

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FRERES MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :.....
Série :.....

MEMOIRE

Présenté Pour Obtenir le Diplôme de MAGISTER
En Physique

Spécialité :
Cristallographie

Intitulé

Etude Structurale et Optique
de Matériaux Composites

PAR

Mouloud HEMARA

Soutenu le : .././2015

Devant le jury :

Président :	O. HALIMI	Prof.	Université frères Mentouri
Rapporteur :	Z. OUILI	Prof.	Université frères Mentouri
Examineurs :	C. BOUDAREN	Prof.	Université frères Mentouri
	M. SEBAIS	Prof.	Université frères Mentouri

REMERCIEMENTS

Je profite de ces quelques lignes pour remercier les très nombreuses personnes qui ont contribué à mener à terme mon travail. Mes remerciements vont tout d'abord à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour accomplir ce travail.

*Monsieur **Z. Ouili**, Professeur à l'université des frères Mentouri - Constantine a dirigé ce travail avec beaucoup d'efficacité, qu'il soit rassuré de mon estime et ma reconnaissance.*

*Je voudrais remercier du fond du cœur Monsieur **Madame O. HALIMI**, Professeur à l'université des frères Mentouri - Constantine pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de ce mémoire.*

*J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur **C. BOUDAREN**, Professeur à l'université des frères Mentouri – Constantine, pour avoir accepté de participer à ce jury de mémoire.*

*Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur **M. M.SEBAIS** pour avoir accepté d'évaluer mon travail.*

*Mes remerciements vont également à l'équipe du Laboratoire de Cristallographie de l'Université des frères Mentouri - Constantine : **B. BOUDINE, A. BOUDJADA, A. BOULTIF** et tous les autres membres pour l'aide et le soutien exprimés à mon égard, je leur exprime ma reconnaissance la plus expressive.*

Enfin, je remercie ma femme qui m'a toujours soutenue et a eu confiance en moi.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A ma mère

A ma famille en particulier mon épouse "dalal"

A mes enfants, Mouatasseb-billah, Mouad , Djouri

Pour leurs encouragements et leur affection et leur soutien moral.

A tous mes collègues en particulier :Bouزيد, Yacine, Rabie

A eux tous, je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès.

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES NANOCOMPOSITES

I.1. Introduction	3
I.2.Importance scientifique et technologique des nanocomposites.....	3
I.3.Présentation des matériaux composites.....	4
I.4.Classification des nanocomposites	5
I.4.1.Définition	5
I.4.2.Classification des nanocomposites suivant la matrice.....	6
I.5.Propriétés des halogénures alcalins KBr et KCl.....	6
I.5.1. Structure cristalline des monocristaux (KBr, KCl).....	6
I.5.2. Propriété optique des halogénures alcalins (KBr, KCl).....	7
I.6. Généralités sur l'élément de dopage Nb.....	7
I.6.1.historique et propriétés.....	7
I.6.2. Structure cristalline de nanocristau Nb.....	8
I.6.3. Les applications de niobium	9
I.7. Propriétés physiques des nanocomposites en fonction des phases présentes.....	10
I.8. Conclusion.....	11

CHAPITRE II

ELABORATION DES MATERIAUX

II.1. Introduction.....	13
II.2. méthodes d'élaboration des nanocomposites.....	13
II.2.1. méthode en solution.....	13
II.2.2. méthode sol-gel.....	13
II.2.3. méthode en phase fondue.....	14
II.3. description de la méthode utilisée (Czochralski) pour l'élaboration des matériaux KBr et KCl purs et dopés.....	14
II.3.1. Introduction.....	14
II.3.2.Principe de la méthode.....	15
II.3.3.Paramètres de croissance.....	17
II.4. Partie expérimentale.....	19
II.4.1. Elaboration des échantillons étudiés.....	19
II.4.2.Conditions d'élaboration.....	22

II.4.3. Description des monocristaux de matrices KBr, KCl purs et dopés.....	22
II.4.4. Clivage et polissage des monocristaux KBr et KCl purs et dopés	23
II.4.5. Traitement thermique des échantillons.....	24
II.5. Conclusion.....	24

CHAPITRE III

CARACTERISATION STRUCTURALE

III.1. Introduction	25
III.2. Techniques de caractérisation	25
III.2.1 Caractérisation par la diffraction des rayons X.....	25
III.2.1. 1. Introduction.....	25
III.2.1.2. Principe de la diffraction des rayons X.....	25
III.2.1.3. Protocole expérimental.....	26
III.2.1.4. Etude des spectres de diffraction des rayons X des matériaux élaborés.....	28
III.2.1.4.1. Spectre de DRX d'une pastille monocristalline de KBr pure	28
III.2.1.4.2. Spectre de DRX d'une pastille monocristalline de KCl pure.....	28
III.2.1.4.3. Spectre de DRX de la poudre nanocristalline de Nb	29
III.2.1.4.4. Spectres de DRX de la pastille monocristalline de KBr dopée par Nb(1%).....	31
III.2.1.4.5. Spectres de DRX de la pastille monocristalline de KBr dopée par Nb(3%).....	36
III.2.1.4.6. Spectres de DRX de la pastille monocristalline de KCl dopée par Nb(1%).....	40
III.2.1.4.7. Spectres de DRX de la pastille monocristalline de KCl dopée Par Nb(3%).....	42
III.2.1.5. conclusion	44
III.2.2. Caractérisation par spectroscopie Raman.....	45
III.2.2.1. introduction.....	45
III.2.2.2. Principe de mesure	45
III.2.2.3. Protocole expérimental.....	46

III.2.2.4. Etude des spectres Raman des pastilles de KBr et KCl pures et dopées par Nb(1% et 3%).....	47
III.2.2.5 .Conclusion.....	49
III.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	49
III.2.3.1. introduction.....	49
III.2.3.2. Principe de mesure.....	49
III.2.3.3. protocole expérimental.....	50
III.2.3.4. Etude des spectres Infrarouges des pastilles de KBr et KCl pures et dopées par Nb(1% et 3%).....	50
III.2.3.5. Conclusion.....	52

CHAPITRE IV

CARACTERISATION OPTIQUE DES MATERIAUX ELABORES

IV.1. Introduction	53
IV.2. caractérisation par absorption optique dans l'UV et le visible.....	53
IV.2.1. Introduction	53
IV.2.2. Principe de mesure.....	53
IV.2.3. protocole expérimental.....	54
IV.2.4. Etude des spectres de UV-Visible.....	55
IV.2.4.1. Spectre d'absorption UV-Visible de la pastille monocristalline pure de KBr.....	55
IV.2.4.2. Spectre d'absorption UV-Visible de la pastille monocristalline pure de KCl.....	55
IV.2.4.3. Spectres d'absorption optique du nanocomposite Nb (1%)/KBr.....	56
IV.2.4.4. Spectres d'absorption optique du nanocomposite Nb(1%)/KCl.....	57
IV.2.5. Conclusion.....	58
IV.3. caractérisation par radioluminescence.....	58
IV.3.1. Introduction	58
IV.3.2. Principe de mesure.....	59
IV.3.3. protocole expérimental.....	60
IV.3.4. Etude des spectres par radioluminescence.....	60

IV.3.4.1. spectres de radioluminescence des nanocomposites Nb(1%)/KBr et Nb(3%)/KBr.....	60
IV.3.4.2. spectre de radioluminescence de KCl dopés par Nb 3%.....	61
IV.3.5. Conclusion.....	62
Conclusion générale	63

INTRODUCTION GENERALE

Introduction general

Introduction générale

Les nanosciences se développent dans de nombreux secteurs car elles peuvent repousser certaines limites technologiques, c'est le domaine qui s'intéresse à l'étude des principes fondamentaux qui s'appliquent aux structures de matériaux dont les dimensions sont au plus nanométriques [1]. Aujourd'hui, la difficulté est la maîtrise des forces et des lois qui s'appliquent sur des composés de la taille du milliardième de mètre. L'enjeu est l'exploitation des nouvelles propriétés du monde nanométrique. Une part importante de ces activités concerne les nanomatériaux, structures dont au moins une des phases possède une dimension inférieure à 100 nanomètres. Ils constituent une étape élémentaire vers la réalisation de nouveaux produits industriels issus des nanotechnologies (à l'image des nanocomposites). Les industries automobiles, l'aéronautique spatiale recherchent des matériaux de plus en plus performants, multifonctionnels, exploitant plusieurs caractéristiques (mécanique, résistance à la chaleur, électrique...). Cela aboutit souvent à l'utilisation de composites car ils possèdent de meilleurs jeux de propriétés que les composés pris séparément. L'utilisation de renforts de taille nanométrique aboutit à l'appellation nanocomposite [2]. La particularité des nanocomposites, par rapport aux composites classiques, est de présenter une très grande quantité d'interface (de l'ordre de $10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$) et de faibles distances inter-particulaires. Ainsi, les phénomènes physiques mis en jeu à la surface vont jouer un rôle non négligeable sur le comportement mécanique global de ces matériaux. Les forces d'interaction entre les charges, même faibles, peuvent donner lieu à des phénomènes d'agrégation des charges, pouvant aller jusqu'à l'échelle de l'échantillon. L'agrégation des renforts peut alors entraîner une augmentation significative des propriétés mécaniques des nanocomposites [3].

Actuellement, les nanocomposites doivent remplir des fonctions multiples et souvent contradictoires. Ils n'acquièrent ces qualités qu'au prix d'une complexité croissante. De ce point de vue l'exemple typique est la montée générale de la notion de composite. Parmi les propriétés d'emploi exigées dans l'industrie pour les problèmes de sécurité et de fiabilité, l'aptitude d'un matériau à résister à la dégradation dans le temps, sous sollicitations multiples (mécanique, électrique, chimique...) est primordiale. Pour améliorer efficacement les comportements de ces matériaux et pour augmenter leur durabilité, il est essentiel d'analyser chaque phénomène en gardant un point de vue général sur l'ensemble des propriétés des composites [4].

Introduction general

La famille des matériaux que nous avons étudiés est une série de nanocomposites constitués d'éléments réfractaires (renfort) et d'halogénures alcalins (matrice). L'objectif de ce travail consiste à ajouter un renfort utile pour améliorer les caractéristiques structurales et les propriétés optiques (absorption, luminescence) des composites à étudier. Ces propriétés dépendent de plusieurs facteurs tels que la nature chimique du renfort et de la matrice, les proportions mises en commun ainsi que de la méthode de préparation. Un autre facteur dont l'importance n'est pas négligeable consiste à faire subir des traitements thermiques appropriés au matériau composite élaboré. Parmi les nombreuses propriétés physiques des composites et particulièrement des nanocomposites, les propriétés optiques constituent un domaine très intéressant vu les multiples applications pour la fabrication de composants à base de nanocomposites pour les systèmes optiques[5].

Dans le présent travail, nous nous intéressons aux effets du dopage par le niobium Nb sur les propriétés structurales et optiques des matrices cristallines KBr et KCl. Ce mémoire est divisé en quatre principaux chapitres. Le premier chapitre donne un aperçu général sur les composites et l'importance scientifique et technologique relative à ces matériaux. Nous parlons également des propriétés des halogénures alcalins à l'état massif et nous donnons un aperçu sur les propriétés du niobium et ces applications. Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes d'élaboration des nanocomposites et du dispositif expérimental pour l'élaboration des monocristaux étudiés. Dans le troisième chapitre, nous présenterons les caractéristiques structurales des monocristaux étudiés à l'aide de la diffraction des rayons X, la spectrométrie Raman et la spectroscopie Infra-Rouge. Les propriétés optiques des matériaux élaborés sont étudiées dans le quatrième chapitre à l'aide de la caractérisation par l'absorption optique dans le domaine ultraviolet-visible et radioluminescence. Le manuscrit sera terminé par une conclusion générale dans laquelle sera établi un bilan des travaux réalisés.

CHAPITRE I
GENERALITES SUR LES NANOCOMPOSITES

1.1.Introduction

Les nanocomposites constituent de nouveaux enjeux dans la recherche scientifique et promettent de très nombreuses applications. Elles ont pour but de contrôler les structures fondamentales et le comportement de la matière à l'échelle de l'atome et de la molécule. En effet, bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre. Les composites avec des renforts nanométriques ont montré certaines limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques :

- une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau.
- une augmentation de la conductivité thermique et des propriétés optiques qui n'expliquent pas les approches classiques des mélanges de composants [6].

Les nanoparticules, ayant des dimensions en-deçà des longueurs d'onde de la lumière visible (380-780 nm), permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ, ainsi qu'un bon état de surface. La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts. L'ajout de particules nanométriques améliore, de manière notable, certaines propriétés avec des fractions volumiques beaucoup plus faibles que pour les particules micrométriques et obtenir aussi :

- un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts puisque l'on utilise moins de matières premières (sans tenir compte du surcoût des nano-renforts).
- une meilleure résistance pour des dimensions structurales similaires,
- une augmentation des propriétés de barrière pour une épaisseur donnée [6].

1.2.L'importance scientifique et technologique des nanocomposites

Les rapides avancées de la science et de la technologie pour créer de nouvelles familles de matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle. Tous ces éléments poussent les chercheurs à redoubler d'efforts pour l'objectif principal d'améliorer les performances (mécaniques, électrique, barrières, thermiques, etc...) et/ou de réduire les coûts de production.

Depuis les années 1990, beaucoup d'études ont été réalisées par les chercheurs, physiciens et chimistes, afin de comprendre la relation entre la taille et les nouvelles propriétés physico-chimiques observées, découlant d'un effet quantique de taille. Grâce au développement des techniques de caractérisation et des calculs de simulation basés sur les théories de la chimie quantique, plusieurs phénomènes accompagnant la taille de la particule, comme le changement des spectres d'absorption et d'émission... ; le domaine des nanotechnologies devient alors un secteur de la recherche en grande expansion dans un grand nombre de disciplines dont la science des matériaux.

Les nanocomposites occupent une place de choix dans les nouvelles technologies, lorsque la grande surface d'échange entre un renfort nanométrique et la matrice hôte est décuplée par rapport à un microcomposite classique, elle donne ainsi lieu à des propriétés exceptionnelles même pour de très faibles taux de renfort, ce qui fait la particularité de ces nanomatériaux. En outre, les diverses possibilités de mise en œuvre de ces matériaux présentant une nouvelle phase permettent d'obtenir des nanocomposites de nature variée. Aujourd'hui, ces matériaux trouvent des applications dans des domaines aussi variés que la construction, l'automobile, l'aéronautique, l'électronique, la cosmétique etc..., pour l'ensemble de ces raisons, le nombre de travaux de recherche consacrés aux nanocomposites connaît un essor intense.

1.3. Présentation des matériaux composites

Tous les matériaux hétérogènes peuvent être qualifiés de matériaux composites [7]. Néanmoins, on donne généralement une définition plus restrictive; un composite est un matériau constitué de deux phases (ou plus) non miscibles ayant des propriétés et des rôles différents. l'une, continue, est dite **matrice** et l'autre, discontinue, dite **renfort** (Figure I.1). Les composants doivent être physiquement identifiés : il doit exister une interface distincte entre eux, ce mélange possède des propriétés nouvelles. les matériaux de renfort confèrent aux composites leurs caractéristiques mécaniques: rigidité, résistance à la rupture, dureté... ils permettent également de modifier certaines propriétés physiques comme le comportement thermique, la résistance à l'abrasion ou les propriétés électriques.

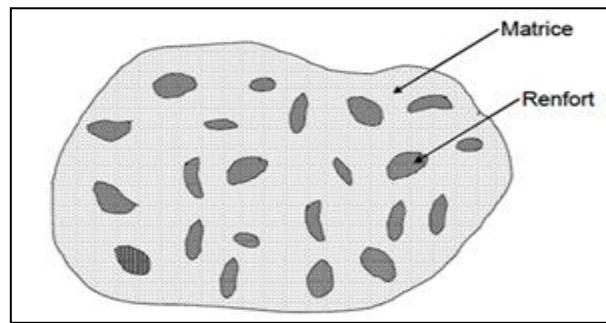


Fig. I.1: matériau composites

Les propriétés des matériaux composites dépendent de trois facteurs :

- la nature et les propriétés des matériaux constituants,
- la géométrie et de la distribution du renfort,
- l'interaction entre constituants et la nature de l'interface matrice-renfort.

le renfort sera caractérisé par sa forme, sa taille, sa concentration et son orientation. la concentration en renfort est définie par la fraction volumique ou massique. Il s'agit d'un paramètre déterminant des propriétés du composite [8].

1.4. Classification des nanocomposites

1.4.1. Définition

Le terme nanocomposite veut dire généralement une solide combinaison d'une matrice massive avec une phase de renfort nanométrique (une dimension inférieure à 100 nm) de propriétés différentes résultantes des différences structurales et chimiques [9]. Il existe de nombreuses définitions qui ont, toutefois, en commun la taille nanométrique du (ou des) renfort(s) dans la matrice ou des domaines multiphasiques qui constituent le composite [10]. (Fig. I.2).

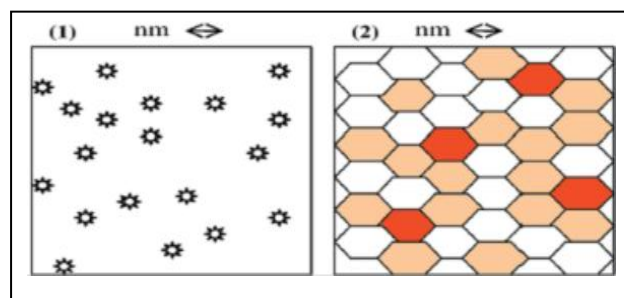


Fig. I.2: Définition morphologique de nanocomposites

Les nanocomposites se présentent généralement de deux manières :

- (1) Composite dans lequel les renforts ont une dimension inférieure ou égale au nanomètre.
- (2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques, dont la répartition en tailles caractéristiques est voisine de la centaine de nanomètres, voire inférieure [10].

En général, le renfort nanométrique est dispersé dans la matrice lors de l'élaboration de composites. Le taux massique de nanoparticules introduit est souvent très faible (entre 0,5% et 5 %) à cause du seuil de percolation faible.

1.4.2. Classification des nanocomposites suivant la nature de la matrice

La classification classique des nanocomposites suivant la nature de la matrice et l'ordre croissant de la température d'utilisation :

- **Les composites à matrice organique(CMO)**

Aussi appelés composites à matrice polymère, ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés dans un domaine restreint de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C [11].

- **Les composites à matrice métallique(CMM)**

Dont certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. les composites à matrice métallique encore appelés MM Cs pour *métal-matrix composites* se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût, leur domaine de température peut aller jusqu'à 600 degrés.

- **Les composites à matrice céramique(CMC)**

Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température (jusqu'à 1000 degrés) comme des oxydes, des carbures ou des nitrures. l'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques, pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution [12].

1.5. Propriété structurale et optique des halogénures alcalins (KBr, KCl)

1.5.1. Structure cristalline des monocristaux (KBr, KCl)

Les matrices cristallines de halogénures alcalins cristallisent comme la structure simple du chlorure de sodium (NaCl) dans le système cubique avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. On peut remplacer Na^+ par K^+ et Cl^- par Br^- . Comme la montre la figure III.1.a, les atomes de l'halogénure (Br, Cl) sont situés aux sommets du cube et aux centres des faces du cube et les atomes de l'alcalin K sont disposés au milieu des arêtes et au centre du cube avec

le paramètre de maille $a = 0.660$ nm pour KBr (Card. JCPDS N° 36-1471) et de $a = 0.6293$ nm pour KCl (Card. JCPDS N° 41-1476). (voir Fig. I.3)

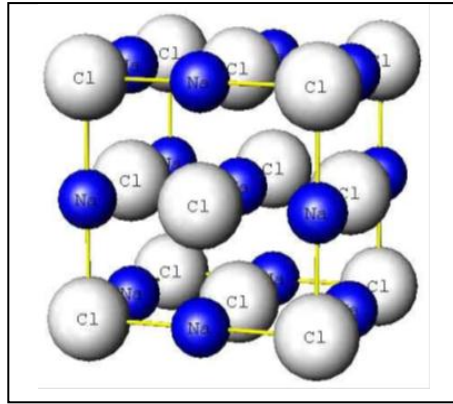


Figure.I.3 : structure cristalline des monocristaux KBr et KCl

1.5.2. Propriété optique des halogénures alcalins (KBr, KCl)

Les halogénures alcalins sont des matériaux constitués par des ions métalliques chargés positivement et négativement. Plusieurs de leurs propriétés sont profondément affectées par les fortes interactions de coulomb qui donnent lieu à un caractère ionique fort. Ils présentent de grandes fenêtres de transparence optique, ce qui rend ces matériaux très intéressants pour la fabrication de composants entrant dans la réalisation de systèmes optiques. Ils possèdent des propriétés optiques dans le domaine de transparence exceptionnellement étendu qui va de l'ultra-violet lointain à l'infrarouge lointain. Il y a donc une très large bande spectrale dans laquelle a lieu l'absorption. Les halogénures alcalins présentent des propriétés optiques intéressantes, si bien que l'émission des défauts de réseau peuvent être facilement détectées et étudiées. Les hautes températures de fusion ($T_f(\text{KBr}) \approx 734^\circ\text{C}$, $T_f(\text{KCl}) \approx 774^\circ\text{C}$) offrent un large domaine de température dans lequel une variété de phénomènes peut être étudiée. Ils sont peu solubles en solution aqueuse [13] et ne permettent que de très faibles sursaturations.

1.6. Généralités sur l'élément de dopage (Nb)

1.6.1. Historique et propriété

Le niobium (Nb), 41^{ème} élément du tableau périodique, est un métal de transition, brillant gris, ductile qui prend une couleur bleutée lorsqu'il est exposé à l'air à température ambiante pendant une longue durée. Il appartient au groupe des métaux réfractaires (points de fusion et d'ébullition élevés), son comportement chimique est similaire à celui du tantale. Le

niobium pur appartient au groupe V de la classification périodique, sa configuration électronique est $[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$. Cet élément a été découvert par le chimiste et minéralogiste anglais Charles Hatchett en 1801 dans un échantillon de colombite, trouvé dans un lit de rivière en Colombie, il a été nommé « Columbium ». L'allemand Heinrich Rose le décrit lui-aussi en 1846 sous le nom de niobium. Les deux appellations sont synonymes et cohabitent depuis lors, bien que l'appellation niobium et le symbole Nb aient été arrêtés en 1949 par (*l'International Union of Pure and Applied Chemistry*) [14].

Il n'est pas naturellement disponible sous forme élémentaire et est souvent associé au tantale sous une forme oxydée. Parfois, ces deux éléments sont mélangés avec des terres rares, comme dans le gisement chinois de Bayan-Obo [15]. Il est issu de roches, en particulier de pegmatites [16]. Au niveau mondial, la production de niobium est dominée par les gisements de pyrochlore [17], 98% de l'offre, le reste provient de gisements de colombo-tantalite [18] et des sous-produits de mines d'étain [19]. A température ambiante, le niobium est peu réactif, Il ne s'oxyde à l'air qu'à partir de 200 °C. Il réagit à chaud, avec les halogènes tels que le fluor, le chlore, le brome et l'iode [20] et présente aussi une très bonne résistance à la corrosion de nombreux acides grâce au film d'oxyde qui le recouvre (phénomène de passivation) [21]. Par exemple, l'alliage Nb1% Zr est utilisé pour son excellente résistance à la corrosion, en particulier face aux métaux alcalins liquides [22] et possède de bonnes propriétés mécaniques à haute température ; une bonne résistance thermique, une faible dilatation thermique, une grande conductivité thermique, une bonne conductivité électrique, une bonne résistance à la corrosion et à l'usure, une haute densité, une absorption du rayonnement et une pureté exceptionnelle [23]. Le niobium est principalement utilisé comme un matériau de construction dans un large éventail d'équipements pour les industries, dans diverses publications, environ 90% de la consommation mondiale du niobium se retrouve dans la fabrication de l'acier ou d'alliage sous forme de ferroniobium (FeNb), tandis que 9% va à la production de superalliages et 2% aux applications de super-conductivité et aux applications médicales.

1.6.1. Structure cristalline de nanocristau Nb

Le niobium il cristallisées dans le système cubique centre avec le groupe d'espace (Im3m) et des paramètres de maille de l'ordre de $a=0.3303$ nm(Card. JCPDS N° 34-0370). (Figure I.4)

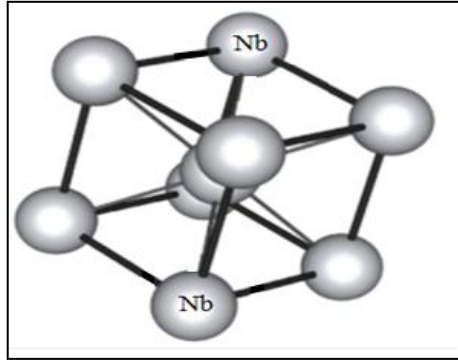


Figure. I.4 : structure cristalline de monocristalline Nb

I.6.3. Les applications du niobium :

Le niobium présente des propriétés remarquables, Il jouit d'un rôle important dans les applications industrielles suivantes :

- dans les réacteurs de fusion, il pourra être présent dans les déchets de ces installations.
- l'industrie automobile, dans les pots d'échappement, dont la durée de vie peut alors tripler.
- en électrotechnique, dans la réalisation des alliages supraconducteurs, la composition de condensateurs, de supraconducteurs, de verres spéciaux et d'éléments optiques.
- fabrication de fours (écrans thermiques, résistances thermiques...)
- fabrication des diamants synthétiques polycristallins.
- fabrication des matériaux destinés à des appareillages chimiques et électroniques, ainsi qu'en technologie nucléaire (gainés de combustible).
- dans l'industrie nucléaire, comme élément de gainage du combustible des breeders.
- en électricité dans le domaine des condensateurs de type solide et des redresseurs et comme getter ou émetteur d'électrons.
- en génie chimique, comme échangeur ou condenseur sur des solutions acides.
- en électrotechnique; dans la réalisation des alliages supraconducteurs .
- le niobium est le matériau parfait pour la confection de creusets servant à fabriquer des diamants synthétiques polycristallins (PCD).

Le Tableau I.1 présente les principaux produits et utilisations du niobium dans les quatre catégories.

Produit brut	Produit intermédiaire	Produit final
Métaux à base de niobium et alliages (entre 50 et 65% de Nb)	Supraconducteurs Acier haute résistance	Coques de navires, IRM, Outils de découpe Rails de chemin de fer Automobiles, Centrales électriques
Ferroniobium de teneur normale (60% de Nb)	faiblement allié (HSLA) Acier inoxydable Acier réfractaire	Infrastructures et ingénierie lourdes (ponts) Oléoducs et gazoducs, Pétrochimie Revêtements anti-altération pour les grandes structures métalliques (plateformes pétrolières)
Ferroniobium de qualité sous vide (99% de Nb)	Superalliages	Pétrochimie Production d'électricité Turbines des moteurs d'avions Tuyères de fusées
Produits chimiques à base de niobium (>99% de Nb)	Céramiques fonctionnelles Catalyse	Appareils électroniques, Appareils optiques, Biodiesel DéTECTEURS de mouvements, Écrans tactiles, électroniques, Biodiesel, DéTECTEURS de mouvements Écrans tactiles, Filtres électroniques Lentilles à haut indice de réfraction, Luminol brésilien, Revêtements pour le verre Substitut au tantale dans certains condensateurs électroniques

Tableau I.1: Principaux produits et utilisations du niobium [24]

I.7. Propriétés physiques des nanocomposites en fonction des phases présentes

Les nanocomposites sont des matériaux qui, de par leur structure intrinsèque (porosité, microstructure, présence d'un réseau nanocristallin), disposent de propriétés physiques particulières (optiques, diélectriques, etc...) et d'une grande surface d'échange. Les nanoparticules peuvent être incorporées ou produites dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés [25]. Les propriétés principales concernent le ratio surface/volume élevé des nanocomposites. Plus les composants d'un composite sont petits, plus ce ratio est élevé, ce facteur est important car les interfaces sont les « sites actifs » d'un composite. A l'inverse de matériaux classiques, Les composites possèdent beaucoup de sites actifs [26].

Dans une particule de taille nanométrique, le nombre d'atomes de cœur est comparable au nombre d'atomes de surface. L'aire spécifique de l'interface (aire de l'interface par unité de volume) devient rapidement élevée dans les nanocomposites. L'existence d'interface modifie localement les propriétés de la matière. Elle est définie comme la zone où existent des forces issues de l'équilibre entre les atomes de chacune des deux phases avec son environnement [27]. A titre d'exemple, considérons un nanocomposite composé de particules sphériques A de diamètre d et d'une matrice B et appelons AB l'interface (ou plus rigoureusement interphase) entre les deux phases. la Figure I.5 représente le volume de particule A occupé par l'interface AB pour des épaisseurs d'interface de 10, 1 et 0,5nm. La contribution en volume de l'interphase totale devient prépondérante quand le diamètre de la particule est faible. Si les interfaces sont contrôlées par des forces de courte portée ($\sim 0,5\text{nm}$), le volume d'interphase AB dépasse 50% du volume de la particule quand celle-ci possède un diamètre inférieur à 5nm. la surface a donc un rôle prépondérant sur les propriétés mesurées macroscopiquement. il faudra donc définir en détail la surface matrice-renfort pour étudier le système [28].

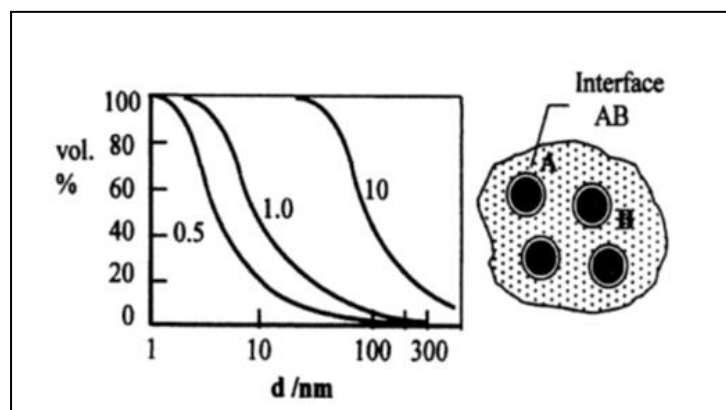


Figure I.5 : Pourcentage du volume de l'interface en fonction du volume de la particule pour des épaisseurs d'interface différentes [29]

Généralement l'interface est le facteur, entre autres, qui contribue à la variation des propriétés physiques dans les nanocomposites.

I.8. Conclusion

L'objectif de ce chapitre est de donner une brève description des composites et des nanocomposites et leur classification selon le type de matrice. Nous avons présenté les effets d'interface (le rapport surface/volume) spécifiques aux nanocomposites associés à la taille et à la forme pour obtenir une nouvelle phase dans le but d'améliorer ses propriétés. Nous avons donné également un aperçu sur les propriétés du niobium et ses applications, ainsi que les

propriétés des halogénures alcalins KBr et KCl. Enfin nous avons décrit plus particulièrement les propriétés physiques des nanocomposites en fonction des phases présentes.

CHAPITRE II
ELABORATION DES MATERIAUX

II.1. Introduction

La nécessité d'élaborer des matériaux nouveaux pour répondre au besoin de l'évolution des sciences et des nouvelles technologies a stimulé le développement de diverses techniques de fabrication des matériaux. Les matériaux monocristallins sont impliqués dans divers secteurs de l'industrie. L'importance des monocristaux demeure aujourd'hui essentielle pour les technologies présentes et futures [30]. leur utilisation est préconisée par : la nature chimique, la morphologie, la taille et la qualité cristalline. ces facteurs sont souvent à la base du choix de la technique à utiliser [31].

II.2. Méthodes d'élaboration des nanocomposites

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des nanocomposites. Elles diffèrent par la technique d'introduction de chacune des deux phases. on peut distinguer trois méthodes :

II.2.1. méthode en solution

Le principe d'élaboration repose sur la possibilité de disperser les nanoparticules dans un solvant dans lequel le liquide ou solution. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification physico-chimique des conditions de l'équilibre pour produire des particules fines, sphériques avec une pureté chimique améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules [32]. Le principal désavantage de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles.

II.2.2. méthode sol-gel

La méthode sol-gel, connue depuis longtemps, Elles sont basées sur les réactions de polymérisation inorganiques. Elles permettent de produire des nanocomposites à partir de solutions colloïdales [33] ou d'alkoxydes.

La production des échantillons massifs, des fibres mais aussi des dépôts superficiels sur des substrats. Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, supraconducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs,...etc. Ce procédé est réalisé à des températures nettement basses par rapport aux autres procédés [34].

II.2.3.méthode en phase fondu

Ce mode de synthèse présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et développer. Son principe de base repose sur l'élévation de la température de la matrice pour atteindre la température de fusion T_f . Il consiste à incorporer les nanorenforts préformés à la matrice avec des procédés de croissance rapide (cristallisation) des monocristaux élaborés. Dans ce cadre, les nanocomposites sont formés à partir d'une phase fondue de mélange d'une matrice formée d'halogénures alcalins (KBr, KCl) par un renfort de transition (Nb). C'est donc l'élaboration de ce type de matériau que nous allons étudier plus en détail.

II.3. description de la méthode utilisée (Czochralski) pour l'élaboration des matériaux KBr et KCl purs et dopés

II.3.1. Introduction

Les techniques de croissance à utiliser sont conditionnées, en grande partie, par la nature du cristal à élaborer [35]. Si les compositions de la phase liquide et de la phase solide en équilibre sont identiques à celle du cristal souhaité, on peut alors distinguer deux types de fusion :

- 1- La fusion congruente :** Il est possible d'entreprendre la croissance cristalline directement à partir du matériau fondu par diverses techniques (les méthodes de solidification). Ces sont des méthodes de croissance rapide, de l'ordre du mm/h à plusieurs cm/h selon le composé considéré.
- 2- La fusion non congruente :** La cristallogénèse nécessite l'utilisation d'un solvant (habituellement dit flux lorsqu'il opère à haute température), Ce qui introduit une difficulté supplémentaire. ces sont des méthodes de croissance lente [36].

Depuis quelques années, l'introduction de nouveaux cristaux a permis l'éclosion de ruptures technologiques essentielles dans de nombreux domaines. Le secteur des cristaux est une industrie lourde, très capitalistique et innovante dans ses produits, dont les points forts résident pour beaucoup dans la maîtrise des procédés de croissance cristalline. Le marché international des cristaux est découpé suivant les propriétés et les applications visées. Sa valeur estimée (Source Elsevier Science) à plus de 6 milliards de dollars en 2002, dépasse

aujourd'hui 11 milliards de dollars, correspondant à près de 20 000 tonnes de cristaux produit (Voir Figure II.1) [37].

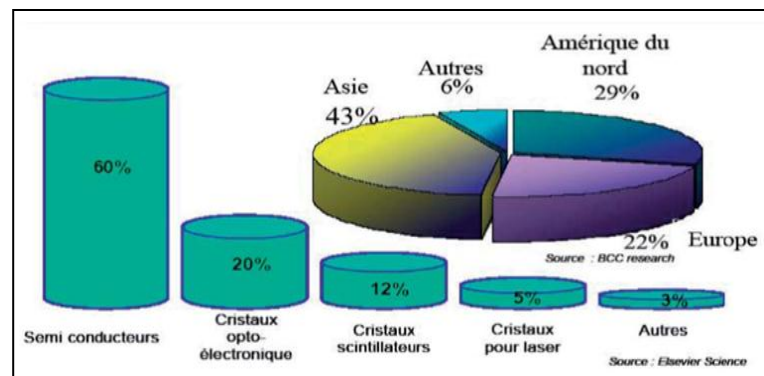


Figure II.1: Le marché mondial des cristaux[37]

La première expérience de tirage d'un monocristal à partir d'un bain fondu, a été réalisée en 1916 par Jan Czochralski. Il s'agissait du tirage d'un fil d'étain monocristallin [38]. toutes les techniques de cristallisation, qui se sont développées ensuite (Bridgman (1923), Kyropoulos (1926), Stockbarger (1936)...), Depuis les années 50, va faire apparaître de nouveaux procédés d'élaboration et la cristallogenèse va permettre d'obtenir des cristaux que la nature elle-même n'a pas su créer. la découverte du transistor dans les laboratoires Bell aux USA en 1950 va permettre de lancer le tirage d'un premier cristal industriel de grandes dimensions. Après la découverte du laser en 1960; l'effet laser est obtenu à 1,064 μm par tirage Czochralski dans un monocristal de CaWO_4 dopé au Nb en 1961 [39]. La méthode de Czochralski les plus adéquates et utilisées dans le cadre des applications laser et très efficace pour élaborer des monocristaux d'oxydes transparents et qui permettent d'obtenir de gros monocristaux de bonne qualité optique [40].

II.3.2.Principe de la méthode

Le méthode de Czochralski (épitaxie en phase liquide) est un procédé de croissance de cristaux monocristallins de grandes dimensions (plusieurs centimètres). La méthode consiste en une solidification dirigée à partir d'un germe monocristallin de petite taille. On part du matériau fondu à une température juste au-dessus du point de fusion, avec un gradient de température contrôlée. Le germe est solidaire d'une tige suspendue au-dessus du liquide et animée d'un mouvement de translation. La recherche d'un équilibre thermique stable est nécessaire avant d'effectuer la« trempe » du germe dans le bain. Le liquide se solidifie alors sur le germe en gardant la même organisation cristalline (épitaxie) au fur et à mesure que l'on

tire le germe vers le haut tout en le faisant tourner à vitesse très lente pour homogénéiser le bain et contrôler la forme de l'interface solide/liquide de germe, Le procédé est schématisé par la Figure.II.3, l'opération de croissance du monocristal par cette méthode se passe sous atmosphère contrôlée (vide, argon, azote ...) [37]. ces monocristaux « géants » sont utilisés dans de nombreux domaines:

- traitement du signal, télévision : filtres à ondes de surface sur LNO, LTO, quartz.
- téléphonie – Internet : fibres optiques (InP) – téléphonie mobile (AsGa).
- utilisation laser à partir de matériau solide (YAG) : usinage laser, médical...
- médecine de détection et traitement des tumeurs (NaI, BGO, LSO...).
- contrôles sécuritaires anti-terrorisme (BGO, GSO...).
- éclairage par diodes (GaN).
- purification de l'eau par laser UV (AlN) .

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- une vision directe de l'interface solide-liquide.
- sa grande adaptabilité à la diversité des matériaux.
- la possibilité de suivre directement la croissance.
- une absence de contact entre le creuset et le cristal.
- un dopage aisé des cristaux.
- une vitesse de croissance relativement élevée.
- la possibilité d'obtenir des monocristaux de grande taille.

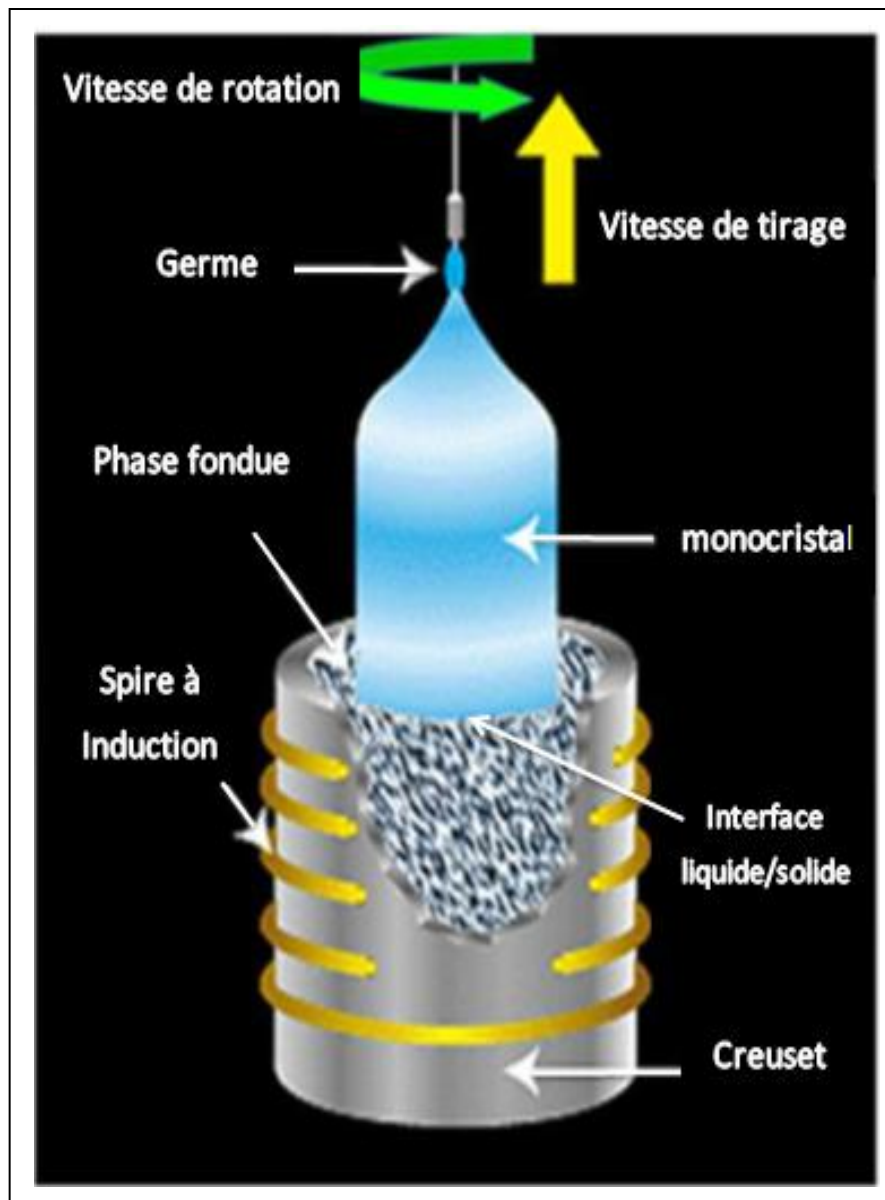


Figure.II.2: schéma du procédé de tirage selon le principe de Czochralski.

Si le principe d'élaboration est simple, la mise en œuvre de cette méthode requiert en fait un appareillage sophistiqué et un contrôle précis de la température.

II.3.3.Paramètres de croissance:

Les paramètres prépondérants du contrôle d'une croissance Czochralski sont :

1. la régulation thermique:

La variation de température dans le bain dépend de l'instabilité de l'interface revenue de monocristal est induit aussitôt une migration de leur interface. en migrant, pour modifier le diamètre du cristal extrait et provoque ainsi l'apparition de défauts et de contraintes dans la

masse cristalline. La qualité du monocristal est donc intimement liée à la finesse de la régulation thermique. calque fois en appréciant la taille dudit ménisque par vision directe. La solution qui donne les meilleurs résultats à ce jour consiste à peser le cristal en cours de croissance. L'accroissement de poids doit être régulier et conforme à ce qui est attendu connaissant la densité du matériau, Il faut éventuellement modifier la puissance calorifique délivrée au bain en conséquence.

2. La vitesse de rotation :

La vitesse de rotation du cristal est en rapport direct avec la morphologie du monocristal et dépend de la forme de l'interface solide-liquide (une forme convexe pour une rotation lente). La forme géométrique de l'interface change telle que la vitesse augmente

3. La vitesse de tirage:

Certains matériaux nécessitent une croissance lente pour être de bonne qualité et nécessitent une croissance rapide pour être dénués de défauts. La vitesse de tirage est ajustée selon les matériaux à élaborer. Car la vitesse de cristallisation par ce procédé dépend étroitement de la vitesse de tirage de la tige et de la vitesse de l'abaissement du niveau du bain. La vitesse de cristallisation est donnée par la relation suivante [41].

$$v_c = \frac{v_r}{1 - \frac{\rho_s r^2}{\rho_l R_c^2}}$$

Où V_r et V_c : vitesses de tirage et de cristallisation.

ρ_s et ρ_l : densités du matériau à l'état solide et liquide.

r : rayon du cristal en cours de croissance.

R_c : rayon du creuset.

L'accroissement théorique du poids pendant une période t dépend de cette vitesse de cristallisation, du diamètre du cristal et de la densité du matériau à l'état solide

II.4.Partie expérimentale:

II.4.1.Elaborations des enchantions étudiés

Les halogénures alcalins sont constitués par des ions métalliques chargés positivement et négativement (interactions ioniques) ; cette liaison n'a pas de direction privilégiée [42]. Les matrices de KBr et KCl présentent une haute température de fusion : $T_f(\text{KBr})=734^\circ\text{C}$, $T_f(\text{KCl})=770^\circ\text{C}$. L'élément de dopage, le niobium (Nb), quant à lui, possède une température de fusion très élevée ($T_f(\text{Nb})=2477^\circ\text{C}$), donc beaucoup plus supérieure à la température de fusion des matrices (plus de 3 fois). celui-ci présente donc une fusion non congruente et se dissocie par élévation de la température. L'élaboration de monocristaux de KBr et KCl purs et dopés par tirage Czochralski est déjà bien maîtrisée au laboratoire. même si le matériau simple ne possède pas une fusion congruente, Sa croissance à partir de l'état fondu est aisée. L'appareil de croissance de Czochralski, monté dans laboratoire de cristallographie de l'université des Frères Mentouri est présenté dans la Figure.II.3. Pour élaborer les différents échantillons, nous avons procédé en suivant les étapes principales suivantes:

1- La partie mécanique de l'appareil est préalablement nettoyé et graissé.

2-Avec l'eau distillée et l'alcool, nous avons procédé au nettoyage du port du germe et du creuset, dans lequel est versée la poudre de KBr ou KCl afin d'éviter la contamination de la poudre.

3-Le creuset est ensuite placé dans le four dont la température est augmentée progressivement jusqu'à la température de fusion de la poudre, le creuset et le four étant centrés par rapport à la tige port-germe , Au niveau du port du germe pour éviter le contact entre le cristal et les parois du creuset.

4- Des spires, constituées de deux fils résistifs en série, entourent le four. Ils sont alimentés par un courant électrique pour atteindre une puissance de 2500 W.

5-Remplissage du creuset par la poudre de KBr ou KCl.

6-Le réglage de la température du four est réalisé au moyen d'un régulateur de température de type [REXC100SEPIES] associé à un thermocouple (platine. platine/ radium 10%). Il est porté à une température supérieure à celle de fusion de KBr et KCl.

7-Après la fusion totale de la poudre, on fait diminuer la température jusqu'à une valeur juste au-dessus de l'équilibre thermique.

8-La température alors est augmentée et on trempe la tige-port germe à condition que le germe utilisé, de longueur variant de 5 à 10 mm, soit orientée suivant l'axe [100]. Celle-ci est introduite dans la solution en fusion jusqu'à 2 à 3 mm de profondeur) à l'aide de la petite manivelle, lorsqu'un ménisque se forme (un anneau circulaire brillant autour du germe), et dès qu'il atteint une taille appréciable, le tirage automatique commence.

9-La vitesse de tirage varie entre 8 mm/h eu 10mm/h et la vitesse de rotation est fixée à $V_r=1$ tour/minute pour homogénéiser la température de fusion.

10-Durant la croissance, on modifie la morphologie de cristal (forme pseudo-cylindrique) par deux facteurs:

- **Accroissement du diamètre:** Le diamètre du cristal est augmenté progressivement en diminuant la température de bain et la vitesse de tirage afin d'obtenir un volume appréciable.
- **fin de croissance:** Le diamètre du cristal est diminué progressivement par une augmentation lente de la température. Cette diminution permet un décrochement plus aisé du cristal avec un minimum de tension de surface. Ainsi la création et la propagation des dislocations dans le cristal sont minimisées lors de l'extraction [43].

11-Une fois le cristal séparé du bain, il faut arrêter la vitesse de tirage et augmenter un peu plus la température pour éviter la fracture du monocristal.

12-Toute l'opération de tirage est effectuée à l'aire libre et à la pression atmosphérique.

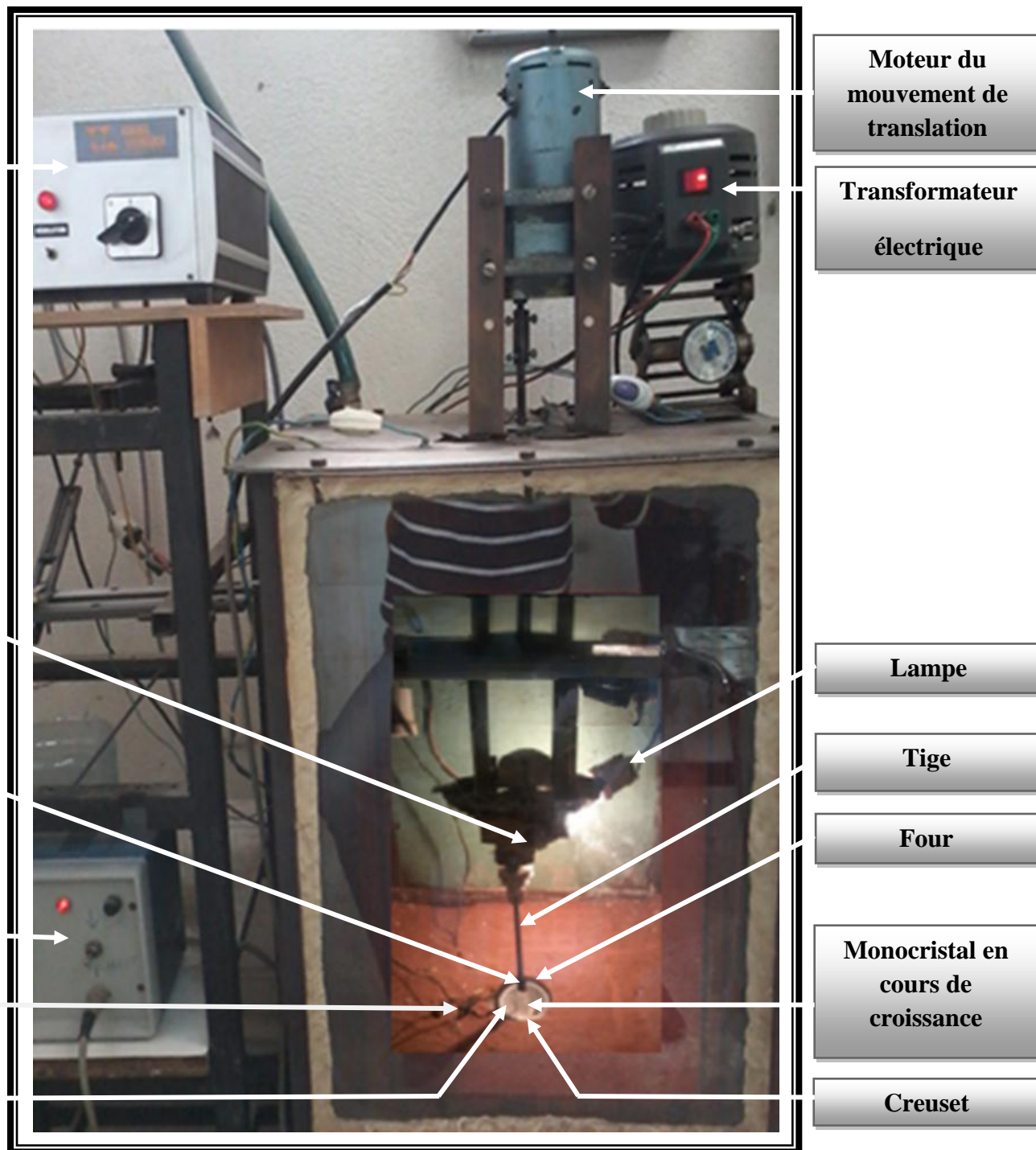


Figure.II.3: L'appareil de croissance de Czochralski utilisé pour l'élaboration des monocristaux de KBr purs et dopés dans laboratoire de cristallographique à l'université des frères Mentouri de Constantine.

II.4.2. Conditions d'élaboration :

Les paramètres utilisés pour la croissance des cristaux de KBr et KCl purs et dopés au niobium sont donnés dans le Tableau .II.1

Densité des matrices (g.cm ⁻³)	Vitesse de Tirage (mm.h ⁻¹)	Vitesse de rotation (tr.min ⁻¹)	Température De transition (C°)	Diamètre de Creuset (cm)	Diamètre de Monocristaux (mm)	
KBr	1.98	8-10	1	800	D _{max} =4.5	10-12
KCl	2.75	8-10	1	900	D _{max} =4.5	10-12

Tableau.II.1: paramètres de croissance des cristaux de KBr et KCl purs et dopés Nb

II.4.3. description des monocristaux de KBr et KCl purs et dopés

Pour l'élaboration des monocristaux de KBr et KCl dopés, les mêmes étapes précédentes ont été suivies pour obtenir les nanocomposites KBr, KCl/ Nb. nous avons utilisé une charge de 60 g pour cette croissance sous air. Un germe KBr ou KCl pur est orienté dans la direction [100]. nous avons mélangé avec 1% ou 3% en poids de poudre de Nb jusqu'à sa fusion dans le creuset, nous allons ici nous intéresser à l'incorporation de l'élément dopant dans les matrices KBr et KCl, les grains de niobium ajoutés, dont la taille est 'nanométrique' sont adsorbés à la surface du monocristal en croissance, afin d'éviter que les gros grains (plus lourds) précipitent vers le bas du creuset, cette opération est faite d'une manière régulière pendant des intervalles de temps égaux et durant toute l'opération de croissance . Les cristaux obtenus, ayant une morphologie carotte cylindrique (fig.II.4.a.b.c), mesurent 5 à 7 cm de long et possèdent un diamètre variant entre 0.8 et 1.5 cm, Ces dimensions sont limitées par celles du creuset dans la mesure où celui-ci joue un rôle très important dans la croissance des cristaux.



Fig.II.4.a : Monocristal de KBr pur



Fig.II.4.b : Monocristal de KBr dopé Nb



Fig.II.4.c : Monocristal de KCl dopé Nb

II.4.4. Clivage et polissage des monocristaux KBr et KCl purs et dopes:

Pour pouvoir réaliser des mesures optiques sur les monocristaux de KBr et KCl purs et dopes. Les matrices de KBr, KCl cristallisent dans le système cubique (type NaCl). Ils se clivent facilement suivant les plans (100). Par une lame tranchante qu'on dispose perpendiculaire à l'axe de la carotte (100) et applique une certaine pression pour d'obtenir des pastilles avec des faces rigoureusement planes perpendiculaires à la direction [100] de 2 à 3mm d'épaisseur. (voir Figure2). les échantillons a été préparés par clivages, sous forme de pastilles, pour les besoins des caractérisations structurale et optique envisagées.

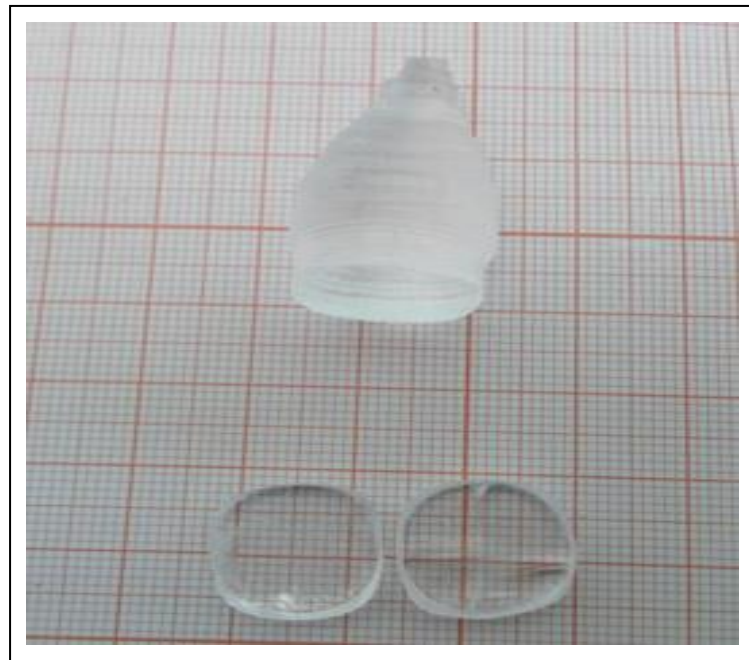


Fig..II.5: Photo d'une pastille de KBr dopé par les cristallites de Nb suivant les plans (100).

II.4.5. Traitement thermique des échantillons

Les échantillons élaborés sont recuits plusieurs fois dans un four haute température de modèle FlliMANFREDI SAED de type F23A2 (laboratoire de cristallographique à l'université des Frères Mentouri) afin de relaxer les contraintes internes. Le traitement thermique est effectué sous atmosphère libre. Le recuit est fixée à la température $T_{rec}=550^{\circ}C$, après on place les échantillons dans un disque de céramique ensuite à la fin du chaque recuit les échantillons sont refroidis lentement jusqu'à la température ambiante. Elles soumises

d'une diagramme des rayonne X, micro-Raman, Infrarouge et l'absorption optique (UV-Visible).

II.5. Conclusion

Ce chapitre a pour but de donner une description sur les méthodes d'élaboration des nanocomposites. Nous avons donné plus de détails à la méthode de tirage «Czochralski » utilisée pour l'élaboration des monocristaux KBr et KCl purs et dopés par le niobium. Nous avons décrit les différentes étapes qui amènent à l'obtention des pastilles des échantillons élaborés.

CHAPITRE III
CARACTERISATION STRUCTURALE

III.1. Introduction

La recherche sur les nouveaux matériaux de faibles dimensions nécessite des moyens de caractérisation structurale adaptés tels que la diffraction des rayons X ainsi que les spectroscopies Infrarouge et micro-Raman. dans le cas des matériaux nanocomposites dont la taille des grains de l'une des phases constituantes est d'ordre nanométrique, la diffraction des rayons X (DRX) nous offre la possibilité de faire une analyse structurale de ces matériaux qui permet d'identifier le nombre et la nature des phases présentes dans le composite. elle donne aussi la possibilité d'évaluer la taille et la qualité des grains. D'autre part la spectroscopie micro-Raman permet de mettre en évidence les différentes phases coexistantes au sein du matériau composite en se basant sur les modes vibrationnels propres du réseau de chacune des phases. Par ailleurs, la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR) permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques entre atomes moléculaires. ces techniques de caractérisation sont complémentaires et conduisent à identifier structurellement le composite avec une grande certitude.

III.2. Techniques de caractérisation

III.2.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X

III.2.1.1. introduction

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale non destructive, et communément utilisée pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. l'interaction du rayonnement monochromatique (rayonnement X), avec la matière ordonnée, produit une figure de diffraction. a chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (diagramme).

III.2.1.2. Principe de la diffraction des rayons X

Le principe de la technique est basé sur l'irradiation d'un faisceau monochromatique de rayons X avec un angle d'incidence (θ) sur la surface du matériau cristallin à étudier. les plans parallèles à cette surface et équidistants constituent des plans réticulaires d'indices (hkl) et de distance interréticulaire d_{hkl} . ces plans se comportent comme des surfaces réfléchissantes. une interférence constructive (pic de diffraction) sera obtenue si la différence de chemin optique des rayons réfléchis par les différents plans réticulaires est un multiple entier de la longueur d'onde λ des rayons X (voir la Figure III.1). cette condition est liée à d_{hkl} et θ selon la loi de Bragg (eq.1).

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta) \dots \dots \dots 1$$

Où,

n : ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde des rayons X.

d_{hkl} : distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl) .

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

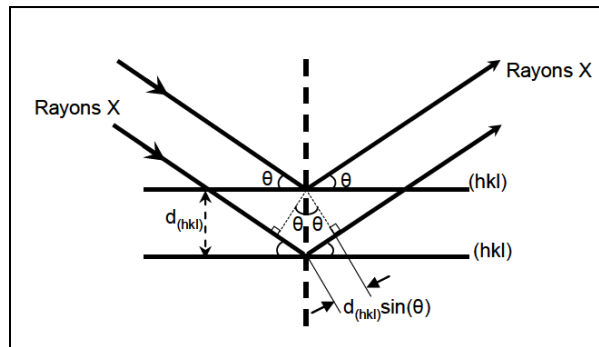


Figure III.1: Schéma du principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires

En plus de son importance comme étant une méthode de caractérisation structurale qualitative, la diffraction des rayons X est aussi une méthode de caractérisation quantitative, car en exploitant l'intensité et le profil des pics de diffraction on peut déduire plusieurs paramètres tels que les paramètres de la maille, les éléments de symétrie de la structure cristalline, la nature chimique du matériau, la concentration des phases en présence, la qualité cristalline du matériau ainsi que la taille des cristallites constituant le matériau.

III.2.1.3. protocole expérimental

Il existe plusieurs types de montages avec différentes configurations géométriques pour analyser les matériaux par la diffraction des rayons X. le dispositif expérimental est représenté dans la Figure III.2. il est essentiellement constitué par:

- ❖ un tube à rayons X et un filtre pour avoir un rayonnement monochromatique.
- ❖ un porte-échantillon et un détecteur de rayons X.
- ❖ un goniomètre sur lequel se déplace le détecteur.

Sur la surface de l'échantillon étudié seront diffractés les rayons X et on mesure l'intensité du rayonnement X par le détecteur de photons X formant un angle de 2θ avec le faisceau incident. on obtient un diagramme de diffraction représentant l'intensité des photons diffractés en fonction de 2θ .

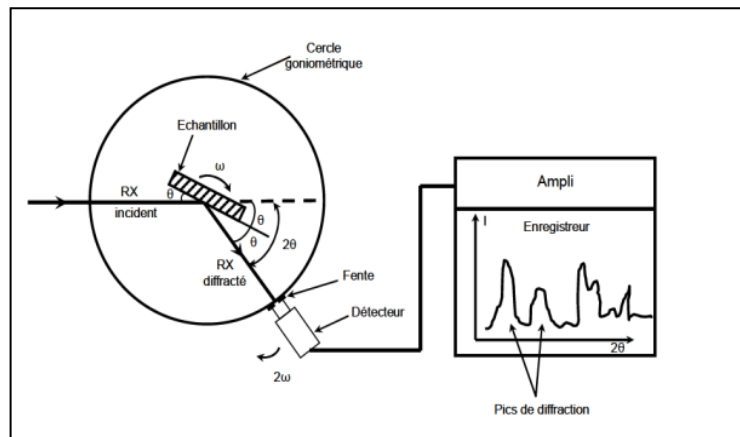


Figure III.2: Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

pour la caractérisation des échantillons élaborés, à savoir les matrices cristallines pures des halogénures alcalins KBr et KCl ainsi que les nanocomposites KBr/Nb et KCl/Nb, nous avons utilisé un diffractomètre du type *PANalytical X Pert PRO* (Figure III.3). les rayons X sont générés par une anticathode en cuivre avec une tension de 45 KV et un courant de 40 mA, ce qui nous permet de travailler avec la raie $K\alpha_1$ (Cu) = 1,5406 Å.



Figure III.3. Photographie du diffractomètre X Pert PRO (Université des Frères Mentouri)

III.2.1.4. Etude des Spectres de diffraction des rayons X des matériaux élaborés

III.2.1.4.1. Spectre de DRX d'une pastille monocristalline de KBr pure

La figure III.4 représente le spectre de diffraction des rayons X sur la face parallèle au plan cristallographique (100) d'une pastille monocristalline de KBr pure. Le spectre montre trois pics à : $2\theta=27.05^\circ$, $2\theta=55.89^\circ$ et $2\theta=88.78^\circ$. En se référant aux données de la fiche ASTM (Card. JCPDS 04-0531), ces pics correspondent respectivement aux plans (200), (400) et (600) de KBr de structure cubique avec la symétrie de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Ces réflexions sont des harmoniques et renseignent sur le caractère monocristallin de la pastille de KBr. Ainsi, ce résultat confirme que le cristal de KBr a bien été découpé parallèlement au plan (100).

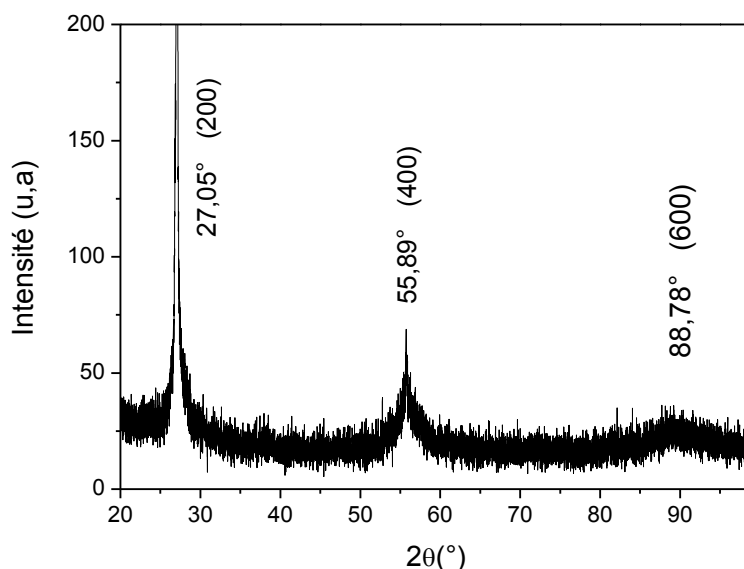


Fig. III.4: Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr pure sur la face (100).

III.2.1.4.2. Spectre de DRX d'une pastille monocristalline de KCl pure

La figure III.5. représente le spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KCl pure sur la face parallèle au plan cristallographique (100). Le spectre montre trois pics à $2\theta=28.42^\circ$, $2\theta=58.74^\circ$ et à $2\theta=94.63^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans (200), (400) et (600) de KCl de structure cubique avec la symétrie du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.

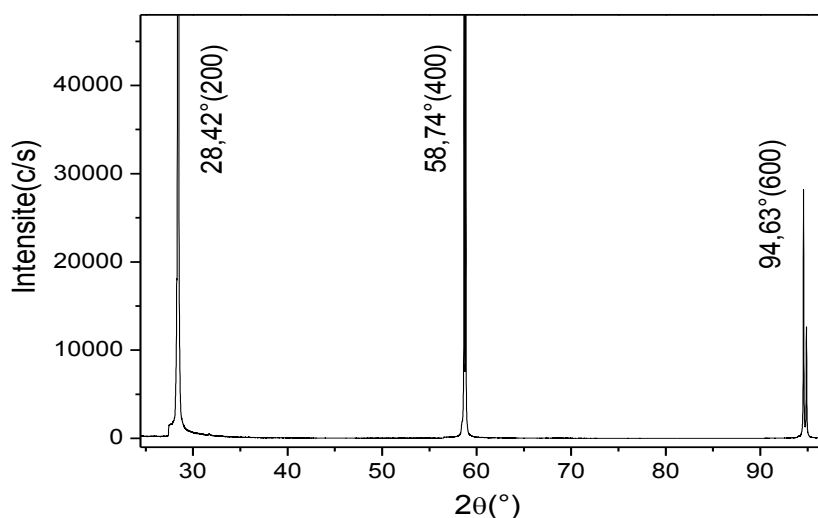


Fig. III.5: Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl pure sur la face (100).

Par comparaison avec les données rapportées sur la Fiche ASTM (Card. JCPDS N° 41-1476), ces pics sont des harmoniques et confirment le caractère monocristallin de la pastille de KCl dont les faces planes sont parallèles au plan (100).

III.2.1.4.3. Spectre de DRX de la poudre nanocristalline de Nb

La figure III.6. représente le spectre de diffraction des rayons X de la poudre de cristallite de Nb utilisée pour le dopage de matrice cristalline de KBr, KCl. après comparaison des angles de diffraction et des intensités des pics, observés sur le spectre, avec ceux rapportés sur les fiches ASTM (Card. JCPDS N° 34-0370) de Nb on a pu déduire que la poudre utilisée est cristallisée dans le système cubique centre avec le groupe d'espace (Im3m) et de paramètres de maille de l'ordre de $a=0.3306$ nm. l'ensemble des pics observés ont été identifiés . parmi ces pics, nous avons indexé les plus intenses qui sont situés à $2\theta=38.79^\circ$, $2\theta=55.89^\circ$, $2\theta=69.95^\circ$, $2\theta=82.81^\circ$ et $2\theta=95.24^\circ$ lesquels correspondent respectivement aux plans (110), (200), (211) et (220), (310).

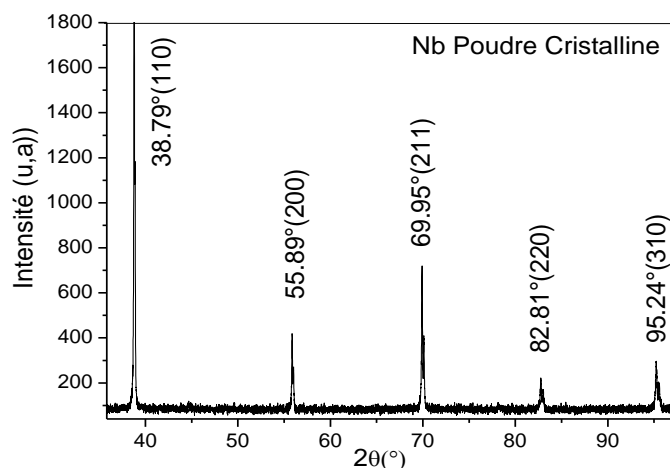


Fig. III.6: Spectre de diffraction des rayons X de la poudre nanocristalline de Nb

Pour estimer les tailles moyennes des nanocristallites de la poudre du niobium, nous avons utilisé la formule de Scherrer donnée par l'équation 2 .

$$d = \frac{0.9\lambda}{\Delta(\theta).\cos\theta} \dots\dots\dots 2$$

Où,

d : la taille (diamètre) des cristallites

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés ($\lambda_{K\alpha}(\text{Cu}) = 1.5406 \text{ \AA}$).

$\Delta(\theta)$: la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction.

θ : l'angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction..

les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.1 :

2θ (°)	(hkl)	FWHM (°)	d(nm)
38.79	(110)	0.1675	50.28
55.89	(200)	0.2337	38.48
69.95	(211)	0.2986	32.46
82.81	(220)	0.4097	25.85
95.24	(310)	0.2257	52.21

Tableau III.1: Tailles moyennes des cristallites de la poudre nanocristalline de Nb

Les résultats trouvés montrent la taille nanométrique des cristallites de Nb utilisées pour l'élaboration des nanocomposites Nb/KBr et Nb/KCl. Les tailles ont une valeur moyenne de 39.85 nm et donc un rayon moyen de 19.92 nm (tableau III.1).

III.2.1.4.4. Spectres de DRX de la pastille monocristalline de KBr dopée par Nb(1%)

La figure III.7 représente les spectres de la diffraction des RX d'une pastille monocristalline de KBr dopée par 1% de Nb en poids, sans recuit et après recuit à $T=550^{\circ}\text{C}$ pendant plusieurs heures (1, 2 et 3 heures). On remarque la présence des 3 pics qui correspondent aux plans (200), (400) et (600) de la matrice pure de KBr dans tous les spectres (avant et après recuit). Ce résultat démontre que la matrice de KBr a conservé l'aspect monocristallin. Mais on peut remarquer un léger déplacement dans la position de ces pics (par rapport à celles rapportées dans la fiche JCPDS 04-0531 de KBr) qui peut être attribué à des déformations locales des plans (200), (400) et (600) qui sont provoquées par les cristallites présentes dans le composite. En plus de ces 3 pics on observe des pics qui sont dus à la présence de cristallites d'une autre phase qui peut être le produit d'une réaction chimique entre la matrice KBr et les cristallites du Nb. Le tableau III.2 regroupe les positions angulaires des pics observés après chaque recuit ainsi que les tailles moyennes des cristallites qui ont donné lieu à des pics de diffraction.

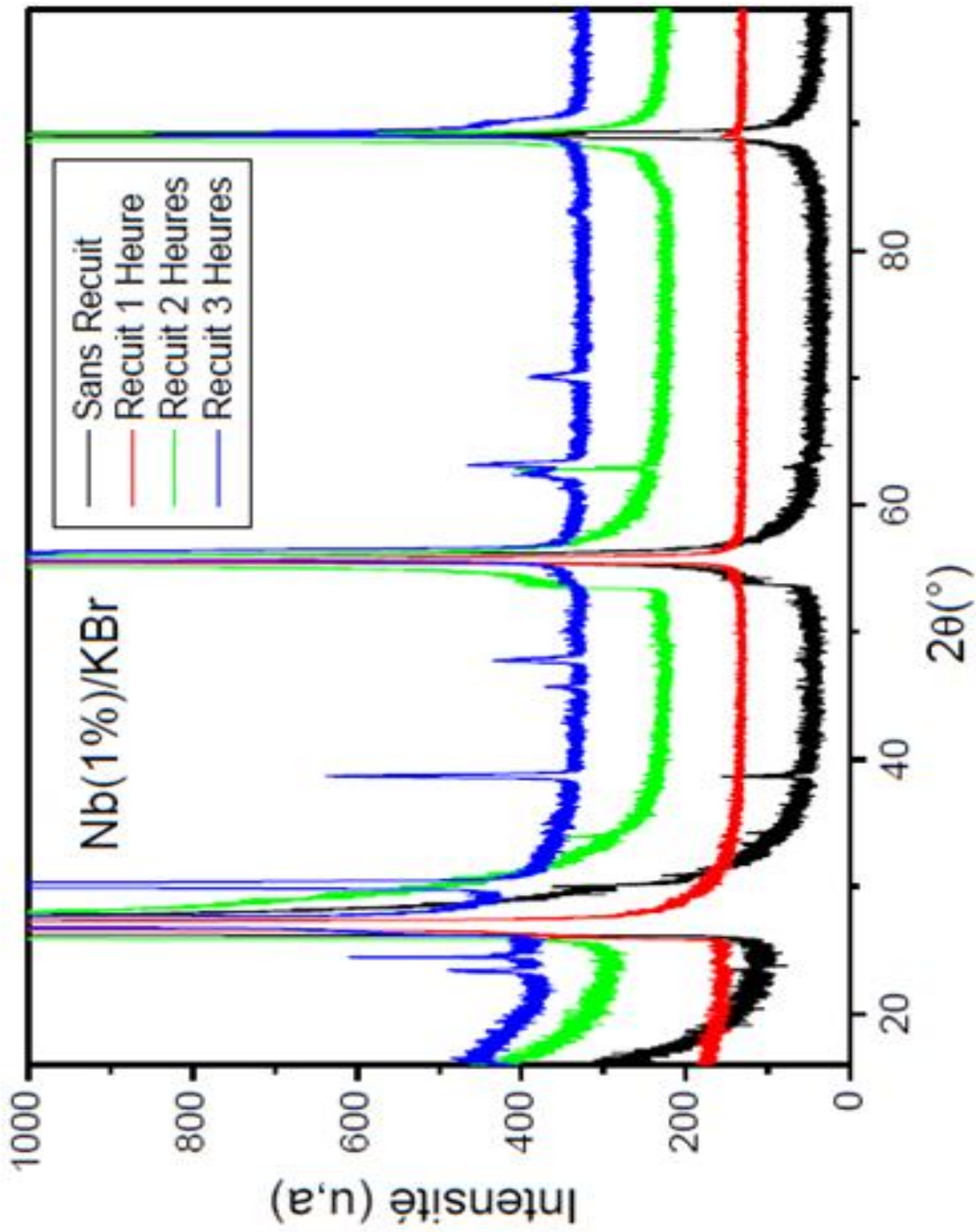


Figure III.7: Spectres de diffraction des RX (translatés) d'une pastille monocristalline de KBr dopée Nb(1%) sans recuit et après recuit

Pour identifier les phases cristallines qui sont à l'origine de ces pics, on a procédé à la comparaison des positions angulaires des différents pics de diffraction donnés par la pastille monocristalline de KBr dopée Nb(1%) (avant et après les recuits consécutifs subis par la pastille) avec les données des fiches ASTM des différents composés contenant les éléments chimiques K, Br, O et Nb. Cette comparaison a permis de déduire que la phase cristalline formée à l'intérieur de la matrice KBr est celle du composé Nb_2O_5 . Le tableau III.3 donne la fiche ASTM (JCPDS Card 72-1484) du composé Nb_2O_5 . Finalement le composite fabriqué est le $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{KBr}$.

2θ (°)				(hkl)				FWHM (°)				d(nm)			
S.R	R1H	R2H	R3H	S.R	R1H	R2H	R3H	S.R	R1H	R2H	R3H	S.R	R1H	R2H	R3H
16.53		16.25	16.17	400		400	400	0.89309		0.73112	0.32737	8.98		10.97	24.51
23.44	24.05		23.37	101	440		101	0.20258	0.51206		0.25442	40.05	15.86		32.51
			24.44				440				0.08128				100
			30.12				710				0.38188				20.80
34.23		33.96	34.23	800		521	800	0.17977		0.10137	0.19294	46.23		78.36	41.17
38.68			38.69	701			701	0.19863			0.26571	42.38			31.68
45.65			45.70	950			950	0.26664			0.23288	26.69			31.43
47.87			47.80	112			112	0.29993			0.34861	28.97			24.92
63.03		62.80	63.16	842		842	842	0.32285		0.05871	0.30428	28.86		158.53	27.46
			70.06				1460				0.46824				20.71
			83.03				1651				0.6057				17.51

Tableau III.2: Tailles moyennes des cristallites Nb₂O₅ incorporées dans la matrice KBr dopée Nb1%.

72-1484		Wavelength= 1.54060					C				
Nb2O5		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Niobium Oxide											
		6.110	386	1	1	0	61.821		6	6	2
		8.645	2	2	0	0	63.323	2	8	4	2
		12.238	230	2	2	0	63.323		13	5	0
		13.689	4	3	1	0	63.687	40	9	1	2
		17.340	1	4	0	0	63.687		14	0	0
Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		18.401	410	3	3	0	64.411	4	14	2	0
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 4.70		19.405	1	4	2	0	65.096	2	9	3	2
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)		22.158	6	5	1	0	66.105	13	10	9	1
Ref: Mertin, W., Andersson, S., Gruehn, R., J. Solid State Chem., 1, 419 (1970)		23.603	505	1	0	1	66.524	97	7	7	2
		24.618	999*	4	4	0	66.524		14	4	0
Sys.: Tetragonal S.G.: I4/mmm (139)		25.179	117	2	1	1	67.584	9	10	2	2
a: 20.44 b: c: 3.832 A: C: 0.1875		25.388	27	5	3	0	67.584		13	7	0
α : β : γ : Z: 16 mp:		26.137	8	6	0	0	67.936	3	9	5	2
Ref: Ibid.		26.668	19	3	0	1	68.224	3	12	7	1
		27.578	20	6	2	0	69.019	7	15	1	0
		28.084	109	3	2	1	69.681	11	10	4	2
		29.437	13	4	1	1	70.061	3	14	6	0
		30.910	85	7	1	0	70.313	9	13	6	1
Dx: 4.411 Dm: 4.350 ICSD #: 017027		31.538	11	6	4	0	71.784	42	8	8	2
		31.987	527	4	3	1	71.784		11	11	0
		33.195	79	5	2	1	72.093	58	11	3	2
		35.094	131	8	0	0	72.093	58	12	10	0
Peak height intensity. R-factor: 0.157. PSC: t1112. At least one TF missing. Calc. density unusual but tolerable. Structural reference: Mertin, W., Andersson, S., Gruehn, R., J. Solid State Chem., 1, 419 (1970). Mwt: 265.81. Volume[CD]: 1600.99.		35.503	69	6	1	1	73.056	12	11	10	1
		36.211	1	8	2	0	73.056	12	10	6	2
		36.609	18	5	4	1	73.735	67	15	0	1
		37.299	33	6	6	0	74.166	3	16	0	0
		37.833	1	7	5	0	74.347	11	1	0	3
		38.739	127	7	0	1	74.347		15	2	1
		39.768	4	7	2	1	74.842	5	14	8	0
		39.907	19	9	1	0	75.022	6	2	1	3
		41.762	2	6	5	1	75.022		13	8	1
		41.896	4	9	3	0	75.147	6	12	2	2
		42.730	25	8	1	1	75.695	1	3	0	3
		43.810	250	7	7	0	76.366	3	3	2	3
		44.279	11	10	0	0	76.366		15	4	1
		44.616	9	8	3	1	77.190	31	12	4	2
		45.203	18	10	2	0	77.190		15	7	0
		45.660	7	9	5	0	77.825	2	10	8	2
		46.441	2	9	0	1	78.367	25	4	3	3
		47.411	151	0	0	2	78.822	6	13	1	2
		47.894	26	1	1	2	79.031	8	5	2	3
		47.894		10	4	0	79.031		16	1	1
		48.211	2	8	5	1	79.757	1	15	6	1
		49.155	8	2	2	2	80.178	4	13	3	2
		49.155		11	1	0	80.178		16	6	0
		49.584	1	3	1	2	80.418	21	16	3	1
		49.935	7	9	4	1	81.077	3	5	4	3
		50.474	24	8	8	0	81.077		13	10	1
		50.895	105	11	3	0	82.330	14	7	0	3
		51.273	34	3	3	2	82.330		14	9	1
		52.142	2	10	6	0	82.780	2	13	5	2
		52.441	1	10	3	1	83.108	25	16	5	1
		53.258	191	8	7	1	83.108		14	0	2
		54.138	161	4	4	2	83.794	6	10	10	2
		54.138		11	5	0	83.794		6	17	5
		54.577	11	5	3	2	84.090	3	11	9	2
		54.577		12	2	0	84.359	28	17	0	1
		54.937	2	6	0	2	85.013	7	8	1	3
		55.658	20	10	5	1	85.013	7	17	2	1
		56.939	16	12	4	0	85.429	1	18	0	0
		57.327	2	9	9	0	85.724	3	14	4	2
		57.676	27	7	1	2	86.256	1	8	3	3
		57.676	27	10	8	0	86.702	1	13	7	2
		57.992	210	11	4	1	86.970	1	16	7	1
		58.860	9	13	1	0	87.712	1	17	7	0
		59.515	5	12	1	1	88.038	23	18	4	0
		60.334	45	8	0	2	88.273	12	13	12	1
		60.334	45	13	3	0	88.925	4	14	11	1
		61.014	10	12	3	1	88.925	4	14	6	2



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Tableau III.3: Fiche ASTM du composé Nb₂O₅ (JCPDS Card 72-1484)

III.2.1.4.5. Spectres de DRX de la pastille monocristalline de KBr dopée Nb(3%)

La figure III.8 représente les spectres de la diffraction des RX d'une pastille monocristalline de KBr dopée Nb(3%) sans recuit et après recuit à $T=550^{\circ}\text{C}$ pendant plusieurs heures (1, 2 et 3 heures). On remarque la présence des 3 pics qui correspondent aux plans (200), (400) et (600) de la matrice pure de KBr et ce dans tous les spectres (avant et après les recuits). Ce résultat démontre que la matrice de KBr a conservé l'aspect monocristallin. Mais on peut remarquer un léger déplacement dans la position de ces pics qui peut être attribué à des déformations locales des plans (200), (400) et (600) qui sont provoquées par les cristallites présentes dans le composite. En plus de ces 3 pics, on observe des pics qui sont dus à la présence de cristallites d'une autre phase qui peut être le produit d'une réaction chimique entre la matrice KBr et les cristallites de Nb. Le tableau III.4 regroupe les positions angulaires des pics observés après chaque recuit ainsi que les tailles moyennes des cristallites qui ont donné lieu à des pics de diffraction.

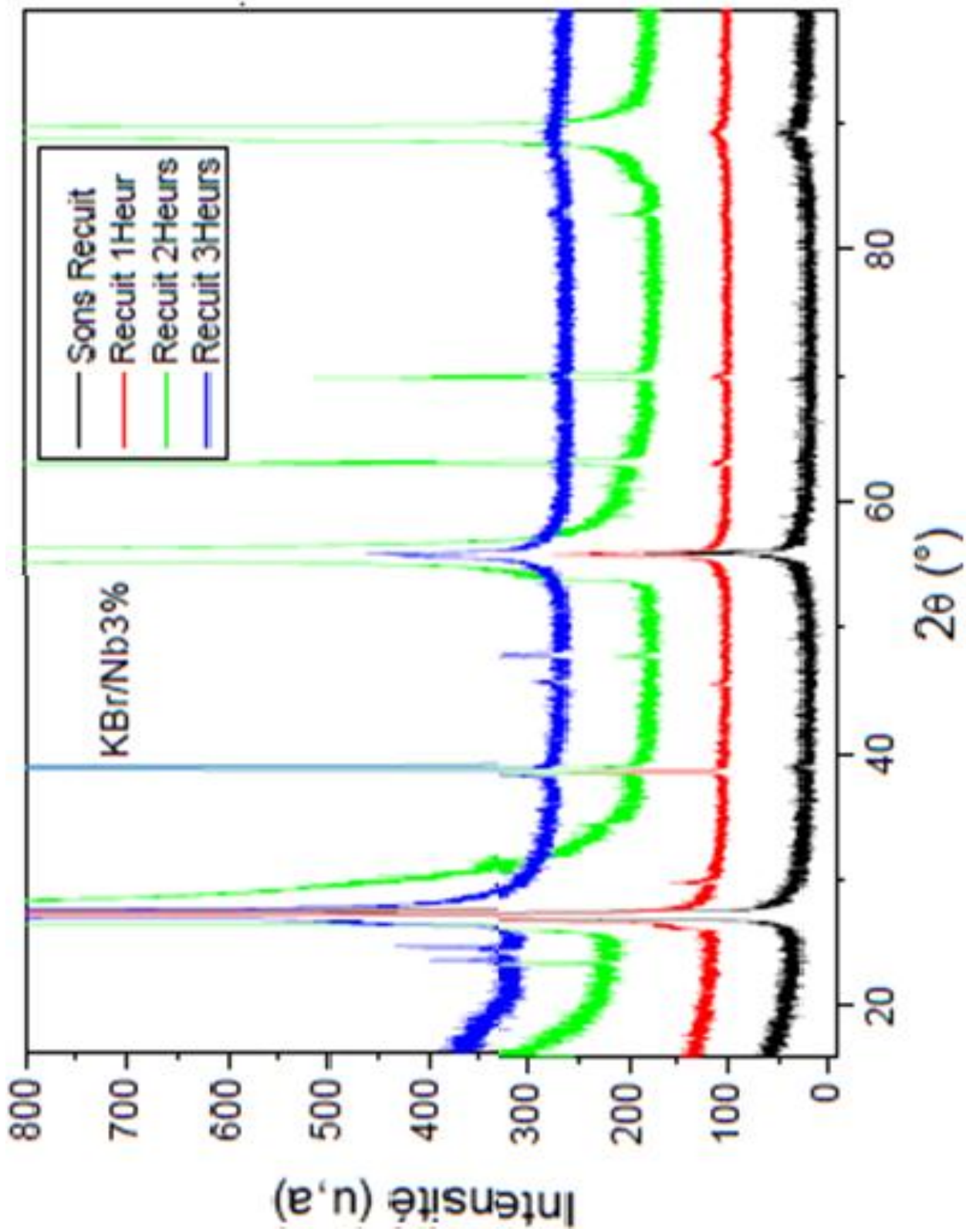


Figure III.8 : Spectres de diffraction des RX (translatés) d'une pastille monocristalline de KBr dopée par Nb (3%) sans et après recuit

Pour identifier les phases cristallines qui sont à l'origine de ces pics, on a procédé à la comparaison des positions angulaires des différents pics de diffraction donnés par la pastille monocristalline de KBr dopée par Nb (1%) (avant et après les recuits consécutifs subis par la pastille) avec les données des fiches ASTM des différents composés contenant les éléments chimiques K, Br, O et Nb. Cette comparaison a permis de déduire que la phase cristalline formée à l'intérieur de la matrice KBr est celle du composé Nb_2O_5 . Le tableau III.3 donne la fiche ASTM (JCPDS Card 72-1484) du composé Nb_2O_5 . Finalement le composite fabriqué est le $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{KBr}$.

Remarque : Après chaque recuit on peut observer des changements qui apparaissent au niveau de la position angulaire et de l'intensité des pics correspondant à la phase Nb_2O_5 qui a été synthétisée au sein de la matrice KBr (dans le cas des deux dopages à Nb(1%) et à Nb(3%)). Ces variations sont principalement dues à la croissance in-situ des cristallites de la phase Nb_2O_5 . Pendant les recuits subis par la pastille du composite élaboré $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{KBr}$, certaines cristallites de Nb_2O_5 vont croître au détriment d'autres cristallites voisines (croissance en phase solide). Dans ces conditions, les cristallites qui ont gagné en taille vont donner des pics de diffraction plus intenses par contre les cristallites qui ont perdu en taille vont donner des pics moins intenses voir même avec des intensités nulles. Ce phénomène justifie l'apparition et la disparition de certains pics sur les spectres de diffraction.

2θ (°)				(hkl)				FWHM (°)				d(nm)			
S.R	R2H	R3H		S.R	R1H	R2H	R3H	S.R	R1H	R2H	R3H	S.R	R1H	R2H	R3H
		16.51	16.18			400	400			0.84901	0.37058			5.60	21.65
		23.34	23.29			101	101			0.11474	0.14114			70.69	57.46
			24.31				440				0.14034				57.90
	29.81				411				0.17924				45.86		
38.85	38.54	38.62	38.55	701	701	701	701	0.21921	0.18667	0.18694	0.27194	38.85	45.08	45.02	30.94
	45.55	45.60	45.64		950	950	950		0.20734	0.09703	0.27308		41.55	88.81	31.56
		47.75	47.79			112	112			0.25349	0.30384			34.27	28.59
	63.02	63.03			842	842			0.36895	0.27501			25.25	33.88	
	69.84	69.86	69.98		1042	1042	1042		0.36285	0.33225	0.38676		26.70	29.16	25.07
	83.85	82.78	82.88		1750	1352	1352		0.89233	0.39457	0.75483		11.96	26.83	14.02

Tableau III.4: Tailles moyennes des cristallites Nb_2O_5 incorporées dans la matrice KBr dopée Nb3%.

III.2.1.4.6. Spectres de DRX de la pastille monocristalline de KCl dopée Nb(1%)

La figure III.9. représente les spectres de la diffraction des RX d'une pastille monocristalline de KCl dopée Nb(1%) avant et après recuit à $T=550^{\circ}\text{C}$ pendant plusieurs heures (1, 2 et 3 heures). On constate la présence de 3 pics intenses qui possèdent des positions angulaires très proches de celles correspondant aux plans harmoniques (200), (400) et (600) de matrice KCl de structure cubique. Ces 3 pics témoignent du caractère monocristallin de la matrice KCl. Par contre les pics dus au dopage par les cristallites du niobium Nb(1%) sont très faibles en intensité et ne permettent pas de tirer des conclusions claires sur l'éventuelle formation d'un composite. Pour mieux mettre en évidence l'effet du dopage, le pourcentage a été augmenté de Nb(1%) à Nb(3%).

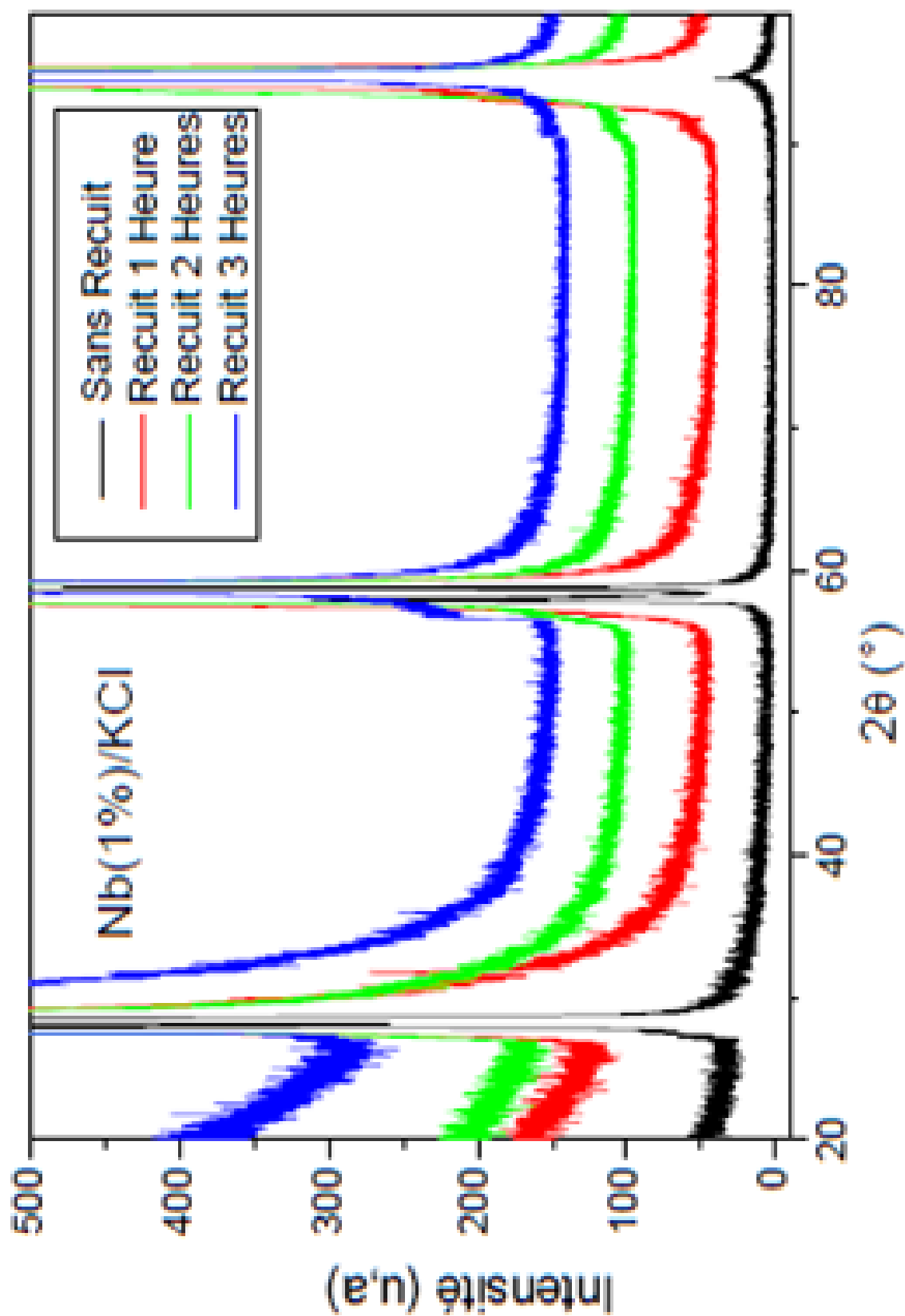


Figure III.9 : Spectres de diffraction des RX (translatés) d'une pastille monocristalline de KCl dopée Nb (1%) sans recuit et après recuit

	2θ(°)	(hkl)	FWHM	d(nm)
Sans recuit	32.52	431	0.09291	89.06
Recuit 1 heure	24.27	440	0.08167	99.49
	31.74	640	0.18171	45.45
	34.39	800	0.11356	73.22
	36.02	820	0.10559	79.11
	40.83	651	0.20369	41.61
Recuit 2 heures	30.87	640	0.33941	24.28
	41.21	651	0.11932	71.12
Recuit 3 heures	31.78	710	0.18772	44.00
	36.04	820	0.12797	65.28
	40.66	651	0.17909	47.30
	76.25	321	0.3958	25.51

Tableau III.5: Taille moyenne des cristallites Nb₂O₅ dans la matrice KCl dopée Nb1%

III.2.1.4.7. Spectres de DRX de la pastille monocristalline de KCl dopée Nb(3%)

La figure III.10 représente les spectres de la diffraction des RX d'une pastille monocristalline de KCl dopée Nb(3%) avant et après le recuit à T=550°C pendant plusieurs heures (1, 2 et 3 heures). On remarque la présence des 3 pics correspondant aux réflexions harmoniques des plans (200), (400) et (600) de la matrice KCl avant et après recuit.

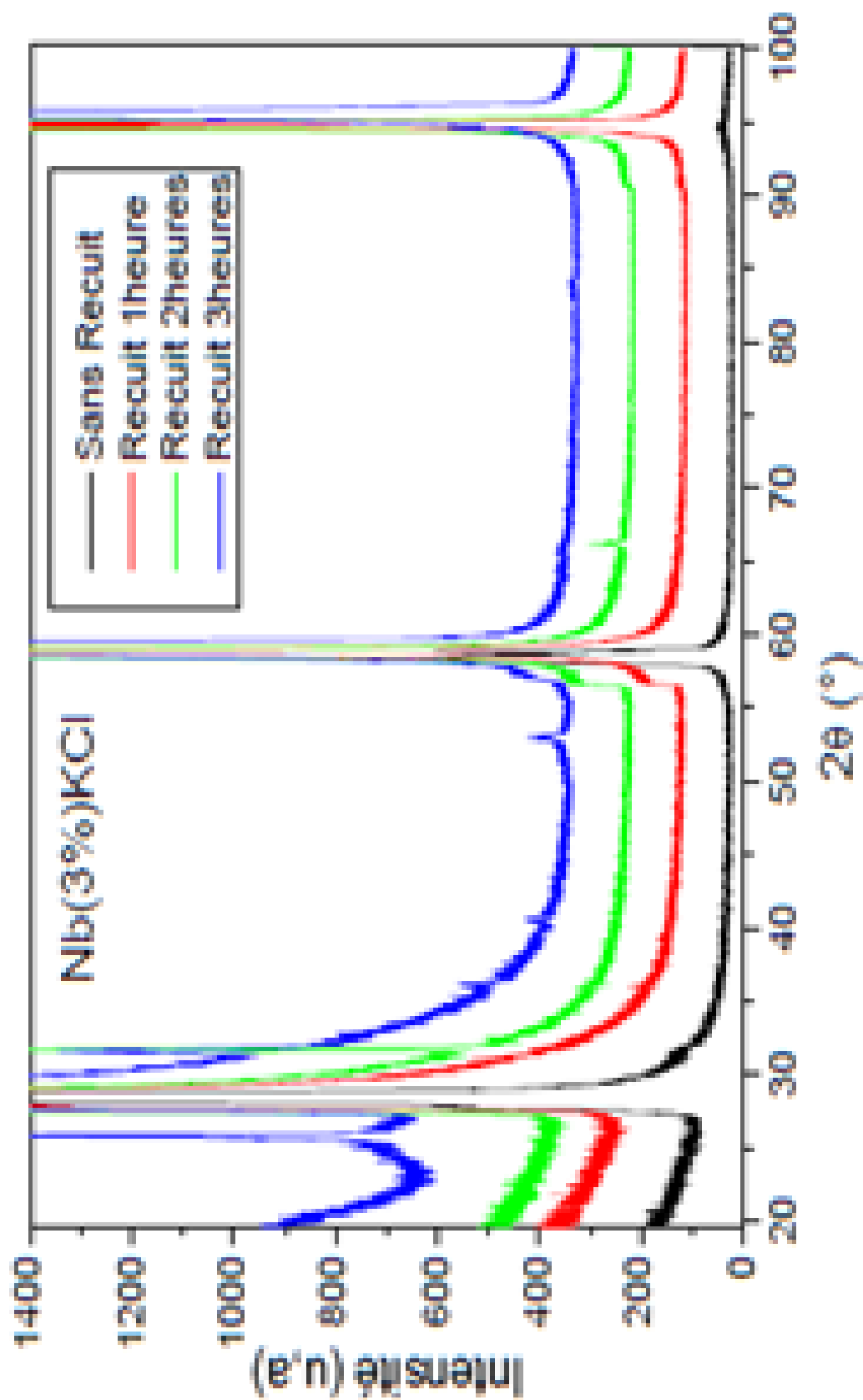


Figure III.10 : Spectres de diffraction des RX (translatés) d'une pastille monocristalline de KCl dopée Nb (3%) avant et après recuit

Par ailleurs, d'autres pics sont observés à des positions différentes d'un recuit à l'autre et avec des intensités variables. Tous les pics observés (Tableau III.6) ont été identifiés et ils correspondent tous à des plans de la phase Nb₂O₅ (Tableau III.5) dont la synthèse s'est produite lors de l'élaboration de la matrice Nb (3%)/KCl. Les différences dans les positions angulaires et dans les intensités des pics de diffraction sont certainement dues à l'évolution (croissance en phase solide) des cristallites de la phase Nb₂O₅ qui croissent les uns au détriment des autres. Comme la diffraction dépend de l'orientation des cristallites donc certains pics perdent en intensité alors que d'autres deviennent plus intenses.

	2θ(°)	(hkl)	FWHM (°)	d(nm)
Sans recuit	31.53	640	0.1029	80.22
Recuit 1 heure	31.04	640	0.13904	59.29
	35.95	820	0.10029	83.27
	39.11	910	0.18636	45.23
Recuit 2 heures	25.57	530	0.12499	65.17
	31.68	640	0.11829	69.81
	35.90	820	0.22724	36.74
	66.17	10 91	0.26199	36.19
	76.11	323	0.14672	68.76
Recuit 3 heures	17.06	400	0.15436	52.04
	25.78	530	0.17444	46.71
	31.52	640	0.37183	22.19
	36.12	820	0.15007	55.68
	40.51	910	0.224	37.80
	52.97	10 31	0.25885	34.28
	65.66	932	0.29762	26.72

Tableau III.6: Tailles moyennes des cristallites Nb₂O₅ dans la matrice KCl dopée Nb3%.

II.2.1.5.conclusion

La caractérisation par diffraction des RX nous a permis de déduire les résultats suivants :

- Les pics harmoniques des spectres de diffraction des RX des pastilles KBr, KCl purs témoignent l'état monocristallin de ces matrices.
- Les cristallites du niobium (Nb) de dopage sont de taille nanométrique
- Malgré le dopage par les cristallites Nb, les matrices cristallines KBr, KCl ont conservé leur caractère monocristallin.
- Le dopage a conduit à la synthèse in-situ de la phase Nb₂O₅.
- La taille des cristallites de Nb₂O₅ est d'ordre nanométrique
- L'élaboration des nanocomposites Nb₂O₅/KBr et Nb₂O₅/KCl
- La faible intensité des pics de diffraction relative aux cristallites de dopage Nb 1% par rapport à Nb 3% repose sur leur faible concentration dans les matrices KBr et KCl.
- L'orientation des cristallites Nb₂O₅ est aléatoire.
- Les recuits thermiques provoquent une croissance in-situ des cristallites de la phase Nb₂O₅

III.2.2. Caractérisation par spectroscopie Raman

III.2.2.1.introduction

La spectroscopie généralement c'est une méthode d'analyse non destructive sur le niveau moléculaire des matériau. La spectroscopie Raman découverte en 1928 par le physicien indien sir Chandra sekhar Venkata Raman repose sur un effet de diffusion de la lumière ,et dite vibrationnel .qu'ils étudiaient la diffusion de la lumière dans l'échantillons élaborés. Car la lumière change de direction de propagation lors de la traversée d'un milieu donné .l'effet Raman repose sur l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique. ce spectre et renseigne sur la composition chimique et l'influent de concentrations des constituants de l'échantillon de ce dernier, donc permettant alors des analyses qualitatives et quantitatives .

III.2.2.2. Principe de mesure

La technique basée sur l'interaction inélastique entre les photons incidents et les photons diffusés d'un matériau. la différence de fréquence entre ce dernier correspond à un transfert d'énergie entre les photons incidents et le matériau. l'étude de cet échange renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule présente dans le matériau. le matériau analysé est excité par une lumière monochromatique dont l'énergie excitatrice est de

$h\nu$. Les électrons constituant les liaisons du matériau sont portés à des niveaux énergétiques préférés [44] (voir Figure III.11). on observe Plusieurs phénomènes:

- ❖ **diffusion Rayleigh** : le photon diffusé est à la même énergie (même longueur d'onde) que le photon incident. donc il n'y a pas d'échange d'énergie.
- ❖ **Raman Stokes** : le photon diffusé a une énergie plus faible que le photon incident (perte d'énergie) lorsque le matériau peut absorber une fraction de l'énergie du photon incident.
- ❖ **Raman Anti-Stokes** : le photon diffusé a une énergie plus grande que le photon incident [45](gain d'énergie) lorsque le matériau est initialement, dans un état excité et se rééquilibre en redonnant l'énergie au photon diffusé.

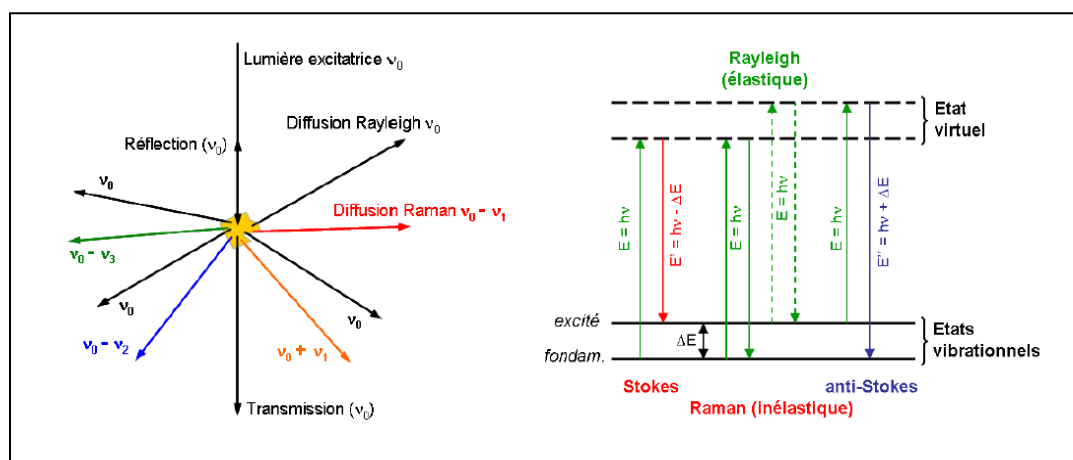


Figure III.11: schéma de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman [46]

III.3.2.3. protocole expérimental

Pour caractériser les différents échantillons, nous avons utilisé un spectromètre de type BRUKER 'Senterra' qui se trouve au niveau du laboratoire de cristallographie (Faculté des sciences exactes, Université des Frères Mentouri-Constantine), le dispositif utilisé (Figure III.12) est constitué de:

1. une source d'excitation monochromatique comme un laser en Argon (Ar+) émettant à 532 nm dans le visible et un autre dans le proche IR 785 nm et ayant une puissance de sortie réglable à 20 MW.
2. un microscope optique permettant la focalisation du faisceau laser sur la surface de l'échantillon étudié. la taille de la zone illuminée est de l'ordre du micromètre carré et la profondeur scannée est de l'ordre du micron.
3. un système de miroirs et de filtres permettant d'isoler la diffusion Raman ;

4. un détecteur permettant d'analyser l'énergie des photons rétrodiffusés.

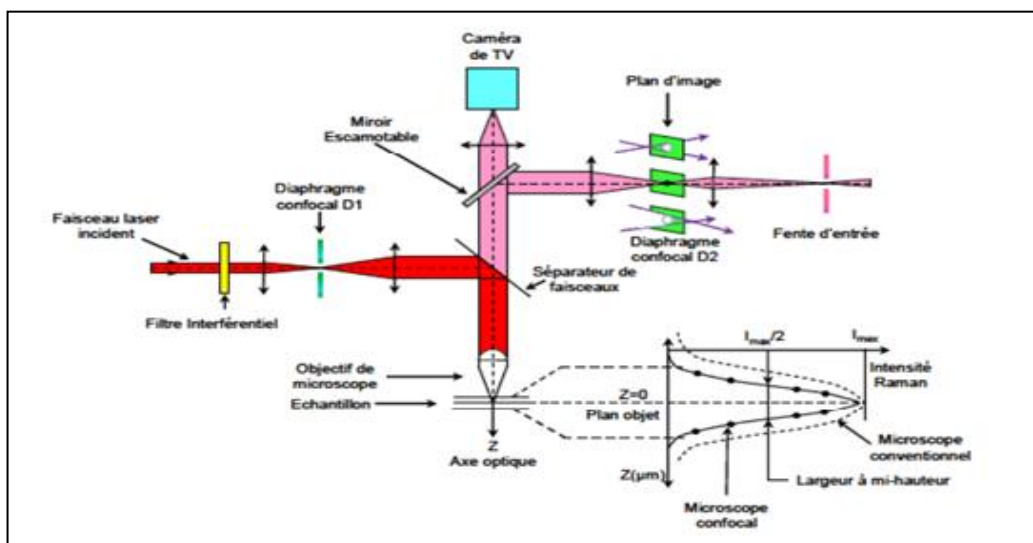


Figure III.12: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la spectroscopie Raman

III.2.2.4. Etude des spectres Raman des pastilles de KBr et KCl pures et dopées par Nb (1% et 3%)

Les figures III.13 et III.14 montrent les spectres micro-Raman à température ambiante des pastilles monocristallines de KBr et de KCl pures (références) et les spectres des pastilles de KBr et de KCl dopées Nb(1%) et Nb(3%). On constate que les spectres des pastilles dopées présentent des pics situés à : 552cm^{-1} , 479cm^{-1} , 699cm^{-1} et 290cm^{-1} dans les deux spectres et similaire pour les travaux de [47,48,49,50] que l'on peut attribuer aux cristallites de la phase Nb_2O_5 incorporée dans les matrices cristallines KBr et KCl.

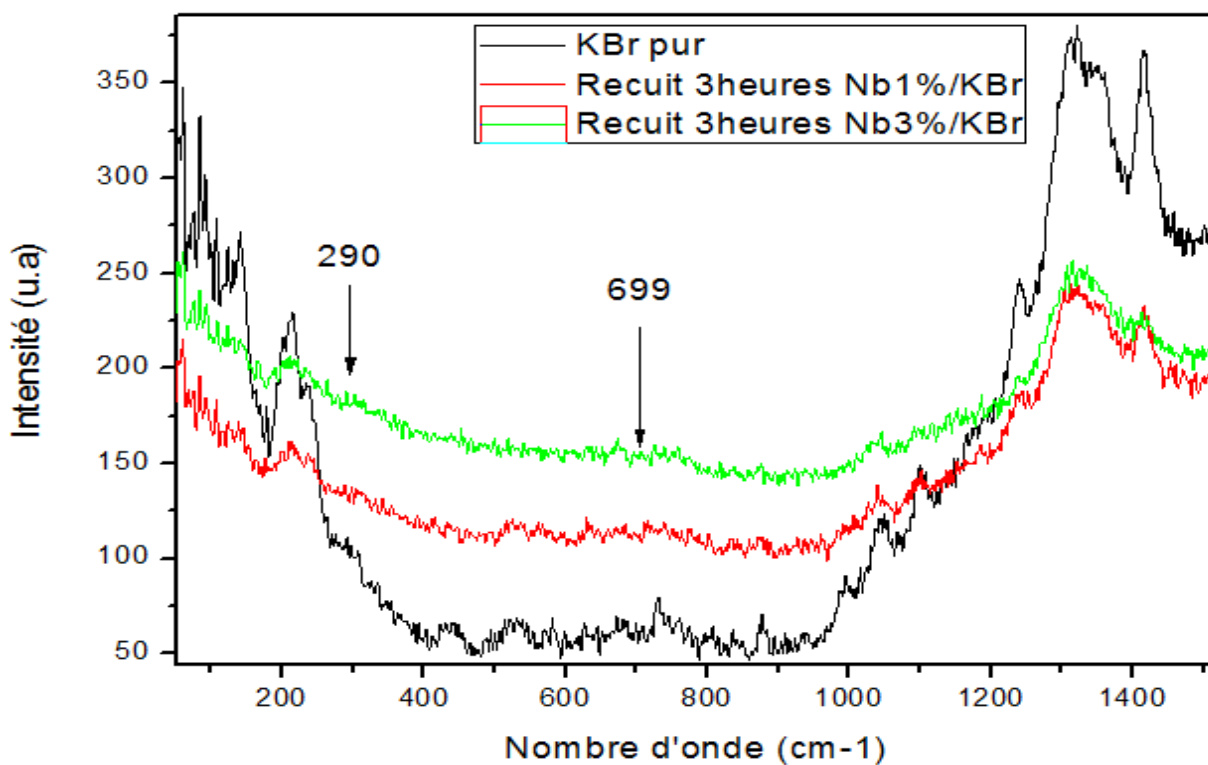


Figure III.13: Spectres μ -Raman de la pastille de KBr pure et dopée par Nb (1%) et Nb(3%)

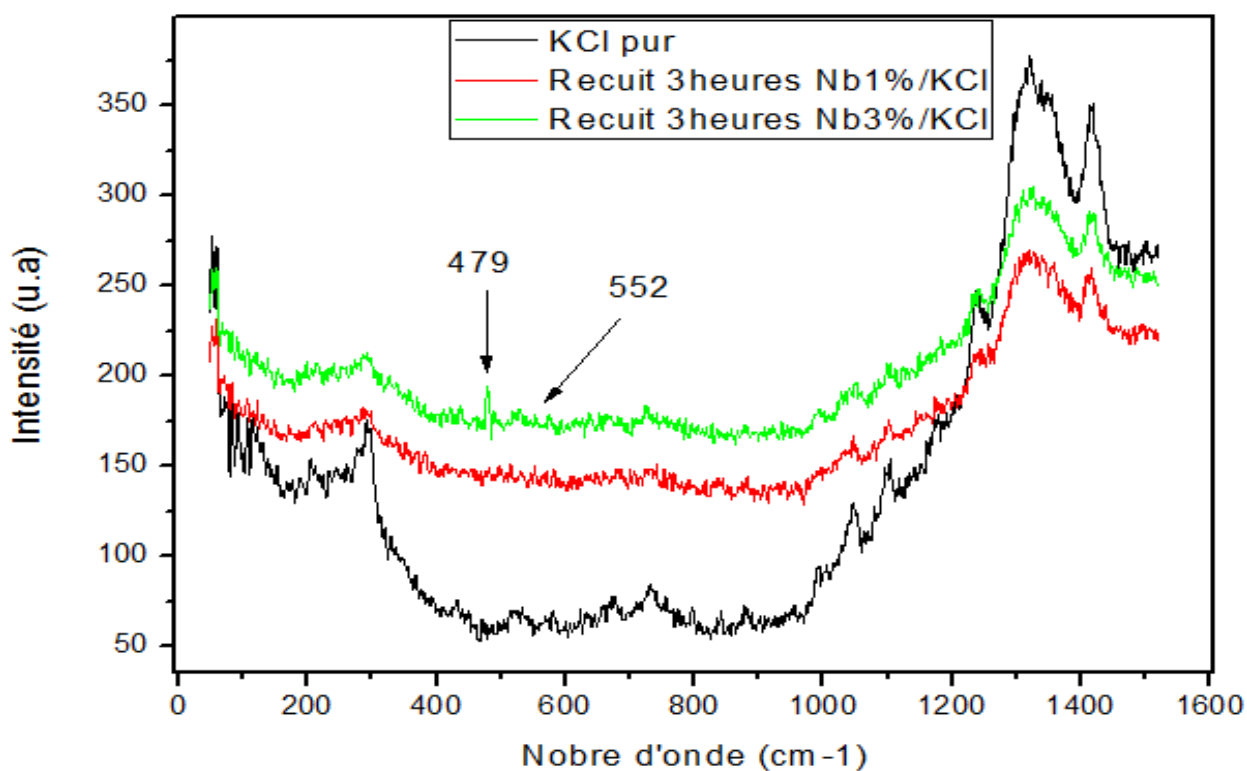


Figure III.14: Spectres μ -Raman de la pastille de KCl pure et dopée par Nb(1%) et Nb(3%)

III.2.2.5 .Conclusion

Les résultats de la caractérisation par micro-Raman confirment le résultat de la caractérisation par la diffraction X en ce qui concerne la présence de la phase Nb_2O_5 dans les matrices cristallines KBr et KCl et par conséquent la formation des composites $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{KBr}$ et $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{KCl}$.

III.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

III.2.3.1.introduction

La spectroscopie infrarouge, technique sensible et couramment utilisée, repose sur le phénomène d'absorption. Elle permet d'obtenir des informations moléculaires lorsque les bandes d'absorption sont directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques. Ce mode de caractérisation découle de la modification du moment dipolaire électrique des atomes induisant des modes de vibration caractéristiques des groupements moléculaires du réseau [51]. Cette avancée a été rendue possible par l'application de la transformée de Fourier et permettant la résolution rapide en temps réel.

III.2.3.2. principe de mesure

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Le faisceau modulé est ensuite réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est une signature de l'intensité en fonction du déplacement du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par l'opération mathématique de transformée de Fourier. Elle montre sur la figure III.15.

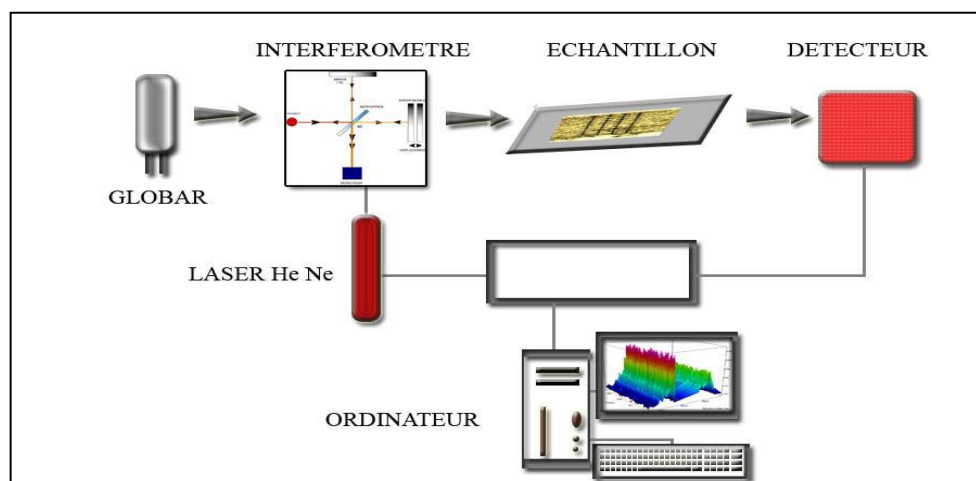


Figure III.15: Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

III.2.3.3. protocole expérimental

Le spectre d'absorption consiste à quantifier l'énergie transmise au travers de l'échantillon puis, par simple soustraction de l'énergie incidente, à en déduire la partie absorbée par l'échantillon pour chaque nombre d'onde. On peut alors construire le spectre qui correspond à l'énergie absorbée en fonction du nombre d'onde [52]. Pour le cas de nos échantillons, cette caractérisation a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à double faisceau de type: JASCO FT/IR - 6300 dont la gamme spectrale varie entre 4000 et 600 cm^{-1} . Les matrices KBr et KCl sont transparentes dans le domaine infrarouge et permettent donc d'étudier les modes de vibration dus à la phase Nb_2O_5 .

III.2.3.4. Etude des spectres Infrarouges des pastilles de KBr et KCl pures et dopées par Nb(1% et 3%)

La figure .III.16 et III.17 montrent les spectres d'absorption infrarouge des pastilles monocristallines de KBr et de KCl pures et des pastilles de KBr et KCl dopées par Nb(1%) et Nb(3%) . On constate que les spectres des pastilles dopées présentent des bandes situées à : 877 cm^{-1} , 779 cm^{-1} et 626 cm^{-1} dans les deux spectres , que l'on peut attribuer aux vibrations infrarouges des molécules de la phase Nb_2O_5 des composites élaborés. Ces bandes ont aussi été observées par d'autres chercheurs [53,54,47,55,56] et ont été assignées aux vibrations des liaisons chimiques Nb-O.

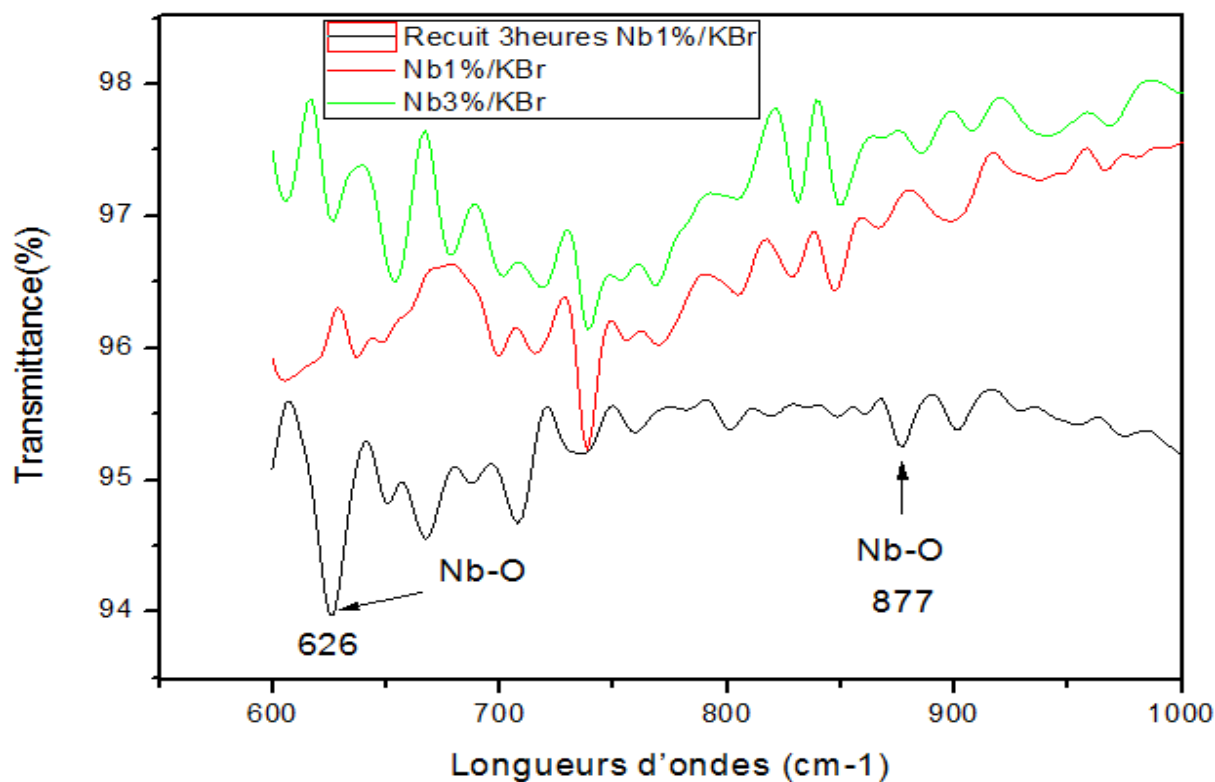


Figure III.16: Spectres d'absorption IR de la pastille de KBr pure et dopée par Nb (1%) et Nb (3%)

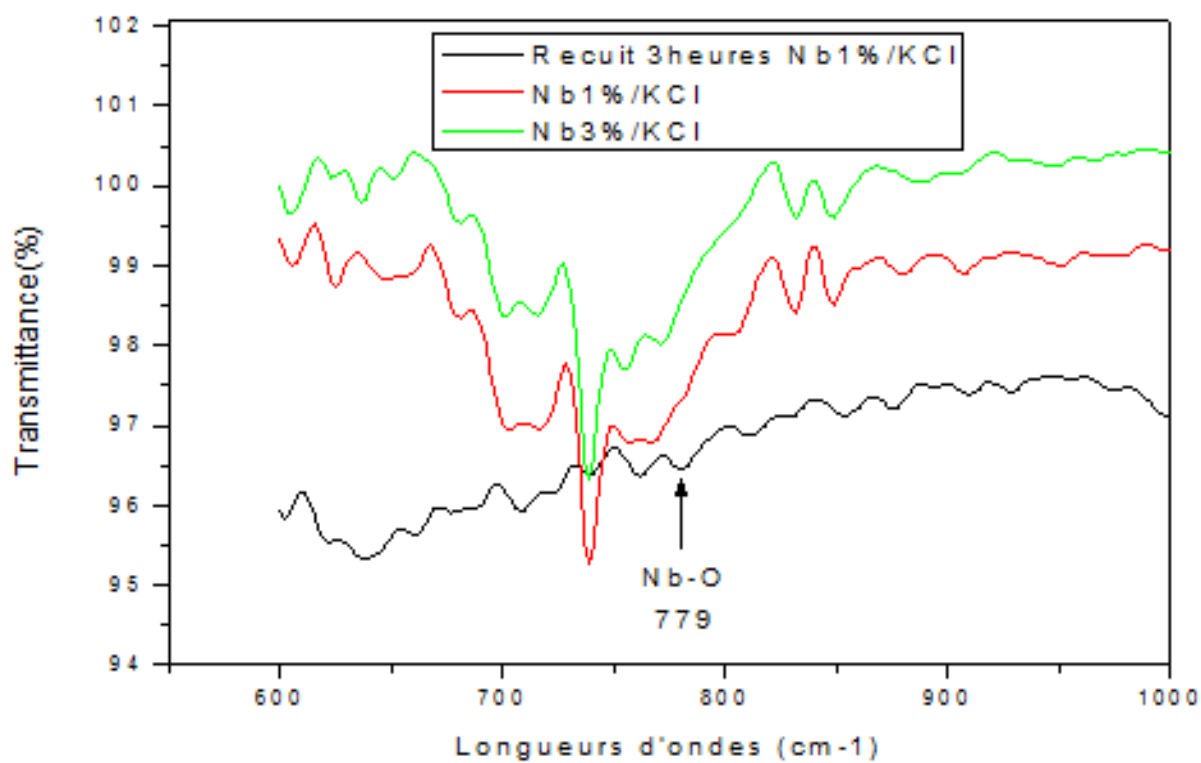


Figure III.17: Spectres d'absorption IR de la pastille de KCl pure et dopée par Nb (1%) et Nb (3%).

III.2.3.5. Conclusion

Les résultat de la caractérisation par la spectroscopie infrarouge confirme celui de la diffraction X et de la spectroscopie Raman et permet de confirmer une fois de plus la formation de la phase Nb₂O₅ à l'intérieur des matrices cristallines KBr et KCl.

CHAPITRE IV
CARACTERISATION OPTIQUE DES
MATERIAUX ELABORES

IV.1. Introduction

La caractérisation optique sont des méthodes moyens d'analyses très précis et souvent non destructives basé sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique utilisé et la matière. Cette caractérisation est faite dans le but de définir les phénomènes responsables de l'activité optique des matériaux élaborés, d'établir et optimiser les facteurs influant sur leurs propriétés optiques et enfin d'évaluer les qualités optiques à travers la matière, et enregistrent le spectre d'absorption ou d'émission, qui permet de déterminer les longueurs d'onde et les intensités du rayonnement absorbé ou émis par la matière.

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm. le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm. Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à plus de 2500nm. Le domaine Ultraviolet-Visible est illustré par la figure IV.1.

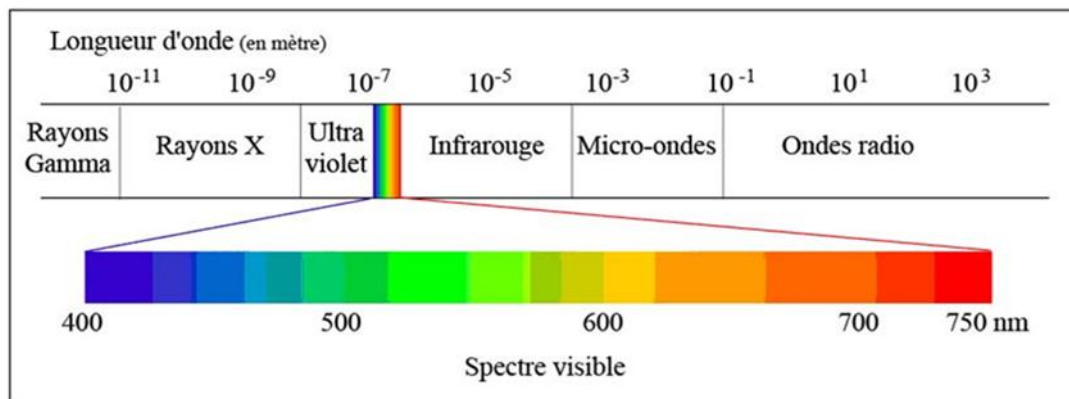


Figure IV.1: Domaine spectral du rayonnement électromagnétique

IV.2. caractérisation par absorption optique dans l'UV et le visible

IV.2.1. Introduction

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le Visible est une méthode d'analyse intéressantes et très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages, Car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon .

IV.2.2. Principe de mesure

Le principe de la spectroscopie UV-Visible repose sur la transition d'un état fondamentale vers un état excité d'un électron de molécule par une onde électromagnétique.

l'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue ; ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre. La Figure IV.2 schématise le principe du spectrophotomètre.

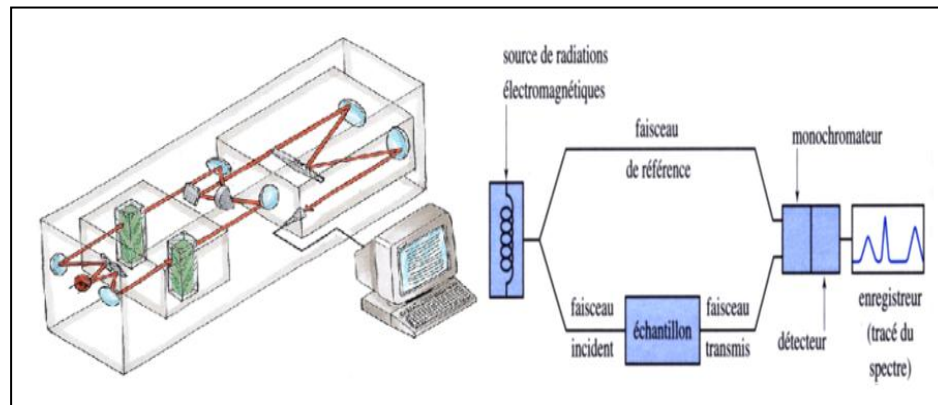


Figure IV.2: schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [57]

IV.2.3. protocole expérimental

Pour les échantillons que nous avons élaborés, les mesures d'absorption optique ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre du type Shimadzu UV 3101 PC dont la gamme spectrale s'étend de 190 à 3200 nm (voir figure IV. 3). les spectres ont été réalisés dans le domaine spectral 190-800 nm pour les matrices pures de KBr et de KCl ainsi que pour les nanocomposites élaborés $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{KBr}$ et $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{KCl}$.

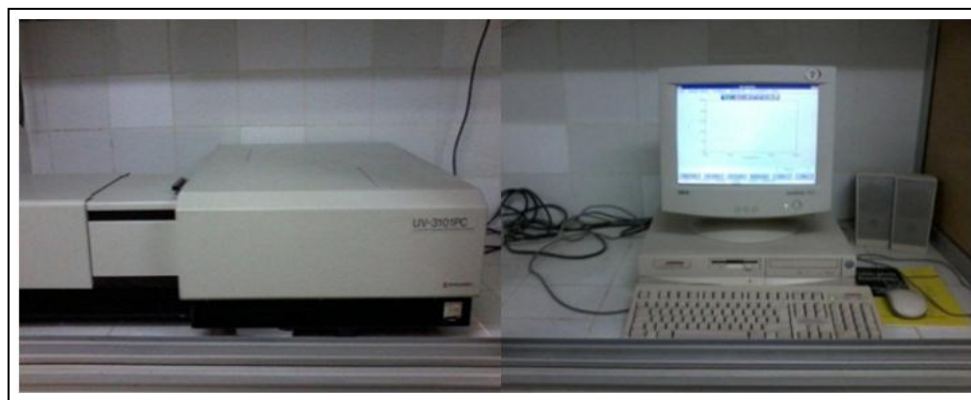


Figure IV.3: photo de spectrophotomètre UV- 3101PC à Unité de recherché de l'Université Frères Mentouri -Constantine

IV.2.4. étude des spectres de UV-Visible

IV.2.4.1. Spectre d'absorption UV-Visible de la pastille monocristalline pure de KBr

La figure IV.4 (a) montre que le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline pure de KBr ne présente pratiquement aucune absorption dans le domaine spectral 800 nm à 400 nm. Et on constate une légère absorption (entre 400nm et 210nm) constante et monotone due aux défauts de structure. Ces défauts peuvent être formés lors de la croissance des monocristaux de KBr. Au-dessous de 210nm (domaine ultraviolet), on constate une absorption très importante qui fait apparaître un bord d'absorption abrupte. Ce résultat signifie que la matrice de KBr est transparente dans le visible mais elle est absorbante dans l'ultraviolet.

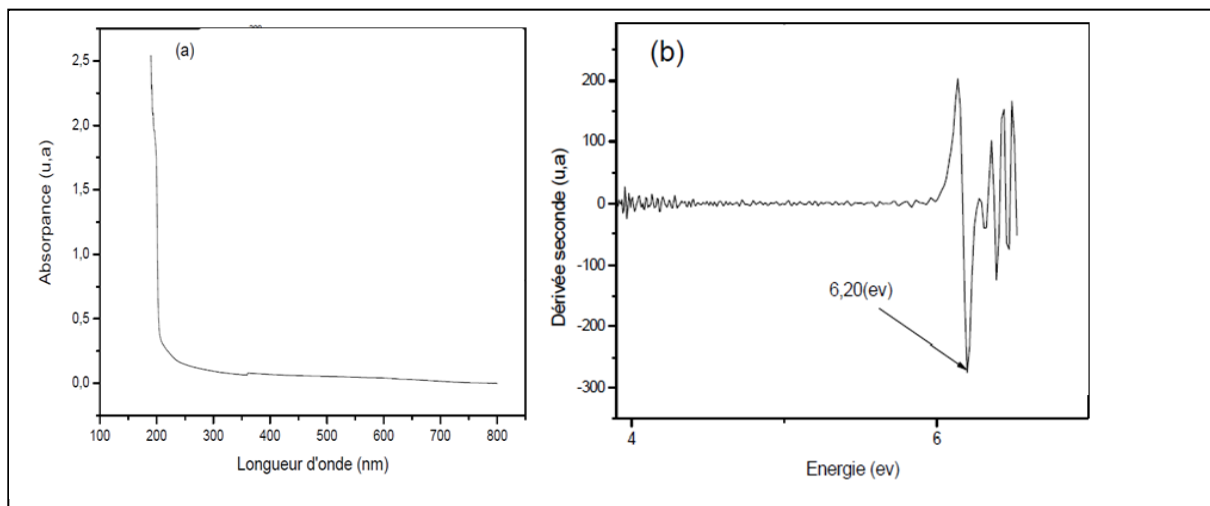


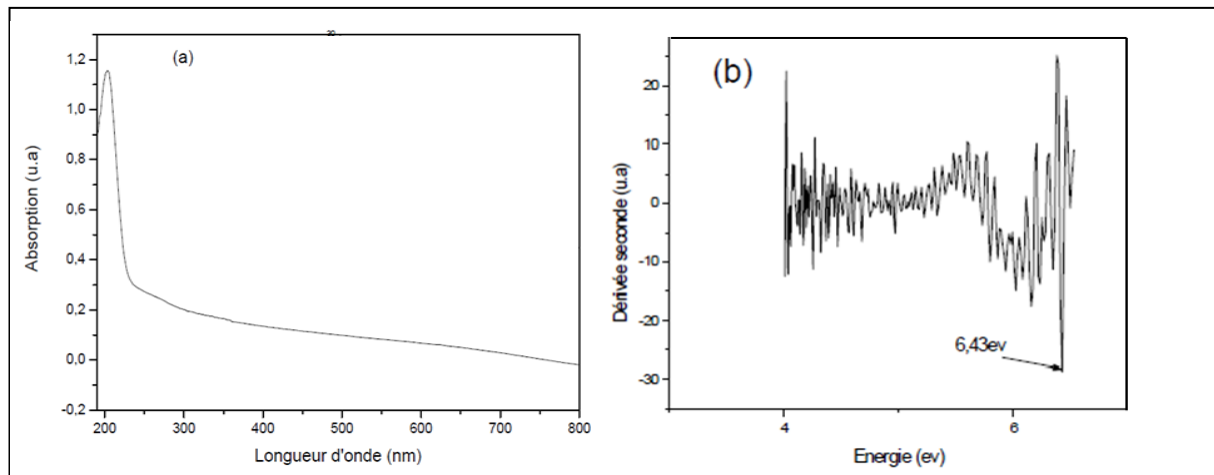
Figure IV.4: (a) Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure
(b) Gap optique de la matrice KBr pure

pour comparer le gap de notre échantillon à celui donné dans la littérature pour le KBr nous avons utilisé la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique (Fig. IV.4.b). Il est de 6.20 eV et est en accord avec les données de la littérature [58]. Si on tient compte des défauts de structure.

IV.2.4.2. Spectre d'absorption UV-Visible de la pastille monocristalline pure de KCl

La figure IV.5 (a) montre que le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline pure de KCl ne présente pratiquement aucune absorption dans le domaine spectral 800 nm à 400 nm. Mais on constate une légère absorption entre 400nm et 210nm qui est constante et monotone due aux défauts de structure et d'impuretés. Au-dessous de 210nm

(domaine ultraviolet), on constate une absorption très importante qui fait apparaître un bord d'absorption abrupte.



**Figure IV.5: (a) Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure
(b) Gap optique de la matrice KCl pure.**

Pour comparer le gap de notre échantillon à celui donné dans la littérature pour le KCl nous avons utilisé la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique (Fig. IV.5.(b)). Il est de 6.43 eV et est en accord avec les données de la littérature [58] en tenant compte des défauts de structure.

IV.2.4.3. Spectres d'absorption optique du nanocomposite Nb (1%)/KBr

La figure IV.6 représente les spectres d'absorption UV-Visible du nanocomposite Nb (1%)/KBr avant et après recuit à $T=550^{\circ}\text{C}$ pendant 1 heure et 3 heures. Avant le recuit, le spectre fait apparaître une gamme d'absorption important au-dessous de 238 nm (élevé par rapport au KBr pur). Après le recuit de $t=1$ heure, l'absorption augmente de manière significative pour les longueurs d'onde inférieurs à 400 nm. Mais après le recuit de trois heures le spectre présente 3 bandes situées à 460 nm (2.69 eV), 581nm (2.13 eV) et 626nm (1.98eV). Ces bandes sont probablement dues aux cristallites du composé Nb_2O_5 synthétisées à l'intérieur de la matrice KBr.

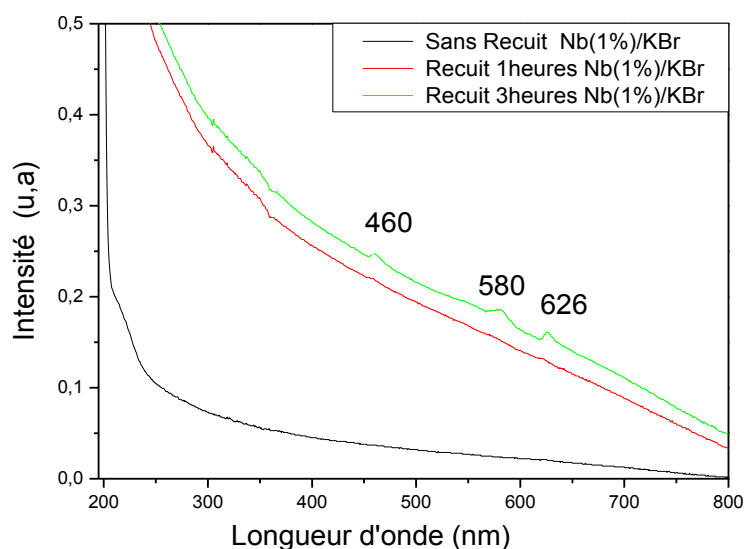


Fig. IV .6 : Spectres d'absorption du nanocomposite Nb (1%)/KBr avant et après le recuit

IV.2.4.4. Spectre d'absorption optique du nanocomposite Nb (1%)/KCl

La figure IV.7 représente les spectres d'absorption UV-Visible du nanocomposite Nb(1%)/KCl avant et après recuit à $T=550^{\circ}\text{C}$ pendant 1 heure et 3 heures. On remarque qu'après le recuit de 3 heures apparaissent 3 bandes qui sont situées à 459 nm (2.70eV), 580 nm (2.13eV) et 626 nm (1.98eV). Ces mêmes bandes ont été déjà observées pour le nanocomposite Nb(1%)/KBr. et donc ces bandes sont bien dues à la présence des cristallites de Nb_2O_5 à l'intérieur de la matrice KCl.

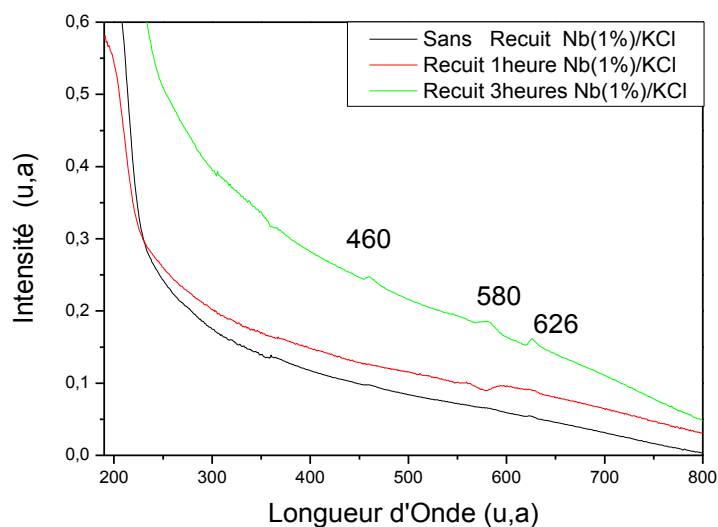


Fig. IV .7: Spectres d'absorption du nanocomposite Nb (1%)/KCl avant et après le recuit

IV.2.5. Conclusion

L'absorption optique par les nanocomposites élaborés a lieu surtout dans le domaine du visible, est-elle se manifeste par l'apparition de 3 bandes dont l'intensité est relativement faible car les concentrations des cristallites de Nb₂O₅ responsables de l'absorption sont très faibles vu les pourcentages de dopage par Nb (1% et 3%) des matrices KBr et KCl. pour les deux matrices on constate un déplacement du seuil d'absorption vers les faibles énergies par rapport à celui des matrices KBr et KCl pures et par conséquent une diminution du gap optique des deux matrices.

IV.3. caractérisation par radioluminescence***IV.3.1. Introduction***

La radioluminescence (RL), est une forme de luminescence produite par la désintégration radioactive d'un corps. Lorsqu'on excite un cristal par rayonnements de haute énergie, seul l'excitation diffère, elle est dans ce cas indirecte. le processus de radioluminescence peut se décomposer en trois étapes:

- l'absorption de l'énergie de la particule de haute énergie par le réseau cristallin.
- le transfert de l'énergie déposée au centre luminogène qui est alors porté dans un état excité.
- l'émission, le centre luminogène dans son état excité retourne à l'état fondamental en émettent de la lumière.

L'étape importante est la seconde étape, généralement complexe. lorsque la particule incidente de haute énergie est absorbée, elle crée par différents processus des paires électron-trou secondaire. Ces paires peuvent, en se relaxant, transférer une partie ou la totalité de leur énergie au centre luminogène qui en se désexcitant émettra de la lumière.

alors que le processus d'émission de lumière des matériaux organiques est moléculaire, celui associé aux matériaux inorganiques est caractérisé par les bandes électroniques propres aux cristaux (Fig.IV.8)[59].

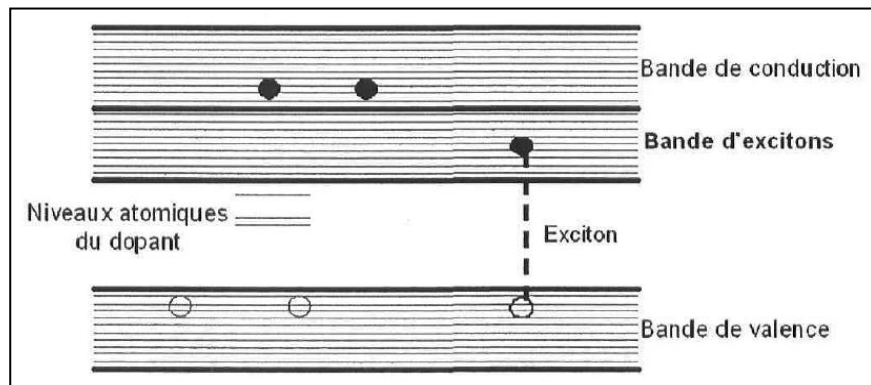


Fig.IV.8: Structure électronique d'un cristal inorganique.

Quand la particule ionisante entre dans le cristal, deux processus peuvent se produire. la particule peut ioniser le cristal en excitant un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi un électron libre et un trou libre. Elle peut aussi créer un exciton en excitant un électron de la bande de valence vers la bande d'excitons, située en dessous de la bande de conduction. Dans ce cas, l'électron et le trou reste liés comme une paire. Cependant cette paire peut se propager dans le cristal [60, 61,62]. Si le cristal est dopé, les atomes dopant peuvent introduire des niveaux d'énergie atomiques dans la bande interdite - entre les bandes d'excitons et de valence. ainsi, un exciton se propageant dans le cristal qui rencontrerait l'impureté peut relaxer en ionisant l'atome d'impureté. L'impureté ainsi ionisée peut capturer un autre électron et se désexciter par les processus habituels. si une transition est radiative, alors un photon sera émis, sinon l'exciton est perdu et l'impureté formera une sorte de piège [59].

IV.3.2. Principe de mesure

Le principe de mesure par radioluminescence est le même que celui des spectre de photoluminescence. En théorie, il suffirait de remplaces la lampe xénon et le monochromateur par une source radiative. Mais la quantité de lumière émise par un cristal excité par une source radiative étant en général faible (100 à 2000 photons/MeV), le signal détecté par le PM serait très faible à la sortie du monochromateur et souvent perdu dans le bruit. donc la mesure basés sur l'excitation d'un cristal par une source radiative et à détecter avec un photodétecteur (au photomultiplicateur), le nombre de photons émise par le cristal(quantité de lumière émise) par MeV, sachant que ce dernier est proportionnel à l'énergie de la particule incident. La figure. IV.9 illustrée le principe de radioluminescence.

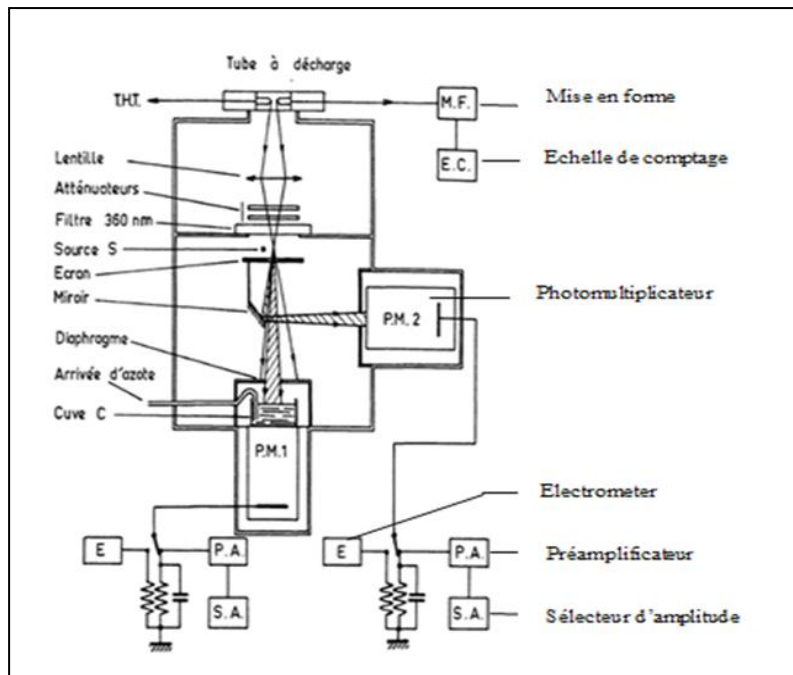


Fig. IV.9: Schéma du dispositif utilisé pour les mesures de la radioluminescence [63]

IV.3.3. protocole expérimental

Les spectres de radioluminescence des nanocomposites élaborés ont été réalisés en utilisant comme source d'excitation le rayonnement émis par un tube à rayons X avec une anticathode de tungstène (haute tension = 30 KV) et l'émission a été détectée par un spectromètre du type Shamrock 500i couplé à une caméra EMCCD NEWTON .

IV.3.4. Etude des spectres par radioluminescence

IV.3.4.1. spectres de radioluminescence des nanocomposites Nb(1%)/KBr et Nb(3%)/KBr

La figure. IV.10 représente les spectres de radioluminescence des nanocomposites élaborés Nb(1%)/KBr et Nb(3%)/KBr. On peut constater que ces matériaux présentent une émission relativement intense qui s'étend de 400 à 700 nm avec un maximum vers 515 nm.

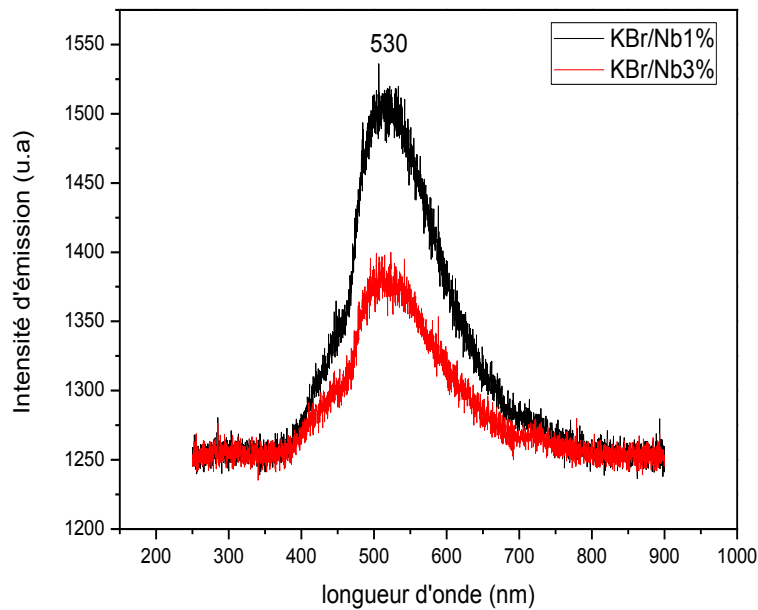


Fig. IV.10: Spectres de radioluminescence des nanocomposites Nb(1%)/KBr et Nb(3%)/KBr

IV.3.4.2. spectre de radioluminescence de KCl dopés par Nb 3%

La figure. IV.11. donne le spectre de radioluminescence du nanocomposite Nb(3%)/KCl. L'allure du spectre met en évidence une bande assez large qui s'étend de 400 à 650nm mais elle est de faible intensité. une deuxième bande est observée à 730 nm mais elle est plus étroite et moins intense. Ces deux bandes sont dues à la présence des cristallites de Nb₂O₅ dans la matrice KCl.

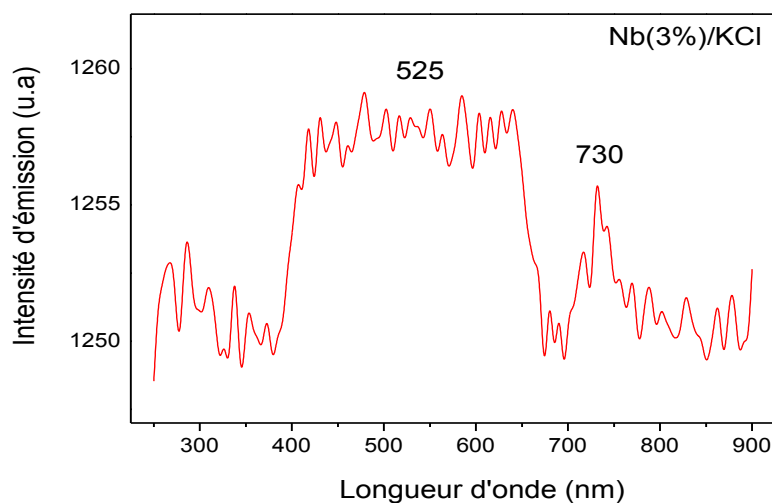


Fig. IV.11 : Spectre de radioluminescence du nanocomposite Nb(3%)/KCl

IV.3.5. Conclusion

Les nanocomposites élaborés Nb/KBr et Nb/KCl présentent une luminescence dans le domaine du visible lorsqu'ils sont excités par un rayonnement énergétique comme des rayons X. Donc les échantillons élaborés peuvent servir comme détecteurs de rayonnements (scintillateurs) malgré la faible intensité de leur émission lumineuse.

La longueur d'onde de l'émission est en accord avec les spectres de l'absorption optique qui présentent des bandes de très faible intensité

Les propriétés optiques des halogénures alcalins sont sensibles à l'environnement qui peut produire des centres colorés. Cette caractéristique fait des matériaux élaborés des candidats pouvant entrer éventuellement dans la fabrication de détecteurs à gaz ainsi que de détecteurs de rayonnements X et gamma.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion general

Conclusion générale

Les halogénures alcalins (KBr, KCl) sont des matrices qui ont une température de fusion congruente $T > 730^{\circ}\text{C}$ et sont transparentes dans le domaine UV- Visible. Ces propriétés ont permis de les choisir pour servir de matrices hôtes pour abriter les nanoparticules du Niobium (Nb) de dopage.

Dans le présent travail nous avons élaboré nos échantillons (KBr, KCl, Nb/KBr et Nb/KCl) par la méthode de tirage de Czochralski. Les pastilles obtenues après le clivage et le polissage ont été caractérisées par différentes méthodes complémentaires à savoir : La diffraction des rayons X, la spectroscopie μ -Raman, la spectroscopie IR, l'absorption optique et la radioluminescence pour mettre en évidence les propriétés structurales et optiques des composites élaborés.

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X confirme l'incorporation des nanocristallites de dopage Nb dans les deux matrices KBr et KCl. la structure de Nb_2O_5 a subi une transition de la phase cubique vers la phase monoclinique. Lors de l'élaboration à haute température une réaction chimique a eu lieu et a provoqué la synthèse du composé Nb_2O_5 à l'intérieur des deux matrices. La taille des nanocristallites de Nb_2O_5 est d'ordre nanométrique.

L'étude des spectres des spectroscopies μ -Raman et FI-IR réaffirme la présence des liaisons chimiques Nb-O dans les matrices KBr et KCl.

Les matrices hôtes KBr et KCl caractérisées par l'absorption optique montrent une transparence dans le domaine Visible et proche Ultraviolet. Lorsque ces matrices sont dopées par des nanocristallites de Nb_2O_5 leur gap optique diminue.

Les échantillons élaborés présentent une luminescence de faible intensité dans le domaine du visible lorsqu'ils sont excités par un rayonnement X.

Les propriétés optiques des halogénures alcalins sont sensibles à l'environnement qui peut produire des centres colorés. Cette caractéristique fait des matériaux élaborés des candidats pouvant entrer éventuellement dans la fabrication de détecteurs à gaz ainsi que de détecteurs de rayonnements X et gamma.

REFERENCE

références

- [1] U. Kreibitz, M. Vollmer « Optical properties of metal clusters » Springer, Berlin. (1995).
- [2] M. Ambid, thèse de doctorat, université de Toulouse, mai. (2007).
- [3] S. Marceau, thèse de doctorat, université de Savoie, mai. (2003).
- [4] B. Kechaou, thèse de doctorat. école centrale de Lyon.(2003).
- [5] M. C. Castex, L. Museur, C. Olivero, and D. Riedel. Potentialités des sources à 10 eV. Le journal de physique IV, 9(PR5). (1999).
- [6] A. Illaïk, thèse de doctorat, Université de Blaise Pascal. (2008).
- [7] J. Renard, « Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère », Hermès Sciences Publications, Cachan. (2005).
- [8] J. M. Berthelot, « Matériaux composites, comportement et analyse des structures », Edition TEC & DOC, Cachan, 1999
- [9] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, «Nanocomposite », Wiley, (ISBN 3-527-30359-6) (2003).
- [10] Mission pour la Science et la Technologie. Etats–unis sciences physiques. Les Nanocomposites aux Etats-Unis : vers une émergence des premières applications, Ambassade De France aux Etats–Unis, Mai 2004. No. 11.
- [11] B. JM, Matériaux composites, Comportement mécanique et analyse des structures. tel-00730633, version 1 – (2012).
- [12] E. Mikael, master, nanotechnologie. (2005).
- [13] E. Voronkova, B. Gretsouchnikov, G. Distter, “Matériaux optiques pour les techniques d’infrarouge”, Ed. Moscou (1962).
- [14] S. Richard, E.A. (éd.), Mineral profile. Niobium-tantalum, Landers, British Geological Survey, , p. 1, ainsi que « Tantalum and Niobium – Early History », sur Tantalum-Niobium International Study Center. (2011).
- [15] S. Richard, E. A, (éd.), op. Cit. p. 4.
- [16] F. Alain, Raoult Jean-François, Dictionnaire de géologie, 4e éd., Paris / Milan / Barcelone, Masson, , p. 222. (1995).
- [17] Pyrochlore dans Parker Sybil P, (éd.), McGraw-Hill Dictionary of Earth Sciences, New York e. a., McGraw-Hill, 595. (1984).
- [18] C. InBev Baillet – Latour Programme « Union européenne – Chine ».(2012)
- [19] S. Richard E.A. (éd.), op. cit, p. 18.
- [20] Lid DR, DQGERRN, RI FKHPLVWU, DQG, SK\VLV, 79th. Edition, Chemical Rubber Company CRC press, Florida, USA. (1999).
- [21] <http://www.astm.org>

références

- [22] <http://www.bfioptilas.com>
- [23] <http://www.plansee.com>
- [24] Adapté de Roskill Report on the Economics of Niobium, 11e (éd.), repris par Niobium 101, op. cit., p. 2. Egalement Shaw Richard E.A. (éd.), op. cit., p. 16.
- [25]] R. A. Vaia and E. P. Giannelis, Lattice model of polymer melt intercalation in Organically-modified layered silicates. *Macromolecules*, 30(25):7990–7999, ISSN 0024-9297. (1997).
- [26] <http://www.unep.org>
- [27] T. J. Lewis, « Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level », *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul*, 11, pp 739-753, (2004).
- [28] Matthieu A, Thèse de doctorat, université de Toulouse III - Paul Sabatier. (2007). tantale et de niobium en concentration variables. « Pyrochlore », dans PARKER SYBIL P. (éd.), «McGraw-Hill Dictionary of Earth Sciences, New York e. a, McGraw-Hill, p. 595. (1984).
- [29] T. J. Lewis. Interfaces : nanometric dielectrics. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38 :202–212, January. (2005).
- [30] H. J Scheel, Historical aspects of crystal growth technology, *J. Cryst. Growth*, 211 ,1. (2000).
- [31] A. N. Holden: *Discussions of the Faraday Society*5: 312-315. (1949).
- [32] G. M. Chow, T. Ambrose, J. Xia, F. Kaatz, A. Govin, *Nanostructured materials*, 1 361. (1991).
- [33] A. C. Grillet, S. Brunel, Y. Chevalier, S Usoni, V. Ansanay-Alex, J. Allemand, *Polymint* 53:569–575... Ou de solutions d'alkoxydes. (2004).
- [34] H. Barcahoum, Thèse de magister, Université de Constantine. (2006).
- [35] H. Khemakhem, R. Von der Mühl, A. Simon and J. Ravez, *J. Phys. Condense Matter*, 12, 5951-59. (2000).
- [36] L. Gacem, Cristallogenèse et caractérisations du diphosphate $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et dopé et de la solution solide de type pérovskite $\text{Na}(1-x)\text{Ba}_x\text{Nb}(1-x)\text{Ti}_x\text{O}_3$. p6).(2010).
- [37] PT Eugster, PA Felber, R Guerraoui, AM Kermarrec, *ACM Computing Surveys(CSUR)* 35 (2), 114,13.(2003).
- [38] J. Czochralski, *Z. Physic Chem*, 92, 219. (1918).
- [39] L. F. Johnson et K. Nassau, *Proc, IRE* 49, 1704. (1961).
- [40] T. S. Editor. *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*. Artech House, Inc. Boston. London. (2004).

références

- [41] A. Ben Salah, thèse de doctorat, Université de Claude Bernard –Lyon. (2002).
- [42] Y. E Berthaud, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. Janvier (2004).
- [43] M. Chavoutier, Thèse de doctorat, l'université bordeaux 1. N° 4091. (2010).
- [44] A. A. Davydov and A. A. Glebkin : *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 8 (10) : 1731–1733. (1972).
- [45] H. M. Manasevit and W. I. Simpson : *J. Electrochem. Soc.* 118 (4) : 644–651.(2006).
- [46] B. Gilbert, Spectrométrie Raman, Notes de cours, Université de Liège. (2005).
- [47] F. Tomaz. Aquino et Rafael R. Pereira a, Jefferson Luis Ferrari, Sidney Jos Lima Ribeiro, Alban Ferrier , Philippe Goldner, Rogéria Rocha Gonçalves, *Materials Chemistry and Physics* xxx 1,10. (2014).
- [48] D. Falcomer,1 Adolfo Speghini, Giulio Ibba, Stefano Enzo, Carla Cannas, Anna Musinu and Marco Bettinelli1, ID 94975, doi:10.1155/2007/94975, 5.(2007).
- [49] R. Brayner and F. Bozon-Verduraz, “Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, no. 7, pp. 1457–1466. (2003).
- [50] G. Chernev, B. Samuneva, Isabel M. Miranda Salvado, Paula Vilarinho, Aiyng Wu, CICECO, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal. (2009).
- [51] L. Petit, Thèse de doctorat, université de bordeaux1. (2002).
- [52] M. Essendoubi. Thèse de doctorat, université de Reims Champagne-Ardenne. (2007).
- [53] F. de Oliveira Cantão, Walclée de Carvalho Melo, Luiz Carlos Alves Oliveira, Aline Ribeiro Passos e Adilson Cândido da Silva, CP 3037, 37200-000 Lavras – MG, Brasil Vol. 33, No.3. (2010).
- [54] A. Aronne, E. Marenga, V. Califano, E. Fanelli, P. Pernice, M. Trifuoggi, A. Vergara, *J. SoleGel Sci. Technol* 43, 193e204. (2007).
- [55] A. Verma, P Singh, physics of Energy Harvesting Division, CSIR-National Physical Laboratory, India. (2013).
- [56] A. L.S. Santos, Marcos L. Dias and David Antonelli Cidade Universitaria, C.P:68525, 21945-970, Rio De Janeiro, Brazil. (2009).
- [57] <http://www.uel.education.fr>
- [58] C. KITTEL, *Introduction à la physique de l'état solide*. Bordas, Paris. (1971).
- [59] E. Auffray, thèse de doctorat de l'université, paris VI.(1995).
- [60] W. R. Léo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, 2eme édition

références

Springer-Verlag, Berlin.(1994).

[61] S. Krane, Introductory Nuclear Physics ,Wiley, New-York. (1988).

[62] H. Ibach et H. Luth, Solid-State Physics. An Introductory to Principles of Material Science, 2ème édition révisée, Springer, Berlin. (1996).

[63] C. Fuchs et G. LAUSTRIAT. Laboratoire de Physique des Rayonnements et d'Electronique Nucléaire, Centre de Recherches Nucléaires, Strasbourg - Kronembourg, France.(1998).

Résumé

Ce travail, qui consiste à élaborer des monocristaux de KBr et KCl purs et dopés par les cristallites Nb, a été réalisé par la méthode de tirage selon le principe de croissance de Czochralski. L'étude structurale et optique des deux matrices différentes d'halogénures alcalins a pour but de connaître les effets des dopants sur leurs propriétés.

L'étude structurale des échantillons élaborés a été effectuée par la diffraction des rayons X ainsi que les spectroscopies Infrarouge et micro-Raman.

La DRX a révélé l'incorporation de cristallite de Nb dans les matrices cristallines et produit une nouvelle phase nanométrique (Nb_2O_5).

La spectroscopie μ -Raman et FT-IR confirment les résultats de la caractérisation par la diffraction X concernant la présence de la phase Nb_2O_5 et l'existence de la liaison chimique Nb-O dans les matrices cristallines KBr et KCl.

L'étude d'absorption optique pour les nanocomposites élaborés Nb/KBr et Nb/KCl montrent une transparence des matrices dans le domaine visible et proche ultraviolet. Lorsque ces matrices sont dopées par des nanocristallites de Nb_2O_5 , leur gap optique diminue.

La caractérisation optique par radioluminescence a montré que les échantillons élaborés présentent une luminescence de faible intensité dans le domaine du visible lorsqu'ils sont excités par un rayonnement X.

Mots clés: composites, nanocomposites, oxyde niobium (Nb_2O_5), Czochralski, DRX, μ -Raman, FT-IR, absorption UV-Visible, radioluminescence

Abstract

Structural and Optical study of Composite Materials

This work is the development of single crystals KBr and KCl pure and doped with Nb crystallites was carried out by the drawing method according to the principle of Czochralski growth .

The structural study and optical different matrices , alkali halides to know the effects of doping on their properties.

The structural analysis of the samples prepared was carried out by the X-ray diffraction and IR spectroscopy and micro -Raman .

XRD revealed the incorporation of Nb crystallite in the crystal matrix , and produces another Nano phase (Nb₂O₅) .

The μ -Raman and FT-IR spectroscopy to confirm the results of the characterization by X-ray diffraction as regards the presence of the phase Nb₂O₅ and existed the Nb- O chemical bond in the crystal matrices KBr and KCl .

The optical absorption study for the nanocomposites prepared Nb / Nb and KBr / KCl show a transparent matrices in the Visible and Ultraviolet related field , When these matrices are doped with Nb₂O₅ nanocrystallites their optical gap decrease.

The optical characterization radioluminescence for samples prepared shown that this low-intensity luminescence in the visible range when excited by radiation X.

Keywords: composites, nanocomposites , niobium oxide (Nb₂O₅) , Czochralski XRD, μ -Raman , FT -IR , UV-Visible absorption , radioluminescence .

ملخص

في هذا العمل تم تحضير أحاديات بلور KCl, KBr نقية ومشاباة ببلورات Nb بواسطة طريقة السحب حسب مبدأ النمو لشوخرالسكي. الدراسة البنيوية والضوئية لمصفوفتين مختلفتين من الهالوجينات القلوية لمعرفة آثار الشائبة على خواصها. تم إجراء التحليل البنيوي للعينات المحضرة بواسطة حيود الأشعة السينية و أطياف ما تحت الحمراء وأطياف ريمان.

- انعراج الأشعة السينية بينت اندماج الحبيبات البلورية للناقل Nb داخل البلورتين الأحاديتين KCl و KBr و تشكل طور آخر نانومتري Nb₂O₅.
- تم تأكيد نتائج حيود الأشعة السينية وتواجد الرابطة الكيميائية Nb-O بواسطة أطياف ما تحت الحمراء وأطياف ريمان.

دراسة الامتصاص الضوئي لنانو المركبات المحضرة Nb/KCl و Nb/KBr أكدت شفافية المصفوفتين في المجال المرئي والقريب من فوق البنفسجية، لأنها مشابهة بنانو بلورات Nb₂O₅ ذو الفجوة الضوئية المتناقصة.

دراسة الخصائص الضوئية بواسطة الاشعاع الضوئي radioluminescence يبين أن العينات المحضرة منخفضة حدة الانارة في النطاق المرئي لأنها مثارة بأشعة X.

الكلمات المفتاحية: المركبات، النانو مركبات، أكسيد النيوبيوم Nb₂O₅، طريقة شوخرالسكي، انعراج أشعة X، طيف ريمان و الأشعة ما تحت الحمراء، الامتصاص الضوئي في النطاق الطيفي المرئي وفوق البنفسجي، الإشعاعية الضوئية.