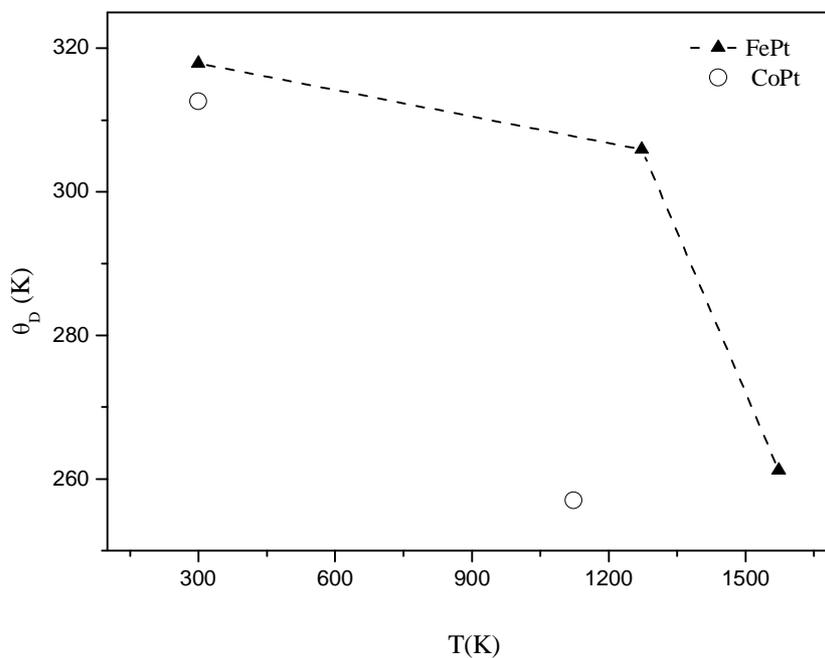


Figure V. 12: Evolution de la température de Debye en fonction de la température de mesure dans FePt et CoPt.

V. 5. Conclusion

Les courbes de dispersion de phonons ont été mesurées dans les deux alliages FePt et CoPt à 300 K, 1273 K dans FePt ($L1_0$), 1123 K CoPt (cfc) et 1573 dans FePt (cfc). Après un ajustement des points mesurés dans le modèle de Born-von Karman, nous avons calculé les densités d'états de phonons nécessaires pour déduire les énergies de migration d'un modèle proposé par Schober.

Une bonne estimation de l'énergie de migration dans les systèmes CoPt et FePt en fonction de la concentration et de la température et dans le système FePt en fonction de la température est ainsi obtenue. On observe clairement un minimum de E_M à la stœchiométrie. L'effet du désordre sur E_M lorsqu'on augmente la température est mineur. La décroissance de E_M avec la température est aussi une conséquence de l'augmentation de l'anharmonicité des vibrations cristallines.

E_M décroît lentement avec la température et plus brutalement à la température de disparition de l'ordre dans le modèle de Flynn.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était l'étude de la mobilité atomique dans les alliages binaires FePt et CoPt via la détermination expérimentale de l'énergie de migration en utilisant le modèle de Schober qui relie E_M à la densité d'états de phonons et le modèle de Flynn, qui réduit la contribution dynamique du réseau à E_M aux modes acoustiques uniquement par l'intermédiaire des constantes élastiques. Pour ce faire, on a mesuré par diffusion inélastique de neutrons les courbes de dispersion dans la phase $L1_0$ à 300 K pour les deux alliages, à 1273 K pour FePt et dans la phase désordonnée cubique à faces centrées 1123 K pour CoPt et 1573 K pour FePt. Après un ajustement des points mesurés dans le modèle de Born-von Karman, nous avons calculé les densités d'états de phonons nécessaires pour déduire les énergies de migration d'un modèle proposé par Schober.

Une diminution de la fréquence en fonction de la température a été observée. La diminution liée au ramollissement du réseau et plus importante dans les branches transverses acoustiques dans la direction [111]. Les branches de basses fréquences semblent jouer un rôle important dans la diffusion atomique dans FePt et CoPt, le même comportement a été observé dans FePd [Mehaddene 2004a, 2004b]. Les données expérimentales ont été ajustées en utilisant un modèle de forces à symétrie axiale (Born-Von-Karman) afin de déduire les constantes élastiques et les densités d'états de phonons ainsi que plusieurs grandeurs physiques qui en dépendent : l'entropie de vibration atomique, la température de Debye, la chaleur spécifique et le déplacement quadratique moyen. Le ramollissement observé dans les courbes de dispersion se traduit sur la densité d'états par un décalage vers les basses fréquences des fréquences de coupure quand la température augmente.

Les énergies de migration des lacunes déduites des deux modèles diminuent avec la température, l'effet du désordre sur E_M lorsqu'on augmente la température est mineur. La décroissance de E_M avec la température est aussi une conséquence de l'augmentation de l'anharmonicité des vibrations cristallines. Dans la phase $L1_0$, les valeurs déduites du modèle de Flynn sont supérieures de 0.02 eV à celles que prévoit le modèle de Schober dans CoPt, et inférieure de 0.08 eV dans FePt contrairement à ce qui a été obtenu dans FePd [Mehaddene 2004a, 2004b]. Dans la phase désordonnée de symétrie cubique, où les deux modèles sont parfaitement valides, les valeurs de E_M déduites des deux modèles de Schober et Flynn sont (0.86 eV et 0.74 eV) dans CoPt et (0.88 eV et 0.56 eV) dans FePt.

Une comparaison avec les valeurs de E_M obtenue par la même approche dans FePd montre que, pour une concentration donnée, les valeurs de E_M sont clairement plus élevées dans CoPt et FePt que dans FePd.

Dans la phase ordonnée à 300 K Kentzinger et al. [Kentzinger 2000] ont calculé une énergie de migration moyenne de 0.63 eV dans Fe₃Pt et 1.20 eV dans Pt₃Fe en développant le modèle utilisé ici aux composés A₃B de structure L1₂. Cette valeur est comparable à celle que prévoit le modèle de Schober (1.16 eV) si l'on suppose que E_M dépend faiblement de la concentration comme dans le cas FeSi [Randl 1994, Randl 1995] ou FeAl [Kentzinger 1996]. La contribution de l'ordre à E_M , obtenue par simulation Monte Carlo (0.18 meV/K) s'accorde parfaitement avec celle déduites de nos mesures de phonons via le modèle de Schober (0.22 meV/K) dans FePt.

Il est évident que la symétrie non cubique de FePt et CoPt et la variation thermique des paramètres de réseau font que le modèle de Schober, utilisé dans ce travail, et qui n'est valable que pour les structures cubiques monoatomiques, ne peut que donner une estimation de l'énergie de migration. L'extension du modèle de Schober pour les composés AB de structure L1₀ est nécessaire pour une déduction plus fine de E_M .

Bibliographie

-A-

- [Abes_Th2004] M. Abes Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (2004)
- [Afyouni 1989] Afyouni M, Pierron-Bohnes V et Cadeville M C 1989 Acta Metall. **9** 2339
- [Ait Salem 1979] Ait Salem M, Springer T, Heidemann A et Alefeld B 1979 Phil. Mag. A **39** 797.
- [Ashcroft 1976] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, "Solid State Physics", Saunders College Publishing (1976)

-B-

- [Bacon 1966] G.E. Bacon and E.W. Mason, *Proc. Roy. Soc.* **88** (1966), p. 929.
- [Bacon 1963] G.E. Bacon and J. Crangle, *Proc. Roy. Soc.* **272** (1963), p. 387.
- [Balanzat 1981,1977] Balanzat E et Hillairet J 1981 J. Phys. F, Metal Phys. **11** 1977
- [Bandhu 2002] R. S. Bandhu et al. J. of Applied Physics 91, 5 (2002) 2737-2741.

-C-

- [Cadeville 1986] M. C. Cadeville, C.E. Dahmani et F. Kern, JMMM **54-57** 1055 (1986).
- [Cadeville 1993] M.C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, L. Bouzidi et J.M. Sanchez, Physica Scripta T, 364 (1993)]
- [Cadeville 1987] M.C. Cadeville and J.L. Moran-Lopez, *Phys. Rev.* **153** (1987), p. 331.
- [Caro 1998] P. Caro, A. Cebollada, F. Briones, M. F. Toney, J. of Cryst. Growth **187** (1998), p. 426
- [Cebollada 1994] A. Cebollada, D. Weller, J. Sticht, G.R. Harp, R.F.C. Farrow and R.F. Marks *et al.*, *Phys. Rev. B* **50** (1994), p. 3419
- [Cebollada 2002] A. Cebollada, R. F. C. Farrow et M. F. Toney, Magnetic Nanostructures, Ed. H. S. Nalwa (2002).

[**Chappert 2006**] C. Chappert et A. Barthélémy, Nanosciences, chap. 14, (2006)

[**Coffey 1995**] Coffey K.R., M.A. Parker, and J.K. Howard, High anisotropy L₁₀ thin films for longitudinal recording. *IEEE Trans. Magn.*, 31 (1995) 2737

[**Cummins 1972**] H. Z. Cummins and P. E. Schoen, Physical applications, chapter E1 "Linear Scattering from Thermal Fluctuations", *Laser Handbook*, edited by F. T. Arecchi and E. O. Schultz-Dubois, North-Holland Publ. Co., 1972, p. 1029- 1076.

-D-

[**Dahmani_Th1985**] C.E. Dahmani, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (1985)

[**Dahmani 1985**] C. E. Dahmani, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, *Acta. Metall.*, **33** (1985), p. 369 Elsevier Science - North Holland, Amsterdam, 1re édition (1988)

[**Dandekar 1998**] D. P. Dandekar, J. M. Boteler and P. A. Beaulieu, *Composites Science and Technology* 58 (1998) 1397-1403 Published by Elsevier Science Ltd

[**Diu 1989**] Diu B, Guthmann C, Lederer D et Roulet B 1989 'Physique Statistique' ed : Hermann.

[**De Boer 1988**] F. R. De Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema et A. K.Niessen,

-E-

[**Ersen_Th2001**] O. Ersen, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (2001)

[**Ersen 2003**] O. Ersen, V. Parasote, V. Pierron-Bohnes, M.C. Cadeville and C. Ulhaq-Bouillet, *J. Appl. Phys.* **93** (2003), p. 2987.

-F-

[**Flynn 1968**] Flynn C P, *Phys. Rev.*, 177 682, (1968)

[**Fredriksson 2003**] P. Fredriksson, Doctoral dissertation, Royal Institute of Technologie, Stockholm (2003).

-G-

[Grange 2001] W. Grange, C. Ulhaq-Bouillet, M. Maret, J. Thibault, *Acta. Mater.* **49** (2001), p. 1439

[Gehanno 1997] V. Gehanno, A. Marty, B. Gilles and Y. Samson *Phys. Rev. B* **55** 18 12552 (1997), p. 12552...

[Goltz 1980] G. Goltz, A. Heidmann, H. Mehrer, A. Seeger, and D. Wolf *Phil. Mag. A* **41** (1980), p. 723.

[Gompf 1997] Gompf F, Reichardt W, Schober H, Renker B and Buchgeister M, *Phys. Rev. B* **55**, 9058 (1997)

[Grundy 1998] P.J. Grundy, *J. Phys. D: Applied Phys.* **31** 2975 (1998)

[Güthoff 1994] Güthoff F, Hennion B, Herzig C, Petry W, Schober H R et Trampenau J 1994 *J. Phys.: condens. Matter* **6** 621

-H-

[Harp 1993] G.R. Harp, D. Weller, T.A. Rabedeau, R.F.C. Farrow and M.F. Toney, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993), p. 2493

[Hansen 1958] M. Hansen et K. Anderko, "Constitution of binary alloys", Ed. Mac Graw Hill Book Cy. Inc. (1958)

[Hennion 1974] Hennion B 'Introduction à la spectrométrie neutronique' deuxième partie, chapitre III.2, cours donnés au CEN-Saclay, 1974

[Hennion] B. Hennion, cours présenté à Pinsot

[Herzig 1983] Herzig C 1983 *Diffusion in Metals Alloys*, DIMETA-82 ed ; F J Kedves et D L Becke (Switzerland : Trans.Tech.) p. 23,

[Hill 1952] Hill R. *Proc Phys Soc London* 1952; A56: 349.

-I-

[Iijima 1995]. Y. Iijima et C. G. Lee *Acta. Metall. Mater.* **43** (1995), p. 1183

-K-

[Kentzinger 1996] E. Kentzinger et al. *J. Phys. : Condens. Matter*, **8** 5535, 1996.

[Kentzinger 2000] E. Kentzinger, H. R. Schober, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12** 8145, 2000

[Kentzinger_Th1996] Kentzinger E, thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg (1996)

[Kerrache 2001] A. Kerrache, H. Bouzar, M. Zemirli, V. Pierron-Bohnes, M.C. Cadeville and M.A. Khan, *Comput. Mater. Sci.* **17**, 324 (2000); in *Proceedings of DIMAT2000*, edited by Y. Limoge and J. L. Bocquet (Scitec, Uetikon-Zürich, 2001), pp. 403–409.

[Kim 1996b] T.H. Kim, M.C. Cadeville, A. Dinia, V. Pierron-Bohnes, and H. Rakoto, *Phys. Rev. B* **54** (1996), p. 3408.

[Kim 1996a] T.H. Kim, M.C. Cadeville, A. Dinia and H. Rakoto, *Phys. Rev. B* **53** (1996), p. 221.

[Kittel 1986] Kittel Ch, *Introduction to solid State Physics*, 6th edition, Wiley (1986);

[Kouvel 1967] Kouvel J S, *Intermetallic Compounds* ed. Westbrook J H, New-York : Wiley, p.529 (1967)

[Kozubski 1993] R. Kozubski, J. Soltys, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, T. H. Kim, P. Schwander, J. P. Hahn, G. Kostorz et J. Morgiel, *Intermetallics* **1** (1993), p.139.

[Kozubski 2006] R. Kozubski, C. Issro, K. Zapala, M. Kozłowski, M. Rennhofer, E. Partyka, V. Pierron-Bohnes, W. Pfeiler, *Z. Metallkde.* **97**, 273-284, (2006).

[Kudielka 1976] H. Kudielka and P. Runow: *Zeit. Metallkd.* **67** (1976), 699

-L-

[Lander 1985] Lander G H and Emery V J, *NIM B12*, 525 (1985)

[Lang 1999] Lang G, Karch K, schmitt M, Pavone P, Mayer A p, Wehner R K and Strach D, Phys. Rev. B **59**, 6182 (1999)

[Landolt-Bornstein] Landolt-Bornstein new Series Group III, Vol. **25**, ed. Ullmaier H, springer Berlin, **A991**.

[Leroux 1988] C. Leroux, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, G. Inden et F. Hinz, J. Phys. F: MET. Phys., **18** (1988), p. 2033-2051

[Leroux_Th1989] Leroux C, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur (1989)

[Lehman 1962] Lehman G W, Wolfram T and De Wames R E, Phys. Rev. B, **15** 1593 (1962)

[Liu 1998] Liu J.P., C.P. Luo, Y. Liu and D.J. Sellmyer, High energy products in rapidly annealed nanoscale Fe/Pt multilayers. Appl. Phys. Lett., **72** (1998) 483.

[Lovesey 1984a] S.W. Lovesey. *Theory of neutron scattering from condensed mater*, volume I. Oxford Science Publications, 1984.

[Lovesey 1984b] S.W. Lovesey. *Theory of neutron scattering from condensed mater*, volume II. Oxford Science Publications, 1984

[Low 1969] Low G G, Adv. Phys. **18**, p.371 (1969).

-M-

[Mansuripur 1997] M. Mansuripur et G. Sincerbox, Proc. IEEE **85** 1780 (1997)

[Maradudin 1971] Maradudin A A, Montroll E W, Weiss G H and Ipatova I P, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Academic, New York, (1971).

[Massalsky 1996] T. Massalsky (Eds.), Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition, ASM International, Materials Park, OH, 1996.

[Maykov 1989] Maykov V V, Yermakov A Ye, Ivanov G V, Khabrov V I and Magnat L M, Phys. Met. Metall. **67**, p.76 (1989)

[Mc Currie 1966] R. A. Mc Currie et P. Gaunt, Philos.Mag. **13**, 567 (1966).

[**Mehaddene 2004a**] Mehaddene T, Kintzinger E, Hennion B, Tanaka K, Numakura H, Marty A, Parasote V, Cadeville M C, Zemirli M and Pierron-Bohnes V, *Phys. Rev. B* **69**, 24304 (2004)

[**Mehaddene 2004b**] T. Mehaddene, Zemirli M, Pierron-Bohnes V, Cadeville M C, Hennion B, Marty A, Schuster I, Tanaka K and Numakura H, *Catalysis Today* **89**, 313 (2004).

[**Mehl 1994**] Mehl MJ, Klein BM, Papaconstantopoulos Da. In: WestbrookJH, Fleischer RL, editors. *Intermetallic compounds: principles and practice*, vol. I. New York: John Willey and sons; 1994. P.195.

[**Menzinger 1966**] F. Menzinger and A. Paoletti, *Phys. Rev.* **143** (1966), p. 365.

[**Mittal 2001**] Mittal R, Chaplot S L, Schober H and Mary T A, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4692 (2001)

[**Morioka 2001**] K. Morioka, K. Tanaka In: Hanada S, Zhong Z, Nam SW, Wright RN, editors, *Proceedings of the fourth pacific RIM international conference on advanced materials and processing (PRICM4)*, Japan Institute of Metals, 2001.

-N-

[**Nosé 2003**] Y. Nosé, A. Kushida, T. Ikeda, H. Nakajima, K. Tanaka and H. Numakura Re-examination of the phase diagram of Fe–Pt system] *Mater. Trans.*, 2003, Vol. 44, 2723.

[**Nosé_Th2005**] Y. Nosé, Thèse de l'Université d'Osaka, Japon, 2005.

-P-

[**Parasote_Th1998**] V. Parasote, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (1998)

[**Perez-Mato 1998**] Perez-Mato J M, Aroyo M, Hlinka J, Quilichini M and Currat R, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2462 (1998)

[**Peterson 1978**] Peterson N L 1978 *J. Nucl. Mater.* **69-70** 3

[Petry 1991] W. Petry, A. Heiming, C. Herzig et J. Trampenau Defect Diffusion Forum **75** (1991), p. 211

[Pierron-Bohnes 2007] V. Pierron-Bohnes, T. Mehaddene, chapitre 4 "Lattice statics and lattice dynamics" in "Alloy Physics: A Comprehensive Reference", Pfeiler, W. (ed.), Wiley, Weinheim, Germany, 2007, p. 119-171 (ISBN: 978-3-527-31321-1).

[Pierron-Bohnes 1984] V. Pierron-Bohnes, I. Mirebeau, E. Balanzat and M. C. Cadeville, J. Phys. F : Met. Phys. **114**, 197-210 (1984)

[Philibert 1998] Philibert, J., Vignes, A., Bréchet, Y., Combrade, P., *Métallurgie: du minerai au matériau*, Ed. Masson 1998;

-R-

[Randl 1995] O. G. Randl, G. Vogl, W. Petry, B. Hennion, B. Sepiol et K. Nembach 1995 J. Phys. ; Condens. Matter **7** 5983

[Randl_Th1994] O. G. Randl, 1994 Thèse de Doctorat, Université de Vienne

-S-

[Sanchez 1988a] J.M. Sanchez, J.L. Moran-Lopez, C. Leroux, et M.C. Cadeville, J. Phys C **8** 107 (1988)

[Sanchez 1988b] J.M. Sanchez, J.L. Moran-Lopez, C. Leroux, et M.C. Cadeville, J. Phys : Condens. Matter **1**, 491 (1989).

[Sanchez 1989] J.M. Sanchez, J.L. Moran-Lopez, C. Leroux, et M.C. Cadeville, J. Phys : Condens. Matter **1**, 491 (1989).

[Schober 1992] H. R. Schober, W. Petry et J. Trampenau, 1992 J. Phys. : Condens. Matter **4** 9321

[Schober 1993a] Schober H, Strauch D, Nützel K and Dorner B, J. Phys. : Condens. Matter **5**, 6149 (1993),

[Schober 1993b] Schober H, Strauch D, A P and Dorner, Z. Physik B **92**, 273 (1993).

[**Schober 1997**] Schober H, Tölle A, Renker B, Heid R and Gompf F, *Phys. Rev. B* **56**, 5937 (1997)

[**Shapiro 1990**] Shapiro S M, Moss S C and Jorgensen J D, *Neutron Scattering for Material Science*, eds Materials Research Society (Pittsburg,1990)

[**Sitaud 1991**] Sitaud B 1991 Thèse de doctorat de l'Université de Paris VI

[**Squires 1978**] Squires *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Cambridge University Press, 1978

[**Strauch 1990**] Strauch D, Mayer A P and Dorner B, *Z. Physik B* **78**, 405 (1990).

[**Strauch 1993**] Strauch D and Dorner B, *J. Phys. : Condens. Matter* **5**, 6155 (1993),

[**Strauch 1997**] Strauch D, Pavone P, Mayer A P, Karch K, Sterner H, Schmid A, Pletl Th, Bauer R and Schmitt M, in *Festkörperprobleme, Advances in Solid State Physics*, Vol. 37, edited by Helbig Vieweg R, Braunschweig, 1997, p. 99

[**Sundaresen 1963**] M. Sundaresen, Y. I. Gerasimov, V. A. Geiderikh and I. A. Vasileva: *Rus. J. Phys. Chem.* 37 (1963) 1330

[**Suzuki 1996**] T. Suzuki, *MRS Bull.* **21** (1996) 42

-T-

[**Tanaka 2001**] K. Tanaka, T. Ichitsubo and M. Koiwa, *Mater. Sci. Eng. A* **312** (2001), p. 118.

[**Tanaka 2003**] K. Tanaka and K. Morioka, *Philos. Mag. A* **83** (2003), p. 1797

[**Tökei 1997**] Z. Tökei, J. Bernardini, P. Gas et D. L. Beke, *Acta. Materialia*, 45 (2) (1997), p.541-546

-U-

[**Ullmaier 1991**] H. Ullmaier, ed., *Binary Systems*, Landolt-Börnstein, New Series, Group 4, Physical Chemistry, Vol. IV _Springer-Verlag, Heidelberg, 1991

-V-

[**Van Laar 1991**] Van Laar B, J. Phys. **25**, p.600 (1991)

[**Vennéguès 1990**] P. Vennéguès, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes et M. Afyouni, Acta. Metall. Mater., **38** (1990), p. 2199.

[**Volg 1989**] G. Vogl, W. Petry, T. Flottman et A. Heiming Phys. Rev. B **39** (1989), p. 5025

-W-

[**Weller 1993a**] D. Weller, H. Brändle and C. Chappert, *J Magn. Magn. Mater* **121** (1993), p. 461.

[**Weller 1993b**] Weller D, Brändle H, Gorman G, Lin C-J and Notarys N, Appl. Phys. Let. (1993)

[**WHANG 1998**] S. H. WHANG, Q. FENG and Y.-Q. GAO Acta mater. Vol. 46, No. 18, pp. 6485-6495, 1998.

-Y-

[**Yaldram 1995**] K. Yaldram, V. Pierron-Bohnes, M. C. Cadeville et M. A. Kahn, J. Mater. Res. , **10** 1-5 1995]

-Z-

[**Zotov 2008**] N. Zotov et al. Intermetallics 16, 5 (2008) 113-118

[**Zyade 1987**] S. Zyade, F. Garin and G. Maire, *New J. Chem.* **11** (1987), p. 429.

Annexe 1

**Longueurs et sections
efficaces de diffusion de
neutrons**

Toutes ces données ont été tirées du Dossier Spécial des longueurs et sections efficaces de diffusion de neutrons de quelques éléments et leurs isotopes dans :

Neutron News, Vol. 3, No. 3, 1992, pp. 29-37.

Le contenu des colonnes est le suivant:

Colonnes	Unité	Quantité
1	---	Isotope
2	---	Abondance naturelle (ou la demi-vie des radio-isotopes)
3	<i>fm</i>	Longueur de diffusion cohérente
4	<i>fm</i>	Longueur de diffusion incohérente
5	<i>barn</i>	Section efficace de diffusion cohérente
6	<i>barn</i>	Section efficace de diffusion incohérente
7	<i>barn</i>	Section efficace de diffusion totale
8	<i>barn</i>	Section efficace d'absorption pour 2200 m/s neutrons

Note: $1\text{fm} = 10^{-15}\text{ m}$, $1\text{barn} = 10^{-24}\text{ cm}^2$,

Les valeurs entre parenthèses sont les incertitudes.

Longueurs et sections efficaces de diffusion de neutrons							
Isotope	Abon/demi-vie	Coh b	Inc b	Coh σ	Inc σ	Scatt σ	Abs σ
Fe	---	9.45	---	11.22	0.4	11.62	2.56
54Fe	5.8	4.2	0	2.2	0	2.2	2.25
56Fe	91.7	9.94	0	12.42	0	12.42	2.59
57Fe	2.2	2.3	---	0.66	0.3	1	2.48
58Fe	0.3	15. (7.)	0	28	0	28. (26.)	1.28
Co	100	2.49	-6.2	0.779	4.8	5.6	37.18
Pt	---	9.60	---	11.58	0.13	11.71	10.3
190Pt	0.01	9.0	0	10. (2.)	0	10. (2.)	152. (4.)
192Pt	0.79	9.9	0	12.3 (1.2)	0	12.3 (1.2)	10.0 (2.5)
194Pt	32.9	10.55	0	14	0	14	1.44
195Pt	33.8	8.83	-1.00	9.8	0.13	9.9	27.5 (1.2)
196Pt	25.3	9.89	0	12.3	0	12.3	0.72
198Pt	7.2	7.8	0	7.6	0	7.6	3.66

Annexe 2

Amplitude de Diffusion et approximation de Born

Considérons la diffusion par un ensemble de noyaux fixes. La géométrie de processus de diffusion est décrite dans la figure 1. Les neutrons incidents sont décrits par une onde plane $\psi = e^{ikr}$, arrivant à la cible (échantillon). Ils interagissent en diffusant dans l'angle solide $d\Omega$, les forces nucléaires qui sont responsables de la diffusion nucléaire ont une extension de 10^{-14} à 10^{-15} m, beaucoup plus petite que la longueur d'onde des neutrons (10^{-10} m).

Vis-à-vis du neutron, le noyau va apparaître comme un point diffractant : la diffusion sera isotrope. Elle sera représentée par une onde sphérique centrée sur la position du noyau :

$$\Psi = \frac{1}{r} f(\Omega) e^{ikr}.$$

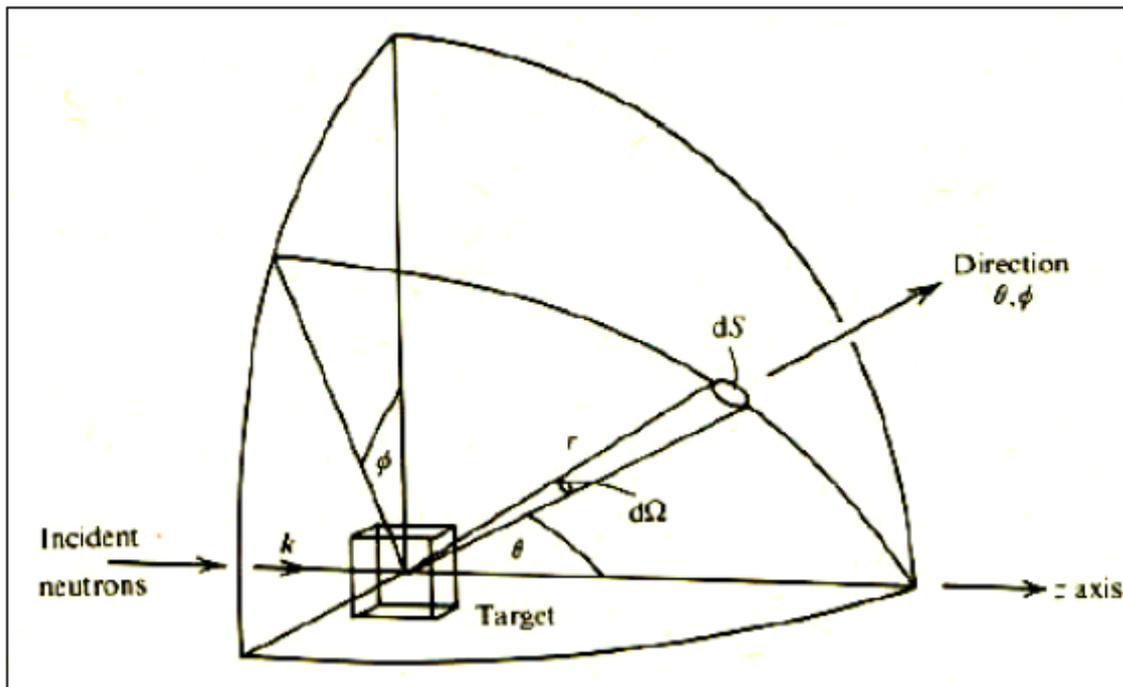


Figure 1 : Géométrie de diffusion d'une onde plane incidente diffusée par une cible.

La section efficace différentielle partielle est définie par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{Flux de neutrons diffusés dans } d\Omega}{\text{Flux de neutrons incidents}} \quad (1)$$

En mécanique quantique, le flux est donné par :

$$j = \frac{\hbar}{2m_n} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (2)$$

Pour une onde plane incidente $\psi = e^{ikr}$ l'équation (2) nous donne immédiatement :

$$j_i = \frac{\hbar k}{m_n} \frac{1}{V} \quad (3)$$

où V est le volume normalisé.

La fonction d'onde sphérique de diffusion a la forme :

$$\Psi = \frac{1}{r} f(\Omega) e^{ikr} \quad (4)$$

où $f(\Omega)$ décrit l'amplitude de diffusion en fonction de l'angle solide de diffusion.

En insérant cette fonction dans l'équation (2) et pour r grand on aura :

$$j_d = \frac{\hbar k'}{m_n} |f(\Omega)|^2 d\Omega \quad (5)$$

En remplaçant les j dans l'équation (1) on obtient la section efficace :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\frac{\hbar k'}{m_n} |f(\Omega)|^2 d\Omega}{\frac{\hbar k}{m_n} d\Omega} = |f(\Omega)|^2 \quad (6)$$

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est aussi appelée section efficace différentielle.

L'expérience de diffusion donne des informations sur la valeur absolue de l'amplitude de diffusion mais pas sur l'amplitude elle-même. La section efficace de diffusion totale est obtenue par intégration sur l'angle solide.

$$\sigma = \int_{\Omega} d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (7)$$

Calculons $f(\Omega)$ dans l'approximation de Born.

L'équation de Schrödinger dans le cas de la diffusion est :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] \psi = E\psi \quad (8)$$

où $V(r)$ est le potentiel de diffusion.

Pour $r \rightarrow \infty$ $V = 0$ et $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n}$, en remplaçant dans l'équation (8) nous obtenons

l'équation aux valeurs propres:

$$[\Delta + k^2] \psi = u(r) \psi \quad (9)$$

avec

$$u(r) = \frac{2m_n}{\hbar^2} V(r) \quad (10)$$

Cette équation a pour solution une fonction de Green $G(r - r')$ telle que :

$$[\Delta + k^2] G(r - r') = -4\pi\delta(r - r') \quad (11a)$$

$$G(r - r') = \frac{e^{ik|r-r'|}}{|r - r'|} \quad (11b)$$

$$u(r)\psi(r) = \int dr' \delta(r - r') u(r') \psi(r') \quad (11c)$$

en utilisant l'équation (11c), la solution de l'équation (10) sera :

$$\psi(r) = e^{ikr} - \frac{1}{4\pi} \int d^3 r' G(r - r') u(r') \psi(r') \quad (12)$$

Cette équation peut se résoudre par itération en commençant par la fonction d'onde incidente

$\psi^0 = e^{ikr}$ comme ordre zéro, l'ordre $n+1$ est donné par :

$$\psi^{n+1}(r) = e^{ikr} - \frac{1}{4\pi} \int d^3 r' G(r - r') u(r') \psi^n(r') \quad (13)$$

Dans l'approximation de Born on ne considère que la solution du premier ordre qui décrit le processus de diffusion simple. Tous les ordres supérieurs sont qualifiés de diffusion multiple.

$$\psi(r') = e^{ikr'} - \frac{1}{4\pi} \int d^3 r'' G(r' - r'') u(r'') \psi(r'') \quad (14)$$

si l'on reporte cette expression dans l'équation (12), on obtient :

$$\psi(r) = e^{ikr} - \frac{1}{4\pi} \int d^3 r' G(r - r') u(r') e^{ikr'} - \frac{1}{4\pi} \int d^3 r' \int d^3 r'' G(r - r') u(r') G(r' - r'') u(r'') \psi(r'') \quad (15)$$

Dans le second membre de l'équation (15), les deux premiers termes sont connus ; seul le troisième contient la fonction inconnue $\psi(r'')$.

On construit ainsi de proche en proche ce que l'on appelle le développement de Born de la fonction d'onde stationnaire de diffusion.

Notons que chaque terme de ce développement fait intervenir le potentiel une fois de plus que le précédent. Si donc le potentiel est faible, les termes successifs sont de plus en plus petits.

En se limitant au premier ordre on obtient :

$$\psi(r) = e^{ik_0 r} - \frac{1}{4\pi} \int d^3 r' G(r-r') u(r') e^{ikr} \quad (16)$$

En remplaçant $G(r-r')$ et $u(r)$ des équations (10) et (11b) dans l'équation (16), on obtient :

$$\psi(r) = e^{ik_0 r} - \frac{1}{4\pi} \int d^3 r' \frac{e^{ik|r-r'|}}{|r-r'|} \frac{2m_n}{\hbar^2} V(r') e^{ikr} \quad (17)$$

Pour arriver à l'expression finale, nous savons que si r' est la coordonnée de l'échantillon qui est très petite devant r alors :

$$\frac{1}{|r-r'|} \cong \frac{1}{r} + O\left(\frac{1}{r^2}\right)$$

$$|r-r'| \cong (r-r') \cdot \text{grad}(r) = (r-r') \cdot \frac{\mathbf{r}}{|r|}$$

L'équation (17) devient :

$$\psi(r) = e^{ik_0 r} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3 r' e^{-ik \frac{\mathbf{r}}{|r|} r'} \frac{2m_n}{\hbar^2} V(r') e^{ikr} \quad (18)$$

où $k \cdot \frac{\mathbf{r}}{|r|}$ est la direction de l'onde diffusée k'

d'où (18) devient :

$$\psi(r) = e^{ik_0 r} - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3 r' e^{-ik'r'} \frac{2m_n}{\hbar^2} V(r') e^{ikr} \quad (19)$$

et finalement on a :

$$\psi(r) = e^{ik_0 r} - \langle k'|V|k \rangle \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \quad (20)$$

$$\text{avec } f(\Omega) = \langle k'|V|k \rangle \frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r}$$

ce qui nous conduit à l'expression final de la section efficace :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle k'|V|k \rangle|^2 \quad (21)$$

Nous savons tenir compte du processus inélastique, ou on a un changement d'état de $|\lambda\rangle \rightarrow |\lambda'\rangle$. Pour la section efficace on considère aussi le changement du vecteur d'onde incident k à k' qui conduit à l'équation suivante :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{(k,\lambda) \rightarrow (k',\lambda')} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle k',\lambda'|V|k,\lambda \rangle|^2 \quad (22)$$

en tenant compte des lois de conservation d'énergie et du moment dans le cas de la diffusion inélastique nous arriverons à la double section efficace de diffusion :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda} P_{\lambda} \sum_{\lambda'} |\langle k',\lambda'|V|k,\lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \quad (23)$$

La somme sur λ est portée sur tous les états initiaux possibles du système avec leurs probabilité P_{λ} .

La somme sur λ' est la somme sur tous les états finals, la fonction δ tient compte de la conservation de l'énergie où $\hbar\omega$ est l'énergie transférée par le neutron au système.

Références

[Dieter Richter 2001] Dieter Richter in Matter and materials: 5th Laboratory Course Neutron scattering, edited by T. Brückel, G. Herger, D. Richter and R. Zorn (Forschungszentrum Jülich, 2001), Volume 9, Chap. 2.

[Basdevant 1999] J. -L. Basdevant and J. Dalibard, Physique Quantique, Edition Ellipses 1999.

Annexe 3

Production de neutrons et réacteur Orphée

Les neutrons ont un prix de revient élevé principalement à cause des contraintes liées à son mode de production : utilisation d'uranium 235 enrichi à 93%, nocivité des particules produites, produit de fission à confiner, à stocker et à retraiter, systèmes de sécurité complexes.

La mise en œuvre d'une expérience de diffusion neutronique va comporter plusieurs étapes et mettre en jeu plusieurs dispositifs expérimentaux ; il faut :

- produire un flux de neutrons le plus intense possible (fission des noyaux d'uranium dans le cœur),
- amener l'énergie des particules produites dans la gamme de celle des phénomènes étudiés (thermalisation),
- sélectionner, avec le moins de perte possible, les neutrons ayant tous la même direction de propagation (collimation) et une énergie choisie (monochromatisation),
- mesurer, après qu'ils aient interagi avec l'échantillon, la proportion de ceux qui ont été déviés et dont la trajectoire fait un angle (2θ) avec la direction initiale (analyse angulaire) et/ou ceux dont l'énergie finale a varié (analyse en énergie).

I. Production de faisceaux de neutrons

Pour obtenir des flux de neutrons importants permettant l'instrumentation scientifique, il existe 2 méthodes:

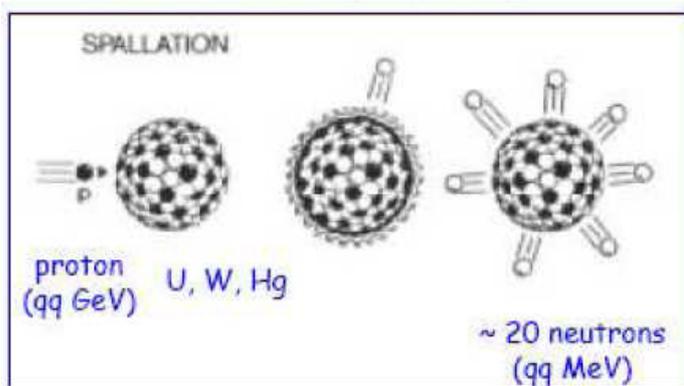
- 1) l'utilisation de la fission de ^{235}U dans des réacteurs
- 2) l'utilisation de la spallation par bombardement d'une cible par des protons de haute énergie.

I. 1. Spallation

Lorsque des protons de haute énergie (environ 1 GeV), issus d'un accélérateur frappent une cible comportant des noyaux lourds (Tungstène ou Uranium par exemple), il en résulte une cascade de particules, dont environ 20 à 25 neutrons (ayant une énergie de quelques MeV) par proton.

Ce type de source est généralement pulsée (50 Hz). Cela permet d'obtenir des bouffées de neutrons intenses ($3.7 \cdot 10^{16} \text{ ns}^{-1}$ à Isis) pendant des temps courts (quelques μs par pulse). Par contre, le flux moyen reste modeste (l'équivalent d'un réacteur à flux constant de 1.5 MW pour Isis). Il faut utiliser une instrumentation particulière pour tirer le meilleur parti du flux au pic. Les jets de protons sur la cible peuvent être pulsés (ISIS) ou continus (SINQ).

Accélérateur



Source pulsée ou continue

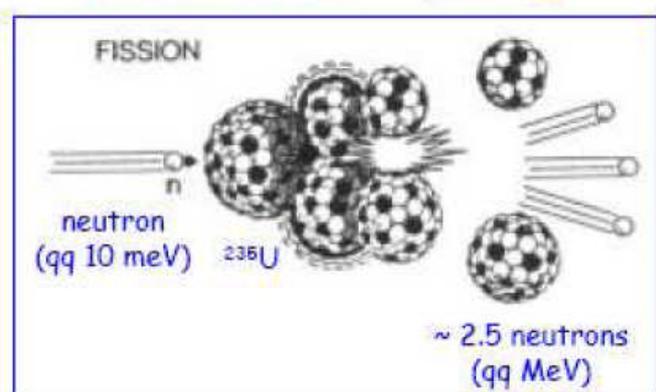
Exemples : ISIS, Angleterre (pulsée)

SINQ, Suisse (continue)

I. 2. Fission

C'est la réaction qui se produit dans un réacteur (et dans une bombe atomique), mais la géométrie du cœur est adaptée à la production maximum de neutrons. La fission d'un noyau d' ^{235}U fournit en moyenne 2.5 neutrons, dont 1.5 servent à maintenir la réaction en chaîne, le dernier contribuant aux faisceaux sortis. La limite des installations de ce type est liée à la densité de puissance et donc à la capacité de refroidissement du cœur. L'énergie moyenne de ces neutrons est 2 MeV

Réacteur nucléaire



Source continue

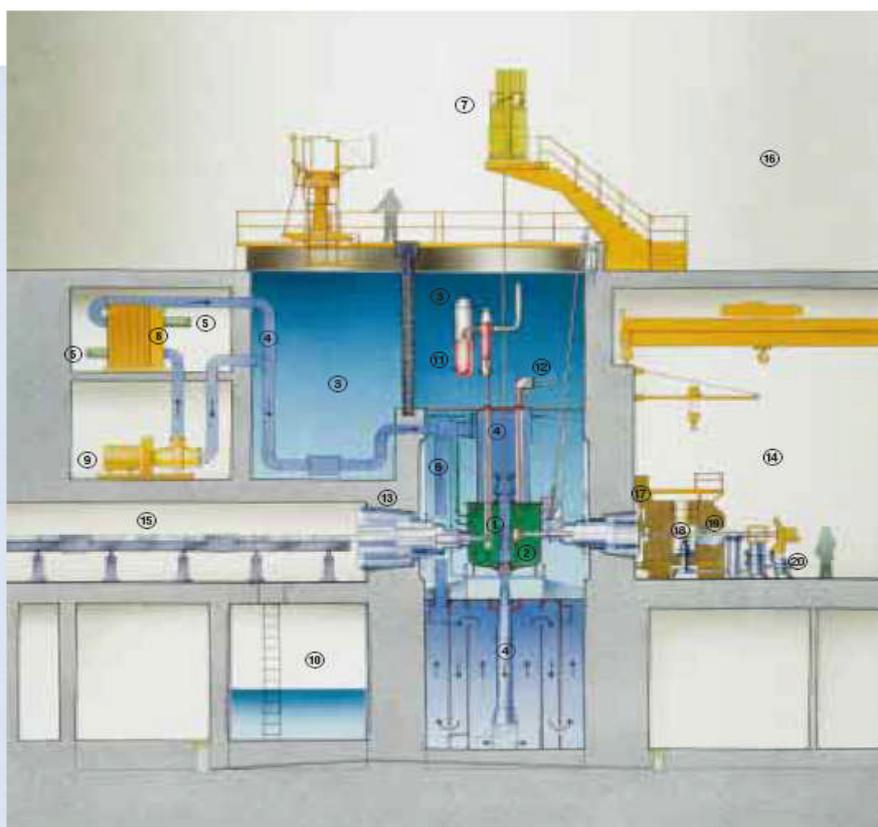
Exemples : ILL, Grenoble (58 MW)

LLB, CEA-Saclay (14 MW)

II. Le Réacteur Orphée (LLB)

C'est un réacteur à fission d'une puissance de 14 MW. Son cœur, très compact, est plongé dans un bidon d'eau lourde D_2O (le réflecteur). La protection biologique est assurée par de l'eau ordinaire déminéralisée contenue dans une piscine de 4.5 m de diamètre et de 15 m de haut, elle-même entourée par un mur en béton de 1.5 m d'épaisseur. Le diamètre total du bloc réacteur atteint 7.5 m. La masse totale d'uranium 235 du cœur est inférieure à 6 kg. Le cœur est renouvelé entièrement tous les cent jours.

1. Cœur
2. Réflecteur d'eau lourde
3. Piscine et canal de transfert
4. Circuit primaire
5. Circuit secondaire
6. Circuit d'eau lourde
7. Mécanisme de commande des barres de contrôle
8. Echangeur
9. Pompe
10. Bâche de vidange de la piscine
11. Source froide
12. Source chaude
13. Canal tangentiel
14. Hall des expérimentateurs
15. Guide à neutrons
16. Hall-pile
17. Protection primaire fixe
18. Monochromateur
19. Protection du monochromateur
20. Spectromètre



Bloc réacteur, coupe verticale

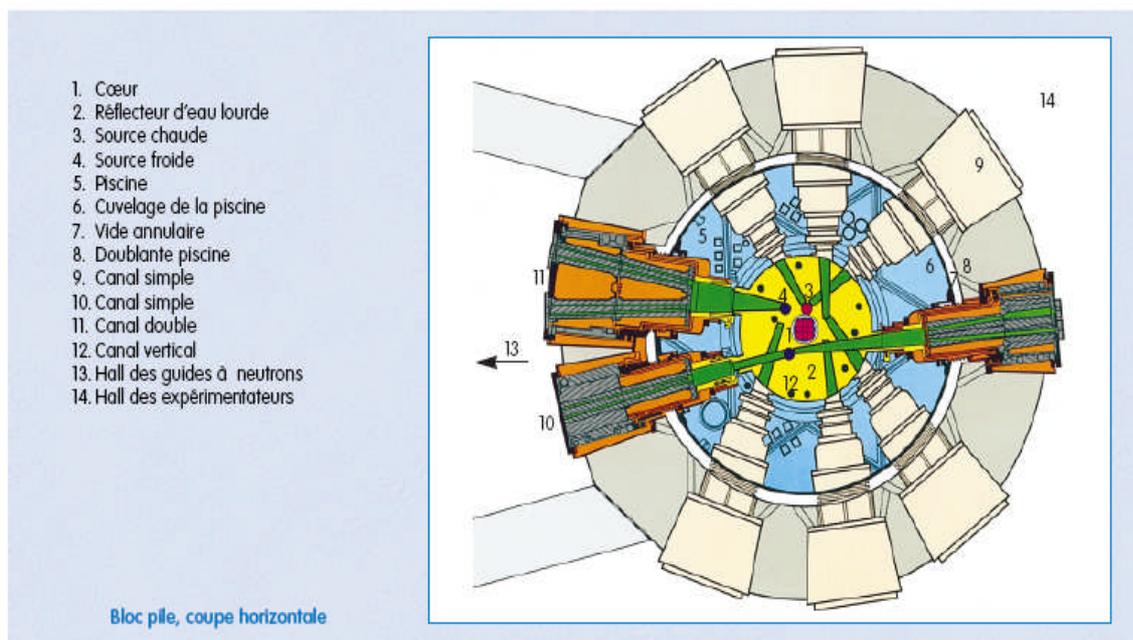
Caractéristiques principales

Flux thermique maximal dans le réflecteur ($n \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	-	$3,10^{14}$
Puissance du cœur (MW)	-	14
Fluide caloporteur	-	H_2O
Surface d'échange (m^2)	-	20,68
Volume total du cœur (dm^3)	-	56
Hauteur active (cm)	-	90
Puissance dégagée dans les plaques combustibles (MW)	-	12,6
Flux calorifique (W cm^{-2}) :		
moyen	-	61
maximal	-	172
Flux calorifique maximal du filet chaud (W cm^{-2})	-	206
Température maximale de paroi ($^\circ\text{C}$)	-	123,5
Densité de puissance du réseau (MW dm^{-3}) :		
moyenne	-	0,25
maximale	-	1,2
Pression cœur (bar) :		
entrée	-	4
sortie	-	2
Vitesse d'eau (ms^{-1})	-	7,5
Charge en ^{235}U (kg)	-	5,88
Durée du cycle (jour)	-	100
Taux de combustion moyen (% ^{235}U brûlé)	-	30

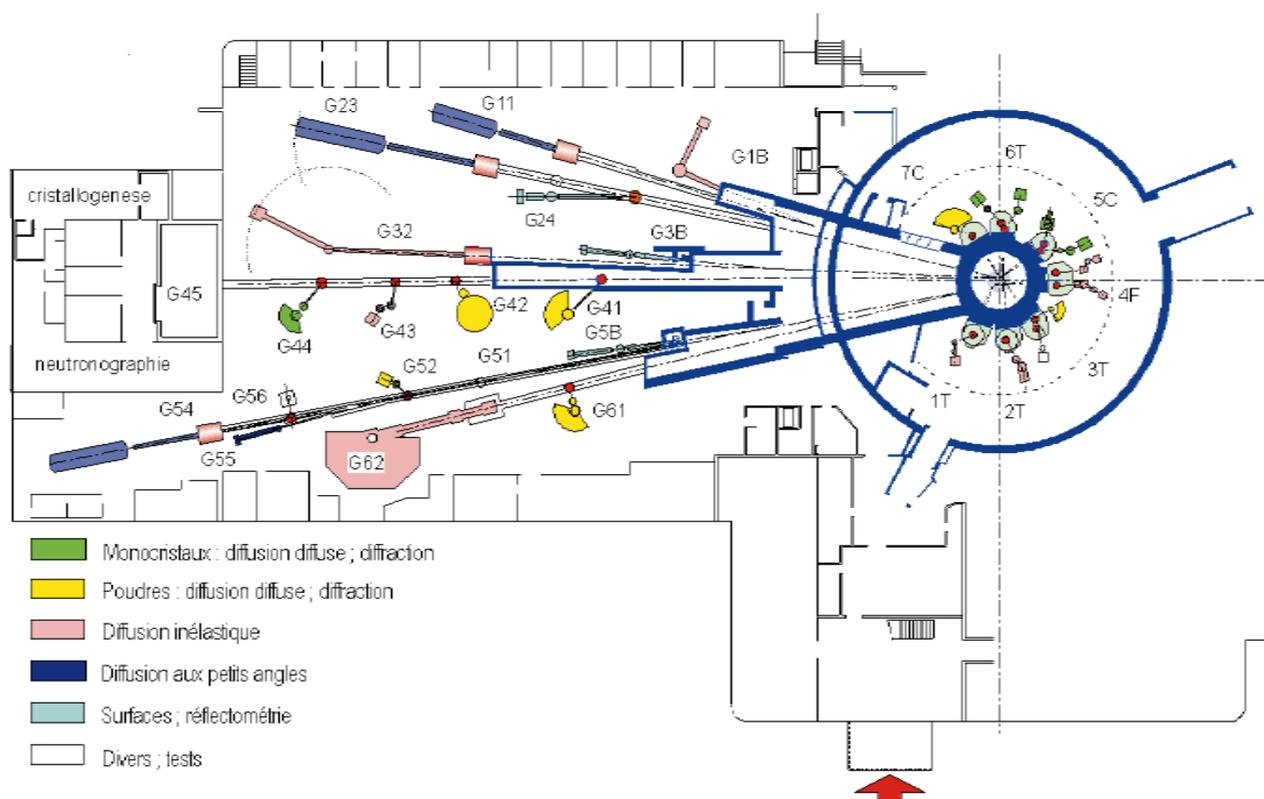


Piscine cœur

On obtient un faisceau de neutrons en ouvrant un canal dans la protection et dans le modérateur, trou par lequel les neutrons bien situés et bien dirigés peuvent s'échapper. Ces neutrons ont donc la direction imposée par le canal. Leurs vitesses (ou leurs longueurs d'onde) sont réparties selon le spectre maxwellien correspondant à la température du modérateur.



Dans le hall réacteur, chaque instrument est repéré par une lettre T, F ou C pour indiquer s'il reçoit des faisceaux de neutrons, thermiques, froids ou chauds, précédé d'un chiffre qui le localise. Les instruments du hall des guides sont désignés par la lettre G suivie de deux chiffres indiquant le numéro du guide et le rang de l'instrument.



III.1. Modération des neutrons

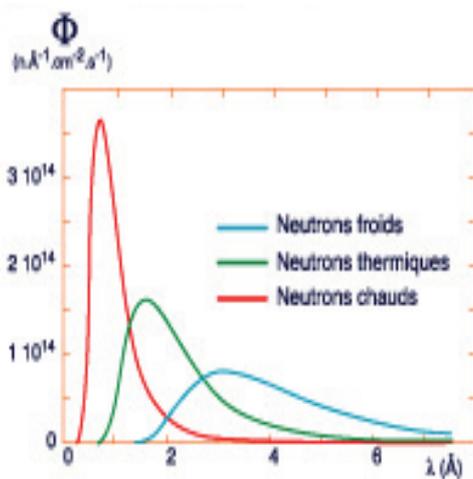
Quelle que soit le type de source, les neutrons émis ont des énergies de l'ordre de quelques MeV. Il est donc nécessaire de ramener ces énergies dans la gamme d'intérêt, soit typiquement de 1 à 200 meV. Ceci est obtenu en interposant sur le trajet des neutrons des modérateurs. Il s'agit simplement de faire traverser par le faisceau de neutrons un bidon contenant un matériau ad hoc. Plus ces noyaux sont légers, plus le choc est inélastique et plus efficace est le processus de perte d'énergie. Les éléments les plus utilisés sont l'hydrogène (l'eau), le deutérium (l'eau lourde), le béryllium et le graphite. Après quelques dizaines de collisions, les neutrons sont en équilibre thermique avec le milieu. Il faut pour cela quelques centimètres d'eau ou quelques décimètres d'eau lourde.

Des neutrons en équilibre thermique avec le modérateur à très basse température comme un Dewar plein d'hydrogène ou de deutérium liquide (source froide) sont des neutrons de basse énergie (inférieur à 10 meV) ou neutrons froids.

Des neutrons en équilibre thermique avec de l'eau à température ambiante sont dits neutrons thermiques (énergie typique de 25 meV). Des neutrons en équilibre thermique avec un bloc de graphite chauffé à 2000°C (source chaude) sont des neutrons chauds (énergie supérieure à 100 meV).

Neutrons froids	$E < 10 \text{ meV}$	modérateur H_2 ou D_2 liquide
Neutrons thermiques	$10 \text{ meV} < E < 100 \text{ meV}$	modérateur = D_2O à T ambiante
Neutrons chauds et épithermiques	$E > 100 \text{ meV}$ $E > 1 \text{ eV}$	modérateur = Graphite à T = 2000 K

Sur les sources pulsées, les neutrons sont en général sous-modérés pour ne pas dégrader les pulses. Les flux en neutrons chauds ou épithermiques y sont donc plus riches que près des réacteurs à flux constant. On utilise aussi près des sources pulsées des modérateurs comme l'eau ou le méthane liquide.



Neutrons chauds
Structures des liquides et monocristaux

Neutrons thermiques
Poudres, monocristaux et trois axes

Neutrons froids
Poudres, trois axes, quasiélastique, DNPA

Pour extraire les neutrons, une fois modérés, on définit des **canaux** figure qui sont de simples tubes dont une extrémité (le doigt de gant) est située à l'optimum du flux près du modérateur et dont l'autre extrémité contient les mécanismes qui permettent de laisser sortir ou non les neutrons (le barillet). Le tout est bien sûr enfermé dans une enceinte étanche aux neutrons, quelle que soit leur énergie, et aux rayonnements divers qui accompagnent le faisceau.

II. 2. Détection des neutrons

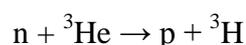
Le neutron n'ayant pas de charge, il faut pour le détecter lui faire subir une réaction nucléaire et détecter soit les particules chargées soit les photons émis par cette réaction.

Compteurs

Compteur proportionnels : Ils sont constitués d'une chambre à gaz contenant le gaz absorbant. Il s'agit de BF₃ enrichi en ¹⁰B :

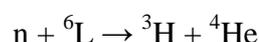


soit de ³He:



Les particules chargées émises par la réaction nucléaire ionisent le gaz. Les électrons ainsi émis sont accélérés par les électrodes (voltage de 2 ou 3 kV) et ionisent encore plus d'atomes de gaz. Il en résulte une décharge sur le fil d'anode. Les photons γ créent des impulsions beaucoup plus faibles et faciles à éliminer.

Scintillateurs : Les neutrons sont absorbés dans une couche de verre ou de plastique chargée en ⁷Li et ZnS:



Les particules chargées créent des excitations électroniques qui se désactivent en donnant des photons. Ces photons sont transportés par un guide de lumière vers un photomultiplicateur.

Les scintillateurs ont une zone d'absorption des neutrons moins épaisse que les chambres à gaz. Ils sont de ce fait plus précis pour les expériences de temps de vol.

Chambres à fission : Une feuille d'uranium solide est fixée dans une chambre à gaz. Les particules émises dans la réaction de fission sont comptées dans la chambre à gaz.

Multidétecteurs

Plutôt que de placer un compteur unique dans tout l'espace pour compter les neutrons diffusés, il est beaucoup plus rentable de tapisser l'espace de surfaces de détection sensibles.

La première possibilité a été d'utiliser un certain nombre de détecteurs individuels. Puis sont apparus les détecteurs sensibles à la position (Position Sensitive Detector ou PSD) à une ou deux dimensions.

A une dimension on peut utiliser un fil résistif qui permet de localiser la position où le neutron a été absorbé (figure) ou bien un grand nombre de fils parallèles comme sur la banane (figure). A deux dimensions le détecteur implique 2 systèmes de fils, perpendiculaires, qui permettent une localisation en x et en y (figure).

L'usage des multidétecteurs s'est généralisé au cours des deux dernières décennies car c'est un moyen d'augmenter l'efficacité d'un instrument de façon beaucoup plus économique que d'augmenter le flux de la source de neutrons.

III.3. Moniteurs

Dans la plupart des expériences de diffusion de neutrons, on a besoin de connaître le nombre de neutrons incidents sur l'échantillon, ne serait-ce que pour compenser les variations de puissance du réacteur. Pour cela, on utilise des détecteurs de faible efficacité ($\sim 10^{-5}$) qu'on interpose sur le trajet des neutrons incidents. Dans leur régime de fonctionnement standard, l'efficacité des moniteurs est proportionnelle à la longueur d'onde des neutrons.

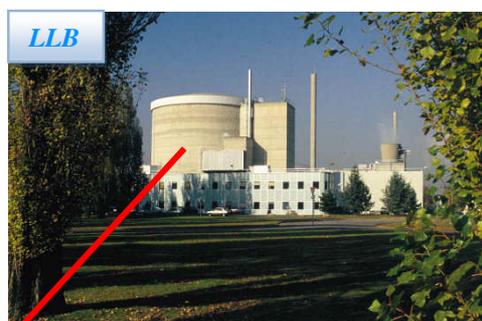
II. 4. Protections

En consultant la liste des valeurs de section efficace d'absorption, on relève les éléments dont l'absorption est maximum et qui sont donc les bons candidats pour réaliser les protections qui serviront à arrêter les neutrons non désirables tant pour la mesure que pour la bonne santé des expérimentateurs. En pratique, pour arrêter les faisceaux polychromatiques sortis du réacteur on utilise du béton lourd (de densité ~ 5.5) sur une épaisseur de l'ordre du mètre, souvent renforcé d'un bouclier en Plomb pour arrêter les γ . Ceci assure la protection biologique de l'aire expérimentale, si on ne sort pas de faisceau de cette protection. Comme on a besoin de neutrons sur l'aire expérimentale, il est nécessaire d'interposer sur le trajet du faisceau, après l'échantillon, ce qu'on appelle un beam-stop. Celui-ci est adapté à la nature du faisceau sorti, monochromatique ou polychromatique, et à la gamme d'énergie des neutrons.

Si le faisceau est susceptible de contenir des neutrons rapides, on ralentit d'abord les neutrons en utilisant des matériaux fortement hydrogénés. Les matériaux absorbants utilisés classiquement sont le Lithium 6, le Cadmium, et le Bore.

II. 5. Radioprotection

Nous avons indiqué que la capture des neutrons s'accompagne très souvent d'émissions γ . Par ailleurs des neutrons sont diffusés par l'air, par l'échantillon et son environnement. Les aires expérimentales sont donc traversées d'un "nuage" de neutrons (thermiques et rapides) et de rayons γ dont il faut se protéger. Certains risques sont inhérents au montage expérimental et, en principe, prévus et contrôlés. D'autres sont liés à l'échantillon même.



Résumé

Les mesures des spectres de phonons par diffusion inélastique de neutrons ont été faites en utilisant le spectromètre trois axes 2T1 du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) au Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA Saclay, France). Les courbes de dispersion de FePt et de CoPt ont été mesurées dans les directions de haute symétrie: [100], [110], [111] dans les phases ordonnée et désordonnée, et dans les directions [101] et [001] de la phase ordonnée L10 qui ne sont pas équivalentes à [100], [110] respectivement. Vu la présence de forte diffusion incohérente dans le CoPt, les courbes de dispersion des phonons et les constantes de force de la contribution cohérente dans ce système sont obtenues par la soustraction de la contribution incohérente à tous les spectres de phonons mesurés. Aucune bande interdite entre les modes acoustique et optique n'a été observée, malgré l'apparition des modes de hautes fréquences. Ce qui devrait se traduire par l'absence de gap dans le tracé de la densité d'état. La densité d'états normalisée des phonons, peut être calculée à partir des constantes de forces, par intégration des courbes de dispersion de phonons sur la première zone de Brillouin. Les sites occupés principalement par des atomes légers, sont excités par des modes optiques de hautes fréquences alors que les sites, occupés principalement par des atomes lourds, sont excités par des modes de basses fréquences. L'énergie de migrations et quelques grandeurs thermodynamiques tels que : le déplacement quadratique moyen de chaque atome de la cellule élémentaire, la température de Debye, l'entropie de vibration et la chaleur spécifique ont été calculés à partir des densités d'états de phonons en utilisant le modèle de Schober et quelques formules classiques.

Mots-clés : diffusion inélastique de neutrons, vibration atomique (phonons) et énergie de migration des lacunes

Lattice dynamics and inelastic neutron scattering in FePt and CoPt single crystals

Abstract

Inelastic neutron scattering measurements were performed on the 2T1 3-axis spectrometer near Orphée reactor of the Laboratory Leon Brillouin (LLB) in CEA Saclay. Phonon frequencies have been measured in FePt and CoPt along the high symmetry directions: [1 0 0], [1 1 0] and [1 1 1], in the ordered and disordered phases. In the L1₀ phase, measurements have also been done in [0 0 1] and [1 0 1], which are not equivalent to [1 0 0] and [1 1 0] respectively. The main difference between the ordered and disordered states is that new branches (optical modes) appear in the former because of the increase in the number of atoms per elementary unit cell. However, in these systems, the separation between the acoustical and optical branches is not sufficient to create a gap. Theoretical dispersion curves have been fitted to the measured phonon frequency spectra using the harmonic approximation and the Born-von Karman model using the axially symmetrical force constant. Using the atomic force constants obtained from the fits, the total phonon density of states (DOS) has been obtained at each temperature from the dispersion relations by integration over the first Brillouin zone and summation on the phonon branches. Another interesting quantity is the so-called partial phonon DOS for the different atoms. Because of the presence of a high incoherent scattering in CoPt, the fitting of the phonons has to be done in several iterations to subtract the incoherent scattering proportional to the density of states. The DOS spectra are continuous. No gap is opened by the ordering. The contribution of the heavier atoms to the total DOS is dominant at low frequencies and that of the lighter atoms is important at high frequencies. The migration energy and some thermodynamic quantities such as the mean square displacement, Debye temperature, vibration entropy and specific heat have been evaluated from the phonon DOS using the model developed by Schober and classical formula.