

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

UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

EN PHYSIQUE

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

OPTION : CRISTALLOGRAPHIE

THEME

Etude des propriétés structurales de matériaux semi-conducteurs finement cristallisés incorporés dans des matrices hôtes

Par

Mr ETTORCHE Mohamed Lamine

SOUTENUE LE: 11 / 06 / 2014

Devant le jury :

Président:	Z. OUILI	Prof. Univ. Constantine1.
Rapporteur:	M. SEBAIS	Prof. Univ. Constantine1.
Examineurs:	B. BOUDINE	Prof. Univ. Constantine1.
	C. BENABBAS	Prof. Univ. Constantine 3
	M. ZAABAT	Prof. Univ. Larbi Ben Mhidi. Oum El Bouaghi
	A. CHELOUCHE	M.C.A. Univ. Abderrahmane Mira. Bejaia

Je dédie ce travail

à mon père

à ma mère

à mes frères et sœurs

à ma femme ***DJIHANE BELAMRI***

à mes enfant

à mes neveux et mes nièces

à KAMEL EDDINE ETTORCHE et à SAMAH ETTORCHE.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de cristallographie de l'université Constantine1, grâce à ALLAH. Il a été rendu faisable avec l'aide que j'ai reçu de la part de mes amis et collègues du département de physique que je tiens par cette occasion à remercier.

Je voudrais tout d'abord exprimer toute ma reconnaissance au professeur SEBAIS MILOUD, pour son soutien morale et scientifique durant toutes ces longues années, pour sa sagesse, sa patience, son aide scientifique sans relâche et ses grandes qualités humaines,

Je remercie chaleureusement M^r OULI ZEINEDDINE, Professeur à l'université Constantine1, pour ses fructueux conseils et ses encouragements et aussi pour m'avoir honoré en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement M^r BOUDINE BOUBEKEUR, Professeur à l'université Constantine1, pour son aide précieuse sur tous les plans et dans tous les domaines. Je le remercie pour avoir consacré beaucoup de son temps pour nous aider à réaliser de bons spectres de diffraction X, IR et Raman. Je le remercie également pour ces conseils très bénéfiques qui ont aidé à faire avancer ce travail. Merci pour avoir accepté de juger ce travail et j'en suis très honoré.

Mes remerciements et ma reconnaissance je les adresse également à M^r CHAOUKI BENABBAS professeur à l'Université Constantine 3 pour m'avoir honoré et pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements et ma reconnaissance sont aussi adressés à M^r ZAABAT MOURAD professeur à l'Université Larbi Ben Mhidi de Oum El Bouaghi pour m'avoir honoré en acceptant de faire partie du jury de ce travail.

J'adresse mes remerciements à M^r CHELOUCHE AZZEDDINE Maître de Conférences à l'université M. MERA de Bejaïa, pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier également M^{me} HALIMI OUAHIBA Professeur à l'université Constantine1 pour ses conseils et les encouragements qu'elle nous a apporté dans les moments difficiles.

Mes remerciements vont également à tous les enseignants du département de physique, qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail, notamment, mes amis AHMED DJARRI, LOUNIS CHEKOUR, ALI BOUDJADA, ALI BOULTIF, Mme HAYETTE BELKHARCHOUCHE, M^{elle} HAMDOUNI NOUJOD et sans oublier notre ingénieur M^r SAIDI FAYCAL.

J'adresse des remerciements chaleureux à M^r ARMEL LEBAIL professeur à l'université du Maine (France) qui m'a fourni des documents précieux sur la diffraction des poudre, à mon ami TEWFIC LAROUSI professeur à l'université Constantine 1 ainsi qu'à mon ami ZOHEIR HAMMOUDI, qui m'ont donné un précieux coup de main afin que je réalise mon logiciel ainsi que mon article.

Introduction générale.....	1
I : GENERALITES SUR LES NANOMATERIAUX	
I – 1 : Introduction.....	3
I – 2 : Propriétés spécifiques des nanomatériaux.....	3
I – 2 – 1 : Propriétés structurales.....	3
I – 2 – 1 – 1 : Influence des conditions de croissance sur les propriétés structurales.....	4
I – 2 – 1 – 2 : Influence du recuit thermique sur la morphologie.....	5
I – 2 – 2 : Propriétés électroniques.....	5
I – 2 – 2 – 1 : Variation de la largeur de la bande interdite.....	6
I – 2 – 3 : Propriétés mécaniques.....	8
I – 2 – 4 : Propriétés magnétiques.....	9
I – 2 – 5 : Propriétés thermodynamiques.....	9
I – 2 – 6 : Propriétés optiques.....	9
II : METHODES D'ELABORATION	
II – 1 : Introduction.....	12
II – 2 : Méthode de croissance des monocristaux.....	13
II – 2 – 1 : Introduction.....	13
II – 2 – 2 : Croissance en phase solide ou recristallisation.....	14
II – 2 – 3 : Croissance en phase vapeur.....	14
II – 2 – 4 : Croissance en phase liquide.....	15
II – 2 – 4 – 1 : Bref historique sur la fabrication des cristaux.....	15
II – 2 – 4 – 2 : Description de l'appareil de croissance de Czochralski.....	16
II – 2 – 4 – 2 – 1 : Partie mécanique.....	17
II – 2 – 4 – 2 – 2 : Partie thermique.....	17
II – 2 – 4 – 3 : Principe de la méthode.....	17
II – 2 – 4 – 4 : Préparation de nos échantillons.....	18
II – 2 – 4 – 4 – 1 : Elaboration de la poudre nanocristalline des matériaux dopants.....	19
II – 2 – 4 – 4 – 2 : Obtention des monocristaux de KBr et KCl purs et dopés.....	19

III : METHODES DE CARACTERISATION.

III – 1 : Introduction.....	21
III– 2 : Spectroscopie infrarouge.....	22
III– 2 – 1 : Introduction.....	22
III– 2 – 2 : Appareillage.....	22
III– 2 – 3 : Principe de la méthode.....	23
III– 2 – 4 : Conclusion.....	24
III– 3 : Spectroscopie Raman.....	25
III– 3 – 1 : Introduction.....	25
III– 3 – 2 : Principe de la spectrométrie Raman.....	26
III– 3 – 3 : Conclusion.....	28
III–4 : Caractérisation structurale par la diffractométrie des rayons X.....	29
III– 4 – 1 : Introduction.....	29
III– 4 – 2 : Principe.....	30
III– 4 – 3 : Différentes méthodes de la diffraction des RX.....	32
III– 4 – 3 – 1 : La méthode de Laüé.....	32
III – 4 – 3 – 2 : La méthode du cristal tournant.....	32
III – 4 – 3 – 3 : La méthode des poudres ou de Debye-Scherrer.....	33
III – 4 – 4 : Conclusion.....	34

IV : DIFFRACTION SUR POUDRE

IV– 1 : Introduction.....	35
IV–2 : Principe de la diffraction des rayons X sur poudre.....	38
IV– 3 : Exploitation d'un diagramme de poudre.....	40
IV– 3 – 1 : Mesure de la taille des cristallites.....	40
IV– 3 – 2 : Mesure des intensités intégrées.....	41
IV– 3 – 3 : Mesure des positions des raies de diffraction.....	42
IV– 3 – 3 – 1 : Indexation par construction géométrique (I. C. G).....	42
IV– 3 – 3 – 1 – 1 : Introduction.....	42
IV– 3 – 3 – 1 – 2 : La méthode de l'indexation I.C.G	47
IV– 3 – 3 – 1 – 2 – 1 : Principe de la méthode.....	47
IV– 3 – 3 – 1 – 2 – 2 : Détermination de nouvelles raies du diagramme de poudre.....	48

IV- 3 – 3 – 1 – 2 – 3 : Construction de la maille.....	51
IV- 3 – 3 – 1 – 2 – 4 : Extension au cas triclinique.....	52
IV- 3 – 3 – 1 – 3 : Mise en œuvre de la méthode proposée.....	54
IV- 3 – 3 – 1 – 4 : Erreur due au décalage du zéro.....	55
IV- 3 – 3 – 1 – 5 : Traitement des impuretés.....	57
IV- 3 – 3 – 1 – 6 : Algorithme proposé.....	57
IV- 3 – 3 – 1 – 7 : Résultats expérimentaux.....	59
IV- 3 – 3 – 1 – 8 : Repères ‘chlorure de bethanechol’.....	63
IV- 3 – 3 – 1 – 9 : Conclusion.....	66

V : CARACTERISATION STRUCTURALE

V- 1 : Introduction.....	67
V- 2 : Caractérisation par la diffraction des rayons X des nanocomposites KBr/CdS et KCl/CdSe.....	67
V- 2 – 1: Introduction.....	67
V- 2 – 2 : Diffraction des RX sur la poudre du KBr pur.....	68
V- 2 – 3 : Diffraction des RX sur une pastille monocristalline de KBr pure.....	69
V- 2 – 4 : Diffraction des RX sur la poudre du semi-conducteur de dopage CdS.....	70
V- 2 – 5 : Diffraction des RX sur la poudre de la pastille broyée de KBr dopée par le CdS.....	74
V- 2 – 6 : Diffraction des RX sur pastille de KBr dopée par CdS.....	75
V- 2 – 7 : Influence de l’opération de dopage sur les paramètres de maille des phases, KBr et CdS.....	78
V- 2 – 8 : Diffraction des RX sur la poudre du KCl pur.....	80
V- 2 – 9 : Diffraction des RX sur la poudre de la pastille broyée de KCl dopée par CdSe.....	82
V- 2 – 10 : Diffraction des RX sur pastille de KCl pure.....	82
V- 2 – 11 : Diffraction des RX sur le produit dopant CdSe.....	83
V- 2 – 12 : Diffraction des RX sur pastille de KCl dopée par des cristallites de CdSe.....	85

V- 2 – 13 : Influence du dopage sur les paramètres de maille des phases, KCl et CdSe.....	87
V-2-14: Intensités des raies de diffraction de CdS et de CdSe incorporées respectivement dans les matrices KBr et KCl.....	89
V-3 : Caractérisation par spectroscopie Raman.....	89
V- 3 –1 : Spectre Raman de KBr/CdS.....	89
V- 3 –2 : Spectre Raman de KCl/CdSe.....	91
V- 4 : Caractérisation par la spectroscopie infrarouge.....	93
V- 4 – 1 : Spectroscopie infrarouge de la pastille de KBr dopée par les cristallites CdS.....	93
V- 4 – 2 : Spectroscopie infrarouge de la pastille de KCl dopée	94
Conclusion Générale.....	96
Références.....	99

L'importance scientifique et économique accordée aux nanomatériaux vues leurs propriétés particulières, constitue un facteur stimulant pour l'élaboration, la caractérisation et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques. De nombreux matériaux font actuellement l'objet de recherche visant à les produire sous forme de nanoparticules qui peuvent être obtenus sous différents états (sous forme de poudre, aérosol ou quasi-gaz, suspension liquide, gel...).

Contrairement à leur état massif, ces matériaux nano structurés deviennent superplastiques, par exemple un allongement extrêmement important (de plus de 5.000 %) pour un matériau de cuivre nanocristallin obtenu par laminage à froid). D'un autre côté, la taille des nanoparticules limite les concentrations de contraintes, ainsi la résistance des matériaux peut être améliorée sans compromettre leur ductilité. L'introduction de nanoparticules dans des matériaux réputés isolants peut augmenter de façon drastique la conductivité électrique. Ils permettent d'améliorer les propriétés optiques du matériau du fait que la taille des nanoparticules est inférieure aux longueurs d'onde de la lumière visible (380 – 780 nm). L'ajout de faibles fractions volumiques de nanoparticules peut permettre d'améliorer certaines propriétés de transfert thermique, par exemple, un ajout de 0,2 % en fraction volumique de nanoparticules de Fer correspond à une augmentation de plus de 10 % de sa conductivité thermique. L'incorporation d'argile dans les nano composites à matrice polymère augmente les propriétés de barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz à cause de l'existence des lamelles de silicate qui sont de nature imperméables à l'eau et aux gaz. L'influence de la dimension des domaines cristallins a un effet très important sur le comportement magnétique des nanomatériaux. La modification des propriétés catalytiques de nanoparticules manufacturées est illustrée par l'exemple des nanoparticules de l'Or et de ZnO.

Durant les deux dernières décennies, l'étude et l'utilisation de matériaux nano structurés connaissent un essor considérable. Les recherches permettant la mise au point d'un certain nombre de techniques, rendant possible l'élaboration des nanomatériaux, ont facilité considérablement la fabrication d'un grand nombre de matériaux nouveaux permettant ainsi la découverte de nouvelles propriétés qui relèvent de la physique (optique, électronique, magnétisme). Certains de ces matériaux sont déjà utilisés dans l'industrie en quantités limitées, car l'accès à ces produits en quantités conséquentes est pour l'instant, parfois, difficile et très coûteux.

Parallèlement, des technologies, permettant de façonner, par modulation de la composition ou par usinage, des systèmes de matériaux à l'échelle nanométrique se sont développées, et ont permis la mise au point de dispositifs qui ont révolutionné plusieurs domaines telle que la microélectronique et l'informatique....

Différents secteurs utilisent les nano poudres, comme l'électronique, l'optique, les fabricants de pièces mécaniques, l'énergie et l'environnement ou encore le domaine médical. La plupart des applications nécessitent souvent de faibles quantités. La silice et l'alumine sont utilisées dans le domaine de l'électronique et dans la fabrication de pièces mécaniques. L'oxyde de zinc intéresse également les fabricants de la nouvelle génération des crèmes solaires. La zircone est très demandée pour les céramiques mécaniques de haute performance.

Pour mieux mettre à profit ces précieuses propriétés, ces nanomatériaux doivent être caractérisés par des techniques adaptées à leur état finement cristallisé.

Le présent manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre est donné un bref aperçu sur les modifications des propriétés physiques causées par la taille nanométrique des matériaux.

Le deuxième chapitre expose la méthode d'élaboration des matériaux nano composites étudiés.

Une description des techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux élaborés est rapportée dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est dédié à la méthode de caractérisation structurale des matériaux par la diffraction X et aux différents programmes utilisés pour le dépouillement des résultats. Aussi dans ce chapitre est exposé en détail le principe du nouveau programme : indexation par construction géométrique (**I.C.G**) que nous proposons pour l'indexation des pics de diffraction sur poudre et qui est basé sur une approche géométrique.

Le cinquième chapitre est consacré aux résultats de la caractérisation structurale des nano composites KBr/CdS et KCl/CdSe

Dans la conclusion générale sont regroupés les principaux résultats du travail réalisé.

CHAP I : GENERALITES SUR LES
NANOMATERIAUX

Dans ce chapitre nous allons exposer d'une manière très brève quelques propriétés des nanomatériaux, telles que les propriétés mécaniques, magnétiques, thermodynamiques et enfin optiques. D'autres informations concernant la morphologie seront aussi brièvement exposées.

I – 1 : INTRODUCTION

La nanotechnologie connaît une croissance rapide. Un grand nombre de produits contenant des nanomatériaux sont déjà présents sur le marché mondiale (par exemple, batteries, revêtements, vêtements antibactériens, produits cosmétiques, produits alimentaires....). Les nanomatériaux offrent des opportunités techniques et commerciales intéressantes mais peuvent être dangereux pour l'environnement et posent des problèmes en matière de santé et de sécurité pour les hommes et les animaux.

Les nanomatériaux présentent des propriétés physico-chimiques différentes ou exaltées par rapport à celles des mêmes matériaux de taille supérieure. Ces nouvelles propriétés constituent un atout très précieux et sont à l'origine de l'intérêt croissant accordé aux nanomatériaux.

I – 2 : PROPRIETES SPECIFIQUES DES NANOMATERIAUX

Du fait que la taille des nanocristaux est nettement inférieure à la longueur d'onde des rayons de la lumière, les propriétés optiques sont sensiblement variés, raison pour laquelle les propriétés électroniques, optiques et structurales des nanocristaux des semi-conducteurs ont été intensivement étudiées pendant les 15 dernières années. Ces études ont été faites sur plusieurs semi-conducteurs Si, Ge, CdS et CdSe finement cristallisés, préparés généralement par chimie colloïdale de solution, qui permet d'obtenir des nanocristaux de diamètre entre 2 et 10 nm.

I – 2 – 1 : propriétés structurales

Les méthodes existantes pour la caractérisation des structures ont été adaptées aux nanomatériaux, par conséquent la structure peut être identifiée par diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles, par diffraction des rayons X et par d'autres méthodes qui sont tantôt visuelles tels que les microscopes et tantôt spectroscopiques tels que, l'infra rouge et le Raman qui peuvent mettre en évidence, les défauts de réseau, la morphologie, la distribution

de taille et la dimension des cristallites. Ces caractéristiques dépendent beaucoup des conditions d'élaboration tels que les procédés de synthèse et de croissance ainsi que les traitements postérieurs tels que le recuit thermique et les contraintes mécaniques (Fig I. 1).

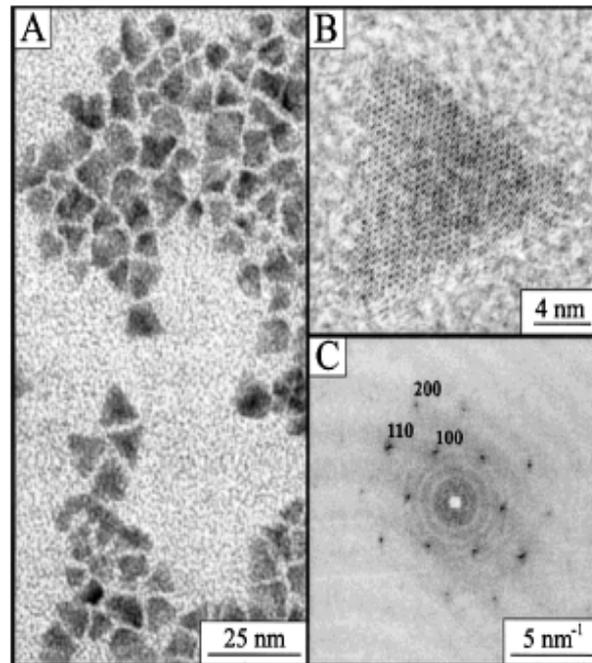


Fig. I-1 : A) Image de TEM des nanocristaux de CdS de la forme triangulaire
 B) HRTEM d'un nanocristal de CdS.
 C) PS de ce nanocristal.

I – 2 – 1 – 1 : influence des conditions de croissance sur les propriétés structurales

La taille et la structure des nanocristaux peuvent, parfois, se transformer au cours de la croissance pour donner une symétrie et une morphologie nouvelles. Pour mettre en évidence cette hypothèse prenons l'exemple des nanocristaux de CdS synthétisés dans des colloïdes. Pendant les premiers stades de la croissance ils présentent une structure cubique type blende Zinc (groupe d'espace : $F\bar{4}3m$, avec $a= 0.5818$ nm), au stade final ils deviennent de structure hexagonale de type wurtzite ($a=0.4136$ nm, et $c=0.6713$ nm) et durant les étapes intermédiaires, ils sont de structure mixte.

D'autre part, en utilisant la méthode des solutions colloïdes on obtient des nanocristaux sphériques par contre la méthode d'élaboration par micelle inverse favorise la formation des nanocristaux de forme pyramidale à base triangulaire.

I – 2 – 1 – 2 : Influence du recuit thermique sur la morphologie

La majorité des nanocristaux sont sphériques, parfois ils peuvent présenter une forme elliptique. Dans d'autres cas, les cristallites peuvent développer des faces extérieures, qui leur donnent une forme prismatique ou octaédrique.

La morphologie des cristallites est sensible aux conditions de croissance et aux traitements thermiques. Les nanocristaux de CdS, sont presque sphériques pour des dimensions $d < 5$ nm, par contre ils sont de forme tétraédrique pour les tailles supérieures dans la structure blende à cause de la prédominance des faces (111) et des faces (110) qui font leur apparition. Un autre exemple est celui de $\text{CdS}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$, qui évolue dans les premiers temps sous forme de sphères mais quand son rayon atteint une dimension située entre 7 et 10nm il change de forme et devient sous forme de prismes.

Parfois le recuit thermique provoque l'éclatement des cristallites, cas du ZnS, réduisant ainsi leurs tailles. Les cristallites obtenues peuvent croître à nouveau.

I – 2 – 2 : Propriétés électroniques

Les excitons dans un cristal infini ont un spectre d'énergie cinétique continue. Ceci vient du fait que les porteurs sont libres de se mouvoir, et le vecteur d'onde \vec{k} de l'électron peut prendre toutes les valeurs possibles dans la première zone de Brillouin. L'énergie cinétique de l'électron est donnée par :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad \text{I – 1}$$

Au fur et à mesure que la taille diminue, les électrons deviennent confinés et leur mouvement se limite dans un espace réduit, alors le vecteur d'onde ne peut prendre que des valeurs discrètes, par conséquent le spectre d'énergie cinétique est discret.

$$\vec{K} = (N\pi/2), \quad N=1, 2, 3, \dots \quad \text{I – 2}$$

Pour un monocristal de diamètre L, le moment \vec{K} de l'électron et inversement proportionnel à L, et l'énergie cinétique est à son tour inversement proportionnelle à (L^2) (voir plus loin équation 1 – 5).

La taille fine des cristallites conduit donc, à une augmentation de l'énergie cinétique des quasi-particules confinées. L'énergie fondamentale se déplace alors vers les hautes énergies lorsque le diamètre des nanocristaux diminue.

I – 2 – 2 – 1 : Variation de la largeur de la bande interdite

Actuellement, la quasi-totalité des circuits intégrés sont en silicium. La microélectronique se caractérise par une évolution vers la miniaturisation constante des composants et ceux-ci pas seulement pour la raison qui vise à intégrer le maximum de composants sur une seule puce mais aussi parce que les propriétés de la matière et donc du composant vont être complètement modifiées pour des dimensions inférieures à la longueur d'onde de De Broglie définie par :

$$\lambda = \frac{2\pi h}{E \sqrt{2m_{eff}}} \quad \text{I – 3}$$

Où h est la constante de Planck ($6.62610 \cdot 10^{-34}$ J.s) et E l'énergie d'une particule de masse effective (m_{eff}), ($E > 0$).

Pour de telles dimensions (quelques nanomètres), la notion de trajectoire doit alors être remplacée par celle d'état quantique et de fonction d'onde. Pour représenter le système, nous considérons un électron de fonction d'onde à une dimension, confiné dans un puits de potentiel infini de largeur L. La largeur L du puits représente la dimension finie du cristallite. Cette fonction vérifie l'équation de Schrödinger [1] :

$$H\Psi(x) = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x) \quad \text{I – 4}$$

Où m est la masse de l'électron, et E l'énergie de l'état considéré.

En prenant comme conditions aux limites l'annulation de la fonction d'onde sur les parois, nous obtenons la relation :

$$E = n^2 \frac{h^2 \pi^2}{8\pi^2 m L^2} \quad \text{I – 5}$$

Avec n entier naturel.

D'après cette équation, l'énergie des états est inversement proportionnelle à la taille du système, alors elle augmente au fur et à mesure que la taille du système diminue. Cet effet se produisant également avec les trous, l'écart énergétique entre les états de la bande de valence et ceux de la bande de conduction, c'est à dire le gap du système, s'écrit finalement [2] :

$$E = E_g + \frac{h^2}{8} \frac{1}{L^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad \text{I - 6}$$

Où m_e et m_h représentent les masses effectives des électrons et des trous.

Ce modèle simple montre qualitativement que confiner les porteurs dans des structures de dimension finie provoque une augmentation du gap inversement proportionnelle au carré de la dimension latérale.

L'effet de confinement des électrons qui s'accroît avec la réduction de la taille, provoque donc un élargissement significatif de la bande interdite (Fig. I. 2). Ainsi dans le cas d'un nanocristal de CdTe de 25Å de diamètre, le gap est de 2.9 eV ce qui représente un gain en énergie, de 1.3eV par rapport au cristal massif. Ce gain énergétique diminue lorsque le diamètre de nanocristal augmente et devient seulement de 1eV pour un nanocristal de CdTe de 30Å de diamètre.

Notons que le gap varie aussi selon l'ionocité du matériau, car une cristallite de CdS de 25Å de diamètre possède une augmentation de 0.8eV par rapport au cristal massif, par contre, pour des cristallites de même taille de CdSe et CdTe, cet écart est respectivement de 1.1eV et de 1.37eV. Les cristallites à base de cadmium CdS, CdSe et CdTe de 30Å de diamètre présentent respectivement un gain de 0.7eV, 0.9eV et 1eV par rapport au cristal massif.

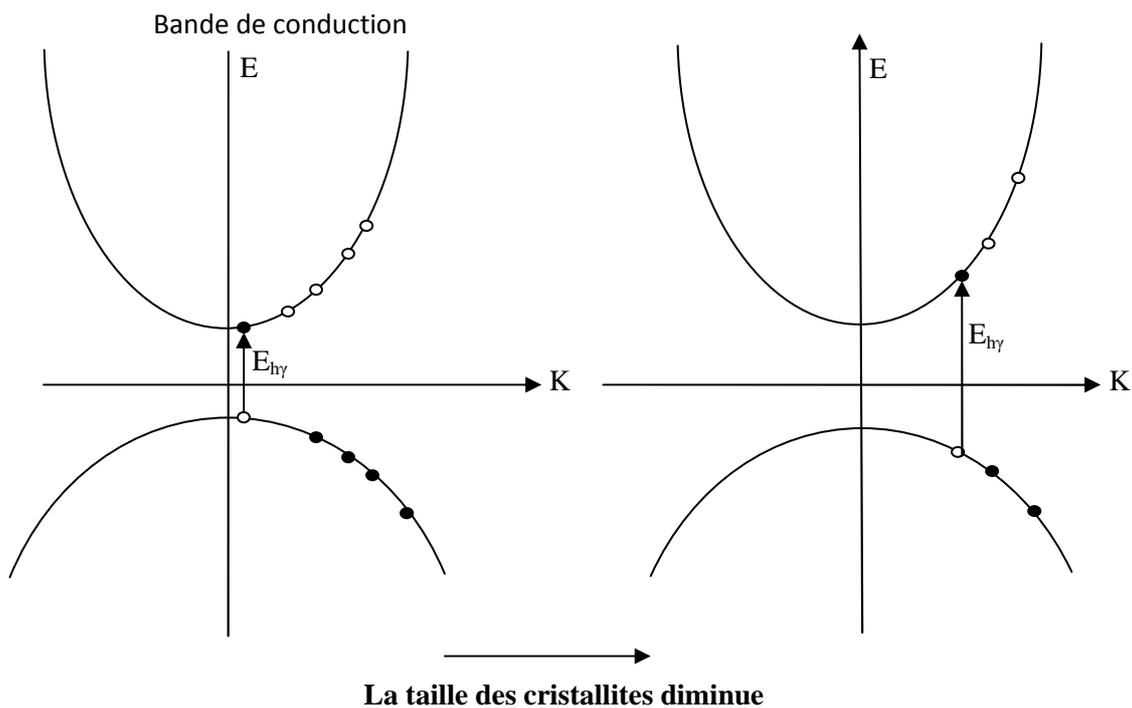


Fig. I. 2 : Diagramme des niveaux d'énergie d'un semi conducteur massif et nanocristallin [3]

I – 2 – 3 : Propriétés mécaniques

Le comportement mécanique d'un matériau est déterminé par le type de liaison et aussi des défauts présents dans la structure. Plus le nombre de défaut est important plus le métal est fragile.

Du faite que la taille du métal est réduite, le nombre de défaut diminue et sa dureté augmente. Cela se voit clairement dans les métaux nanophases qui ont une dureté qui augmente lorsque la taille des grains diminue. Par exemple, la dureté du cuivre nanophase (taille des grains $\approx 70\text{nm}$) est 5 fois supérieure à celle des échantillons à grains plus gros (50μ). Cet effet se traduit par un comportement super-élastique. La limite élastique du palladium nanophasé (taille des grains $\approx 70\text{nm}$) est équivalente à 5 fois celle du métal massif (100μ).

Notons aussi que lorsque la taille d'un agrégat métallique diminue, on ne perd pas seulement de la matière mais aussi il se produit une contraction de la distance interatomique et par conséquent il y a diminutions des paramètres de la maille cristalline.

I – 2 – 4 : Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des matériaux peuvent être sensiblement amélioré lorsqu'on passe de l'état micro à l'état nano et cela pourrait se voir dans le cas de la magnétorésistance géante (GMR) qui est observée dans des multicouches épaisses de Fe (env.10nm) séparées par des couches non-magnétiques de Cr d'épaisseur souhaitée.

Compte tenue du fait que la (GMR) est très sensible à la nature du couplage magnétique et aussi à l'interface et aux couches intermédiaires, la GMR, pourrait être amélioré si on remplace les systèmes multicouches par un système de petites particules dispersées dans une matrice magnétique.

I – 2 – 5 : Propriétés thermodynamiques

La diminution de la taille des matériaux contribue à l'économie de l'énergie. On peut le voir dans le cas de la température de fusion car plus la taille diminue et plus elle fond plus vite.

Dans le cas de l'Or, la température de fusion diminue de 1200°C pour une taille des cristallites avoisinant les 3nm ce qui est énorme. D'autre part, la température de fusion pour les nanocristaux de 10 nm de CdS est inférieure de 1000°C par rapport à celle du cristal massif [4].

I – 2 – 6 : Propriétés optiques

L'effet du confinement sur l'augmentation du gap de la zone interdite dans les semi conducteur à des conséquences très importantes sur les propriétés optiques de la matière. Ainsi trois phénomènes principaux et essentiels ont été mis en évidence :

- Une absorption supplémentaire est observée dans le visible ou le proche infrarouge associée aux particules métalliques.
- Une absorption anormale dans le lointin infrarouge (possibilité d'un effet quantique).
- Comportement critique des propriétés optiques.

les spectres d'absorption optique montrent qu'il y a un décalage du bord d'absorption vers les grandes énergies dans le cas des nanocristaux (Fig. I. 3, Fig. I. 4), ce qui signifie que des couleurs à haute efficacité optique, des absorbeurs et des filtres à propriétés variables peuvent être ainsi élaborés et leur stabilité s'étend sur une gamme de température étonnamment large. Si la résonance du champ local apparaît dans les amas métalliques, elle induit une

augmentation considérable de la non-linéarité optique en comparaison avec le matériau massif.

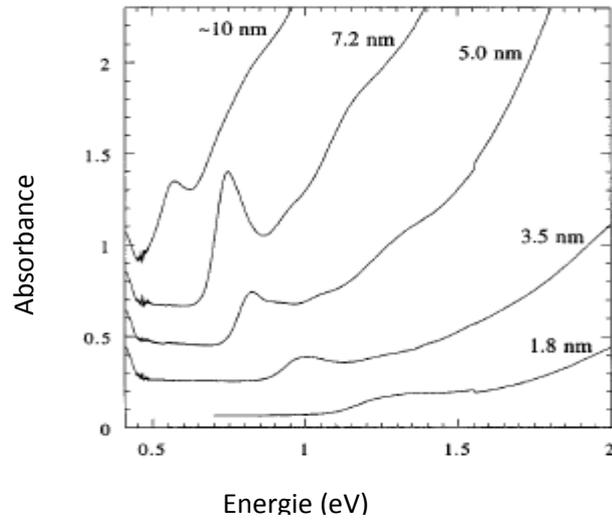


Fig. I. 3 : optique pour différentes tailles de nanocristallites de PbSe [5].

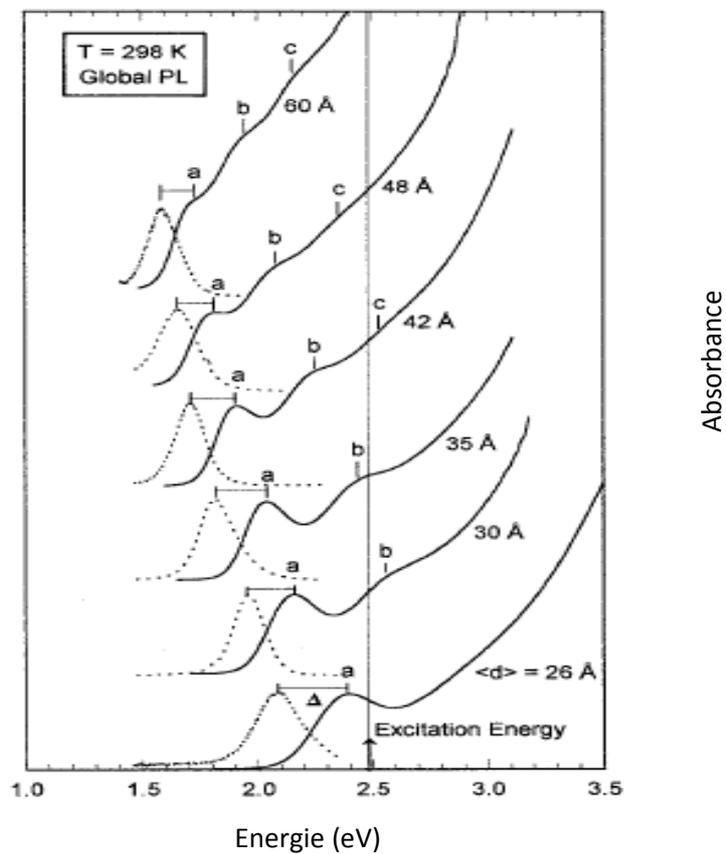


Fig. I. 4 : Absorption et photoluminescence des nanocristaux de l'InP pour différentes tailles à la température ambiante [6].

Finalemment on peut conclure que les propriétés physiques d'un matériau sont très dépendantes de son état physique, d'où la nécessité d'effectuer une caractérisation structurale adéquate pour déterminer les particularités structurales responsables de ses propriétés.

**CHAP II : ELABORATION DES
NANOCOMPOSITES ETUDIES**

II – 1 : INTRODUCTION

A cause de leur taille nanométrique, les nanostructures représentent une nouvelle catégorie de matériaux qui possèdent des propriétés physico-chimiques très prometteuses. Les premiers nanocristaux ont été élaborés il y a plusieurs centaines d'années, lors des premières expérimentations destinées à la coloration de matrices vitreuses. Cette coloration était réalisée par le mélange de verres en fusion avec des matériaux semi-conducteurs tel que le ZnS ou le ZnSe. Mais, en raison de leur importance grandissante et de l'intérêt que représentent ces matériaux dans diverses applications technologiques, une recherche très variée s'est donc développée, portant sur leur élaboration, caractérisation et utilisation.

Dans le domaine de l'élaboration, ces recherches ont permis de fabriquer des nanocristaux de tailles variables et de compositions chimiques variées et parfois même complexes.

Les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux procédés différents ; la méthode dite ' ascendante ' (en anglais bottom-up) et la méthode dite ' descendante ' (top-down).

- *L'approche ' ascendante ' :* Consiste à construire les nano-objets et les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, permettant ainsi l'élaboration de matériaux de structure complètement maîtrisée.

- *L'approche ' descendante ' :* Consiste à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les technologies industrielles existantes. Les matériaux ou les structures sont ainsi graduellement sous-dimensionnés ou fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques.

Les deux approches tendent à converger vers l'obtention de matériaux nanométriques. L'approche 'bottom-up' semble néanmoins plus riche en termes de variété de matière, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique alors que l'approche 'top-down' contrairement à la précédente permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus difficile.

Depuis un demi-siècle environ, sont apparues des techniques nouvelles de refroidissement rapide, de chimie dite douce, tels que la technique de sol-gel par exemple, et bien d'autres méthodes parmi lesquelles on peut citer ; la production de matériaux sous arc

électrique, laser, plasma ou micro-ondes. Ces techniques ont permis d'accéder à l'élaboration de matériaux de tailles très réduites.

Ces techniques ont rendu possible l'obtention de grains de matériaux, de dimensions de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme :

- les dislocations (propriétés mécaniques).
- les parois de Bloch (propriétés ferromagnétiques).
- les phénomènes qui n'interviennent qu'à l'échelle du nanomètre ou en dessous.

Les procédés qui permettent d'élaborer des nano-objets peuvent être classés en 3 grandes catégories :

- élaboration par voie physique,
- élaboration par voie chimique,
- élaboration par voie mécanique.

L'adoption d'une méthode est définie par la nature chimique du matériau et par ses propriétés physico-chimiques lors de son utilisation. Dans certains cas leur utilisation nécessite des supports (substrats, matrices organiques ou inorganiques) aux quels sont associés ces nanomatériaux. Dans le cadre de notre travail nous avons choisi des matrices cristallites inorganiques (monocristaux des halogénures alcalins KBr et KCl) pour abriter les nanocristaux des semi-conducteurs CdS et CdSe

II – 2 : METHODE DE CROISSANCE DES MONOCRISTAUX

II – 2 – 1 : Introduction

La croissance cristalline est l'accroissement d'un germe au dépend d'une phase mère qui peut être solide, vapeur ou liquide. On peut définir donc trois catégories de transitions de phases :

- A partir de l'état solide (transition solide - solide) ;
- A partir de l'état fondu (transition liquide - solide) ;
- A partir de l'état vapeur (transition vapeur - solide).

A chaque catégorie de transition de phase correspondent plusieurs méthodes ou techniques de croissance. L'emploi de telle ou telle méthode est justifié par les propriétés des matériaux susceptibles à croître.

II – 2 – 2 : Croissance en phase solide ou recristallisation

Lorsqu'un matériau subi une déformation (application d'une tension), sa structure est altérée, ses propriétés physiques et mécaniques sont modifiées. Le matériau, dans ces conditions, n'est plus dans son état d'équilibre.

Si on fait subir au matériau un recuit il se produit soit une restauration de sa structure et de ses propriétés physiques, donc un retour à son état d'équilibre, soit une recristallisation qui s'effectue en trois étapes:

- Recristallisation primaire ; Au cours du recuit, des germes apparaissent et croissent en se nourrissant de la matière écrouie qui les entoure et acquièrent des formes plus ou moins régulières, jusqu'à ce qu'ils arrivent les uns au contact des autres.
- Croissance des grains ; Après contact, certains grains continuent à croître en se développant aux dépens des autres voisins lesquels sont dans le même état de perfection.
- Recristallisation secondaire ; Lorsqu'un métal écroui est recuit à une température bien supérieure à sa température de recristallisation primaire on observe parfois, au lieu d'une croissance soudaine, un petit nombre de grains qui envahissent rapidement toute la masse recristallisée.

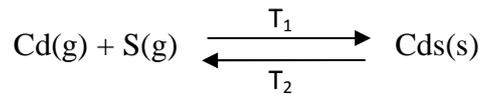
On l'appelle ; croissance en phase solide (transition $S \rightarrow S$), elle est utilisée surtout pour les matériaux qui sont constitués par de petits grains cristallins. La recristallisation des grains s'effectue sous l'effet des contraintes thermique (température) et mécanique (tension).

II – 2 – 3 : Croissance en phase vapeur

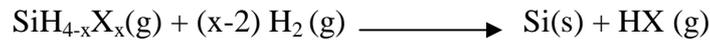
La croissance en phase vapeur (transition vapeur \rightarrow solide) est utilisée généralement pour la préparation des couches minces poly et monocristallines. Elle peut avoir lieu avec ou sans réaction chimique entre les composants chimiques.

La croissance sans réaction chimique s'effectue par sublimation – condensation ou par déposition de film (sputtering).

Pour celle qui se produit avec réaction chimique, elle peut être réversible comme dans le cas de la préparation des couches de semi-conducteurs comme le CdS;



Ou irréversible, on peut citer le cas de la préparation du silicium par la réaction suivante :



II – 2 – 4 : Croissance en phase liquide

Il existe plusieurs méthodes de croissance qui se basent sur la transition (liquide → solide). Parmi ces méthodes citant, par exemple, les méthodes de croissance qui procèdent par évaporation du solvant ou par refroidissement de la solution non aqueuse tel que la méthode de Bridgman et la méthode de Czochralski. Cette dernière méthode a été utilisée pour l'élaboration de nos cristaux (échantillons) et que nous allons détailler dans la suite du paragraphe.

II – 2 – 4 – 1 : *Bref historique sur la fabrication des cristaux*

La cristallogenèse a été découverte en 1904 par le professeur A. Verneuil. Elle à été utilisée au début pour fabriquer les monocristaux de saphir et de rubis [7]. En 1916 a été réalisée la première expérience de tirage d'un fil d'étain monocristallin [8], [9], à partir d'un bain fondu, par Jan Czochralski. A partir des années 50 beaucoup de chercheurs s'y sont intéressés, vu l'intérêt que représente les monocristaux à l'époque, faisant ainsi apparaitre de nouveaux procédés d'élaboration. Ainsi la cristallogenèse va permettre d'obtenir des cristaux que nous trouvons rarement dans la nature. Le développement de la cristallogenèse ne s'est pas arrêté là, puisque en 1950 et grâce à la découverte du transistor dans les laboratoires Bell aux USA, le tirage de cristaux industriel de grandes dimensions est devenu possible par la méthode de Czochralski : le germanium [10] était le premier à être tiré, puis ce sera au tour du silicium, ainsi que les semi-conducteurs III-V (AsGa, InP) et II-VI (CdTe). 1960 fut l'année de la découverte du premier cristal laser, le rubis ou alumine dopée chrome : $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, réalisée par la méthode de croissance de Verneuil. Cette découverte lança alors le développement de la cristallogenèse des cristaux pour l'optique [11]. Outre les cristaux lasers (à matrices ioniques ou à semi-conducteurs) [12], [13], la nécessité des effets optiques non-linéaires dans certains domaines scientifiques a permis le développement de nombreux nouveaux monocristaux [14].

Aujourd'hui, la technique la plus convoitée pour la production de monocristaux est le tirage par la méthode de Czochralski. En bref, elle consiste à cristalliser le matériau à partir de sa phase liquide en trempant à la surface du bain fondu un germe monocristallin orienté du cristal à obtenir. Le bain se solidifie autour du germe légèrement plus froid, formant un cristal, qui sera ensuite tiré lentement vers le haut [15], [16].

II – 2 – 4 – 2 : Description de l'appareil de croissance de Czochralski

L'appareil de croissance utilisé pour réaliser un tirage selon le principe de la méthode de Czochralski est composé par deux parties (fig. II. 1), l'une mécanique et l'autre thermique.

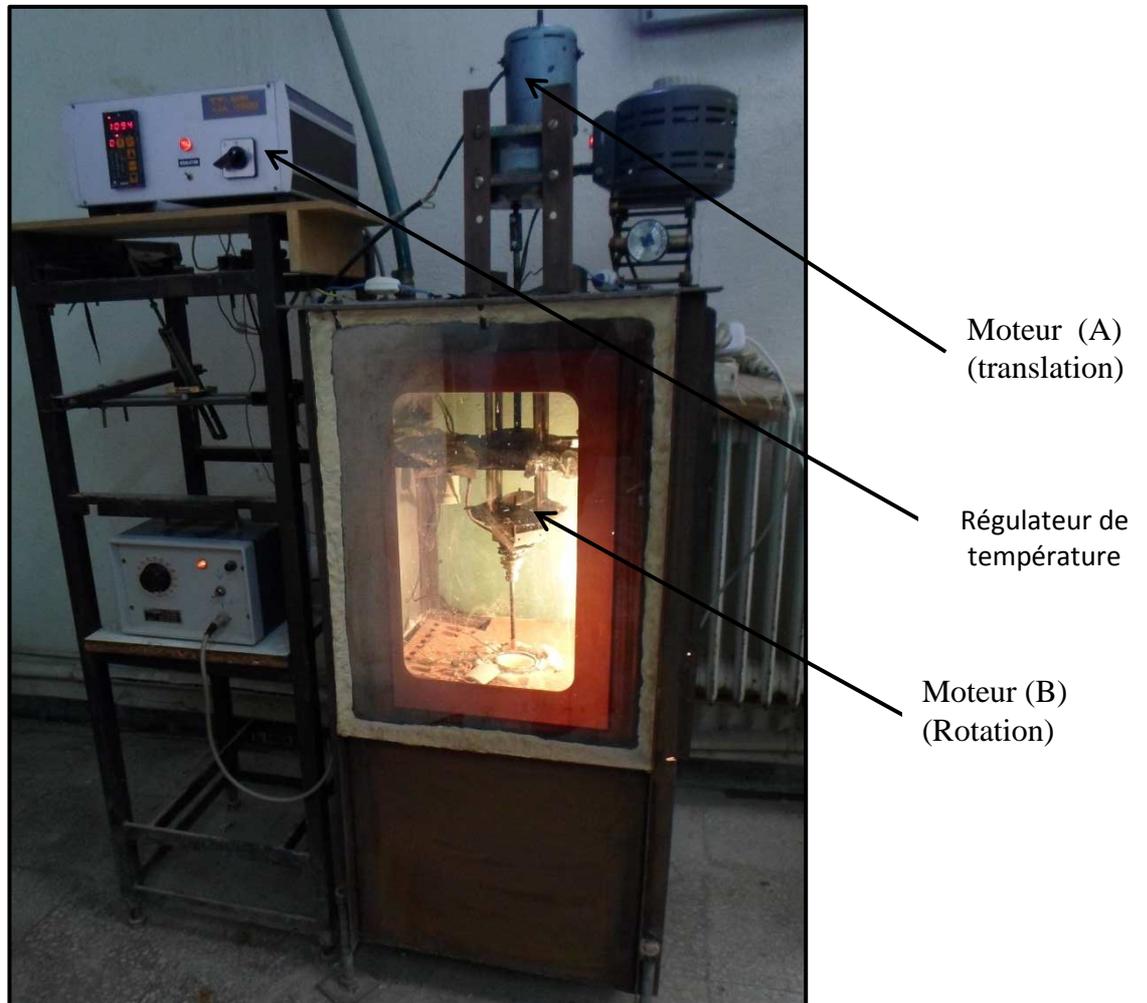


Fig. II. 1 : Photographie de l'appareil de Czochralski

II – 2 – 4 – 2 – 1 : Partie mécanique

Le côté mécanique de cet appareil est représenté par les mouvements de rotation et de translation appliqués pendant la croissance des cristaux dans la méthode de Czochralski. Ces deux mouvements sont assurés par deux moteurs (fig. II. 1).

- Le moteur (A) assure la translation et permet d'avoir une vitesse variable de quelques mm/heure, ce moteur est relié à un régulateur de puissance permettant ainsi de fixer la vitesse voulue.
- Le moteur (B) assure la rotation pour homogénéiser la température du bain.

Dans le cas de nos échantillons, la croissance des monocristaux a été réalisée avec une vitesse de tirage (translation) fixée à 10 mm/heure et une vitesse de rotation fixée à 1 tour/mn.

II – 2 – 4 – 2 – 2 : Partie thermique

Elle comporte un four tubulaire à résistance électrique (on utilise le fil résistif comme élément chauffant) dont la température maximale est de 1250°C. La régulation de la température est assurée par un régulateur Adamel Lhomargy, à affichage digital et à Contrôle Automatique de Statisme (CAS), équipé d'un capteur thermocouple platine-platine rhodié (Rhodium) à 13% et placé à proximité du creuset. Le chauffage peut s'effectuer avec une rampe programmable. La température du four est stabilisée à $\pm 3^\circ\text{C}$. Les creusets utilisés sont en céramique. Ils sont inertes chimiquement vis à vis la fusion des matériaux et sont résistants au choc thermique.

II – 2 – 4 – 3 : Principe de la méthode

Cette méthode consiste à porter un germe monocristallin, ou à défaut, une tige, animé d'un mouvement de rotation en contact avec la surface d'un matériau fondu dans un creuset. Par capillarité, le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché. Le germe, toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut.

L'interface est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le matériau extrait se solidifie et cristallise sur le germe. Le germe induit une direction de croissance cristallographique, mais la création de nouveaux germes lors de la solidification provoque parfois de nouvelles directions de croissance. L'apport de matière en cours de tirage se fait à la fois par diffusion et par convection. En régime purement diffusif, le cristal serait déformé, alors que la convection génère une symétrie pseudo cylindrique [17-18] (Fig. II. 2).

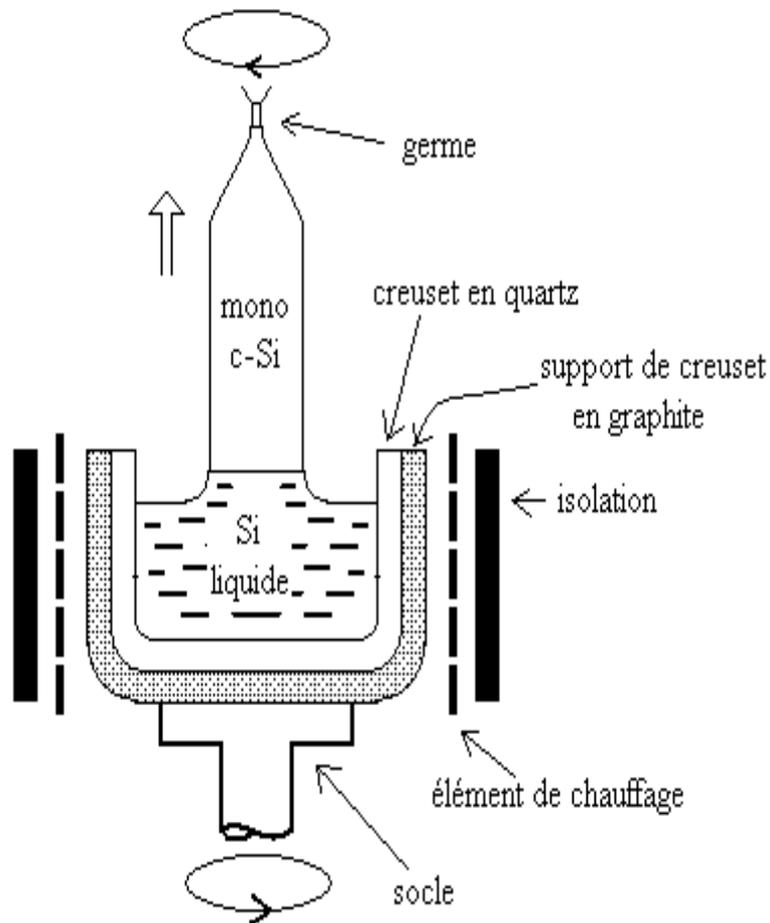


Fig. II. 2 : Schéma de principe de l'appareil de Czochralski

II – 2 – 4 – 4 : Préparation de nos échantillons

Dans cette section nous allons décrire les étapes suivies pour la croissance des échantillons des monocristaux de KBr et KCl purs et dopés par les nanocristaux des semi-conducteurs Cds et Cdse.

Tout d'abord, on commencera par une description de la méthode d'élaboration de la poudre nanométrique des produits utilisés pour le dopage, ensuite on donnera un aperçu détaillé sur la méthode de croissance.

II – 2 – 4 – 4 – 1 : *Elaboration de la poudre nanocristalline des matériaux dopants*

Les poudres nanocristallines de CdS et CdSe sont élaborées par la méthode de broyage mécanique par bille. Exemple de la poudre de CdS, elle est introduite dans une fiole cylindrique sous une atmosphère d'argon avec des balles en alumine. La fiole est placée dans une enceinte animée d'un mouvement planétaire. Le broyage s'effectue à la température ambiante. Les collisions répétées des microcristaux de CdS avec les billes et les parois de l'enceinte facilitent la fragmentation de ces microcristaux. On obtient à la fin une poudre nanocristalline. Le temps de broyage est de 48 heures.

II – 2 – 4 – 4 – 2 : *Obtention des monocristaux de KBr et KCl purs et dopés*

Après les préparatifs d'usage (nettoyage et lavage), le creuset centré par rapport à la tige au milieu du four est rempli par la poudre de KBr (KCl) à 99% de pureté (LABOSI produits chimiques). On chauffe jusqu'à atteindre une température de 820°C qui est supérieure à la température de fusion des matrices (KBr, KCl). Une fois que la fusion de la charge est totale, la température du four est ajustée légèrement au dessus de la température d'équilibre pour maintenir une zone de surfusion et favoriser ainsi la croissance. L'apparition dans cette zone d'un anneau circulaire brillant, communément appelé le ménisque, est un signe précurseur du commencement de la cristallisation au niveau de la surface de contact entre la zone fondue et le germe monocristallin orienté du cristal voulu. Le fondant s'agglomère et cristallise autour du germe qui est légèrement plus froid. Le cristal formé par gradient de température est extrait progressivement du bain.

Le contrôle du diamètre du cristal en croissance, se fait par deux approches complémentaires ;

- La première en variant la température du bain.
- La seconde en variant la vitesse de tirage de la tige portant le germe.

Ces deux approches ont été adoptées pour beaucoup plus d'aisance et de maîtrise, mais avec beaucoup de prudence car, une variation brusque de la température risque de rompre l'équilibre cristal-liquide de l'interface.

La vitesse de rotation de la tige qui est dans notre cas fixée à un tour par minute, est un facteur décisif sur l'interface cristal-liquide [19], car la rotation de cristal pendant la croissance est aussi utilisée pour fournir un profil de température symétrique, par conséquent

elle a un effet direct sur le diamètre du cristal. La figure. II. 3, montre un cristal de KBr pur en cours de croissance.



Fig. II. 3 : Monocristal de KBr pur en cours de croissance

Les mêmes étapes ont été suivies pour obtenir les monocristaux dopés (KCl/CdSe et KBr/CdS), mais en mettant dans le creuset un mélange d'une quantité connue de poudre de la matrice avec un certain pourcentage (ne dépassant pas les 2% selon le cas) de la poudre des nanocristallites du matériau de dopage. La figure II. 4, montre un monocristal de KCl dopé par des cristallites de CdSe.



Fig. II. 4 ; Monocristal de KCl/CdSe

CHAP III : TECHNIQUES DE
CARACTERISATION

III – 1 : INTRODUCTION

La caractérisation des matériaux est l'étape qui vient une fois que les opérations de synthèse ou d'élaboration des matériaux sont terminées. Elle permet d'identifier le produit et de connaître ses spécificités physiques, chimiques, optiques,...etc. Ces particularités aident énormément à prévoir l'utilité et l'intérêt du matériau synthétisé. D'un point de vue très général, les techniques de caractérisation peuvent enregistrer la réponse d'un matériau exposé à une excitation qui peut être due à une irradiation par un faisceau de différentes natures, ou encore soumis à un chauffage thermique, une contrainte mécanique, un champ électrique, ou magnétique.... Le matériau à son tour pourrait se manifester, selon le mode d'excitation, soit par émission de photons, d'électron, d'ions, ou de neutrons ou bien par génération d'un courant.... Ces techniques de caractérisation peuvent être différenciées selon le phénomène physique mis en jeu (optique, électrique, magnétique...) ou bien selon la localisation de l'analyse (en surface, en volume) ou encore selon la nature de l'élément détecté (électron, photon...).

Durant ces trois dernières décennies, plusieurs techniques se sont développées afin de faciliter la caractérisation des matériaux. Elles sont de plus en plus adaptées, plus sensibles, plus fiables et plus accessibles.

Ces techniques de caractérisation n'aboutissent pas tous à la même description du matériau, parfois elles possèdent des points communs ce qui permet d'apprécier la validité des résultats, et parfois elles sont complémentaires. Elles peuvent alors être distinguées selon les renseignements qu'elles peuvent fournir à l'utilisateur.

Ces techniques peuvent être classées selon les renseignements recherchés. Cependant, il y a celles qui servent à visualiser un échantillon et par extension à mesurer ses dimensions, se sont des techniques de caractérisation morphologique. Celles qui permettent d'identifier la nature chimique des éléments qui constituent l'échantillon ou bien de déterminer l'environnement chimique d'un élément présent dans l'échantillon ainsi que le type de liaison chimique, se sont des techniques de caractérisation chimique. D'autres qui mettent en évidence l'éventuel agencement ordonné des atomes dans un échantillon se sont des techniques de caractérisation structurale, et enfin des techniques de caractérisation fonctionnelle qui permettent de mesurer la réponse d'un composant élémentaire à une

sollicitation extérieure. Mais parmi ces techniques il existe celles qui remplissent plusieurs tâches à la fois.

Une autre distinction pourrait se faire selon l'aspect sous lequel la technique se présente, ou bien selon l'aspect du résultat obtenu ; sous forme d'image tels que les résultats obtenus par les microscopes ou bien sous forme spectrale tels que les spectres de la diffraction des rayons X et de spectroscopie Raman et Infrarouge.

Ici nous n'allons pas faire une description exhaustive de toutes les techniques, elles sont très nombreuses et il est très difficile de les aborder toutes, alors nous allons nous intéresser seulement à celles que nous avons utilisé pour caractériser les matériaux étudiés dans ce travail.

III – 2 : SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

III – 2 – 1 : Introduction

Les rayonnements infrarouges ont été découverts par William Herschel en 1800. Un siècle plus tard, grâce à l'Américain Coblentz, la chimie les utilise et publie un atlas de spectres IR. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1930 que l'intérêt de cette technique d'analyse a connu son véritable essor dans la chimie organique. La structure de la pénicilline, premier antibiotique, a été ainsi déterminée en 1929.

Pendant la Seconde Guerre mondiale, la spectroscopie IR a été utilisée à des fins militaires, notamment pour étudier des carburants ou médicaments utilisés par l'ennemi. Au moment de paix, elle a servi à identifier des insecticides. Au-delà des années 1950, elle a facilité aux parfumeurs le contrôle de la composition de substances odorantes. De nos jours, cette technique d'analyse est appliquée pour les contrôles de qualité dans l'agroalimentaire, pour la recherche de polluants atmosphériques et pour l'identification des liaisons entre espèces chimiques.

III – 2 – 2 : Appareillage

L'appareillage utilisé est simple (Fig. III. 1); Une source de lumière polychromatique entre dans un dispositif de Michelson appelé ; interféromètre dont un des miroirs est mobile et l'autre fixe. Après la chambre qui contient l'échantillon, l'intensité du signal est mesurée en

fonction de la position du miroir mobile. S'il n'y a aucun échantillon dans la chambre, on obtient le spectre de référence en fonction du nombre d'onde. Si un échantillon est présent dans la chambre, on obtient une superposition du spectre d'émission de la source et du spectre de transmission ou d'absorption de l'échantillon. Il faut ensuite éliminer, par simple division, le spectre de référence préalablement mesuré. Pour que cela soit possible il faut que les concentrations d' H_2O et de CO_2 soient constantes dans l'atmosphère.

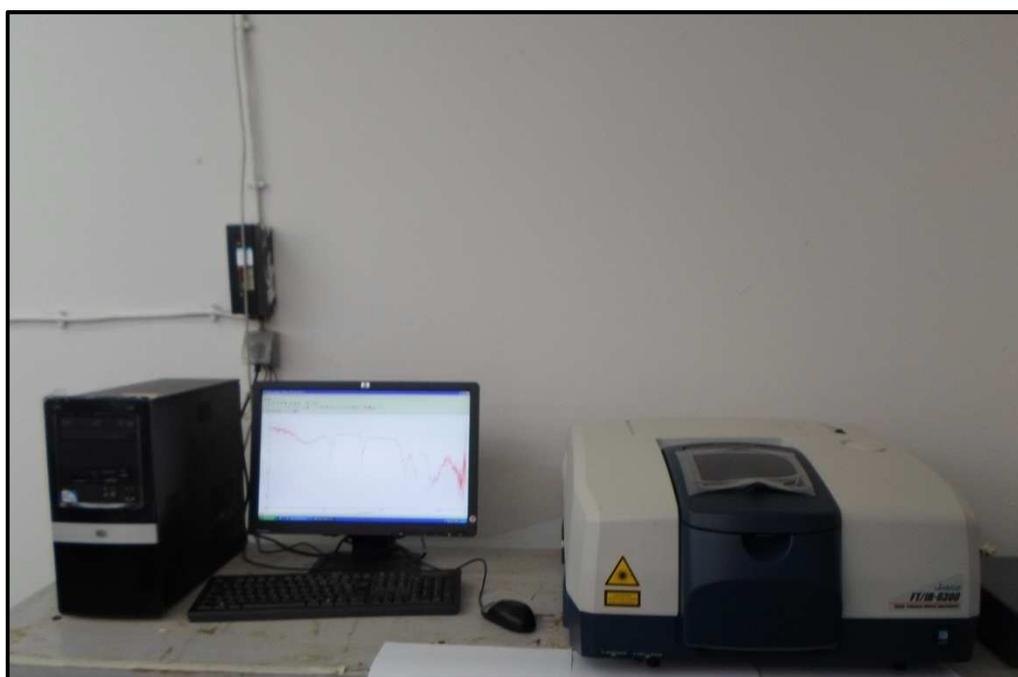


Fig. III. 1 : Spectromètre infrarouge de l'université de Constantine I.

III – 2 – 3 : Principe de la méthode

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse physico-chimique qui permet de donner des informations sur les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'existence de modes propres de vibration ou d'élongation de molécules dans l'infrarouge. Une molécule d'eau (H_2O) a plusieurs modes d'élongation et de flexion. On désigne en anglais par 'mode stretching' quand il s'agit d'une élongation symétrique ou bien antisymétrique des liaisons H-O ou par 'mode bending' quand

on est dans le cas d'une flexion de la molécule. Chaque mode est caractérisé par une fréquence d'absorption ν du rayonnement infrarouge et donc par un nombre d'onde absorbé (inverse de la longueur d'onde). Par exemple, les nombres d'onde associés aux modes décrits, sont de 3652 cm^{-1} et 3756 cm^{-1} pour les modes 'stretching' symétrique et antisymétrique et 1595 cm^{-1} pour le mode 'ben ding' de la molécule d'eau. De la même manière, une impureté dans un cristal parfait peut être considérée comme une pseudo-molécule et avoir un ou des nombres d'onde associés. Pour plus de clarté prenons le cas du cristal de silicium, un atome d'oxygène en position interstitielle est caractérisé par un nombre d'onde de 1106 cm^{-1} . Un atome de carbone en position de substitution est caractérisé par un nombre d'onde de 607 cm^{-1} . L'existence de pics d'absorption infrarouge à ces nombres d'onde indique la présence d'impureté d'oxygène ou de carbone.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible $<10\mu\text{m}$), montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Poudres (dispersée dans une pastille de KBr) : montage en transmission.

Cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 \AA d'épaisseur, la spectroscopie IRTF conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.

III – 2 – 4 : Conclusion

En tant que technique simple et de mesure sûre, la spectroscopie infrarouge est très demandée dans la recherche académique et l'industrie, pour le contrôle de qualité et de mesure dynamique. Elle est, par exemple, utilisée en médecine légale pour les cas criminels ou civils, pour la caractérisation de la dégradation polymérique. Elle est sans doute la technique de spectroscopie appliquée la plus utilisée.

Les instruments sont maintenant miniaturisés et donc transportables, elle est donc utile même pour des usages en extérieur. Avec l'introduction de l'outil informatique pour le filtrage et le traitement des résultats, les échantillons en solution peuvent maintenant être caractérisés avec précision. Certains instruments possédant leurs propres bases de données, l'identification peut ainsi également être automatisée.

La spectroscopie infrarouge peut aussi être utilisée en analyse de surface dans l'industrie de la micro-électronique pour des semi-conducteurs comme le silicium, l'arséniure de gallium, le séléniure de zinc, le silicium amorphe, le nitrure de silicium....

III – 3 : SPECTROSCOPIE RAMAN

III – 3 – 1 : Introduction

En 1928, en Inde, Sir Chandrashekhara Venkata Râman a été le premier à s'intéresser au phénomène d'émission lumineuse inélastique. Il remarqua que le rayonnement émis par des molécules irradiées par un faisceau lumineux contient, en plus des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, d'autres de fréquences différentes mais d'intensité faible (environ 1 photon sur 1 million (0.0001%)). Ce changement de fréquence est actuellement connu sous le nom de l'effet Raman, selon le nom de celui qui l'a découvert. Vu de très près pendant les deux années qui suivent, vers la fin des années 1930, la spectroscopie Raman était devenue une méthode non-destructive d'analyse chimique, pendant cette même année Sir Chandrashekhara Venkata Raman obtient le prix Nobel comme reconnaissance à ses travaux.

Nécessitant des opérateurs très qualifiés et des chambres noirs pour obtenir des spectres faciles à interpréter, la spectroscopie Raman resta largement confinée dans les laboratoires, malgré le développement des lasers dans les années 60. Pendant cette période la spectroscopie infrarouge est devenue la méthode la plus répandue, ses applications devinrent une pure routine, principalement à cause du fait qu'elle est beaucoup plus facile à utiliser surtout suite au développement de capteurs infrarouges très sensibles et des avancées de l'électronique.

D'autre part, la spectroscopie Raman souffrait fortement de la présence du phénomène de fluorescence venant de l'échantillon qui interfère avec l'effet Raman, le couvre complètement et le rend invisible, et surtout lorsqu'on apprend que, d'après des recherches assez récentes, 40% des échantillons naturels souffre de fluorescence.

Du fait que l'excitation laser proche de l'infrarouge réduit considérablement le nombre d'échantillons susceptibles de donner lieu à la fluorescence et permet d'utiliser des lasers plus puissants sans photo décomposition, alors en 1986, un interféromètre commercial infrarouge et une source d'excitation proche de l'infrarouge ont été combinés pour obtenir un spectre Raman, le résultat était spectaculaire.

Ainsi, l'analyse rapide d'une large gamme d'échantillons et la capacité de réaliser un grand nombre de spectres avec une haute résolution en une seule mesure sont rendues possibles par conséquent la technique Raman est devenue accessible et très convoitée par grand nombre de scientifiques.

III – 3 – 2 : Principe de la spectrométrie RAMAN.

En spectrométrie Raman (Fig. III. 2), l'analyse se fait par excitation du matériau par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser. Sous l'effet de cette irradiation le matériau réémet deux types de radiations qui sont collectées puis analysées par un détecteur adéquat. La première radiation très majoritaire résulte de la diffusion élastique de la radiation incidente. Dans cette diffusion les photons conservent la même longueur d'onde, cette radiation correspond à la diffusion Rayleigh. La seconde qui résulte de la diffusion inélastique est composée, d'un nombre très limité de photons qui ont interagi avec la matière. Dans ce cas, si la matière absorbe de l'énergie aux photons incidents elle produit des radiations Stokes, mais si par contre elle en cède elle produit des radiations anti-Stokes. La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

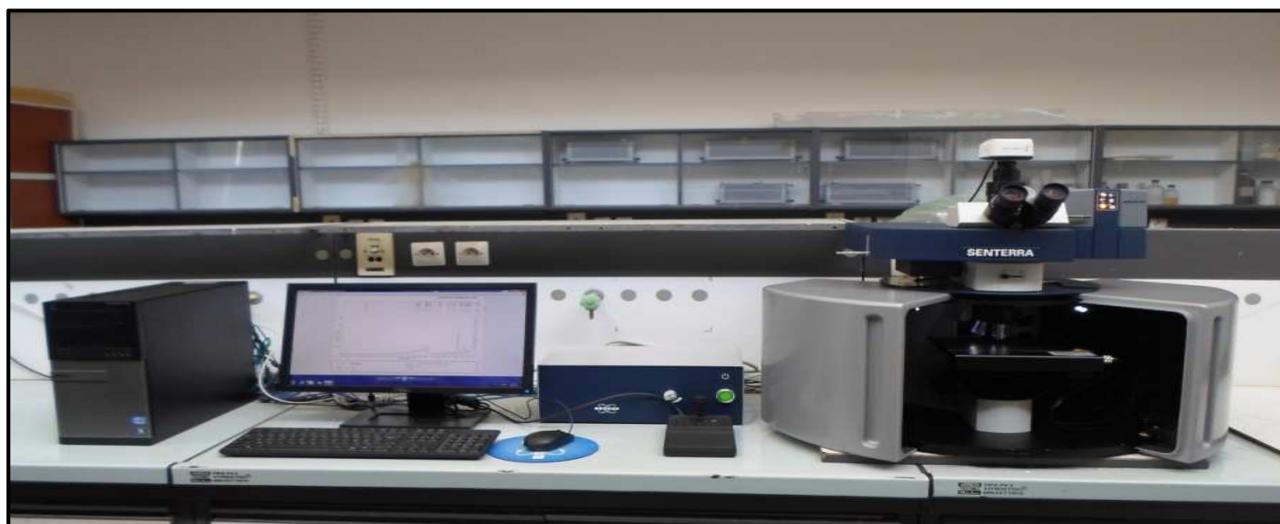


Fig. III. 2 : Spectromètre Raman de l'université de Constantine I.

Dans la spectrométrie Raman, on s'intéresse à ces radiations qui correspondent aux photons de longueur d'onde différente à celle des photons incidents et aux variations d'énergies très faibles, équivalentes aux énergies de vibration et de rotation des molécules. Comme l'indique le schéma ci-dessous (Fig. III. 3) cette variation d'énergie ne correspond pas à un saut entre deux niveaux énergétiques mais entre un niveau énergétique réel et un autre virtuel.

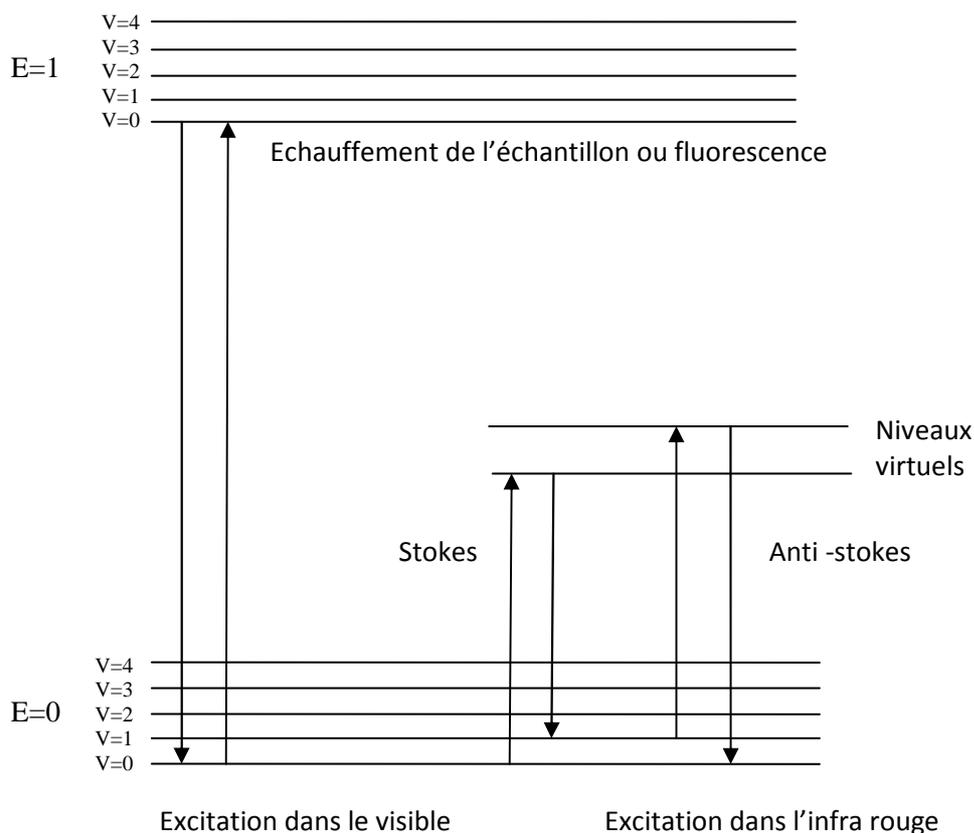


Fig. III. 3 : Diagramme de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser

Ce phénomène qui résulte d'une interaction lumière-matière, met en jeu différents niveaux d'énergie vibrationnels d'une molécule. Après excitation par la lumière et passage à un niveau de plus haute énergie, si le système revient sur le niveau électronique initial, le photon est alors émis à la fréquence du photon incident, mais s'il revient sur un autre niveau vibrationnel, d'énergie plus ou moins faible, le photon émis aura une fréquence différente, plus ou moins grande selon les niveaux concernés. Cette variation de fréquence constitue l'effet Raman. Cette radiation est de très faible intensité, de l'ordre de la millionième de la

lumière diffusée, en pratique des détecteurs très sensibles sont utilisés pour pouvoir mesurer les intensités des photons diffusés.

Le spectre du rayonnement diffusé est constitué par un ensemble de raies. Les fréquences des raies Raman, généralement exprimées en nombre d'onde (cm^{-1}), sont comparées à la raie incidente prise comme référence. Ces valeurs sont reliées aux énergies de vibration dans la molécule et dépendent des atomes mis en jeu. Le spectre Raman nous informe sur les niveaux d'énergie vibrationnels du composé qui permettent son identification au niveau moléculaire et parfois cristallin.

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont l'identification de phases ou de composés chimiques, elles aident à la caractérisation des matériaux, la détermination de la structure moléculaire, l'étude des systèmes amorphes et cristallins.

Le spectre Raman d'un composé indique aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline. Les performances de la spectroscopie Raman sont particulièrement remarquables. Cette méthode spectroscopique est d'une très grande résolution pour l'identification et la caractérisation de composés.

III – 3 – 3 : Conclusion

Cette méthode est tout d'abord non destructive, elle conserve l'objet ou l'œuvre étudié. Elle ne nécessite a priori aucune préparation avant analyse (polissage, pastillage, montage), elle est donc idéale pour l'étude de tout objet de valeur, tels que les objets archéologiques et les objets d'art.

Elle nécessite un petit volume d'échantillon à comparer avec la spectrométrie Infrarouge (IR) qui demande quelques dizaines de milligrammes. Pour faire une analyse avec la spectroscopie Raman on a besoin d'un volume de quelques microns cube ou même un seul microcristal de l'échantillon à analyser.

Elle permet aussi l'étude de milieux non cristallisés tels que le verre, les liquides, les gaz ou toute autre matière organique (ex : charbon de bois, résine).

Autre avantage non négligeable, elle permet d'identifier les différentes sortes de polymorphes d'une même espèce minéralogique. Notons également que, à l'instar de la diffraction X, elle permet d'identifier simultanément la structure physique du matériau analysé ainsi que sa composition chimique élémentaire.

Mais malheureusement cette technique de caractérisation a ses limites, cependant plus le minéral est coloré ou de structure complexe, plus l'analyse par effet Raman est longue. Ceci est dû à une très forte absorption des rayons laser par les minéraux non transparent.

Pour détourner ce problème afin de réduire l'absorption il est quelquefois conseillé d'utiliser un rayonnement laser de même couleur ou bien de couleur très proche de celle de l'échantillon; exemple : un laser vert à ion argon pour les cristaux verts et un laser rouge à néon pour les cristaux rouges (cette idée permet également d'augmenter l'intensité du signal Raman par un effet de résonance ou de pré-résonance).

Les éléments analysés doivent également rester stables sous l'effet d'un échauffement local possible. La solution à ce problème passe par une réduction de l'intensité du laser excitateur ou par une dé-focalisation du point d'impact.

La fluorescence, phénomène fréquent dans la spectroscopie Raman. Elle constitue un inconvénient majeur dans l'étude de certains produits organiques mais mineur dans le cas de certains produits minéraux.

Enfin, certaines phases régies par des règles de symétries bien précises, ne peuvent donner de spectre Raman, tels que NaCl ou certains métaux tels que (Au, Cu ...).

III – 4 : CARACTERISATION STRUCTURALE PAR LA DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X

III – 4 – 1 : Introduction

A la suite de la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro.

En 1912 le physicien Laüe détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons X. La plupart des scientifiques du début du siècle dont Pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés.

En 1913, William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg utilisèrent ce rayonnement pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs

contributions à « l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X » ce qui fut le précurseur à l'utilisation de la diffraction des rayons X.

Depuis, la diffraction cristalline de rayons X révolutionna les débuts de la physique du solide. D'énormes progrès ont été réalisés permettant ainsi d'étudier des matériaux à structures très complexes, non seulement dans des conditions de température et pression ambiantes, mais aussi jusqu'à des pressions de plusieurs millions d'atmosphères à des températures variant de quelques kelvins jusqu'à plusieurs milliers de degrés.

Les recherches dans ce domaine se sont accentuées, pendant les trois dernières décennies. Les perfectionnements importants apportés aux diffractomètres et le développement des techniques d'utilisation du "profil global" des diffractogrammes étaient à l'origine d'un renouveau des caractérisations sur poudres. Certes les déterminations structurales sur monocristaux, par l'étude tridimensionnelle du réseau réciproque, restent de meilleure qualité que celles qu'on peut déduire d'une accumulation monodimensionnelle d'observations, mais il n'est pas toujours possible d'obtenir des monocristaux et encore mieux des monocristaux de dimensions suffisantes pour des études radiocristallographiques.

Aujourd'hui la diffraction des rayons X intervient dans des domaines scientifiques variés : sciences des matériaux, physique du solide, chimie, biochimie, minéralogie, géologie, pharmacie, archéologie,...

III – 4 – 2 : Principe

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires qui contiennent des atomes : certains plans contiennent bien plus d'atomes que d'autres. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) appelée distances inter-réticulaires. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du minéral (Fig. III. 4).

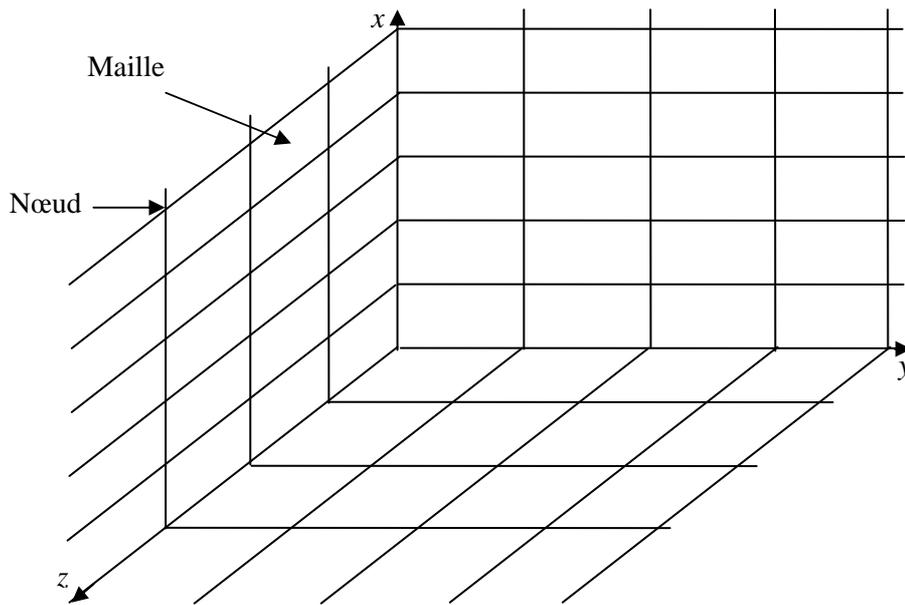


Fig. III. 4. Organisation triperiodique d'un cristal

De la même manière que les rayons lumineux quand ils sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique, un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit peut diffracter au contact des plans réticulaires. Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes.

La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée par W.L. Bragg et G. Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg. Ils ont développé le principe de base de la diffraction qui signifie qu'un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg (Fig. III. 5) tel que :

$$\sin \theta = n \lambda / 2d_{(h, k, l)} \quad \text{III} - 1$$

Les phénomènes d'interférence vont fournir des rayons X diffractés d'énergie suffisante pour être détectés.

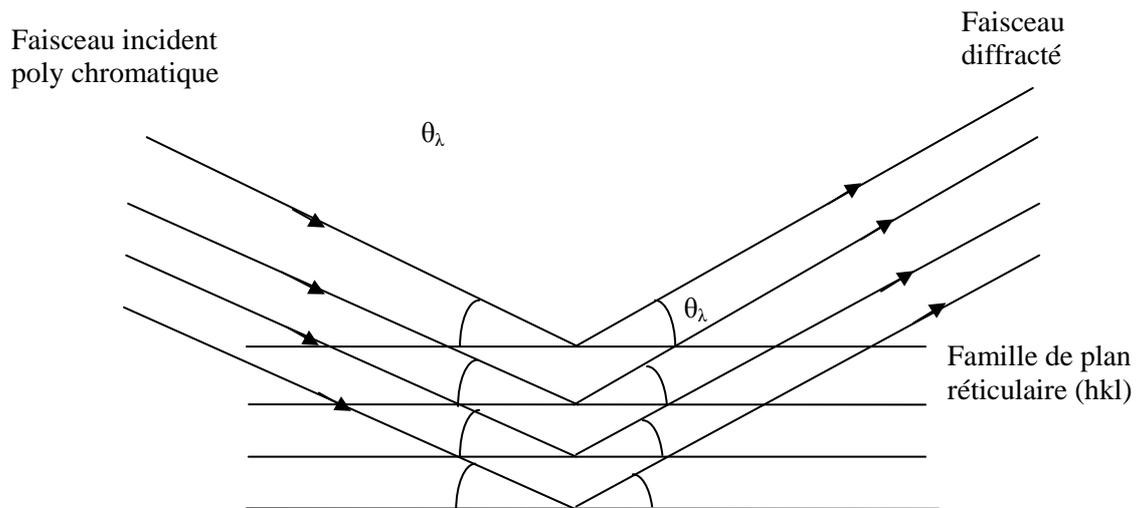


Fig. III. 5 : Principe de la loi de Wulff-Bragg

Les mesures sont effectuées par un goniomètre, source de rayons X de longueur d'onde de l'ordre de 0,5 à 2.5 Å et d'un détecteur ou d'un film photographique.

III – 4 – 3 : Différentes méthodes de la diffraction des R X

Selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir et la nature du matériau, selon l'état de l'échantillon (en cristal ou en poudre), différentes analyses et méthodes sont possibles.

III – 4 – 3 – 1 : La méthode de Laüé

Elle utilise un petit cristal ou une section plane dans un cristal que l'on expose à un faisceau poly-chromatique de rayons X. L'immobilité du cristal fait que certaines incidences des rayons X avec les plans réticulaires satisfont la relation de Wulff-Bragg. Les rayons diffractés forment des taches sur un cliché qui permettent de déterminer la symétrie cristalline.

III – 4 – 3 – 2 : La méthode du cristal tournant

Cette méthode est destinée au monocristal de bonne qualité. Le petit cristal qui est placé au centre de la chambre, tourne autour de son axe et reçoit le faisceau incident de rayons X

monochromatique. Les rayons diffractés font apparaitre des taches sur la plaque photographique. On peut ainsi étudier le réseau cristallin.

III – 4 – 3 – 3 : La méthode des poudres ou de Debye-Scherrer

C'est la méthode la plus utilisée. Elle est destinée aux matériaux qui sont sous forme de poudre ou lorsque le matériau est réductible à une fine poudre. Ce qui est généralement toujours possible à obtenir.

La poudre microcristalline disposée sur une petite baguette de verre, dans un petit capillaire ou encore étalée sur une lame mince spéciale reçoit le faisceau de rayons X qui est ici monochromatique. Parmi tous les petits cristaux (cristallites) présents, orientés d'une façon aléatoire, il y en a suffisamment qui présentent des faces cristallines qui forme avec les RX une incidence qui vérifie la condition de Bragg.

Les rayons diffractés sont enregistrés donc soit sur un film photographique avec une chambre cylindrique (Fig. III. 6) où l'on obtient des anneaux concentriques dont chacun représente une distance réticulaire, soit sur un diffractogramme en utilisant un compteur de rayons X (Geiger-Muller) qui détectera les rayons diffractés et leur différente intensité où l'on obtient une succession de 'pics' correspondant à des angles précis : chacun de ces pics correspond à une distance réticulaire.

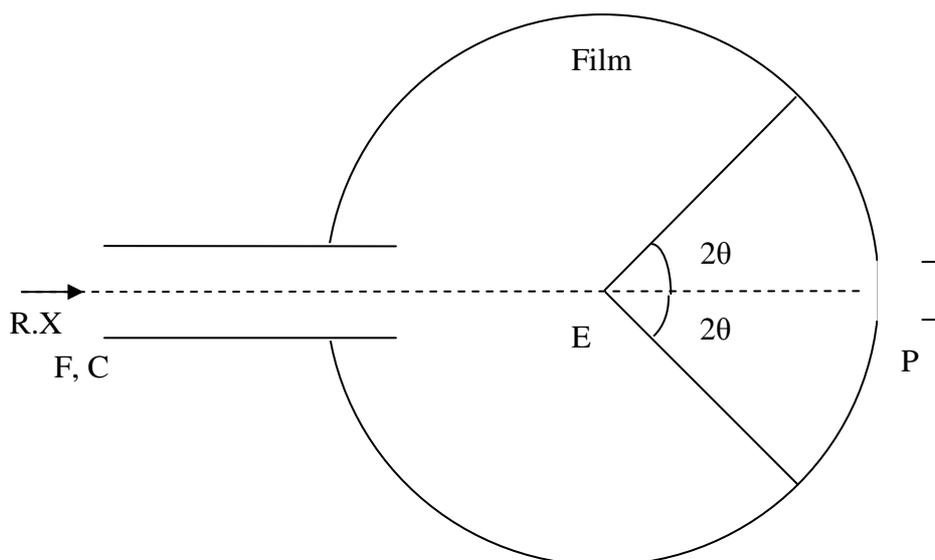


Fig. III. 6 : schéma simplifiée de la chambre de Debye-Scherrer

F, C = fente, collimateur du rayonnement X.

E = place de l'échantillon.

P = puits d'absorption des rayons X.

Compte tenu de la difficulté d'élaborer des monocristaux pour toute sorte de matériaux, la diffraction des rayons X sur les poudres reste la plus convoitée pour la caractérisation des matériaux. Elle peut être utilisée aussi bien pour la caractérisation des matériaux synthétisés sous forme monocristalline que nous pouvons transformer en poudre, et pour la caractérisation des matériaux obtenus sous la forme polycristalline. Elle est considérée comme la plus facile et la plus générale. C'est pourquoi nous avons consacré un chapitre dans lequel nous allons développer de manière détaillée cette méthode et par la même occasion introduire notre contribution à la diffraction des rayons X par les poudres, qui concerne l'indexation des spectres et la détermination des paramètres de maille.

III – 4 – 4 : Conclusion

La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet en générale de déterminer les positions des atomes dans un cristal, mais pour cela, dans beaucoup de cas l'obtention de monocristaux est nécessaire. A l'heure actuelle, la technique Riedvelt se développe pour résoudre des structures à partir de poudres cristallines. Elle n'est pas encore utilisable pour la résolution de grosses structures. Toutefois, tout cela ne s'applique qu'aux composés cristallins. Actuellement, des techniques de résolution à partir de poudre amorphe par résonance magnétique nucléaire (RMN) font l'objet de recherches récentes mais nécessitent encore l'utilisation des paramètres mesurés par diffraction des rayons X.

CHAP IV : DIFFRACTION DES POUDRES

IV – 1 : INTRODUCTION

La diffraction des rayons X ou des neutrons par des échantillons polycristallins est l'une des plus importantes techniques analytiques largement utilisée pour la caractérisation des matériaux. Depuis la découverte de cette technique, l'estimation des propriétés de la matière cristalline à travers la poudre est devenue considérable et l'élaboration des monocristaux des matériaux pour cette fin, est devenue de peu d'intérêt, sauf pour la détermination de la structure cristalline ou pour l'étude de toute autre propriété physique fondamentale. Dans l'ensemble, la diffraction de poudre est un moyen d'investigation large, des propriétés physiques, chimiques ou mécaniques des matériaux. Elle est également de nature interdisciplinaire, c'est une technique applicable aux études de comportement des semi-conducteurs et supraconducteurs et aussi les alliages, les catalyseurs, les minéraux et les polymères pharmaceutiques.

La différence fondamentale entre la diffusion cohérente de plans d'atomes d'espacement 'd' dans un monocristal et une poudre aléatoire est que les faisceaux diffractés à partir de cristallites individuelles dans la poudre génèrent des cônes avec demi-angle 2θ , tels que ;

$$2\theta = \sin^{-1}(\lambda / 2d) \quad \text{IV – 1}$$

λ étant la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Dans la représentation de l'espace réciproque, les réseaux associés aux cristallites individuelles sont orientés de façon aléatoire et les nœuds de ces réseaux sont déterminés par le vecteur de position :

$$d^* = ha^* + kb^* + lc^* \quad \text{IV – 2}$$

Où $d^* = 1/d$ et a^* , b^* , c^* sont les vecteurs définissant la maille réciproque unitaire et h, k, l, sont les indices de Miller, qui sont proportionnels aux cosinus directeurs des plans en question. Ainsi:

$$d^* = 2\lambda^{-1} \sin \theta \quad \text{IV – 3}$$

Dans une expérience de diffraction par poudre, une représentation de l'intensité diffractée en fonction de la distance d^* est normalement obtenue. Deux types d'expériences

sont possibles ; la dispersion angulaire, dans laquelle un rayonnement monochromatique est utilisé, et la dispersion d'énergie pour laquelle l'angle de diffusion est fixée. Dans certaines applications, la variation de l'intensité en fonction de d^* est très suffisante. Dans d'autres cas, il est nécessaire de reconstruire le réseau en 3 dimensions.

L'application pour laquelle la diffraction de poudre est la plus largement utilisée est l'identification des matériaux inconnus. Cette situation a connu une véritable révolution ces dernières années, avec l'introduction de disques compacts pour stocker des données standards et le développement des logiciels d'accès et de recherche dans les bases de données. L'identification de phase a été introduite au début de l'histoire des méthodes de poudre, avec le papier classique de Hanawalt, Rinn et Frevel [20] qui contient des données pour 1000 substances en poudre. Ce fut le précurseur du fichier de diffraction des poudres (PDF), qui est maintenant administré et distribué par le Centre international de données de diffraction (ICDD). Le PDF (1995) contient des données de plus de 70 000 substances.

La seconde application à prendre en considération est le raffinement de structures cristallines par moyen de données obtenues à partir de poudres cristallines. Ceci a été rendu possible par des progrès significatifs dans l'instrumentation et l'amélioration des ordinateurs numériques au cours des années 1960 et a été lancé par *Rietveld* [21-22], dont le nom a depuis été associé à la méthode. En effet, l'introduction de la méthode de *Rietveld* pour l'affinement de la structure a été l'un des principaux facteurs qui a donné lieu à la véritable renaissance des méthodes de poudre qui a eu lieu au cours de l'année 1970 [23].

Au cours des dernières années, l'ultime étape dans les études structurales a été réalisée par l'obtention de solutions des structures relativement complexes à partir des données de la diffraction sur poudre, c'est un domaine où d'importants progrès continuent d'être réalisés. Cette évolution remarquable a beaucoup profité de l'amélioration dans la résolution des instruments et des progrès apportés aux méthodes utilisées à chaque étape de l'analyse. Il s'agit notamment de l'élaboration des procédures d'indexation puissantes, par lesquelles un réseau réciproque de 3 dimensions peut être reconstruit à partir des données de diffraction d'une dimension, l'extraction des intensités intégrées des réflexions de Bragg qui se chevauchent, par des techniques de modélisation développées et la possibilité d'affiner les coordonnées atomiques par la méthode de *Rietveld*.

Les applications classiques de la diffraction par les poudres, comme l'analyse quantitative des échantillons qui contiennent un mélange de phases et des études de la microstructure, ont également bénéficié de l'amélioration de l'instrumentation et des

équipements informatiques. Une mine d'informations peut maintenant être obtenue sur les propriétés de microstructure des matériaux à faible symétrie, alors qu'auparavant, les imperfections structurales, ne pouvaient être étudiées en détail que pour les structures de haute symétrie.

Enfin, un développement passionnant de la diffraction par les poudres est rendu possible par les améliorations de la performance des détecteurs et autres équipements auxiliaires qui a eu lieu dans le domaine de la diffraction non ambiante. Les données peuvent être obtenues sur une large plage de température ou de pression et des expériences dynamiques peuvent être effectuées en changeant l'environnement de l'échantillon. Ainsi des études en temps réel peuvent être faites au moment ou des changements dans la structure ou microstructure s'effectuent lorsqu'un échantillon est soumis à certaines perturbations externes. Cela a des applications dans l'étude des transformations de phase ou à la suite de réactions à l'état solide.

Toutes les branches de la science ont bénéficié des développements spectaculaires dans les installations informatiques au cours des dernières années et la diffraction de poudre n'a pas fait exception. En général, les besoins informatiques dans ce domaine ne sont pas indûment exigeants et les analyses peuvent généralement être effectuées au moyen d'un ordinateur personnel (PC). Inévitablement, le développement de logiciels a été considérable et de nombreux programmes ont été adaptés pour une utilisation sur PC. Plus de 650 programmes sont actuellement disponibles et sont répertoriés dans le *World Directory of Powder Diffraction Programs*, compilés sous les auspices de la *Commission on Powder Diffraction* de *International Union of Crystallography* (IUCr) et mise à jour régulièrement. Beaucoup de programmes dans les domaines publics sont en effet obtenus par la *Program Exchange Bank*. En outre, un projet de collaboration informatique dans la diffraction des poudres (CCP14), parrainé par *the Engineering and Physical Sciences Research Council* (EPSRC), a été lancé en 1994 au Laboratoire de Daresbury en vue de collecter un ensemble de programmes de base pour l'analyse des données de poudre. Ceux ci sont librement disponibles pour les utilisateurs académiques et on peut y accéder via un courrier électronique.

Bien que toutes les principales utilisations de la diffraction de poudre ont été couvertes dans cette introduction, certaines applications ont, en raison de l'espace restreint, été omises ou seulement traitées brièvement. Celles-ci portent surtout sur des échantillons qui sont intermédiaires entre polycristallins et monocristaux. Elles comprennent les techniques de la

diffraction en incidence rasante utilisées pour caractériser les couches minces et multicouches, ainsi que pour l'étude de la texture et la mesure des contraintes résiduelles.

Parmi les nombreuses applications de la diffraction de poudre, l'avancée la plus significative au cours des dernières années a été la détermination des structures cristallines à partir des données de la poudre. La contribution à la compréhension du comportement des supraconducteurs et des zéolithes à haute Tc, par exemple, ou pour élucider les complexités des structures semi-conductrices à des pressions ultra-haute. D'autres progrès importants au cours de la dernière décennie ont été la modélisation en 3 dimensions des imperfections structurelles dans les études dynamiques des phénomènes hors équilibre. Un développement très récent qui est la détection, à l'aide d'une source de rayonnement synchrotron, de la diffusion magnétique de rayons X par un échantillon de poudre [24]. Ce sont tous des domaines dans lesquels des progrès sont susceptibles d'être réalisées à l'avenir, tant que des sources intenses de rayonnement et instruments à haute résolution sont plus largement disponibles, mais peut-être le développement le plus radical sera en analysant la structure et la microstructure des particules individuelles ou des grains dans un échantillon polycristallin.

Notons que ce texte que nous avons utilisé comme introduction et qui montre de manière très précise l'utilité et les perspectives de cette technique à été, en gros, tirée d'un ouvrage écrit par deux grands spécialistes de la diffraction des poudres Messieurs J Ian Langford et Daniel Louër [25] à qui nous rendons un grand hommage pour le développement qu'a connue la cristallographie et cela grâce aux efforts qu'ils ont fourni sans relâche durant toute leurs vie professionnel.

Dans la suite de cette étude, nous nous restreindrons à la méthode de "diffraction angulaire sur poudre", dite aussi "à longueur d'onde fixe". La méthode à "angle fixe" en "dispersion d'énergie" est moins utilisée mais s'avère d'une grande utilité pour des expériences à environnements limités : études sous hautes pressions ou à très hautes températures par exemples.

IV – 2 : PRINCIPE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE

La méthode de diffraction sur poudre, à l'aide de sources de rayons X conventionnels, a été conçu indépendamment en 1916 par Debye et Scherrer [26], à qui le mérite a été attribué, et en 1917 par Hull [27-28] aux États-Unis.

Bien que la diffraction des rayons X sur poudre représente une projection à une dimension de l'espace réciproque qui est tridimensionnel, elle permet de donner un certain nombre d'informations importantes qui parfois ne sont pas aussi complètes que celles données par la diffraction sur monocristal. Mais compte tenue des efforts supplémentaires qu'il faut faire et les difficultés qu'il faut surmonter pour obtenir un monocristal, ses résultats sont considérés comme très satisfaisants.

Dans une expérience de diffraction de rayons X sur poudre, l'échantillon est un solide sous forme de poudre que nous considérons comme polycristallin. Il est placé dans une enceinte appropriée puis irradié par une source focalisée. Les rayons X qui diffusent de manière élastiques, seront collectés par un détecteur avec une intensité maximale pour les plans cristallins en incidence de Bragg, cette façon de faire est connue sous le nom de la méthode de poudre.

Cette méthode consiste à exposer un porte échantillon, remplie de poudre de substance qu'on veut caractériser, à un faisceau fin de rayons X monochromatique. La rotation de l'échantillon autour de lui-même permet alors d'exposer les différents cristallites qui forme la poudre, au faisceau de rayons X. La disposition aléatoire des cristallites fait en sorte qu'à chaque fois qu'une famille de plan reçoit la radiation sous l'incidence de Bragg, cette radiation est diffusée de façon élastique sous forme de cône (Fig. IV. 1).

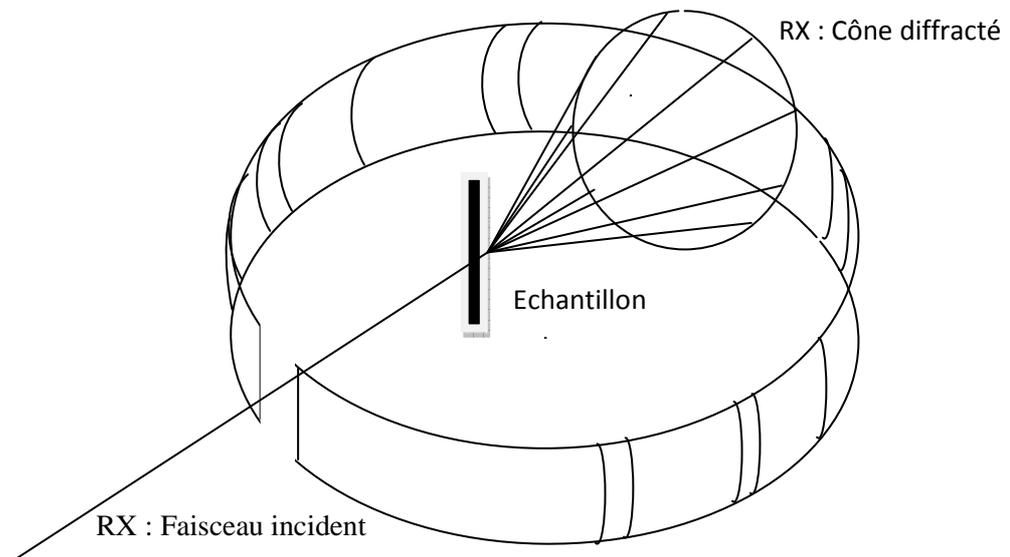


Fig. IV. 1 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

Cette expérience est réalisée dans une chambre cylindrique de diamètre compris entre 6 et 12 cm (Fig. IV. 2). Equipée d'un porte échantillon placé au centre et d'un détecteur placé sur le contour afin de collecter les radiations diffusées.



Fig. IV. 2 : Diffractomètre de poudre de l'université de Constantine I

IV – 3 : EXPLOITATION D'UN DIAGRAMME DE POUDRE

L'exploitation d'un bon diagramme de poudre, qui consiste à mesurer les intensités des pics de diffraction et leurs positions angulaires, peut nous donner beaucoup de renseignements (morphologiques, physiques, chimiques,...., etc.), intéressants qui caractérisent le matériau étudié, parmi ces informations il y a : la taille du grain de la poudre, la maille cristalline, la disposition atomique dans la maille et bien d'autres caractéristiques qui peuvent être utiles à connaître.

IV – 3 – 1 : Mesure de la taille des cristallites

Si nous supposons que la contribution instrumentale ainsi que celle des microdéformations, dues à la variation locale des paramètres de la maille qui engendrent une dispersion Δd des distances inter-réticulaires autour d'une valeur moyenne, sont d'effets

négligeables sur l'élargissement du pic de diffraction, alors la taille des cristallites peut être déterminée par la formule de Scherrer [29], en mesurant la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg. Cette formule montre que l'élargissement (caractérisé par la largeur intégrale) est inversement proportionnel à la dimension apparente de la cristallite (D) :

$$\beta = K \lambda / D \cos \theta \quad \text{IV - 4}$$

Où λ : longueur d'onde des rayons X,

D : diamètre de la cristallite.

θ : position du pic.

K : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1). Cette formule montre que l'élargissement due à l'effet de taille dépend aussi de l'angle de diffraction.

La diffraction de poudre est l'une des rares méthodes qui permettent de déterminer la taille approximative du grain d'où l'intérêt de cette méthode qui permet de déduire si les matériaux étudiés sont de nature nanométrique ou micrométrique.

IV – 3 – 2 : Mesure des intensités intégrées

L'intensité diffractée contient des informations essentielles sur l'arrangement structural, c'est-à-dire sur la position des atomes dans la maille. En effet, l'intensité intégrée I d'une raie de diffraction définie par sa position de diffraction 2θ ou bien par la distance inter-réticulaire d qui lui correspond et qui est exprimé en fonction des indices de Miller et des paramètres de la maille, est proportionnelle au carré du module du facteur de structure F défini comme :

$$F = \sum f_i N_i \exp(j2\pi (h \cdot x_i + ky_i + lz_i)) \quad \text{IV - 5}$$

Où h, k et l ; sont les indices de Miller de la famille de plan réticulaire.

x_i , y_i et z_i ; représentent la position de l'atome i dans la maille.

N_i ; c'est le taux d'occupation de l'atome i sur le site.

f_i ; est, le facteur de diffusion atomique.

Ce calcul théorique de l'intensité permet aussi l'affinement de la structure cristallographique des composés, en ajustant les intensités calculées aux intensités observées.

IV – 3 – 3 : Mesure des positions des raies de diffraction

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad \text{IV – 6}$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident.

A partir des angles de diffraction, on calcule les distances inter-réticulaires d_{hkl} , qui nous permettent à leur tour de déterminer qualitativement les phases présentes dans le composé, en procédant par comparaison des distances inter-réticulaires observées avec celles des composés listées dans des bases de données (fichiers JCPDS) si le composé est connu et répertorié.

Dans le cas où le composé est nouveau, pour l'identifier et le répertorier, l'indexation est l'étape la plus importante dans cette opération, elle consiste à proposer une maille cristalline (cubique, quadratique, orthorhombique, hexagonale, monoclinique ou triclinique) qui permet d'affecter des indices de Miller aux "réflexions observées". Pour rendre cette opération possible, il existe plusieurs logiciels gratuits et disponibles sur internet. Les plus utilisés sont DICVOL [30], TREOR [31] et ITO [32-33].

D'autre part, ces dernières années ont vu le développement de nombreux logiciels, souvent universitaires et libres d'accès, tant dans le domaine des monocristaux que dans celui des poudres, que les concepteurs tiennent à rendre accessibles à des non initiés. Dans ce domaine nous avons contribué avec un logiciel nommé 'I.C.G' [34] (qui signifie en langue française ; indexation par construction géométrique) ou 'I.G.C' (en anglais ; indexing by geometrical construction) de performance très acceptable et que nous allons exposer en détail dans les paragraphes suivants.

IV – 3 – 3 – 1 : Indexation par construction géométrique (I. C. G)**IV – 3 – 3 – 1 – 1 : Introduction**

Dans la littérature cristallographique, à chaque fois qu'on a affaire à des données de diffraction de poudre, l'indexation est la première étape à réaliser. Depuis les années 1960, de nombreux chercheurs s'y sont intéressés, et ont essayé de trouver des méthodes de calcul analytiques, pour franchir de manière efficace cette étape.

Parmi ces méthodes, trois ont émergé et ont souvent été utilisées, à savoir: *ITO*, *TREOR* et *DICVOL91*.

ITO : est basé sur une méthode initialement proposée par C. Runge [35] et enrichi par ITO et de Wolff [36-37]. Une zone cristallographique dans l'espace réciproque (c-à-d. un plan passant par l'origine) peut être définie par l'origine elle-même et deux points quelconques du réseau. Si Q' et Q'' sont des distances au carré des deux points de l'origine ($= 1/d^2$), la valeur Q d'un point quelconque appartenant à la zone peut être définie par :

$$Q_{m,n} = m^2 Q' + n^2 Q'' + mnR \quad \text{IV - 7}$$

Où m et n sont des entiers, $R = 2\sqrt{Q'Q''} \cos \varphi$ et où φ est l'angle entre les vecteurs de position de ces deux points alors :

$$R = (Q_{m,n} - m^2 Q' - n^2 Q'') / mn \quad \text{IV - 8}$$

Selon l'algorithme, toutes les valeurs observées Q_{hkl} et des entiers naturels m, n sont insérées dans l'équation IV-8 : un grand nombre de valeurs de R est obtenu et conservé. Certains d'entre eux sont égaux dans des limites convenables d'erreur. A partir de ces valeurs l'angle entre les vecteurs de base de la zone est facilement déterminé. La procédure est répétée pour les zones différentes (par exemple, pour les différentes paires Q' et Q'').

Les zones les plus importantes seront celles pour lesquelles la valeur de R est trouvée à plusieurs reprises. Une fois la recherche de zones a été effectuée, les prochaines étapes d'*ITO* sont les suivantes:

- (a) Trouver des paires de zones présentant un côté commun.
- (b) Déterminer l'angle entre la paire de zones pour enfin décrire la maille.

La méthode a été généralisée par Visser [38] qui prend en compte explicitement l'espace de symétrie réciproque. Le programme *ITO* est très efficace pour indexer les diagrammes des composées de faible symétrie.

TREOR : commence par l'analyse de symétrie cubique et étape par étape effectue des tests pour les systèmes cristallins de symétrie inférieure. Pour chaque système étudié TREOR sélectionne la "base de raies", un terme utilisé signifiant, les raies de diffraction qui apparaissent aux petits angles 2θ , à chaque fois des indices de Miller, leurs sont associées pour trouver la maille élémentaire. Cinq raies de base sont généralement suffisantes pour les tests orthorhombiques, tandis que sept raies de base peuvent ne pas suffire pour les tests

monocliniques en raison de la présence d'une zone dominante qui favorise parfois l'apparition de la solution dans les plus hautes symétries.

Tester plusieurs combinaisons différentes de raies de base peut permettre de trouver une solution correcte, même dans le cas où une ou plusieurs raies de base sont affectées d'erreurs. Enfin la solution juste est trouvée si la figure de mérite $M_{20} \geq 10$ [39], en tolérant une raie non indexée parmi les 20 premières raies du diagramme.

Le succès de TREOR est lié à l'ensemble des paramètres standards suggérés par l'expérience accumulée des auteurs [31]. En cas d'échec, ces paramètres peuvent être facilement modifiés par l'utilisateur via des mots clés appropriés dans le fichier d'entrée. La méthode a été classée par Shirley [40] comme semi-exhaustive, parce que les déductions sont faites judicieusement afin de limiter la taille du champ de recherche des solutions dans le but de gagner dans la vitesse d'exécution.

DICVOL91 : Il a une approche d'indexation basée sur la méthode de dichotomie, introduite par Louër et Louër [41]. Shirley définit cette méthode comme étant "probablement la meilleure stratégie exhaustive parmi les méthodes d'indexation des diagrammes de poudre". La version originale du programme a été écrite pour une symétrie orthorhombique et plus. Plus tard, la méthode a été étendue aux symétries monocliniques [42] et tricliniques [30].

Le procédé dichotomie est basé sur la variation dans l'espace direct, par incréments finis, de la longueur des bords des mailles et des angles inter axiales (une recherche de dimension m , où m est le nombre d'inconnues de paramètres de maille) : les variations sont réduites quand on a une solution possible. L'exemple suivant pour le système cubique peut aider à comprendre comment fonctionne DICVOL91. Le paramètre a ($= b = c$) est varié de la valeur minimale a_0 à la valeur maximale a_M en utilisant un pas $p=0.5 \text{ \AA}$. Le domaine de recherche est situé dans l'intervalle $[a_0 + np, a_0 + (n+1)p]$ où n est un entier variable.

$$Q_-(hkl) = (h^2 + k^2 + l^2) / [a + (n + 1) p]^2 \quad \text{IV - 9}$$

$$Q_+(hkl) = (h^2 + k^2 + l^2) / [a + n p]^2 \quad \text{IV - 10}$$

Si, pour une valeur donnée n , toutes les raies observées Q_i satisfont la relation :

$$Q_-(hkl) - \Delta Q_i < Q_i < Q_+(hkl) + \Delta Q_i \quad \text{IV - 11}$$

Où ΔQ_i est l'incertitude tolérée, alors le domaine de recherche est divisée par deux et la procédure se poursuit jusqu'à l'étape où l'on arrive à $p/2^6 = 78 \times 10^{-4} \text{ \AA}$

Cette procédure de recherche se fait de la plus haute à la plus basse symétrie en partageant le volume de recherche en tranche de 400 \AA^3 , sauf pour la symétrie triclinique pour laquelle, il a été choisi de limiter cette tranche selon ce qu'a suggéré Smith [43].

$$V_{\text{est}} = 1.6 d^3 / (1/N - 0.0052) \quad \text{IV-12}$$

Cet auteur propose une méthode d'estimation du volume de la maille unitaire (V_{est}) directement à partir des données expérimentales obtenues par la diffraction de poudre, en utilisant d et N , où d est la valeur de la N^{eme} raie (i.e., si $N = 20$ et d_{20} est la 20^{eme} raie observée, alors $V_{\text{est}} \approx 13.39d_{20}^3$). DICVOLT91 est hautement sensible à la qualité des données.

L'examen de l'indice de citation (ISI - Web of Science) montre que ces trois programmes sont traditionnellement choisis par la communauté de diffraction de poudre à des fins d'indexation. Les nombres de citation de ces trois documents sont d'un ordre de grandeur plus élevé que ceux de toutes les autres publications concernant les programmes d'indexation (581, 511 et 278 citations dans les périodes de 1975-2000, 1986-2000 et 1992-2000 pour *ITO*, *TREOR* et *DICVOL*, respectivement). Ces trois programmes classiques sont intégrés avec sept autres dans la 'compilation' *CRYSFIRE* suite [44].

En outre, la croissance de la puissance des machines informatiques, la résolution et la précision des appareils d'enregistrement, ont permis l'émergence d'autres méthodes, toutes visant à accroître la probabilité d'obtenir une bonne indexation. A cette fin, *GAIN* [45] utilise l'algorithme génétique. Cette approche explore la méthode Le Bail [46] pour affiner les profils de raies. *X-Cell* [47] explore les dichotomies successives combinées à la recherche de l'erreur due au décalage du zéro en autorisant des raies non indexées. En outre, *McMAILLE* [48] fait appel à des processus de Monte-Carlo sans oublier *MRIAAU-AUTOX* [49-50], et enfin *CRYSFIRE* suite qui emploie plusieurs programmes de manière complémentaire, parmi eux *ITO*, *DICVOL* et *TREOR*.

Néanmoins, ces méthodes ont montré à travers le temps, leurs limites à répondre aux exigences qui n'ont pas été prévues et qui demandent plus de ressources et d'efforts. Par exemple, on peut citer l'erreur due au décalage du zéro, l'erreur angulaire absolue de position des raies de diffraction, la présence d'impuretés, ainsi de suite. Par conséquent, des versions

améliorées sont trouvées dans la littérature. Cependant, nous trouvons *DICVOL04* [51-52], dans lequel, les auteurs ont élaboré une technique qui traite l'erreur due au décalage du zéro et qu'ils ont introduit dans *DICVOL91*. Par la suite, les mêmes auteurs ont construit *DICVOL06* [53], en introduisant une nouvelle stratégie dans *DICVOL04* pour limiter le risque de rater des solutions. D'autre part, dans *N-TREOR* [54], les auteurs ont amélioré *TREOR90*, en le rendant plus exhaustive et capable d'affiner la maille unitaire sélectionnée automatiquement. Enfin, dans *N-TREOR09* [55], les auteurs ont introduit une nouvelle figure de mérite.

A ce stade, il est intéressant de noter que ces méthodes restent insuffisantes car la solution n'est pas toujours unique, les facteurs de mérite, exploités pour identifier la maille correcte, peuvent être inefficaces et il appartient à l'utilisateur de sélectionner la solution la plus appropriée. Cela est souvent difficile, car le nombre de solutions dépend essentiellement de la qualité des données et il est clair que plus les mesures sont mauvaises et plus le nombre de solutions est important, par conséquent l'utilisateur pourrait s'égarer en cherchant la bonne.

Contrairement aux méthodes existantes, qui sont de calcul complexe, ici nous présentons une méthode basée uniquement sur une approche géométrique, capable de résoudre le problème d'indexation des diagrammes de diffraction de poudre. Elle nous permet de trouver les paramètres de maille à partir des données expérimentales.

Il est bien connu que les méthodes proposées dans la littérature font une utilisation directe des données expérimentales pour construire la maille, alors que notre approche exploite ces données expérimentales pour calculer des valeurs théoriques, qui pourraient être des multiples des longueurs de deux des trois vecteurs de base de la maille élémentaire, et utilise ensuite les valeurs expérimentales avec ces nouvelles valeurs pour construire la maille. Pour montrer l'efficacité de l'algorithme proposé, qui ne nécessite que des limitations mineures dans les dimensions linéaires ($<35 \text{ \AA}$) et en volume ($<4500 \text{ \AA}^3$), plusieurs exemples sont traités. Pour tous les cas étudiés, à l'exception de la symétrie triclinique qui prend beaucoup de temps, le programme correspondant écrit en FORTRAN, est exécutée dans un délai raisonnable (moins de 3 minutes avec un processeur à 3 GHz).

Les multiples cas que nous avons traités numériquement, ont montré l'efficacité de l'approche proposée et sa capacité à surmonter les difficultés fréquemment rencontrées tels que, l'erreur due au décalage du zéro, l'erreur angulaire absolue de la position des raies, ainsi que les problèmes liés aux mailles de grands volumes. Notons que la méthode proposée traite toutes les symétries, sauf la symétrie rhomboédrique, que nous avons incluse dans la symétrie hexagonale.

Cette partie est organisée comme suit. Dans les sections 2, 3, et 4, on va respectivement présenter la théorie de l'approche envisagée, décrire la mise en œuvre de la méthode proposée et traiter la détermination des erreurs de point zéro. Dans la section 5, nous discuterons le problème inhérent aux impuretés. Dans la section 6, nous décrirons l'algorithme proposé. Puis dans les sections 7 et 8, nous donnerons des exemples numériques. Enfin, dans la Section 9, on présentera quelques remarques.

IV – 3 – 3 – 1 – 2 : *La Méthode de l'indexation I.C.G.*

IV – 3 – 3 – 1 – 2 – 1 : Principe de la méthode

Dans le but de clarifier l'idée de base utilisée dans ce travail, nous donnons dans cette partie un aperçu sur les concepts de la géométrie classique que nous avons utilisé. Nous considérons trois distances p_1 , p_2 et p_3 . Le triangle de côtés p_1 , p_2 et p_3 , que nous utilisons aussi comme rayons de cercles, peut alors être construit (voir Figure. IV. 3).

Soit (Oxy) un système de coordonnées orthonormé dans lequel p_1 est sur l'axe Ox. Le point d'intersection E de p_2 et p_3 , qui sont les deux autres cotés du triangle de base p_1 , est de coordonnées (x, y) telle que :

$$x = (p_1^2 - p_3^2 + p_2^2) / 2p_1 \quad \text{IV – 13}$$

$$y = \sqrt{p_2^2 - x^2} \quad \text{IV – 14}$$

Notons que x peut prendre des valeurs négatives.

En pratique le point E est obtenu par l'intersection de deux cercles, l'un de rayon p_2 et de centre l'origine O du système de coordonnées, et l'autre de rayon p_3 et de centre le point de coordonnées $(p_1, 0)$.

D'autre part, il est bien connu que l'angle entre deux côtés peut être facilement déduit géométriquement. Autrement dit, si β^* est l'angle entre Ox et le segment de droite OE, alors :

$$\text{Cos } \beta^* = x/p_2 \quad \text{IV – 15}$$

Pour éclaircir cette idée et lier celle-ci au sujet qui nous concerne, prenant un exemple concret ; Dans le cas où p_1 , p_2 et p_3 sont les vecteurs du réseau réciproque, correspondant

respectivement, aux réflexions d'indices (100), (001) et (-101), le triangle de la figure. IV. 3 décrirait une face de la maille réciproque et β^* serait son angle à l'origine.

Pour construire les autres faces de la maille, le procédé de construction ci-dessus est répété pour toutes les distances réciproques, ce qui permettra la détermination complète de la maille.

Notons que la longueur du vecteur $p_i = 1/d_{hkl}$, où d_{hkl} est la distance inter réticulaire.

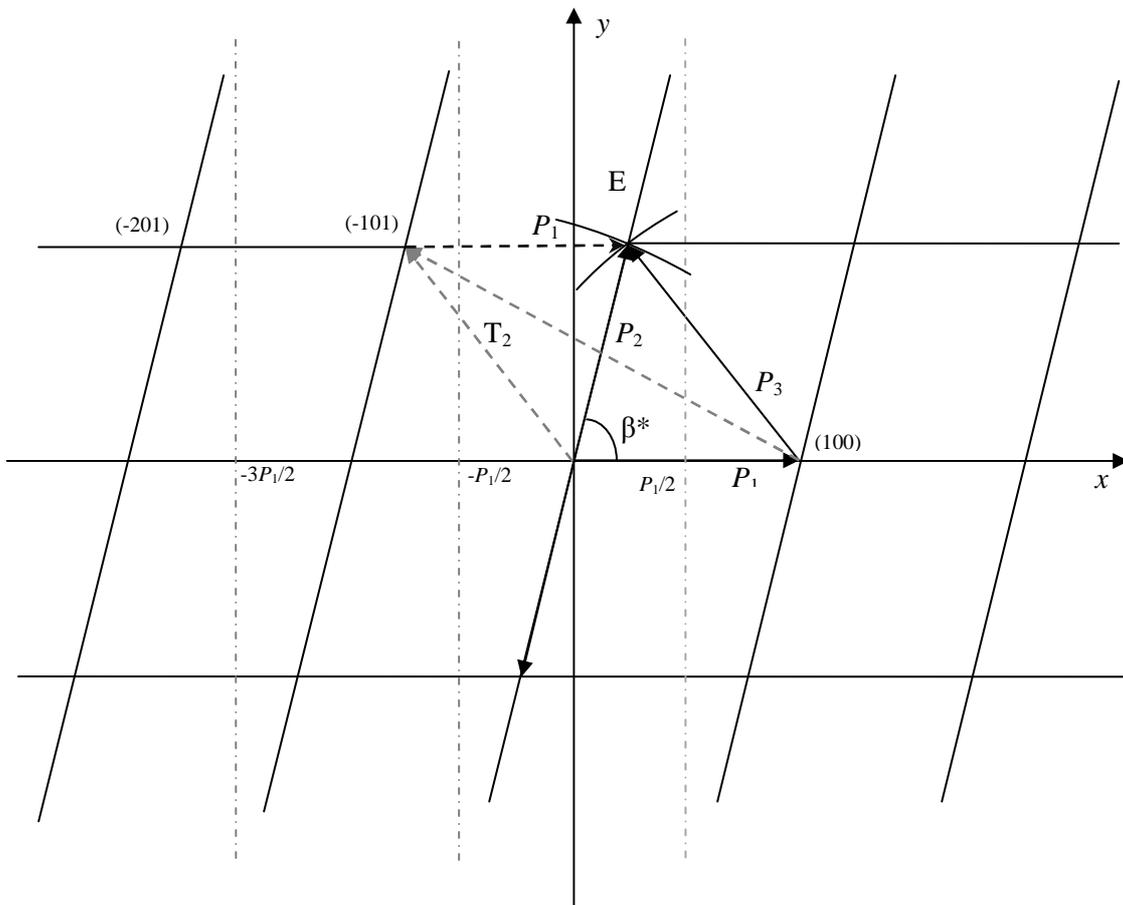


Fig. IV. 3 : Description d'une face d'un réseau réciproque d'angle au sommet ' β^* '.

IV – 3 – 3 – 1 – 2 – 2 : Détermination de nouvelles raies du diagramme de poudre

L'idée de construire des triangles à partir des cercles de rayons les cotés de ces triangles est fondamentale. Elle peut être largement utilisée, dans les réseaux cristallins afin de tirer des renseignements qui peuvent être précieux avant d'entamer la résolution effective du problème et c'est ce que nous avons choisi comme stratégie.

L'étape préliminaire dans notre méthode, consiste à exploiter les données expérimentales qu'on a entre les mains et qu'on suppose qu'elles sont dans l'ensemble (A). Ces données seront utilisées pour la construction des ensembles (B) et (C). Ces deux ensembles sont supposés alors contenir des valeurs qui pourraient être les multiples des longueurs des vecteurs b^* et c^* respectivement. La construction de l'ensemble des faces possibles permet de déterminer ces valeurs qui peuvent être absentes et qui sont, selon notre approche, nécessaires à la construction de la maille unitaire. De cette façon, nous pouvons construire plus de triangles et choisir ceux dont le point E a des abscisses x se situant dans l'intervalle $[-3p_1/2, p_1/2]$. Cet intervalle a été choisi sur la base du critère d'erreur angulaire minimum. Par rapport aux réflexions situées dans la région du diagramme de poudre où 2θ est très large, les distances qui correspondent aux réflexions qui apparaissent au début et au milieu du diagramme de poudre, répondent mieux au critère et cela de manière générale. Notons que cet intervalle est considéré comme suffisamment grand de telle sorte que la détermination de ces valeurs manquantes est possible.

Nous rappelons que dans les hautes symétries, la maille réciproque possède deux faces rectangulaires ou carrées tandis que sa troisième face pouvait ne pas être ni rectangulaire, ni carré. Soient a^* , b^* et c^* trois vecteurs de base de la maille réciproque. Considérons le vecteur a^* suivant Ox, on va d'abord s'intéresser à la construction de faces rectangulaires de la maille qui pouvait contenir le multiple de la longueur du vecteur b^* , étant donné que dans les hautes symétries le vecteur b^* est perpendiculaire à a^* .

On précise que dans la suite de cette étude, nous préférons que les ratios entre les modules des vecteurs de base ne soient pas trop grands, et nous supposons que la distance de p_1 de l'ensemble (A), pourrait être un multiple de la longueur du vecteur a^* .

De cette manière on commence par la recherche de triangles telle que l'abscisse x de E est égal à 0 ou à $-p_1$ (Fig. IV. 4). Si x est égal à 0, alors la longueur de OE pourrait être un multiple de la longueur de b^* , alors que, si x est égal à $-p_1$, l'ordonnée y de E pourrait être un multiple de la longueur de b^* . De cette manière, nous pouvons construire l'ensemble (B) qui va contenir la longueur OE ou bien l'ordonnée y du point E.

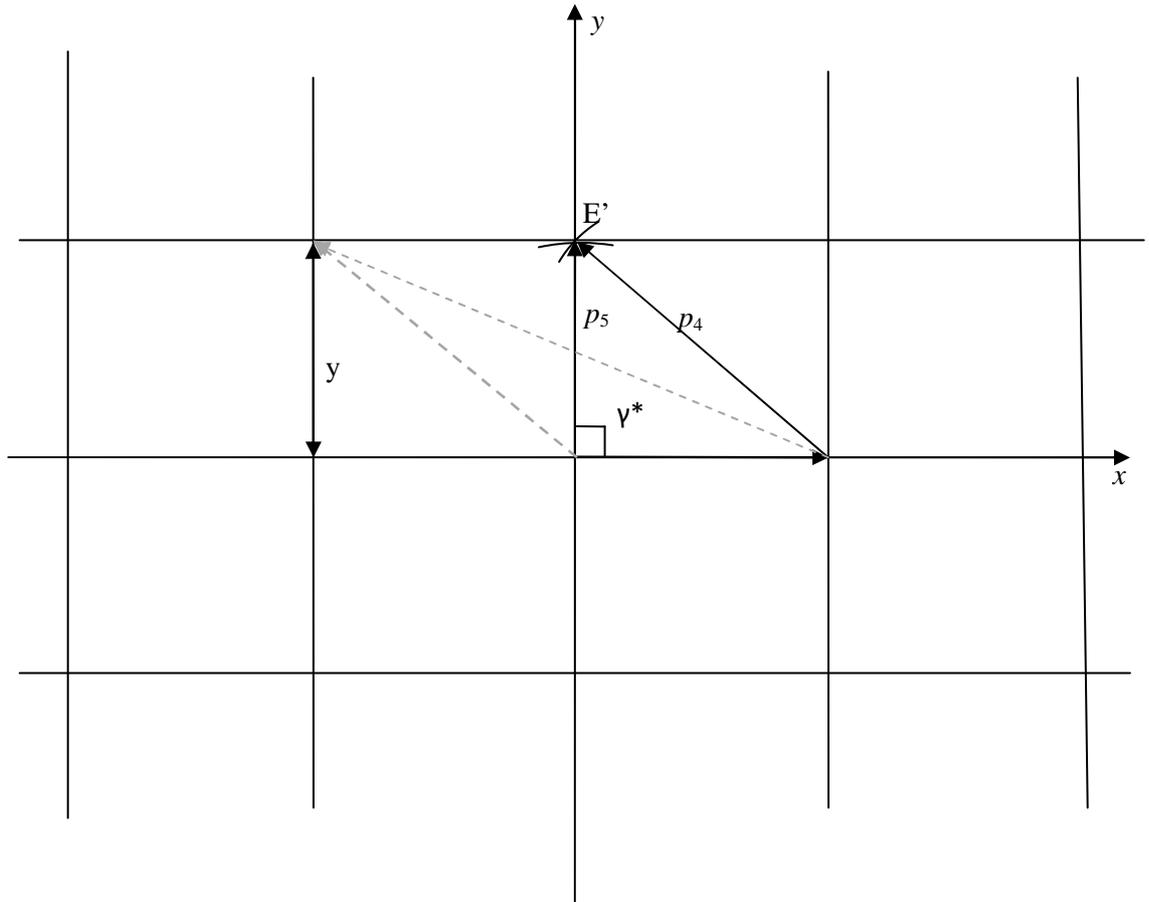


Fig. IV. 4 : Description d'une face d'un réseau réciproque d'angle au sommet égal à 90° .

Pour construire l'ensemble (C), revenons à la figure. IV. 3. Nous pouvons voir que, parmi les valeurs de l'angle β^* , celle qui est la plus proche de 90° permet aux nœuds (001) et (00-1) d'être dans la zone délimitée par les droites $x = p_1/2$ et $x = -p_1/2$ (i.e., $x \in [-p_1/2, p_1/2]$). L'identification de la position de ces nœuds revient à chercher les triangles dont le point E se situe entre ces deux droites. Dans ce cas, on admet que le côté OE est un multiple de la longueur de c^* . L'arrangement périodique des nœuds du réseau réciproque montre que les autres nœuds de la même rangée, à savoir, (h01) et (h0-1), le long de Ox, sont respectivement, à hp_1 des nœuds (001) et (00-1), et sont situés dans la région délimitée par les droites $x = hp_1 + p_1/2$ et $x = hp_1 - p_1/2$. De cette façon, la connaissance de la position de l'un permet la détermination de la position de l'autre et vice versa. La construction du triangle T_2 , dont les distances sont supposées correspondre aux réflexions d'indices (100), (-101) et (-201), permet de connaître la position du nœud (-101), qui à son tour donne la position du nœud (001). Cela découle du fait que si (x, y) sont les coordonnées du nœud (-101), alors ceux du nœud (001)

sont $(x+p_1, y)$. Alors, quand $x \in [-3p_1/2, -p_1/2 [$, c'est à dire, $h = -1$, le côté du réseau réciproque qui pourrait être un multiple de la longueur de c^* , est obtenu par la relation suivante :

$$p' = \sqrt{((x + p_1)^2 + y^2)} \quad \text{IV - 16}$$

Notons que le cas $x = -p_1/2$, est inclus dans le premier intervalle (i.e., $[-p_1/2, p_1/2]$) et donc exclus du second parce que, selon l'équation (IV - 16), si $x = -p_1/2$, alors $p' = \sqrt{(p_1/2)^2 + y^2} = OE$, qui répond à nouveau à l'hypothèse du premier intervalle (i.e., OE est un multiple de la longueur de c^*).

Enfin, les valeurs sélectionnées sont rassemblées dans l'ensemble (C). En résumé, pour chaque valeur p_1 de l'ensemble (A), nous avons construit deux ensembles (B) et (C). Il faut préciser que, dans ce qui suit, en plus de l'ensemble des données (A), les ensembles (B) et (C) sont construits pour toutes les hautes symétries. Cependant, seul l'ensemble (C) est nécessaire pour la symétrie triclinique. Comme on ignore la nature de p_1 (multiple ou pas du vecteur a^*), la procédure est répétée pour p_1 divisé par 2 et 3.

Notons que cette étape distingue notre méthode des autres, car généralement les autres approches commencent directement par la recherche de la maille et une fois la solution trouvée, la procédure continue pour déduire la maille unitaire dont l'angle β est le plus proche de 90° , dans le cas des hautes symétries (ou α, β, γ dans le cas triclinique), par contre avec notre méthode nous obtenons la maille conventionnelle directement, ce qui nous évite de faire des transformations et des calculs très compliqués.

IV - 3 - 3 - 1 - 2 - 3 : Construction de la maille

Nous allons poursuivre de la même façon et entamer la construction de la maille à partir des nouvelles données sans oublier les données expérimentales.

La construction des ensembles (B) et (C) a été effectuée sur la base qu'il existe deux types de symétries dans le système cristallins, à savoir, l'une dans laquelle les mailles ont deux faces rectangulaires ou carrées, et l'autre, dans laquelle les mailles ne possèdent ni faces rectangulaires ni faces carrées.

Dans le premier type de symétrie, on commence par construire le triangle qui définit la première face. Pour ce faire, nous utilisons deux éléments p_1 et p_2 de l'ensemble (A) et un élément p_3 de l'ensemble (C). Ce triangle a une base p_1 et deux côtés p_2 et p_3' qui se coupent

au point E, β^* est son angle à l'origine. Il est obtenu à partir des équations. (IV – 13) et (IV - 15).

Sachant que dans ce type de symétrie, α^* et γ^* sont égales à 90° , la construction de la maille est alors terminée une fois qu'on place perpendiculairement à cette face, un élément p_4'' de l'ensemble (B), qui coupe p_1 et p_3' au point O.

En outre, afin d'augmenter la probabilité d'obtenir la maille qui nous préoccupe, cette construction est également réalisée en utilisant les doubles et les moitiés de p_1 et p_3' .

Comme la nature des éléments (multiple ou unitaire) des ensembles (A), (B) et (C) n'est pas connue, la maille unitaire est obtenue en divisant par n ($n = 1, 2, 3$ et 4), p_1, p_4'' et p_3' .

Enfin, pour exploiter pleinement les données expérimentales et donc avoir plus de chances de trouver la solution, la procédure ci-dessus est répétée en attribuant successivement à p_1 , les dix premiers éléments de l'ensemble (A) et à p_2, p_3' et p_4'' , respectivement, tous les éléments des ensembles (A), (C) et (B).

IV – 3 – 3 – 1 – 2 – 4 : Extension au cas triclinique

Étant donné qu'avec cette méthode il est possible de construire des faces quelconques, qui possèdent des angles différents allant de 0 à 180 degré, alors nous pouvons constater que cette procédure est valable dans tous les cas de symétrie, elle permet de construire n'importe quel trièdre mais en respectant juste des conditions géométriques que nous allons voir dans la suite de ce paragraphe.

Dans la symétrie triclinique, les trois angles sont différents de 90° . On doit, alors, construire les trois faces de la structure. Pour ce faire, nous allons d'abord commencer par construire les deux premiers triangles. Sachant que ces triangles doivent avoir un côté commun, nous prenons trois éléments p_1, p_2 et p_3 de l'ensemble (A), que nous combinons avec deux éléments p_2' et p_5' de l'ensemble (C) pour obtenir deux triangles. Notons que le côté p_1 rencontre les côtés p_2' et p_5' en O. Ce côté est choisi pour être le côté commun des deux triangles.

Ces deux triangles, permettent l'identification de cinq paramètres de la maille réciproque, à savoir trois côtés p_1, p_2' et p_5' et deux angles α^* et γ^* , qui sont calculés de manière similaire à β^* par les équations. (IV – 13) et (IV – 15). Pour plus de précision, pour le calcul de α^* nous utilisons dans l'équation. (IV – 13), p_2' et p_2 , respectivement, à la place de p_2 et p_3 , et dans l'équation. (IV – 15), p_2' à la place de p_2 , et pour le calcul de γ^* , nous mettons

dans l'équation. (IV – 13), p_5' et p_3 , respectivement à la place de p_2 et p_3 et dans l'équation. (IV – 15), p_5' à la place de p_2 .

Remarquons que ces deux triangles dans le trièdre, pourrait être à la limite, soit superposés, c'est à dire, que l'angle entre eux est égal à 0° , ou complètement étendue, à savoir, l'angle entre les deux triangles est égal à 180° . Comme le montre la figure. IV. 5, selon ces limites angulaire, on déduit que le plus petit angle entre p_2' et p_5' doit être égal à la valeur absolue $|\alpha^* - \gamma^*|$ (position 1) et le plus grand angle doit être égal à $(\alpha^* + \gamma^*)$ (position 2).

Le trièdre n'est défini complètement que lorsque nous construisons le troisième triangle. Ce dernier est obtenu en utilisant comme côtés p_2' et p_5' , et un élément p_4 de l'ensemble (A) et en tenant compte du fait que l'angle β^* à l'origine (O), entre p_2' et p_5' , doit satisfaire :

$$|\alpha^* - \gamma^*| \leq \beta^* \leq \alpha^* + \gamma^* \quad \text{IV – 17}$$

Faire en sorte que la maille réciproque soit élémentaire, les paramètres linéaires sont en outre divisés par un facteur n' ($n' = 1, 2$).

Notons qu'en attribuant toutes les valeurs des ensembles (A) et (C), respectivement à p_2 , p_3 et p_4 , et p_2' et p_5' , nous pouvons construire plusieurs trièdres et ainsi accroître la probabilité de tomber sur la bonne solution.

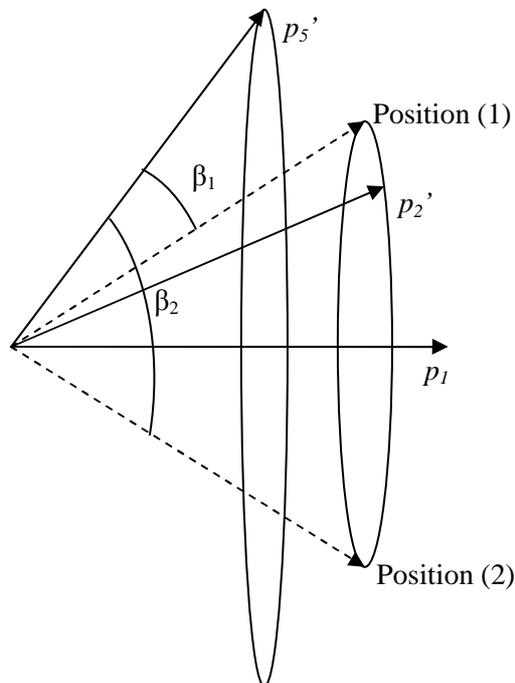


Fig. IV. 5 : Illustration des positions (1) et (2) comme limites extrêmes de p_2' .

IV – 3 – 3 – 1 – 3 : Mise en œuvre de la méthode proposée

Afin d'être plus réaliste et pour mieux estimer l'efficacité de cette méthode et permettre ainsi de voir des résultats palpables, un programme général, nommé 'I. C. G' (indexation par construction géométrique) a été écrit en FORTRAN. Ce programme met en œuvre les techniques introduites ci-dessus. Il commence par la construction des ensembles (B) et (C) [ou seulement l'ensemble (C), dans le cas triclinique]. Ensuite, il combine ces éléments avec les valeurs expérimentales de l'ensemble (A) pour construire un modèle de maille qui pourrait être une solution pour l'indexation du diagramme traité. Lorsque les données sont affectées par l'erreur due au décalage du zéro, elles sont corrigées. Par conséquent, des paramètres de maille plus précis sont déterminés (voir section IV – 3 – 3 – 1 – 4). En outre, les facteurs de qualité M_{20} et F_{20} [56] sont calculés pour apprécier la validité des solutions proposées.

De nombreux exemples (plus de 150) ont été traités avec ce programme. Les résultats, similaires à ceux obtenus par d'autres programmes [57] ont montré que la solution de faible volume, fournies par des données de bonne qualité, est généralement la bonne solution. Il en ressort que la stratégie de ce programme est la même que celle adoptée par la majorité des programmes existants. Cela nécessite de partager le volume en tranches de 400 \AA^3 chacune. Les mailles élémentaires dont les volumes sont inférieurs à une section de volume appartiennent à la tranche concernée. Une telle stratégie peut accélérer le processus de recherche car il s'arrête lorsque une (ou plusieurs) solution de plus petit volume est trouvée.

Cette limitation dans le temps est plus perceptible lorsque nous traitons les cas de systèmes de haute symétrie. En allant du plus faible volume au volume le plus élevé, il est connu que les solutions apparaissent généralement de la plus basse à la plus haute symétrie. Alors et afin d'avoir un large champ de recherche de solutions dans le système monoclinique, l'angle β est limité à 125° . Lorsque cette solution est trouvée dans une tranche de volume, la recherche des autres solutions de plus haute symétries dans les plus grands volumes continuera simplement en attribuant à β la valeur de 90° ou à $\gamma = 120^\circ$ dans le cas de la symétrie hexagonale. Cela permettrait aux solutions dans les autres symétries d'apparaître.

Dans la pratique, les 20 premières raies sont suffisantes pour indexer un diagramme de poudre. Il est recommandé que la phase considérée soit pure et l'erreur angulaire absolue de position des raies de diffraction soit inférieur à $0,03^\circ$ en 20.

Les tests ont été effectués sur des exemples tirés des fichiers de la PCPDF (Personal Computer Powder Diffraction File) en utilisant un processeur de 3 GHz. Le taux de réussite était de 96% et le temps d'exécution de la plupart de ces exemples n'a pas excéder 3 minutes (sauf pour la symétrie triclinique qui a nécessité plus de temps). Les exemples traités sont des mailles de paramètres linéaires inférieurs à 35 Å et de volumes allant jusqu'à 5000 Å³.

IV – 3 – 3 – 1 – 4 : Erreur due au décalage du zéro

L'erreur due au décalage du zéro, est une erreur technique qui est souvent imposée aux scientifiques, elle est due à une mauvaise synchronisation des mouvements des différentes parties du diffractomètre (rotation du compteur, rotation du porte échantillon, ...etc.). Elle est souvent inévitable. Ce mauvais réglage provoque un décalage des raies de diffraction dans le diagramme de poudre d'où le nom 'décalage du zéro'. La détermination et la correction de cette erreur sont souvent confiées aux scientifiques, afin de trouver les bonnes positions angulaires des pics dans le diagramme de diffraction.

Certains laboratoires sont équipés de diffractomètres qui possèdent un système d'auto calibration et les diagrammes de poudre des échantillons qui proviennent de ces laboratoires sont exempts de l'erreur due au décalage du zéro. Cette calibration consiste à faire passer dans le diffractomètre un échantillon de diagramme de poudre connu auparavant, la comparaison du nouveau diagramme à l'ancien permet de déterminer l'erreur qui est due au décalage du zéro qui sera corrigé automatiquement. Cette opération pourrait se faire manuellement pour les diffractomètres qui ne possèdent pas cette option.

Dans ce travail, nous proposons une approche qui traite ce problème, qui ne nous à pas épargné. Les erreurs qui peuvent affecter la position des raies sont diverses, mais celle qui nous intéresse et que nous voulons corriger apparaît clairement dans la série des raies harmoniques, son impacte sur ces raies se manifeste en les déplaçant légèrement dans le même sens. En utilisant judicieusement ces raies harmoniques nous pourrions déterminer des valeurs qui peuvent nous rapprocher de cette erreur.

Comme dans la réalité les choses peuvent ne pas se présenter comme nous le souhaitons, et cela en remarquant que la plupart des diagrammes de poudre traités ne possèdent pas de série harmonique, alors dans ce travail nous avons choisi pour déterminer cette erreur et ensuite la corriger, une manière plus générale qui n'est pas tout à fait originale car elle est similaire à la méthode 'des paires de réflexions' établie par Dong, C., Wu, F., et

Chen, H. [58]. Elle consiste à rechercher toutes les paires de raies expérimentales qui vérifient la relation suivante :

$$m_i p_m / n_i p_n \approx 1 \quad \text{IV - 18}$$

Où p_m et p_n sont des éléments de l'ensemble (A), qui correspondent à des angles de diffraction θ_m et θ_n , respectivement. Les multiplicateurs m_i et n_i sont des entiers.

Du point de vue cristallographique, nous considérons que les deux pics correspondant aux raies harmoniques ($m_i p_m$ et $n_i p_n$) de cette paire de raies (p_m et p_n) apparaissent dans la même position sur le diagramme de poudre et possèdent deux indexations différentes par conséquent l'équation IV - 18 peut être écrite exactement égale à '1' si nous introduisons la valeur réelle Z_p , appelée l'erreur du décalage du zéro, on obtient ;

$$n_i \sin(\theta_n + Z_p) = m_i \sin(\theta_m + Z_p) \quad \text{IV - 19}$$

Selon ce raisonnement, plusieurs valeurs de Z_p sont obtenues. Cependant, comme dans 98% des cas traités, la correction de cette erreur sur θ n'a pas dépassé $0,05^\circ$, soit $|Z_p| \leq 0,05^\circ$. Nous avons gardé seulement ceux qui étaient inférieure à cette limite. Notons que puisque la relation (IV - 19) est valable pour $p_m = p_n$, alors la valeur zéro de cette erreur est également prise en considération.

Cette manière de corriger l'erreur due au décalage du zéro s'est avérée simple et efficace, elle nous a permis de traiter beaucoup de cas parfois très difficiles. Mais elle reste rarement convoitée car la majorité des scientifiques préfère, dans leurs méthodes, corriger cette erreur en affinant les paramètres de la maille à l'aide de méthodes mathématiques tel que 'la méthode des moindres carrés'.

Notons que l'affinement des paramètres de la maille au moyen de la méthode des moindres carrés est prévu, pour améliorer cette approche, dans nos prochains travaux. Ce travail va, peut être, aussi nous permettre de déterminer le décalage du zéro, nous prévoyons ainsi de comparer les résultats du futur programme avec ceux du présent et décider ensuite de la stratégie que nous devons adopter afin que le programme soit plus efficace, plus rapide et que les résultats soient les plus proches de la réalité.

IV – 3 – 3 – 1 – 5 : Traitement des impuretés

L'existence des impuretés dans les composés chimiques, se traduit généralement par l'existence de pics parasites dans les diagrammes de diffraction, cette situation n'est pas rare, et elle est très prise en considération par les scientifiques quand ils étudient un diagramme de poudre. Chaque scientifique procède comme il peut pour contourner ou résoudre ce problème afin d'aboutir à la solution qui le satisfait.

A l'état actuel, nous ne possédons aucune solution à ce problème, car il nécessite plus de temps et de moyens scientifiques. Il existe seulement quelques approches qui traitent ce problème. Elles émanent de grandes équipes de chercheurs très expérimentés et qui appartiennent à des laboratoires très spécialisés, mais cela ne nous empêche pas de faire plus d'effort, afin d'arriver un jour à indexer les différentes phases qui peuvent exister dans les composés, ou à identifier les pics dans le diagramme qui appartiennent à des impuretés.

Dans notre approche actuelle, afin d'avoir une indexation fiable, nous considérons que toutes les raies du diagramme de diffraction de poudre sont importantes et nous espérons que les mesures des positions des raies sont correctes, que le composé est pur et que la phase est unique. Sinon, dans le cas contraire, pour contourner tous ces problèmes, nous permettons à un certain nombre de raies ' N_i ' d'être non indexée.

Dans la plupart des exemples indexés, N_i était inférieure ou égale à 2. Toutefois, dans certains cas, le mélange des phases et la présence d'impuretés, provoquent l'apparition d'un grand nombre de raies fausses. Par conséquent, N_i pourrait être supérieur à 2. A cet effet, de nombreuses solutions pourraient être obtenues. Le risque de les trouver dans une tranche de volume inférieur au volume qui contient la solution correcte devient considérable.

Notons que cette façon de contourner ce problème n'est pas spécifique à notre méthode car elle est utilisée dans la plupart des méthodes qui existent. Sauf pour certains tel que **DICVOL04**, qui préfère indexer quant même ces raies en les supposant appartenir à la structure mais de position angulaire mesurée avec une erreur importante, ou **AUTOX** qui est capable de traiter les diagrammes à plusieurs phases.

IV – 3 – 3 – 1 – 6 : Algorithme proposé

Comme le montre la figure. IV. 6, l'algorithme proposé fonctionne comme suit. Il commence par lire les données expérimentales (N valeurs) présentées sous forme de distances d_{hkl} ou d'angles de diffraction 2θ . Il utilise ces données pour d'abord construire les ensembles

(B) et (C) comme expliqué plus haut. Puis, il construit la maille qui pourrait être une solution. A partir de cette maille, l'algorithme calcule les angles de diffraction théoriques qui vont être comparés aux valeurs expérimentales (Teste (1)).

$$| 2\theta_{\text{théorique}} - 2\theta_{\text{expérimentale}} | \leq \Delta (2\theta)_{\text{Globale}} \quad \text{IV} - 20$$

où $\Delta(2\theta)_{\text{globale}} = \Delta (2\theta) + 2 Z_p$ où $\Delta (2\theta)$ est l'erreur angulaire absolue. Test (1) suppose que $\Delta (2\theta)_{\text{globale}} \gg \Delta (2\theta)$. Car, à ce stade, nous avons utilisé la valeur limite supérieure de l'erreur due au décalage du zéro ($Z_p = 0,05^\circ$). Notez que ce test nous a permis de réduire considérablement le temps de calcul. Une fois le test (1) est satisfait, les éléments des ensembles (A), (B) et (C) qui ont contribué à la construction de la maille candidate sont corrigés en ajoutant Z_p [calculé à partir de l'équation. IV. 19] à leurs angles de diffraction respectifs. Tant que les valeurs de Z_p ne sont pas épuisées, de nouveaux paramètres de maille et de nouveaux angles de diffraction sont calculés et comparés aux angles expérimentaux (teste (2)).

$$| 2\theta_{\text{théorique corrigée}} - 2\theta_{\text{expérimentale}} | \leq \Delta (2\theta) \quad \text{IV} - 21$$

Une fois le test (2) est satisfait, le test (3) est réalisé en calculant les facteurs de mérite M_{20} et F_{20} , à partir de leurs formules bien connues. Maintenant, si le test (3) est satisfait, ce qui signifie que M_{20} et F_{20} sont, généralement, supérieur à 10, alors il existe au moins une solution. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que tous les éléments des ensembles (A), (B) et (C) soient utilisés. Notons que, s'il n'y a pas de solution dans les hautes symétries, l'algorithme cherche des solutions dans la symétrie triclinique. Enfin, il termine soit en l'absence de solution dans les deux types de symétries, ou bien par l'existence d'au moins une solution dans l'un des deux cas.

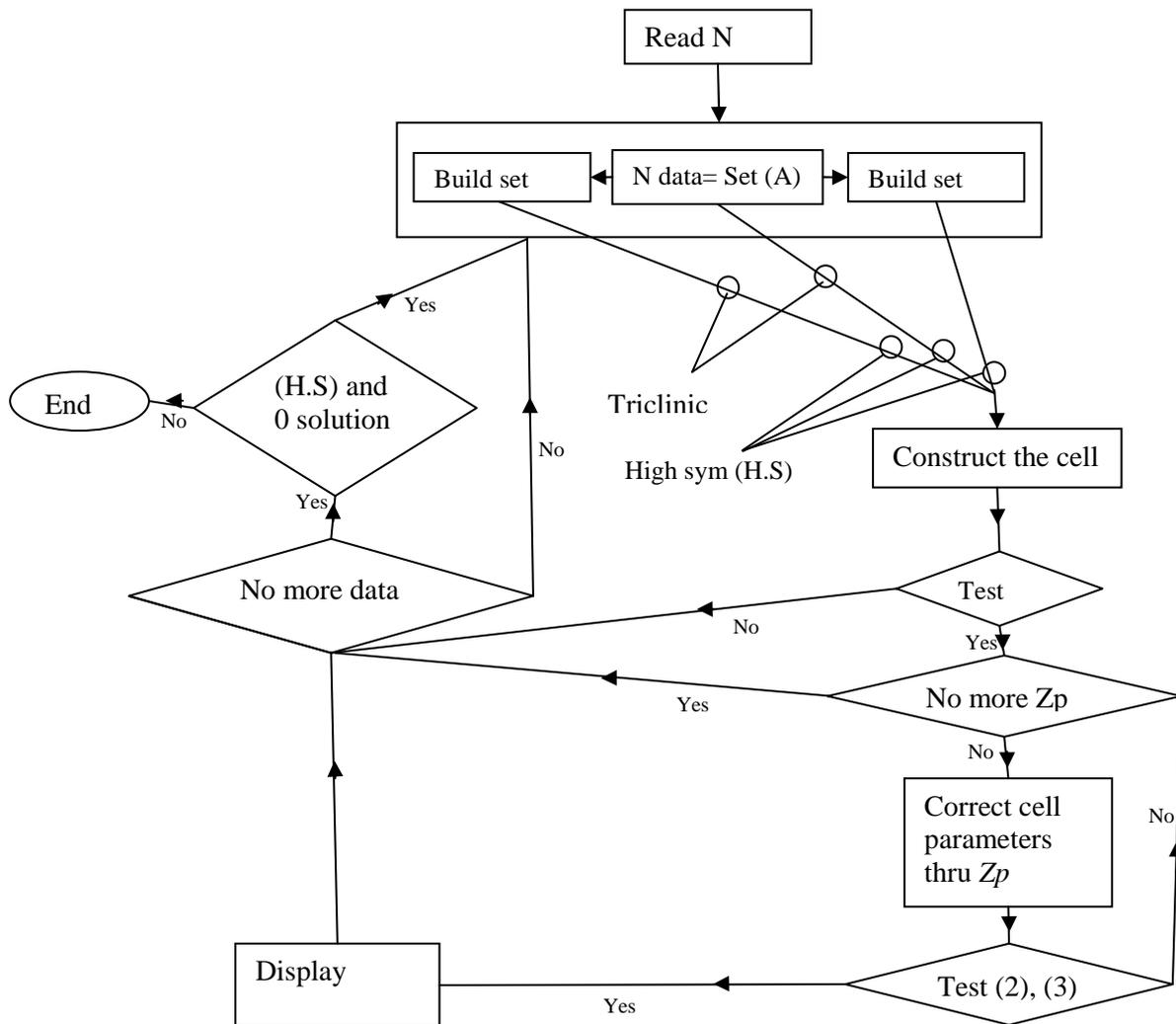


Fig. IV. 6 : Plan de l'algorithme proposé.

IV – 3 – 3 – 1 – 7 : Résultats expérimentaux

Ce programme a été testé sur plusieurs diagrammes expérimentaux avec succès mais pour plus de détails et afin de montrer l'efficacité et l'exhaustivité de l'algorithme proposé, cette section est consacrée à des exemples réels et de symétries différentes. La plupart de ces cas traités ont été choisis selon les difficultés qui peuvent être rencontrées dans le processus d'indexation des diagrammes de poudre, à savoir la présence de l'erreur due au décalage du zéro, l'absence des raies d'indices $(0k0)$ ou $(00l)$ ou les deux à la fois, l'erreur angulaire absolue des positions des raies et enfin le volume de maille. Dans ce dernier cas, lorsque nous avons une maille de grand volume, son diagramme de poudre contient, généralement,

plusieurs raies, par conséquent, l'espace entre ces raies est très étroit, ce qui rend le problème lié à l'erreur due au décalage du zéro et à l'erreur angulaire absolue de position des raies très complexe. Ces conditions permettent souvent aux solutions de faible volume d'apparaître, et par conséquent manquer la solution juste qui doit apparaître dans une tranche de volume plus élevé.

Le but dans ces exemples est de trouver des solutions qui sont les plus proches, en termes de paramètres de maille et de volume, à celles données par les fichiers JCPDS (Comité conjoint sur les normes Powder Diffraction). Parmi ces exemples, il y a un, dont le traitement a révélé toutes les potentialités de la procédure proposée. Cet exemple est le $C_{26}H_{31}GeO_5P$ (Diethyl 1 - (triphenylgermany)-3-Keto-2-oxapentylphosphate). On sait que ce composé devrait être indexé dans la symétrie monoclinique. En utilisant $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, la diffraction de poudre n'a pas montré de réflexions d'indices $(0k0)$. Le programme doit rechercher les réflexions d'indices $(0k0)$ et ceux d'indices $(00l)$ avant de commencer la construction de la maille. Parmi plusieurs valeurs théoriques de p_4'' et p_3' , calculées de manière à être associées aux raies expérimentales p_1 ($1/p_1 = 13,929 \text{ \AA}$) indexé par (100) , deux valeurs ont conduit à la maille qui constitue une bonne approximation de la solution désirée. La première valeur est $1/p_3' = 5,7084 \text{ \AA}$ qui est inférieure à la moitié de la valeur expérimentale ($11,475 \text{ \AA}$) indexé par (002) , et le second était $1/p_4'' = 4,05767 \text{ \AA}$ dont la raie expérimentale est totalement absente. Les paramètres calculés de la maille sont $a_c = 14,248 \text{ \AA}$, $b_c = 8,101 \text{ \AA}$, $c_c = 23,444 \text{ \AA}$, $\beta_c = 103,725^\circ$ et $V_c = 2628,50 \text{ \AA}^3$. Notons que la valeur $5,7084$ a été retenue dans la construction de la maille tandis que la valeur $11,475$ ne l'a pas été.

Pour cette maille, 20 raies ont été indexées parmi les 20 raies utilisées initialement. L'erreur angulaire absolue tolérée est $\Delta(2\theta) = 0,045^\circ$. L'unicité de la solution et les valeurs des figures de mérite ($M_{20} = 7$ et $F_{20} = 18$ ($0,017, 63$)) montrent que la solution est acceptable. Notons que $Z_p = 0,02023$ degrés en θ , représente l'erreur due au décalage du zéro.

La solution trouvée dans le fichier JCPDS est donnée par $a = 14,30 \text{ \AA}$, $b = 8,115 \text{ \AA}$, $c = 23,46 \text{ \AA}$, $\beta = 103,68^\circ$ et $V = 2646,55 \text{ \AA}^3$. Bien qu'elles soient petites, les disparités entre ces paramètres et les nôtres sont, généralement due à l'erreur angulaire absolue de la position des raies. Il faut noter que ces disparités ont une incidence sur les raies de réflexion théoriques calculées à partir de nos paramètres de maille, ce qui pourrait favoriser, pour certaines raies expérimentales, une indexation par rapport à une autre. Cela apparaît dans les raies $4,0153$ et $3,9728$ indexées, respectivement, par (310) et (302) , au lieu d'être indexées, respectivement, par (213) et (015) , comme elles sont dans le fichier JCPDS.

A des fins de comparaison, l'exemple ci-dessus a été également traité par des programmes, qui sont considérés comme références dans la littérature de la cristallographie, tel que *DICVOL06* et *N-TREOR*. Leurs résultats sont rapportés dans le tableau IV. 1. Bien que le résultat donné par notre approche soit plus proche de la vraie solution en termes de volume et de paramètres de maille, nous convenons que, si on se réfère uniquement à l'exemple donné et pas à d'autres, les résultats donnés par *DICVOL06* et *N-TREOR* sont meilleures si nous regardons leurs figures de mérite, qui sont plus élevés par rapport à ceux obtenues par notre approche. Toutefois, si l'on compare le temps et les efforts qui ont été fournis jusqu'à présent pour aboutir à ces programmes, nous pouvons conclure que notre approche doit être améliorée et affinée pour atteindre de tels résultats.

Program	a(Å)	b(Å)	c(Å)	B(°)	M(20)	F(20)	$\Delta(2\theta)$	Volum(Å ³)	Zero-point (2 θ)
DICVOL06	14.2237	8.0962	23.3309	103.697	10.7	25.8(0.0125,62)	0.045°	2610.32	0.0783°
N-TREOR	23.3197	8.077	14.26	103.707	11	27.(0.0119,63)		2609.70	0.08°
I.C.G	14.248	8.101	23.444	103.725	7	18(0.017,63)	0.045°	2628.5	0.0404°
True para...	14.30	8.115	23.46	103.68		-		2646.55	-

Tableau. IV. 1 : paramètres de maille de $C_{26}H_{31}GeO_5P$, obtenus en appliquant *DICVOL06*, *N-TREOR* et notre méthode I.C.G.

On peut remarquer que dans cette approche, un grand nombre de données expérimentales sont directement ou indirectement impliqués dans la construction de la maille. Ainsi, l'efficacité de la méthode proposée s'avère être étroitement liée à la précision des mesures des positions des raies, que nous souhaitons irréprochable.

Dans le but de montrer que cette approche est encore plus exhaustive nous avons étendu l'étude à d'autres exemples intéressants. Le tableau IV. 2 énumère quelques-uns des résultats obtenus pour d'autres composés choisis parmi les fichiers JCPDS, ce qui pourrait être considéré comme un échantillon de tous les exemples que nous avons traités jusqu'ici. Les choix ont été faits sur la base des difficultés rencontrées dans l'indexation des diagrammes de poudre. Se référant au tableau. IV. 2, les composés ont été indexés, certains complètement et d'autres partiellement, dans un temps maximum de 60 secondes. Le nombre de raies utilisées était 20. Le nombre de raies non indexées était $N_i \leq 2$, l'erreur absolue angulaire $\Delta(2\theta) = 0,045^\circ$ ou $0,06^\circ$, $\beta(\max) = 125^\circ$ et l'erreur due au décalage du zéro $|Z_p| \leq 0,05^\circ$. Les symboles ^(c), ^(q), ^(H), ^(O) et ^(M) désignent les symétries, cubique, quadratique, hexagonale, orthorhombique et monoclinique, respectivement.

Formula	Paramètres calculées						parameters (JCPDS)					
	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$	M_{20}	F_{20}	t(s)	$at(\text{Å})$	$bt(\text{Å})$	$ct(\text{Å})$	$\beta t(^{\circ})$
$C_{12}H_{12}CaN_2O_{12}Zr-6H_2O^{(q)}$	10.92	-	18.81	90.00	2242.50	24	43(0.009,51)	24	10.90	-	18.78	90.00
$Ca_6Al_2(SeO_4)_3(OH)_{12}-26H_2O^{(H)}$	11.41	-	21.51	120.00	2426.45	32	69(0.009,29)	32	11.39	-	21.46	120.00
$K_3La_2(NO_3)_9^{(c)}$	13.67	-	-	90.00	2556.31	57	86(0.007,31)	21	13.66	-	-	90.00
$Ce Mg(NO_3)_6-6H_2O^{(c)}$	12.57	-	-	90.00	1986.48	107	182(0.004,25)	25	12.57	-	-	90.00
$C_{26}H_{31}GeO_5P^{(M)}$	14.25	8.10	23.44	103.72	2628.50	7	18(0.017,63)	27	14.30	8.115	23.46	103.68
$C_{19}H_{35}Cl_2N_2O_7P^{(O)}$	22.12	9.99	11.88	90.00	2624.48	11	26(0.016,42)	52	22.17	10.01	11.97	90.00
$C_{15}H_{20}ClN_3O^{(O)}$	18.30	11.06	15.38	90.00	3113.47	20	28(0.012,52)	60	18.34	11.08	15.40	90.00
$Ca(ReO_4)_2 \cdot H_2O^{(O)}$	23.19	11.30	11.93	90.00	3127.57	14	34(0.013,41)	57	23.18	11.33	11.97	90.00
$C_{24}H_{21}N_7-H_2O^{(M)}$	20.59	12.48	9.98	117.53	2257.58	13	35(0.012,43)	39	18.23	12.30	9.973	91.34
$C_{20}H_{20}As_2Fe_4O_{12}S_2^{(M)}$	17.20	13.80	14.47	112.50	3171.91	13	23(0.013,63)	31	17.22	13.83	14.48	112.46
$Al_{43}Cr_4Yb_6^{(H)}$	10.87	-	17.57	120.00	1797.09	29	40(0.013,39)	26	10.86	-	17.57	120.00
$C_{11}H_{14}ClO_2PS^{(O)}$	25.73	6.26	8.19	90.00	1319.21	16	32(0.016,37)	34	25.86	6.276	8.202	90.00
$C_4BaO_9Ti-4H_2O^{(M)}$	14.05	13.81	13.39	88.45	2598.60	48	160(0.003,32)	24	14.04	13.81	13.38	91.48
$C_{36}H_{48}FeO_{12}P_3^{(M)}$	25.37	8.55	19.3	98.12	4145.78	14	51(0.009,41)	36	25.31	8.514	19.22	98.13
$C_{46}H_{54}N_4O_4Sr^{(M)}$	18.16	19.89	12.59	108.41	4315.23	13	49(0.008,48)	39	18.16	19.82	12.54	108.41

Tableau. IV. 2 : Exemples de paramètres de maille obtenues par notre méthode et comparé avec ceux des fiches JCPDS.

Dans ce tableau, nous exposons les meilleures solutions selon leur M_{20} et F_{20} . Ces solutions ne sont pas toujours uniques. Bien qu'elles n'apparaissent pas toujours, à la tête de la liste des résultats, elles sont généralement parmi les cinq premières. Notons que nous n'avons pas adopté de critères pour classer les solutions.

Pour chaque composé de symétrie monoclinique, le nombre de solutions qui apparaissent est inférieur à six. Ces solutions ne sont pas très différentes, ni dans les dimensions des paramètres de maille, ni dans les valeurs des facteurs de mérite M_{20} et F_{20} . L'écart entre leurs facteurs de mérite est inférieur à 3, sauf dans le cas du composé $C_4BaO_9Ti-4H_2O$, où la différence est considérable entre les facteurs de mérite de la maille ($a = 14,05 \text{ Å}$, $b = 13,81 \text{ Å}$, $c = 13,39 \text{ Å}$, $\beta = 88,45^{\circ}$, $V = 2598,60 \text{ Å}^3$, $M_{20} = 48$, $F_{20} = 160 (0.003,32)$), considéré comme la meilleur et qui apparaît à la deuxième place dans la liste des solutions et la solution qui possède des M_{20} et F_{20} plus faibles ($a = 14,1 \text{ Å}$, $b = 13,86 \text{ Å}$, $c = 13,44 \text{ Å}$, $\beta = 91,69^{\circ}$, $V = 2624,62 \text{ Å}^3$, $M_{20} = 17$, $F_{20} = 57 (0,011, 33)$) et qui apparaît dans la première

position. Cela montre que le programme dans ce cas, a utilisé des raies différentes pour déterminer la première et la deuxième solution.

En allant du plus petit volume vers le plus grand volume, les solutions apparaissent généralement de la plus basse symétrie vers la plus haute symétrie, alors, la stratégie suivie par notre programme est de laisser les solutions apparaître dans leur ordre naturel, par conséquent les solutions des composés de symétrie élevée (sauf les symétries monocliniques), apparaissent généralement seules dans leur section de volume; ce qui les rend faciles à détecter.

Enfin, il faut souligner que le temps d'exécution est acceptable. Il pourrait être raccourci si nous arrivons à réduire le nombre des valeurs expérimentales attribuées à p_1 . En effet, pour augmenter la probabilité d'avoir l'une des raies ($h00$), p_1 est affectée par les dix premières valeurs de l'ensemble (A). Sachant que, dans le cas de haute symétrie, l'une des raies d'indice ($h00$) peut être présente dans les cinq premières raies expérimentales, alors, à l'exception des symétries monoclinique et triclinique, le temps d'exécution pourrait être divisé par 2. Bien que beaucoup de temps et d'efforts aient été déployés afin de mettre au point ce programme, le temps d'exécution pourrait être nettement amélioré si des critères cristallographiques sont ajoutés.

IV – 3 – 3 – 1 – 8 : Repères 'chlorure de bethanechol'

Pour tester la robustesse et les limites de fonctionnement de notre programme, nous avons étudié les cas les plus intéressants grâce à l'utilisation de la «Chlorure de bethanechol ($C_7H_{17}ClN_2O_2$) repères» [59]. Les deux entrées ICDD PDF 43-1748 et 46-1964, ont fait l'objet des tests suivants. Ces tests sont présentés sous la forme de 10 listes différentes, dont chacune contient 20 lignes. Elles sont répertoriées comme suit:

A - L'indexation des données brutes. A (1) pour ICDD PDF l'entrée 43-1748 et A(2) pour 46-1964.

B - L'indexation des données avec $I \geq 5\%$ (I / I_{max}). (B (1) et B (2) ci-dessous).

C - L'indexation des données corrigées pour zeroshift. (C (1) et C (2) ci-dessous).

D - L'indexation des données corrigées pour zeroshift et ayant $I \geq 5\%$ (I / I_{max}). (D (1), D (2) ci-dessous).

Pour ces 2×4 essais, sont ajoutés deux autres tests beaucoup plus faciles :

E - Indexation de nouvelles données de laboratoire (de rayons X).

F - Indexation des données synchrotron.

Ces conditions correspondent probablement à plus de 50% des structures cristallines stockées dans la base des données SDR et ICSD. Les programmes d'indexation doivent être appliqués à l'ensemble des données de la série suivante en modes automatique et manuel. Les résultats de certains programmes d'indexation sont présentés dans le tableau. (IV. 3). Ils sont notés selon les critères suivants : '1' point signifie que la maille correcte a été trouvée en première position selon son F_{20} et M_{20} parmi les solutions proposées ; '0' signifie que la maille correcte est mélangée avec celles qui sont incorrectes, elle n'est pas à la tête de la liste, mais classé parmi les dix premières ; -1 signifie que la maille correcte n'a pas été trouvée du tout, ou elle se situe dans une position supérieure à 10 dans la liste des résultats trouvés.

Ces tests montrent que notre approche donne des résultats qui sont comparables à ceux donnés par les autres méthodes. Les exemples dans lesquels notre approche a échoué sont l'exemple A (1), A (2) et C (1). Dans A (1), le nombre de lignes d'impuretés est 9, ainsi, le nombre de raies de la phase que nous voulions indexer (11), n'était pas suffisant pour calculer les raies manquantes telles que (0k0) et (00l); Dans A (2) et C (1), les vraies solutions ont été trouvées, mais sont apparues après le dixième résultat. Les facteurs de mérites (F_{20} et M_{20}) des autres exemples obtenus par notre méthode sont, parfois, légèrement plus faibles que celles trouvées par les autres programmes. Ces manques à gagner seront pris en considération dans les travaux futurs que nous espérons faire afin d'améliorer l'approche proposée.

La note globale dans la dernière colonne du tableau. IV. 3 est obtenue en additionnant les 20 résultats (1, 0 ou -1). Notons que 'na' est pris -1 dans le calcul des totaux.

CHAP.IV : DIFFRACTION DES POUDRES

	A(1)		A(2)		B(1)		B(2)		C(1)		C(2)		D(1)		D(2)		E(3)		F(4)		Note	
Program	Def-man	Def-man	Def-man	Def-man	Def-man	Def-man	Def-man	Def-man	Def-man													
ITO13	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-8	-6
DICVOL91	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	-6	-2
DICVOL04 ^a	-1	-1	-1	-1	-1	0 ₂	-1	+1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	-6	+1
TREOR90	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-2	-2
DICVOL04 ^b	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	0 ₇	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	-6	+9
McMaille	-1	0 ₆	+1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	-2	+7
L.G.C	na	-1	na	-1	na	+1	na	+1	na	-1	na	+1	na	0 ₂	na	+1	na	+1	na	+1	-13	+6

Table IV. 3. Résultats concernant *Repères 'chlorure de bethanechol'*.

(1); JCPDF (carte 43-1748), $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$.

(2); JCPDF (carte 46-1964), $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$.

(3); Données par rayons X Conventionnel X-ray, $\lambda= 1.54056 \text{ \AA}$.

(4); Données Synchrotron, $\lambda= 0.6995 \text{ \AA}$.

na ; non appliqué, il y a seulement le mode manuel (na pris pour -1, quand on fait le total des points)

0₆; veut dire que la vraie solution apparait en 6^{eme} rend.

DICVOL04^a : teste manuel fait par A. Le Bail.

DICVOL04^b : teste manuel fait par D. Louër.

En ce qui concerne les résultats obtenus par les différentes approches pour l'exemple le plus simple F(4) et qui sont classés dans le tableau. IV. 4, on remarque qu'entre les paramètres de maille obtenus par les différentes méthodes, la différence n'est pas perceptible. Néanmoins, cette différence semble importante en termes de facteurs de mérite, mais pas au point de douter de telle ou telle méthode.

program	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	V(Å ³)	M(20)	F(20)	Global Note
ITO13	8.876	16.409	7.135	93.829	1036.78	159.8	-	-14
DICVOL91	8.855	16.408	7.135	93.828	1036.86	150.2	862.3 (0.0007, 31)	-8
DICVOL04 ^a	7.137	16.411	8.876	93.825	1037.46	147.6	858.2 (0.0008, 31)	-5
TREOR90	8.875	16.408	7.135	93.829	1036.87	157	880. (0.0007, 30)	-4
DICVOL04 ^b	7.134	16.409	8.875	93.830	1036.73	161.6	856.2 (0.0008, 31)	+3
McMAILLE	7.134	16.409	8.875	93.830	1036.78	167.9	888.18(0.0008,30)	+5
I.C.G	8.875	16.411	7.134	93.837	1036.78	161	828(0.0008, 31)	-7

Tableau. IV. 4 : paramètres de la maille unitaire de l'exemple F(4) obtenus par des programmes différents.

DICVOL04^a : test manuel fait par A. Le Bail.

DICVOL04^b : test manuel fait par D. Louër.

Néanmoins, à partir de cette comparaison nous remarquons encore que des améliorations doivent être apportées à notre programme, tel que l'affinement des paramètres de la maille que la plupart des méthodes le font, afin qu'il puisse rivaliser les meilleurs d'entre eux, et apporter un plus utile à la cristallographie.

IV – 3 – 3 – 1 – 9 : *Conclusion*

Dans cette étude, nous avons présenté une technique permettant d'indexer les diagrammes de diffraction de poudre. Contrairement aux méthodes existantes, qui sont de calcul complexe, nous avons introduit une méthode pour résoudre le problème de l'indexation à l'aide d'une approche géométrique simple. Pour montrer l'efficacité de l'algorithme proposé, plusieurs exemples ont été traités. Nous avons montré que le programme a traité dans le premier exemple, les problèmes inhérents de l'absence de raies $(0k0)$ et $(00l)$ et l'erreur due au décalage du zéro, par la correction de cette dernière et l'introduction de deux nouvelles valeurs calculées. En ce qui concerne la simplicité de l'algorithme proposé, il convient de souligner que les résultats obtenus sont comparables à ceux donnés dans les fichiers JCPDS avec un temps d'exécution acceptable. Enfin, nous pensons que notre méthode pourrait être améliorée si certains aspects cristallographiques et d'autres outils mathématiques sont davantage exploités.

Ce travail à été publié le 1^{er} décembre 2012 au journal « Powder diffraction journal » sous le titre de 'A Novel Powder Diagrams Indexing, Using Classical Geometry'

**CHAP V : CARACTERISATION
STRUCTURALE DES NANOCOMPOSITES
ETUDIES**

V – 1 : INTRODUCTION

La caractérisation structurale des matériaux consiste à les identifier, notamment les différentes phases qui les composent, leurs compositions chimiques, leurs proportions relatives ainsi que leurs structures cristallines qui permettent de prévoir leurs propriétés physiques et chimiques.

Dans cette partie nous allons utiliser des techniques complémentaires pour une meilleure exploration des matériaux composites élaborés. Parmi ces techniques, la diffraction des rayons X qui permet de mettre en évidence la présence des cristallites des semi-conducteurs CdS et CdSe de dopage respectivement dans les matrices cristallines KBr et KCl. Cette technique permet aussi l'estimation des tailles des cristallites ainsi que la détermination des paramètres de leurs mailles cristallines et l'indexation des diagrammes de diffraction. Par ailleurs, la spectrométrie Raman est un outil important pour la confirmation des précédents résultats, notamment l'incorporation des cristallites de dopage dans les matrices hôtes. D'autre part, la spectroscopie IR procure des informations sur le type des liaisons chimiques qui existent entre les éléments qui composent les différentes phases du composite étudié.

V – 2 : CARACTERISATION PAR LA DIFFRACTION DES RAYONS X DES NANOCOMPOSITES KBr/CdS ET KCl/CdSe

V – 2 – 1: Introduction

Rappelons que la méthode de la diffraction des rayons X sur poudre a été largement discutée dans le chapitre précédent. Vu les objectifs visés par notre travail, nous avons utilisé la diffraction sur poudres et la diffraction sur pastilles monocristallines. La première nous a permis de déterminer les paramètres de la maille et la taille des cristallites des composés à l'état pur avant l'élaboration des composites. La deuxième a permis de confirmer l'incorporation des cristallites de dopage CdS et CdSe dans les matrices hôtes KBr et KCl. Aussi elle a permis d'estimer les tailles des cristallites CdS et CdSe et de mettre en évidence l'influence de l'interaction cristallites de dopage-matrices hôtes sur leurs propriétés structurales respectives.

Les opérations de diffraction des rayons X ont toutes été réalisées au sein de notre laboratoire de Cristallographie, à l'aide d'un diffractomètre du type PHILIPS EXPERT, en

utilisant la longueur d'onde du cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1}=1.54059\text{\AA}$). L'appareil est réglé de sorte que l'erreur due au décalage du zéro soit négligeable.

Dans le but de montrer l'efficacité du logiciel I.C.G que nous avons élaboré nous allons l'utiliser tout le long de cette partie de notre travail pour traiter les spectres enregistrés.

V – 2 – 2 : Diffraction des R X sur la poudre du KBr pur

La figure V. 1 représente le spectre de diffraction des rayons X sur la poudre de KBr pur. Les intensités et les positions des pics de diffraction comparées à celles rapportées par la fiche J.C.P.D.S (carte 36-1471) (Tableau. V. 1) permettent de déduire que le KBr est de symétrie cubique et que le paramètre de maille linéaire est $a_f= 6.6005\text{\AA}$. En utilisant le programme I. C. G, le paramètre de maille trouvé à partir du spectre de diffraction des RX sur poudre de KBr, est $a=b=c=6.6011\text{\AA}$. La comparaison montre que la différence, est située au quatrième chiffre après la virgule, ce qui signifie que le résultat obtenue est très acceptable.

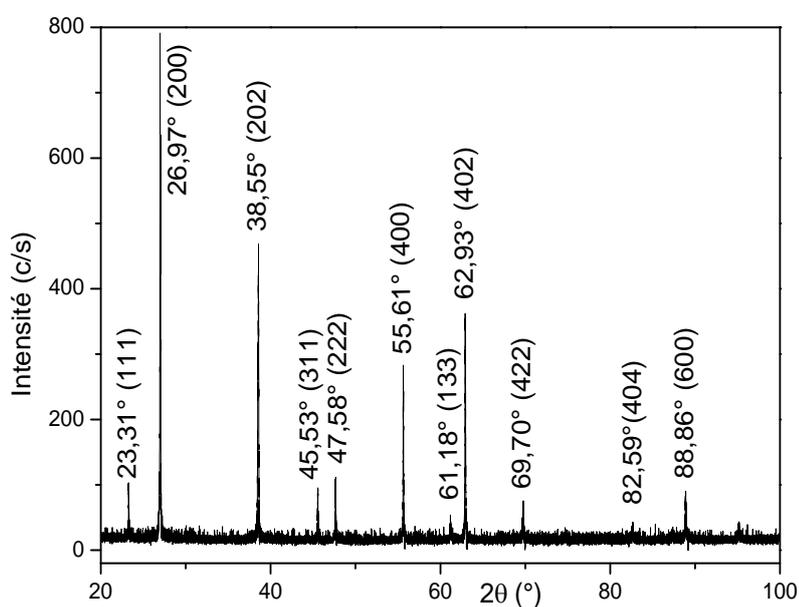


Fig. V. 1 : Spectre de diffraction des rayons X sur la poudre du KBr pur.

36-1471		Wavelength= 1.54184				
KBr		2 θ	Int	h	k	l
Potassium Bromide		23.350	13	1	1	1
		27.00	100	2	0	0
		38.560	60	2	2	0
		45.562	8	3	1	1
		47.724	21	2	2	2
Rad.: CuK α 1	λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	55.713	10	4	0	0
Cut off: 17.7	Int.: Diffract. I/Corr.:	61.192	2	3	3	1
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 95 (1986)		62.980	20	4	2	0
		69.801	12	4	2	2
		74.709	2	5	1	1
		82.704	2	4	4	0
Sys.: Cubic	S.G.: Fm3m (225)	87.427	1	5	3	1
a: 6.6005(2)	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.		88.999	5	6	0	0
		95.248	4	6	2	0
		99.984	<1	5	3	3
		101.544	3	6	2	2
		108.029	1	4	4	4
		113.042	1	7	1	1
Dx: 2.749	Dm: SS/FOM: F ₂₃ = 88(.0108 . 24)	114.741	2	6	4	0
		121.864	3	6	4	2
Color: Colorless		127.567	<1	7	3	1
Peak height intensity. The mean temperature of data collection was 25 C. The sample was obtained from Harshaw Chemical Co., Solon, OH, USA. CAS #: 7758-02-3. See 4-351, Swanson, Tatge (3). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.02$. There is a high pressure form at about 22 kbar. [Weir, Piermarini (2)]. The structure was determined by Ott (1). Tungsten used as an internal stand. PSC: cF8. Mwt: 119.00. Volume[CD]: 287.56.		138.277	<1	8	0	0
		148.796	2	8	2	0

Tableau. V. 1 : représente la fiche JCPDS (carte 36-1471) de KBr.

Notons que le programme utilisé est une version améliorée du programme I.C.G original, dans laquelle nous avons ajouté une option qui s'occupe de l'affinement des paramètres de la maille en utilisant la méthode des moindres carrés. D'autres tests effectués ont montré que les résultats obtenus avec le nouveau programme sont de même qualité que ceux donnés par les autres programmes considérés comme référence dans ce domaine.

V – 2 – 3 : Diffraction des RX sur une pastille monocristalline de KBr pure

Le spectre de diffraction d'une pastille monocristalline de KBr pure (Fig. V. 2) montre la présence de trois pics harmoniques d'intensité décroissante, due généralement à la diminution progressive du nombre de plan diffractant. La comparaison des positions angulaires de ces 3 pics à celles des pics trouvées dans le spectre de poudre de KBr (Fig. V. 1), montre qu'il s'agit des raies d'indices respectifs (200), (400) et (600) qui ont diffractés respectivement aux angles $2\theta=26.87^\circ$, $2\theta=55.55^\circ$ et $2\theta=88.82^\circ$.

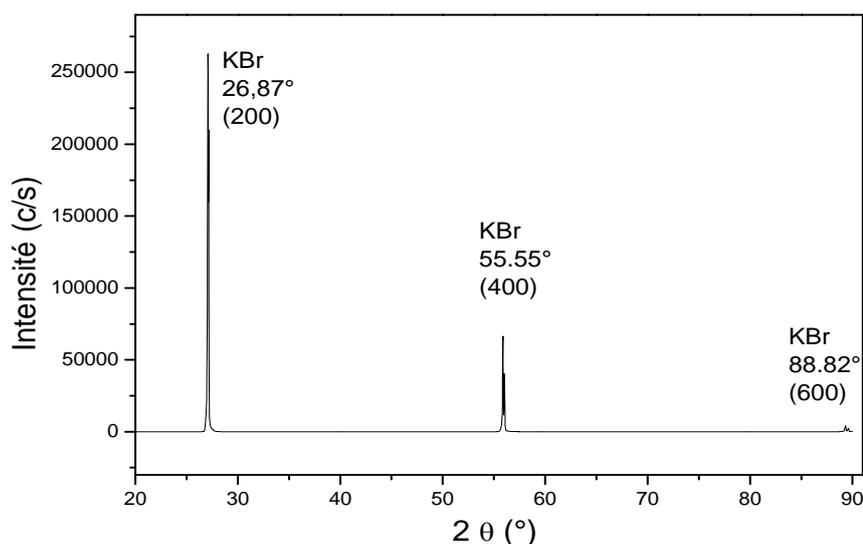


Fig. V. 2 : spectre de diffraction sur pastille monocristalline de KBr pure.

Ce spectre met en évidence l'aspect monocristallin de la pastille de KBr et montre que la face exposée aux rayons X de cette pastille est parallèle à la famille des plans d'indices (100).

V – 2 – 4 : Diffraction des RX sur la poudre du semi-conducteur de dopage CdS

L'exploitation du diagramme de poudre de CdS pur représenté sur la (Fig. V. 3) a permis, à l'aide du programme I.C.G, de déterminer la maille cristalline et l'indexation des pics en tenant compte des 11 premières raies qui sont mentionnées sur le spectre.

Le résultat obtenu est conforme à celui donné par la fiche JCPDS (41-1049). Le CdS cristallise dans la symétrie hexagonale de paramètres de maille primitive $a=4.14\text{\AA}$ et $c=6.725\text{\AA}$.

Les paramètres trouvés sont comparés à ceux donnés par la fiches JCPDS (41-1049), ($a_f=4.14\text{\AA}$, $c_f=6.719\text{\AA}$), qui sont généralement déterminés à partir de la diffraction des rayons X sur poudre micrométrique ou à partir de la diffraction sur monocristal. On déduit alors que le broyage des cristallites jusqu'à la taille nanométrique a pour effet la variation du paramètre de la maille suivant l'axe ' c ' ainsi que l'apparition des raies (422), (431), (342),(523), (566), (691), (089), (588), (10 1 8) sur le spectre en $2\theta = 30.52^\circ$, 32.10° , 33.95° , 38.55° , 64.09° , 72.58° , 80.48° , 83.51° , 86.95° (marquées par des rectangles sur le spectre (Fig. V. 3)) et qui

sont caractéristiques du CdS de phase orthorhombique rapportée par la fiche JCPDS (47-1179).

Etant donné que la phase orthorhombique de CdS est connue jusqu'à présent comme étant instable dans les conditions ambiantes de température et de pression, alors la présence des raies de faibles intensités qui coïncident étroitement avec les raies caractéristiques de cette phase mérite d'être confirmée et cela en procédant à plus d'expériences de diffraction de RX sur poudre cristalline de CdS, provenant de différents fabricant, pour éliminer le doute d'une présence parasite de la phase orthorhombique dans le produit initial.

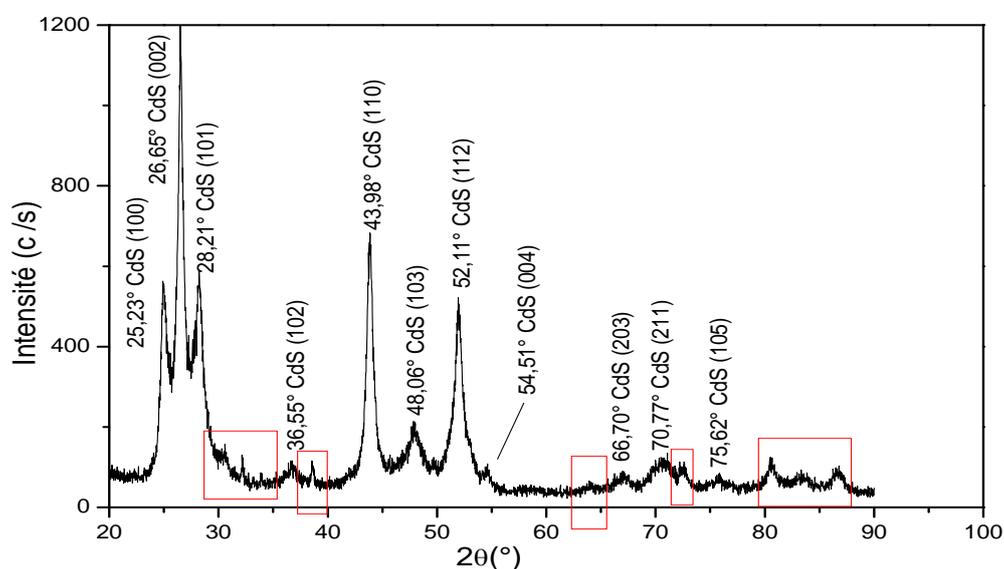


Fig. V. 3 : Spectre de diffraction de poudre de CdS hexagonale, sur lequel apparaissent des raies de CdS orthorhombique entourées par les rectangles.

Se référant au tableau. V. 2, qui rassemble les positions angulaires des pics de diffraction, les indices de Miller des raies diffractées et leurs largeurs à mi hauteur, on constate que la taille moyenne des cristallites de la poudre de CdS, calculée à l'aide de la formule de Scherrer, varie de 7.3nm à 14.3nm, et la taille moyenne globale est de 10.47nm.

2 θ (°)	25.237	26.656	28.212	43.981	48.066	52.11	86.958
h k l	1 0 0	0 0 2	1 0 1	1 1 0	1 0 3	2 0 1	3 0 2
FWHK (°)	0.88	0.57	1.12	0.65	0.97	1.33	0.82
d (nm)	9.23	14.28	7.27	13.08	8.88	7.3	13.29

Tableau. V. 2 : Diamètre des cristallites de CdS. (dmoy=10.47 nm).

Le diamètre global moyen des cristallites a été aussi calculé à l'aide d'une autre méthode, celle de Williamson-Hall [60]. Ces chercheurs ont proposé une approche qui emploie la formule de Scherrer mais en tenant compte des micros contraintes appliquées sur les cristallites et qui se manifestent généralement par la déformation de la maille. Cette méthode consiste à déterminer l'équation de la droite ;

$$\beta \cos \theta = A \sin \theta + B ; \text{ avec } B = \lambda / L \text{ et } A = 4 \varepsilon$$

Où ; β est la largeur à mi hauteur du pique.

ε représente les micro contraintes qui ont aussi un rôle dans l'élargissement du pique.

θ est l'angle de diffraction.

L est la largeur de la cristallite.

L'approche de Williamson-Hall constitue un outil simple qui permet de répondre aux questions suivantes :

- 1- les deux facteurs d'élargissement sont-ils présents (tailles des cristallites et micro contraintes) ou bien si l'un des facteurs est prépondérant. Selon l'équation établie, la comparaison entre les valeurs de 'A' et 'B' détermine la prépondérance de l'un ou de l'autre facteur dans l'élargissement des raies.
- 2- cet élargissement est-il isotrope ou est-il fonction des indices (h k l). Dans le cas où la taille des cristallites est isotropes toutes les valeurs de $y = \beta \cos \theta$ et $x = \sin \theta$ appartiennent à la droite ; dans le cas contraire plusieurs droites peuvent être tracées selon les indices de Miller attribués aux raies de diffraction, c'est-à-dire ; les raies d'indices (hk0) forment une droite et les raies d'indices (00l) forment une autre.

Dans notre cas l'application de cette approche nous a permis de calculer la taille moyenne des cristallites et ainsi confirmer leur nature nano ou micrométrique.

Ainsi en tenant compte des coordonnées des points qui forment la droite et qui sont inscrits dans le tableau. V. 3, nous avons calculé la pente 'A' de l'équation et l'ordonnée à l'origine 'B', en utilisant la méthode des moindres carrée et nous avons obtenu ;

$$A = -0.28. (\pi/180), B = 0.93. (\pi/180)$$

A partir de la valeur de 'B' nous avons calculé la taille moyenne des cristallites $d_{moy} = 9.5 \text{ nm}$, ce qui est conforme au résultat précédemment trouvée par la formule de Scherrer. Quand à la valeur des micro-contraintes, déduites du calcul du facteur 'A', elle était de ; $\epsilon = 0.0012$.

Sinθ	0.2184	0.2305	0.2437	0.3744	0.4072	0.4392	0.6880
βcosθ	0.8585	0.5546	1.0862	0.6027	0.8859	1.1948	0.595

Tableau. V. 3 : Coordonnés utilisée pour la détermination de la droite de W-H (CdS pure)

Ce résultat à été obtenue en tenant compte de tous les points (Fig. V. 4). Cela indique que les cristallites sont de tailles isotropiques et que l'influence de la taille des cristallites sur la largeur des pics, est plus importante que celle des micros contraintes ($|A| \ll B$).

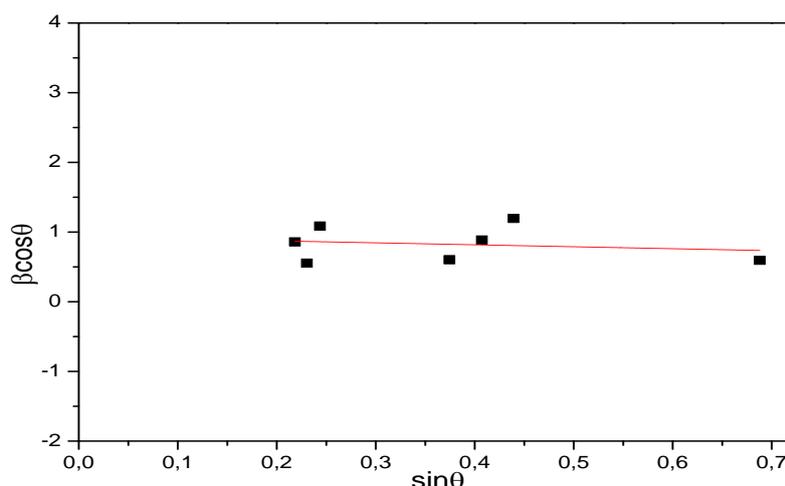


Fig. V. 4 : droite de Williamson-Hall, tracée à partir des coordonnées des points données par le tableau. V. 3.

La méthode utilisée par le logiciel 'Origine 08' qui a permis de tracer cette droite, a proposé les valeurs $A_0 = -0.2813 \cdot (\pi/180)$; $B_0 = 0.9299 \cdot (\pi/180)$, qui sont égales aux valeurs que nous avons proposé.

V – 2 – 5 : Diffraction des R X sur la poudre de la pastille broyée de KBr dopée par le CdS

L'exploitation du diagramme de poudre de la pastille broyée de KBr dopée CdS (Fig. V. 5) a permis de déterminer sa maille cristalline et établir son indexation. Ce travail a été rendu possible par l'utilisation du logiciel I.C.G, En tenant compte seulement des raies de fortes et moyennes intensité, afin d'éviter les raies qui peuvent appartenir au composé de dopage.

Les valeurs des facteurs de mérites (M_n et F_n ; utilisée pour mesurer le degré de fiabilité des résultats) étaient largement supérieur à 10 et le résultat obtenue est assez conforme à celui de la fiche ASTM (36-1471) relative à KBr. Toutes les raies utilisées ont été indexées, ce qui signifie que les mesures des positions angulaires des raies de diffraction étaient bonnes et que les raies sont celle du KBr.

Notons que les raies de CdS n'étaient pas prise en considération du fait que dans cette partie nous voulons surtout montrer que la structure de KBr reste inchangée malgré la présence de cristallites de CdS dans la matrice.

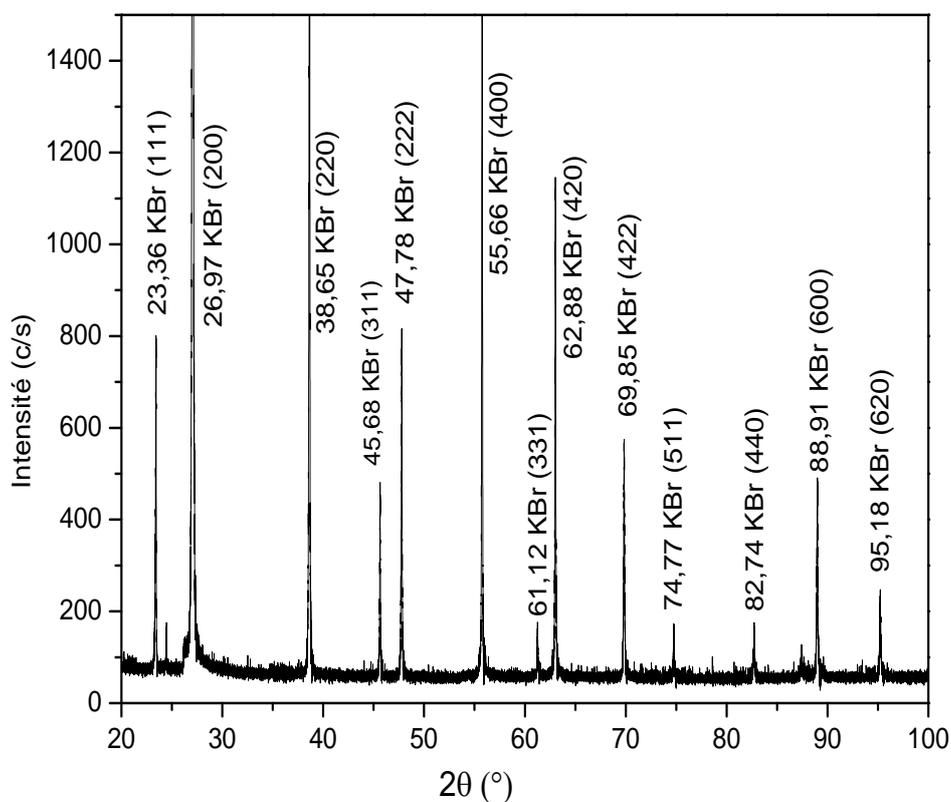


Fig. V. 5 : diagramme de poudre de pastille broyée de KBr dopé

Le résultat montre que le KBr dopé par des cristallites de CdS cristallise toujours dans la symétrie cubique, de paramètre linéaire $a=6.5996\text{Å}$.

V – 2 – 6 : Diffraction des RX sur pastille de KBr dopée par CdS

Afin de mettre en évidence la présence des deux phases sur le même spectre du composite KBr/CdS et pour bien distinguer les raies caractéristiques du dopant CdS de ceux de la matrice hôte KBr, nous avons effectué la diffraction des RX sur une pastille de KBr dopée par des cristallites de CdS (Fig. V. 6).

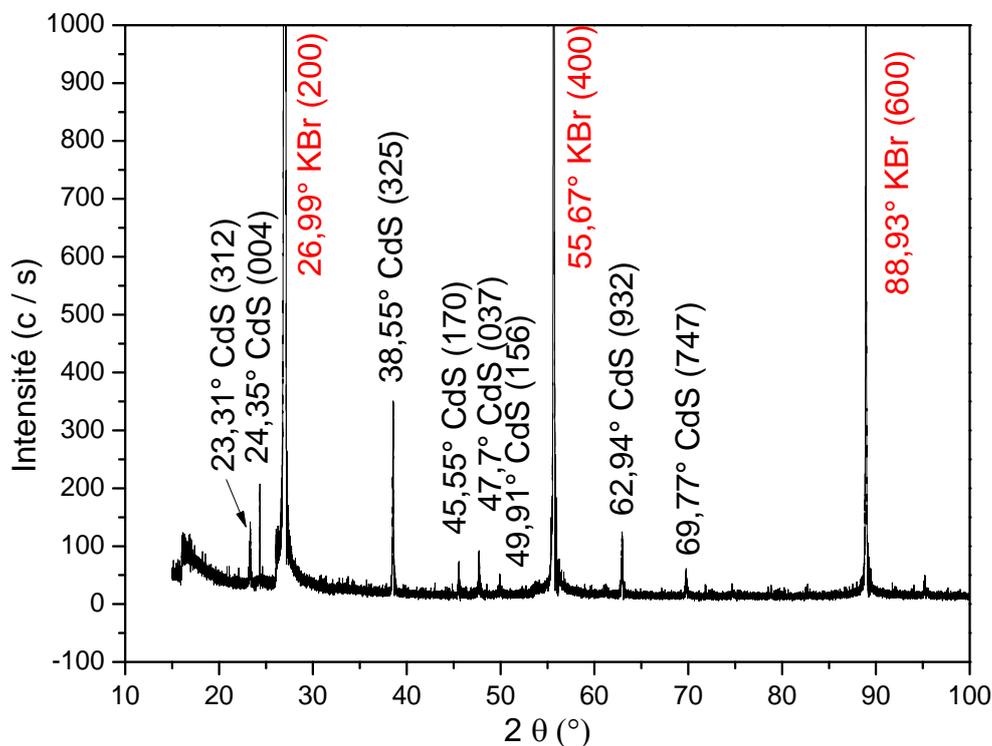


Fig. V. 6 : spectre de diffraction des RX sur pastille de KBr dopée avec CdS.

Sur ce spectre on observe, en plus des raies harmoniques du KBr qui montre la conservation de l'état cristallin de la pastille du KBr, des raies de faible intensité qui apparaissent comme des traces d'impureté. Il s'agit des raies caractéristiques de CdS. Ces raies ont été identifiées à ceux du CdS qui cristallise dans la symétrie orthorhombique (Tableau. V. 4), conformément aux fichiers JCPDS (carte 47-1179).

Symétrie hexagonale			Symétrie cubique			Symétrie orthorhombique			2 $\theta_{\text{echantillon}}$
2 θ_{calc}	hkl	2 θ_{f}	2 θ_{calc}	hkl	2 θ_{f}	2 θ_{calc}	hkl	2 θ_{f}	
						23.325	3 2 1		23.31
24.807	1 0 0	24.807				24.431	0 0 4	24.447	24.35
						33.782	5 2 0		33.75
						38.47	2 3 5		38.55
						45.534	1 7 0		45.55
47.843	1 0 3	47.839				47.79	0 3 7	47.821	47.7
			49.501	3 1 0		49.889	0 6 5		49.91
						62.981	9 3 2		62.94
			63.954	4 0 0	63.955	64.035	5 6 6		64.10
69.94	2 1 0(500)	69.264	70.493	3 3 1	70.496	69.765	7 1 8(747)	69.45	69.77

Tableau. V. 4 : Regroupe les positions angulaires en (°) des pics de diffractions calculées (2 θ_{calc} : position théoriques des pics, Déterminées à partir des paramètres de maille données par la fiche ASTM) et observées (2 θ_{f} des fiches ASTM) des différentes phases de CdS susceptible de s'identifier à la phase de CdS obtenue dans la matrice KBr.
2 $\theta_{\text{echantillon}}$: positions angulaires des pics de CdS mesurée sur le spectre de la pastille de KBr dopée de CdS

Cette structure orthorhombique est, dans les conditions ambiantes, de nature instable. Elle a été obtenue dans des conditions similaires aux notre, par d'autres chercheurs [61], [62], [63], en dopant des matrices différentes, soit par du CdS de symétrie hexagonale, fiche JCPDS (carte, 41-1049), soit par celui de symétrie orthorhombique stable, fiche JCPDS (carte, 43-0965).

Les positions angulaires des raies de CdS ainsi que leurs largeurs à mi hauteur et les tailles estimées 'd' des cristallites, sont classées dans le tableau. V. 5.

2 θ (°)	23.3134	24.3511	38.55	45.55	47.7	49.91	62.94	69.77
h k l	3 1 2	0 0 4	5 2 3	1 7 0	0 3 7	1 5 6	9 3 2	7 4 7
FWHK (°)	0.094	0.04963	0.11576	0.12419	0.13017	0.071	0.13172	0.15207
d (nm)	86.2	163.7	72.7	69.37	69.37	122.9	70.7	63.68

Tableau. V. 5 : Taille des cristallites de CdS calculée à l'aide de la formule de Scherrer.

Les mesures effectuées sur la largeur à mi hauteur des piques et les calculs effectués à l'aide de la formule de Scherrer, ont permis de déterminer le diamètre des cristallites. Le calcul de leur moyenne a montré que le composé de dopage présent dans la matrice est de nature nanométrique (dmoy=89.82nm).

La taille moyenne des cristallites a été aussi calculée en utilisant la méthode de Williamson-Hall et qui a permis de confirmer le 1^{er} résultat (dmoy= 89.4nm).

Les valeurs qui représentent les coordonnées des points sensés appartenir à la droite sont regroupées dans le tableau suivant (tableau. V. 6).

$\sin\theta$	0.2020	0.2109	0.3301	0.3871	0.4043	0.4219	0.5220	0.5719
$\beta\cos\theta$	0.092	0.0485	0.1092	0.1145	0.119	0.0643	0.1123	0.1247

Tableau. V. 6 : Coordonnés utilisées pour la détermination de la droite de W-H (KBr / CdS)

Il faut noter que les points de coordonnées (0.2020, 0.092), (0.2109, 0.0485), (0.4219, 0.0643) n'étaient pas pris en considération car nous avons estimé que les cristallites présentes dans la matrice n'étaient pas de taille isotropique.

On remarque que les cristallites à l'intérieur de la matrice sont plus larges et que certaines même ne sont plus de nature nanométriques. Ce changement de taille est peut être dû à la croissance de certains grains en se développant aux dépends des autres voisins lesquels sont dans le même état de perfection (Chap II, § : II – 2 – 2). Ces nouveaux grains peuvent par la suite se briser, mais ne reviennent pas à leurs tailles initiales.

V – 2 – 7 : Influence de l'opération de dopage sur les paramètres de maille des phases, KBr et CdS

Bien que le traitement soit le même, la comparaison des deux spectres obtenues par la diffraction des rayons X sur pastille de KBr pur et KBr dopé par le CdS (Fig. V. 7 et tableau. V. 7) montre un léger décalage dans la position angulaire des raies harmoniques du KBr. Ce déplacement pourrait se traduire par le rétrécissement du paramètre de la maille du KBr qui coïncide avec la direction du tirage, qui pourrait témoigner d'une légère déformation probable de la maille après le dopage.

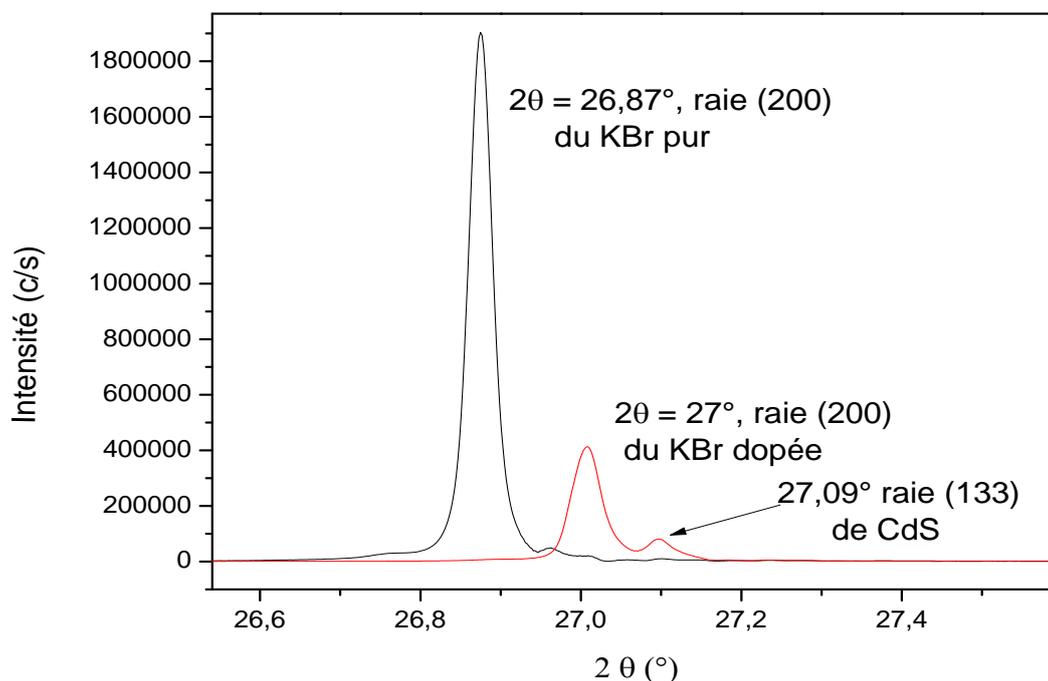


Fig. V. 7 : représente la raie (200) du KBr pur et KBr dopée obtenue par DRX sur pastilles.

Dans le cas où l'on prend en considération seulement ces raies et l'on calcule le paramètre de maille moyen qui en résulte, en tenant compte du fait que la structure cubique de KBr est conservé après l'opération de dopage, on trouve, $a_{\text{KBr-pur}} = 6.6157 \text{ \AA}$ et $a_{\text{KBr-dopé}} = 6.5996 \text{ \AA}$.

h k l	2 0 0	4 0 0	6 0 0
2 θ (°) à l'état pur	26.87	55.55	88.82
2 θ (°) à l'état dopé	26.99	55.67	88.93

Tableau. V. 7 : Comparaison des positions des raies de la matrice hôte KBr à l'état pur avec ceux de la même matrice dopé avec CdS.

Quand au CdS, les positions de ses raies caractéristiques obtenues par la diffraction sur pastille de KBr dopée en CdS, classées dans le (tableau. V. 4), montrent qu'il y a un changement total de la structure, qui s'est produit probablement à cause des conditions qui ont accompagné l'opération de cristallisation et aussi sous l'effet du confinement de la matrice mère de KBr sur la poudre de CdS.

V – 2 – 8 : Diffraction des R X sur la poudre du KCl pur

Le programme I.C.G a été utilisé pour l'indexation du spectre de diffraction des rayons X sur la poudre de KCl pur (Fig. V. 8).

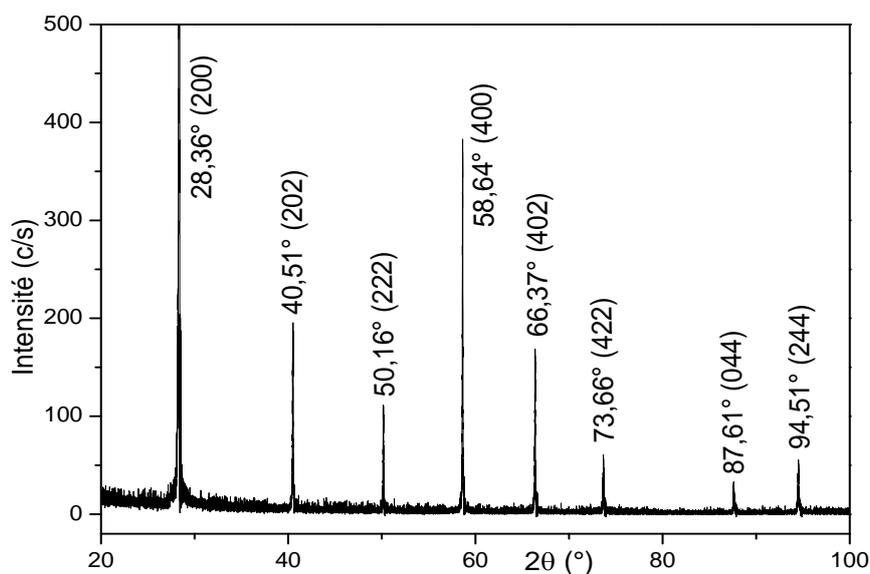


Fig. V. 8 : Spectre de diffraction des rayons X sur la poudre du KCl pur.

Le résultat obtenu montre que la maille du KCl est cubique de paramètre linéaire $a=b=c= 6.2937\text{\AA}$, la comparaison avec celui donnée par la fiche JCPDS (carte 41-1476), représentée dans le tableau. V. 8, $a_f = 6.2917\text{\AA}$, montre une nouvelle fois que le programme I. C. G que nous allons utiliser dans la suite de cette étude est digne de la confiance que nous lui accordons.

41-1476		Wavelength= 1.54056				*
KCl		2 θ	Int	h	k	l
Potassium Chloride		24.482	1	1	1	1
		28.345	100	2	0	0
		40.507	37	2	2	0
Sylvite, syn		47.909	<1	3	1	1
Rad.: CuK α	λ : 1.54056	50.169	10	2	2	2
	Filter: Graph Mono	58.640	5	4	0	0
	d-sp: Diff.	66.381	9	4	2	0
Cut off: 15.0	Int.: Diffract.	73.733	5	4	2	2
	I/Icor.:	87.678	1	4	4	0
Ref: Welton, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1989)		94.555	2	6	0	0
		101.484	2	6	2	0
Sys.: Cubic	S.G.: Fm3m (225)	108.604	1	6	2	2
a: 6.2917(3)	b:	116.040	<1	4	4	4
	c:	123.974	1	6	4	0
α :	β :	132.733	1	6	4	2
	γ :					
	Z: 4					
	mp: 790					
Ref: Copper, M., Rouse, K., Acta Crystallogr., Sec. A, 29, 514 (1973)						
Dx: 1.988	Dm: 1.990	SS/FOM: F ₁₅ = 88(.0086 , 20)				
$\epsilon\alpha$:	$\eta\omega\beta$: 1.4904	$\epsilon\gamma$:	Sign: 2V:			
Ref: Winchell, A., Winchell, H., Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub., 15 (1964)						
Color: White						
Peak height intensity. Sample from Mallinckrodt. Lot analysis showed sample as 99.9+% pure. Sample recrystallized from 50/50 ethanol water solvent system and heated at 600 C for 72 hours. $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.07$. Halite group, halite subgroup. Silicon used as an internal stand. PSC: cF8. To replace 4-587 and validated by calculated patterns 26-920 and 26-921. Mwt: 74.55. Volume[CD]: 249.06.						

 © 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

Tableau. V. 8 : représente la fiche JCPDS (carte 41-1476) de KCl.

V – 2 – 9 : Diffraction des RX sur la poudre de la pastille broyée de KCl dopée par CdSe

L'exploitation du diagramme de poudre de la pastille broyée de KCl dopée par CdSe représenté sur la figure. V. 9 a permis, avec l'utilisation du programme I.C.G, de déterminer la maille cristalline et l'indexation de son spectre en tenant compte uniquement des raies de fortes et de moyennes intensités dans le but d'obtenir un résultat fiable.

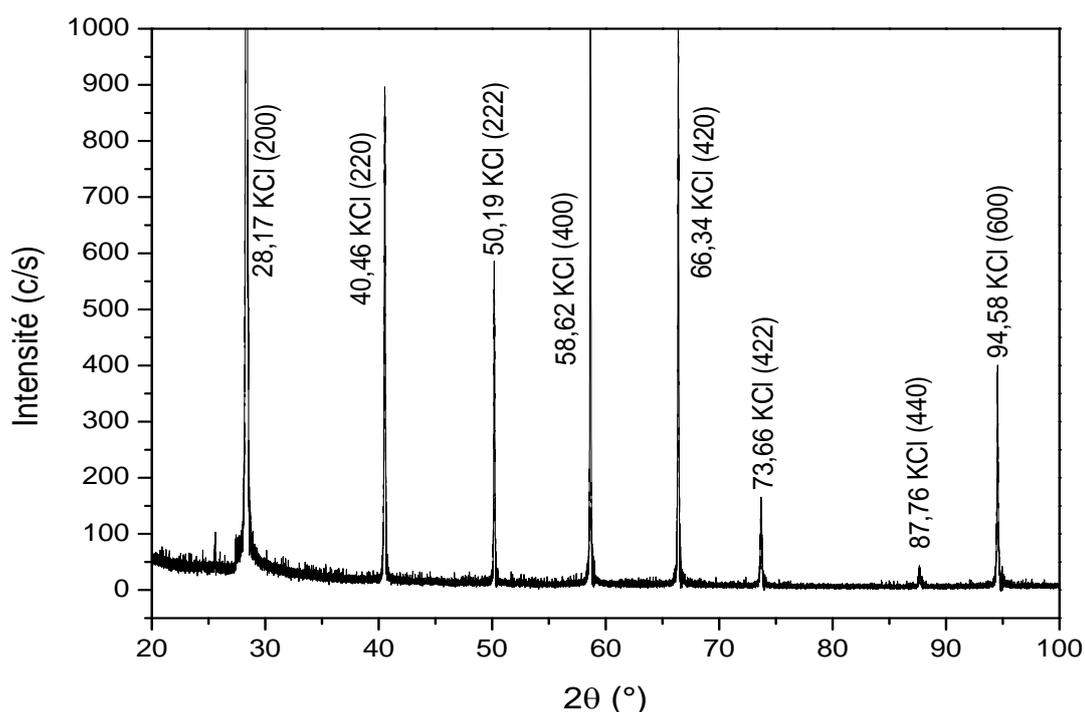


Fig. V. 9 : diagramme sur poudre de KCl dopé.

En considérant le résultat obtenu et conformément à la fiche (41-1476), le KCl dopé cristallise toujours dans la symétrie cubique sa maille est de paramètre linéaire $a=6.2944\text{\AA}$.

V – 2 – 10 : Diffraction des R X sur pastille de KCl pure

Le spectre de diffraction des rayons X sur pastille de KCl pur (Fig. V. 10) montre la présence de trois pics harmoniques d'intensité décroissante qui est due généralement à la diminution progressive du nombre de plan diffractant. Par comparaison avec le spectre de poudre il s'agit des raies d'indice respective (200), (400) et (600) qui ont diffracté respectivement aux angles $2\theta=28.346^\circ$, $2\theta=58.642^\circ$, $2\theta=94.525^\circ$.

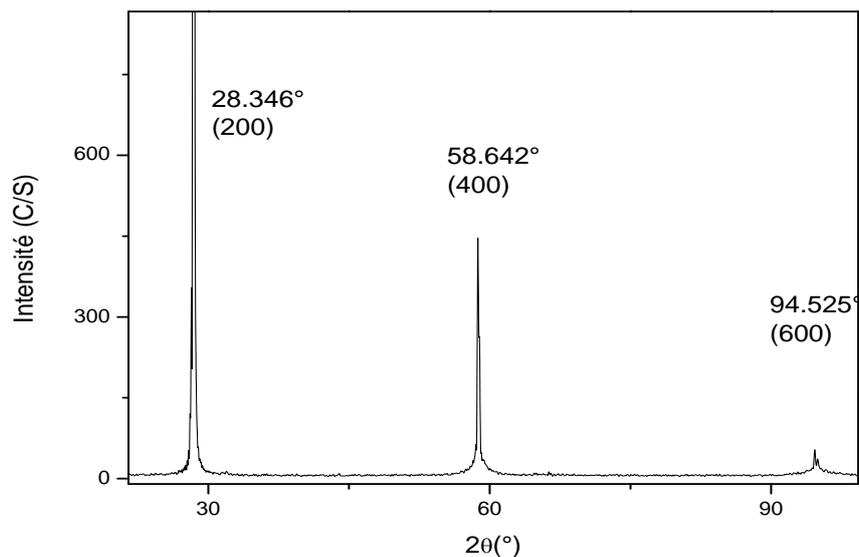


Fig. V. 10 ; spectre de diffraction sur pastille de KCl pure.

Ce spectre montre que la pastille de KCl est d'aspect monocristallin et que la face exposée aux rayons X est parallèle à la famille de plan d'indices (100).

V – 2 – 11 : Diffraction des RX sur le produit dopant CdSe

La figure. V. 11, représente le spectre de diffraction sur poudre de CdSe. L'exploitation de ce diagramme, n'a pas permis d'aboutir à la détermination des paramètres de sa maille et ensuite son indexation, à cause du déplacement de ses raies de diffraction de leur positions justes, due probablement à la nature nanométrique de ses cristallites, raison pour laquelle son identification à été faite par comparaison des positions de ses raies avec ceux de la fiche JCPDS (08-0459) qui montre que le CdSe cristallise dans la symétrie hexagonal avec des paramètres de maille $a=4.299\text{\AA}$ et $c=7.010\text{\AA}$

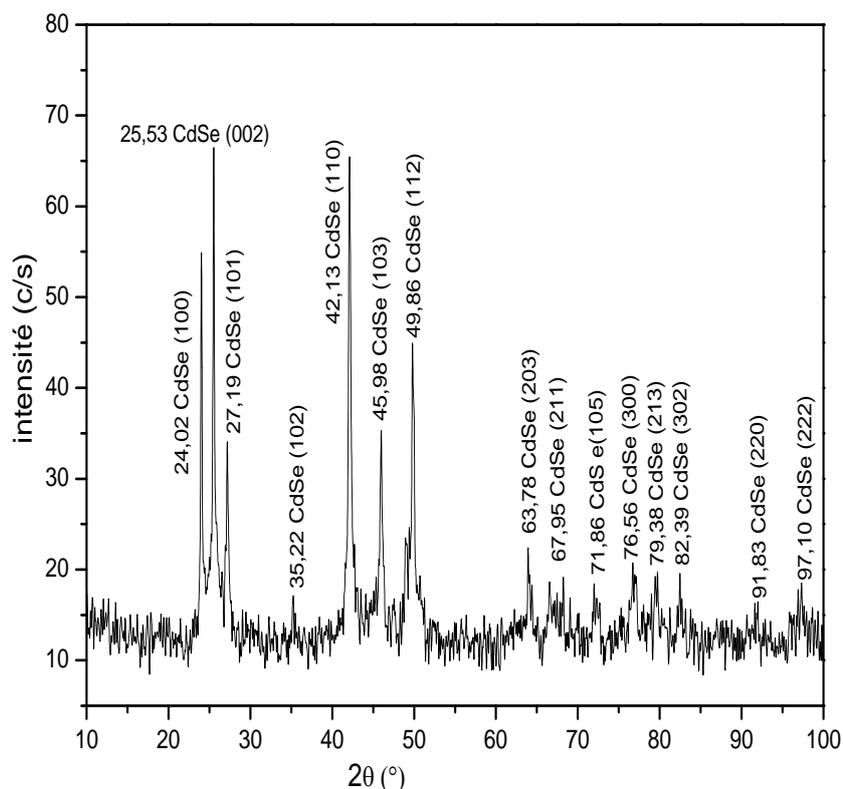


Fig. V. 11 : Spectre de diffraction des rayons X sur poudre de CdSe.

Le tableau. V. 9 qui rassemble, les positions angulaires des raies de diffraction, leurs indexations, leurs largeurs à mi hauteur, et enfin la largeur des cristallites calculée à l'aide de la formule de Scherrer, montre que la taille des cristallites varie entre 21nm et 48.2 nm et laisse entendre que la poudre de CdSe est de nature nanométrique.

2 θ (°)	24.0252	25.5266	27.1852	35.2196	42.1347	45.9814	49.8569
h k l	1 0 0	0 0 2	1 0 1	1 0 2	1 1 0	1 0 3	1 1 2
FWHK (°)	0.1848	0.1935	0.387	0.17293	0.3791	0.3922	0.3913
d (nm)	43.95	42.09	21.12	48.19	22.45	22	22.38

Tableau. V. 9 : Taille des cristallites de CdSe calculée à l'aide de la formule de Scherrer, (dmoy= 31.74 nm).

La non isométrie des cristallites que nous remarquons facilement dans le tableau. V. 9, nous a imposé la détermination de deux droites en utilisant la méthode de Williamson-Hall. L'une à partir des points de coordonnées les valeurs de la 1^{er}, 2^{eme} et 4^{eme} colonne (tableau. V. 10) et qui à donner une taille moyenne des cristallites de 38.4 nm et l'autre à partir de la 3, 5, 6 et 7^{eme} colonne du même tableau et qui a donne, à son tour, une taille moyenne de 22.06 nm. Ces deux valeurs sont comparables à 31.74 nm trouvé précédemment à l'aide de la formule de Scherrer.

Sinθ	0.2080	0.2209	0.2350	0.3025	0.3594	0.3906	0.4214
βcosθ	0.1807	0.1887	0.3761	0.1647	0.3537	0.3610	0.3548

Tableau. V. 10 : coordonnées utilisées pour la détermination de la droite de W-H, pour CdSe pure.

Remarquons, que si nous calculons la moyenne de ces deux valeurs nous avons la valeur de 30.23 nm qui converge d'avantage vers 31.74 nm.

Ces mesures confirment que les cristallites utilisées de CdSe, sont bien de natures nanométriques.

V – 2 – 12 : Diffraction des RX sur pastille de KCl dopée par des cristallites de CdSe

La diffraction des rayons X sur pastille de KCl dopée par les cristallites de CdSe a permis de montrer des raies caractéristiques de CdSe que nous avons facilement distingué des raies harmonique de la matrice hôte KCl (Fig. V. 12).

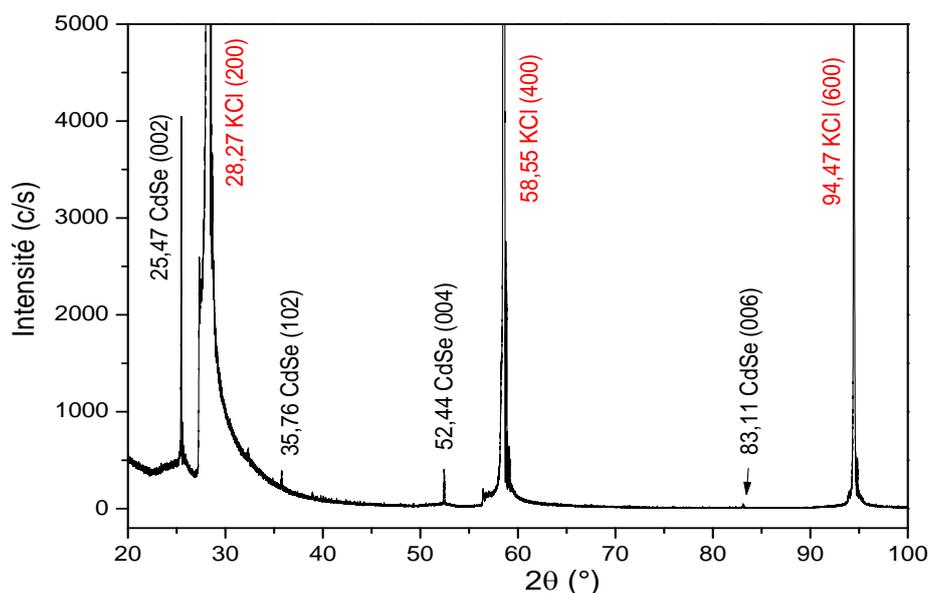


Fig. V. 12 ; Spectre de diffraction des RX sur pastille de KCl dopée par les cristallites de CdSe.

Le dépouillement de ce diagramme à mis en évidence les raies classées dans le tableau. V. 11, les quelles, elles ont été identifiée à ceux du CdSe de symétrie hexagonale (carte JCPDS 08-459).

2 θ (°)	25.477	35.76	52.44	83.11
h k l	0 0 2	1 0 2	0 0 4	0 0 6
FWHK (°)	0.06913	0.09798	0.09168	0.1197
d (nm)	117.8	85.19	96.5	85.19

Tableau. V. 11 : Taille des cristallites de CdSe calculée à l'aide de la formule de Scherrer ($d_{moy}=96.17\text{nm}$).

Le calcul du diamètre moyen des cristallites à l'aide de la formule de Scherrer, précédé par la mesure de la largeur à mi hauteur des raies de diffraction du CdSe, montre que les cristallites qui existent dans la matrice de KCl sont de natures nanométriques vu que leur diamètre moyen ($d_{moy} = 96.17\text{nm}$) est inférieur à 100 nm.

Le diamètre moyen déterminé à l'aide de la méthode de Williamson-Hall (tableau. V. 12) concorde avec le premier ($d_{\text{moy}}=96,89\text{nm}$) ce qui permet de confirmer qu'on est à la limite du domaine nanométrique.

$\text{Sin}\theta$	0.2206	0.3070	0.4418	0.6633
$\beta\text{cos}\theta$	0.0674	0.0932	0.0822	0.0895

Tableau. V. 12 : Coordonnées utilisées pour la détermination de la droite de W-H, pour CdSe pur.

Notons que ce diamètre moyen a été déterminé en écartant le point de coordonnées (0.2206, 0.0674) pour des raisons que nous avons évoqué dans le paragraphe (V – 2 – 11).

Vu que les cristallites de la poudre de CdSe d'origine étaient de taille moyenne égale à 31.74nm et celle des cristallites dans la matrice est de 96.89nm, alors on peut déduire que lors de l'élaboration du composite il y a eu accroissement de la taille des cristallites de CdSe.

On remarque que les cristallites de CdSe et CdS après dopage sont de même ordre de grandeur, ce qui laisse croire que le même phénomène de la croissance solide-solide (Chap II, § : II – 2 – 2) est peut être à l'origine de la formation de ces cristallites.

V – 2 – 13 : influence du dopage sur les paramètres de maille des phases, KCl et CdSe

La présence du CdSe dans la matrice hôte de KCl a légèrement modifié sa structure. Un léger décalage des raies caractéristique du KCl a été constaté. Ce décalage des positions angulaires est visible sur le tableau V. 13 et la figure. V. 13, ou sont représentées côte à côte les raies de diffraction d'indices (200) de la pastille KCl dopée et pur.

h k l	2 0 0	4 0 0	6 0 0
2θ (°) à l'état pur	28.34	58.64	94.53
2θ (°) à l'état dopé	28.27	58.55	94.47

Tableau. V. 13 : comparaison des positions des raies de la matrice hôte KCl à l'état pure avec celles de la même matrice dopée par les cristallites de CdSe.

La conservation de la structure cubique par le KCl dopé et le type (h00) des indices de Miller qui sont attribués aux raies diffractées, nous permettent de mieux conclure, en calculant les paramètres de maille avant et après dopage, avec la relation de Bragg.

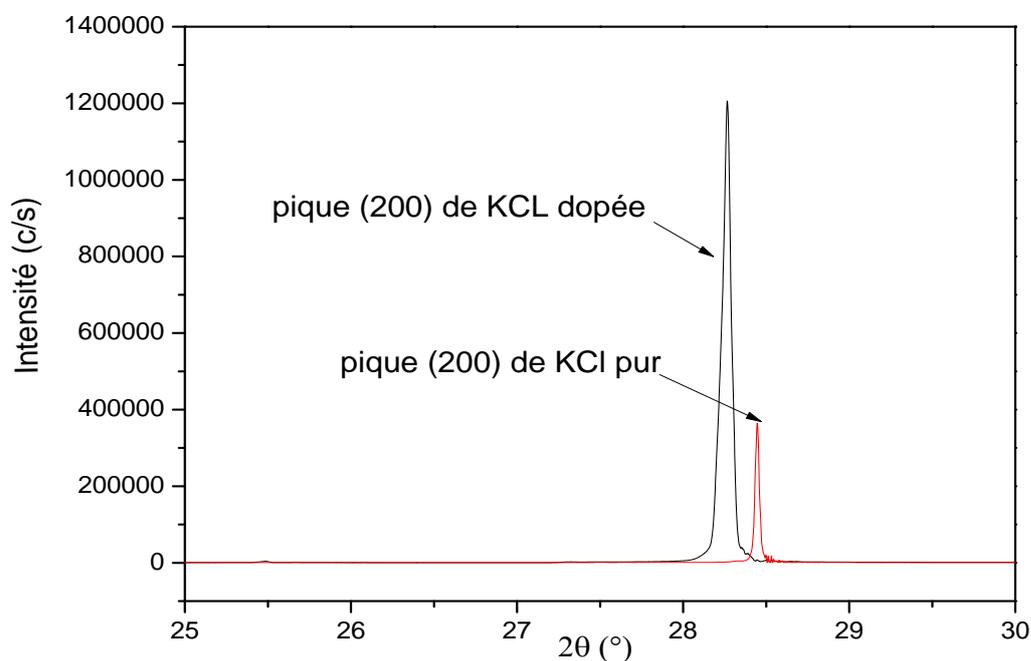


Fig. V. 13 : représente la raie (200) de la pastille de KCl dopée et pur.

Les paramètres moyens calculés de la maille de KCl sont respectivement ; $a_{\text{moy kcl pur}} = 6.2926 \text{ \AA}$ et $a_{\text{moy kcl dopé}} = 6.3016 \text{ \AA}$. Ce résultat laisse conclure que le volume de la maille augmente après dopage, cela est probablement dû à l'effet de l'incorporation des cristallites de CdSe à l'intérieur de la matrice hôte KCl.

Quand au cristallites de CdSe, qui sont confinés à l'intérieure de la matrice mère KCl, la comparaison faite sur la position de ses raies (002) et (102) avant et après dopage et que nous rapportons dans le tableau V. 14, montre que la maille de CdSe s'est légèrement déformée, sous l'effet des contraintes exercées par la matrice de KCl et cela, en remarquant que les deux raies ne se sont pas déplacés dans le même sens de leurs positions angulaires initiale.

hkl	002	102
CdSe pure	25.5266	35.2196
CdSe confiné	25.477	35.76

Tableau. V. 14 : Position des raies (002) et (102) de CdSe pure et confiné.

V – 2 – 14 : intensités des raies de diffraction de CdS et de CdSe incorporées respectivement dans les matrices KBr et KCl.

A l'exception de la raie de CdS d'indice (325), (Fig. V. 6), qui apparait en $2\theta = 38.55^\circ$ et la raie de CdSe d'indice (002) qui apparait à $2\theta = 25.477^\circ$ (Fig. V. 12) qui possèdent des intensités assez fortes, toutes les autres raies apparaissent avec des intensités très faibles, leur détection et leur étude a nécessité une grande attention.

En fait, L'intensité des raies dépend, non seulement de l'état du cristal qui exige que le matériau soit bien cristallisé, mais aussi de la quantité de matière mis en jeu. Dans le cas présent ces deux conditions ne sont pas satisfaites, du faite que l'effet du confinement de la matrice hôte et la pression qui en résulte, sur les cristallites des matériaux utilisés pour le dopage, provoquent des distorsions au niveau de leurs plans inter-réticulaire. Il en résulte une déformation non homogène des plans réticulaires de la même famille, diminuant ainsi le nombre des plans qui diffractent au même angle de Bragg. Par ailleurs, la quantité utilisée de ces matériaux de dopage est de quelques pourcents ($< 2\%$) et est dispersée dans la matrice hôte, ce qui est encore en faveur de la réduction du nombre des plans et donc de l'intensité des raies.

V – 3 : Caractérisation par spectroscopie Raman

La présence des cristallites de CdS dans la matrice hôte de KBr et de CdSe dans la matrice hôte de KCl, signalée par les analyses faites par la diffraction des rayons X, a besoin d'être confirmée. L'analyse par effet Raman peut nous aider à le faire. Alors dans cette partie du travail nous allons procéder de façon à mettre en évidence cette existence à l'aide d'une autre technique d'analyse et montrer l'effet de taille des cristallites sur les piques caractéristiques de la matière.

V – 3 – 1 : Spectre Raman de KBr/CdS

Le spectre (Fig. V. 14) à été réalisé au laboratoire de cristallographie de l'université de constantine1. Contrairement à la diffraction des Rayons X, l'opération à nécessité beaucoup de temps et du savoir faire pour réaliser les spectres et arriver au résultat attendu.

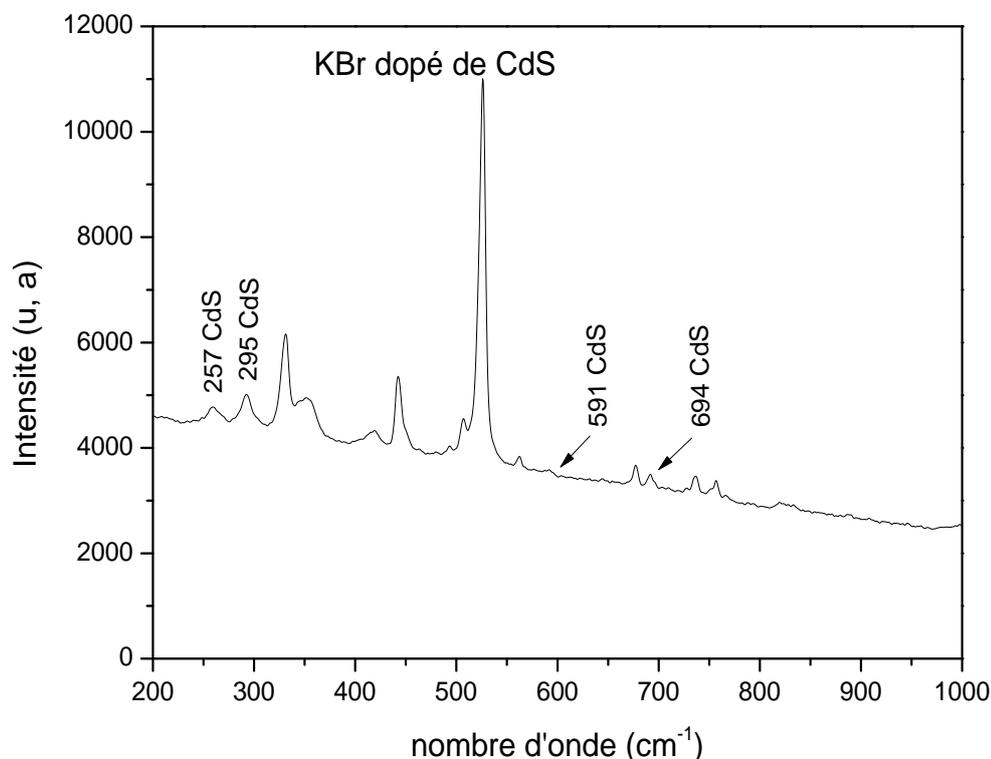


Fig. V. 14 : Spectre Raman de la pastille de KBr dopée par les cristallites de CdS.

La présence des pics situés à 295 cm^{-1} et 591 cm^{-1} qui sont attribués à des modes vibrationnels caractéristiques de CdS de structure hexagonale confirme la présence du semi conducteur CdS à l'intérieur de la matrice mère KBr. Leurs faibles intensités sont dues à la faible quantité de matière incorporée dans KBr. Le résultat concorde avec la littérature [64] qui confirme non seulement le changement de phase du semi-conducteur lors de son broyage que nous avons signalé lors de la caractérisation par la diffraction des rayons X du CdS (Fig. V. 3), mais explique aussi le décalage des piques 'Raman' que nous avons aussi remarqué.

Les pics ont été déjà signalés par les auteurs [64] à 213 cm^{-1} , à 306 cm^{-1} , 562 cm^{-1} et 600 cm^{-1} . Ils apparaissent lorsque la structure du CdS est hexagonale. Le broyage prolongé des cristallites provoque la disparition de certains d'entre eux et ne laissant donc apparaître que les pics, initialement situées à 306 cm^{-1} et 600 cm^{-1} , dans les positions respectives 298 cm^{-1} et 588 cm^{-1} .

D'après ces mêmes auteurs, les extinctions des piques, initialement de faibles intensités, sont essentiellement dues à l'apparition de la phase cubique en plus de la phase hexagonale

d'origine, mais le déplacement assez important des pics restants ne peut probablement être expliqué que par l'effet du confinement. Cette explication rapporté par les auteurs de cette étude, nous la trouvons très probable et conforte nos résultats concernant la nature nanométrique des cristallites de CdS confinées dans la matrice hôte KBr.

Kumar <i>et al.</i> , [65]	T. T. K. Chi et al, [64]	M. A. Kamran et al, [66]	H. L. Lee <i>et al.</i> [67]	A. Alabastri et al, [68]	KBr dopée de CdS
		215.7			
		237.1			
		256.1			257
302	298	303.1	292	302	295
390					
603	588	603.3	591	604	591
690					692
906					

Tableau. V. 15 : comparaison des positions des pics Raman caractéristiques de CdS rapportés par la littérature avec ceux de la matrice de KBr dopée par CdS.

Notons que le tableau. V. 15, à été dressé dans le but de démontrer que nos résultats sont bien proches de ceux des différents auteurs, sans tenir compte de la symétrie dans laquelle se trouve le semi conducteur (généralement cubique, hexagonale ou bien les deux à la fois), et en considérant aussi que la longueur d'onde du laser utilisé est sans effet destructif sur nos échantillons.

V – 3 – 2 : Spectre Raman de KCl/CdSe

La figure. V. 15 représente le spectre Raman de la pastille monocristalline de KCl dopée par des cristallites de CdSe. Le spectre montre des pics caractéristiques situés à 201 cm^{-1} et à 401 cm^{-1} qui sont propres aux modes de vibration de CdSe de structure hexagonale. L'intensité faible de ces pics laisse entendre que la quantité de CdSe présente dans la matrice est très faible. D'après l'étude faite par V. M. Dzhagan, et al. [69], ces pics apparaissent généralement à 206.6 cm^{-1} et à 411 cm^{-1} . La même étude montre que ces mêmes pics apparaissent respectivement à 203 cm^{-1} et 406 cm^{-1} lorsque la longueur d'onde utilisée est de 457.9 nm . Cette étude évoque également que la position du premier pic, sous l'effet du confinement, peut atteindre 210 cm^{-1} quand la taille des cristallites devient inférieure à 10 nm .

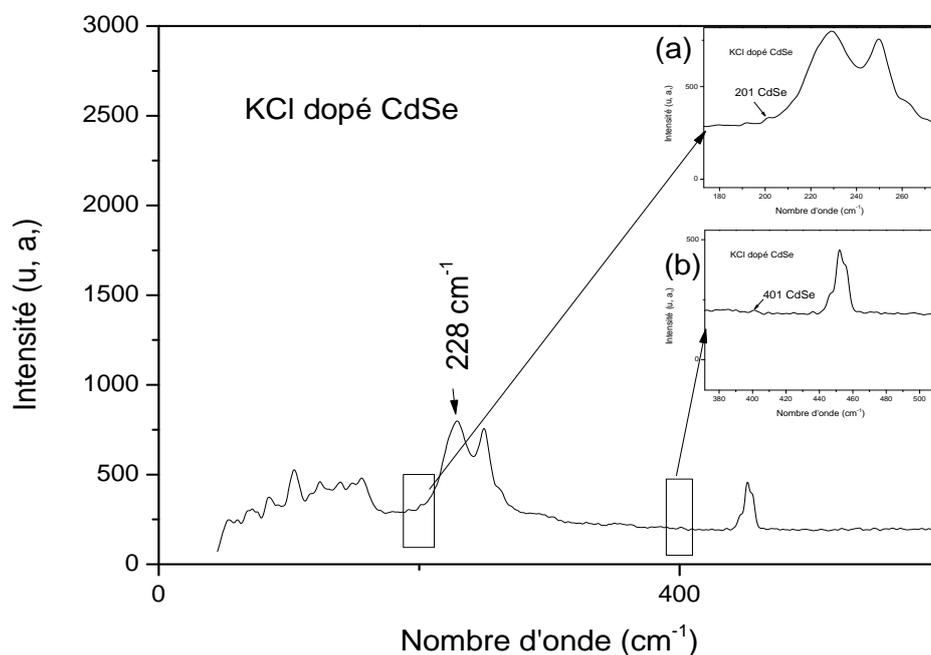


Fig. V. 15 : Spectre Raman de pastille de KCl dopée par des cristallites de CdSe.
 (a) montre le pique caractéristique de CdSe à 201 cm^{-1} .
 (b) montre le pique caractéristique de CdSe à 401 cm^{-1} .

D'autres études qui ont été faites à l'université de Berlin par le docteur Holger Lange [70] sur des nanotubes de CdSe colloïdaux, montrent que la position du pic caractéristique ($\approx 200\text{ cm}^{-1}$) de CdSe dans le spectre Raman dépend de la taille des cristallites. Cette position évolue dans le même sens que la taille des cristallites. Considéré par l'auteur comme une position qui avoisine 200 cm^{-1} , elle est précisément à 209 cm^{-1} quand le nanotube est de 3.5 nm de diamètre et 20 nm de longueur et elle est de 215 cm^{-1} quand il est de 8 nm de diamètre et 80 nm de longueur.

La forme non gaussienne du pic intense situé à 228 cm^{-1} (Fig. V. 15. a), laisse entendre que pour être plus juste nous dirons que le pic caractéristique du CdSe est situé entre 201 cm^{-1} et 228 cm^{-1} , ce qui permet de confirmer, par comparaison aux résultats de la littérature citée antérieurement, que les cristallites de CdSe confinés dans la matrice de KCl sont bien de dimension nanométrique.

Les résultats de la littérature qui confirme l'existence de CdSe dans la matrice sont regroupés dans le tableau. V. 16.

V.M. Dzhagan, et al. [69]	P. Srivastava et al, [70]	Holger Lange [71]	Robert W. et al, Meulenberg[72]	M. F. Kotkata Et al, [73]	KCl dopée de CdSe
206.6	200	De 209 à 215	210	203	201
411	400	Environ 400	415		401

Tableau. V. 16 : Positions des pics caractéristiques de CdSe par spectroscopie Raman trouvées par différents auteurs.

V – 4 : Caractérisation par la spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge a été utilisée dans le but d’apporter un appui à la spectroscopie Raman et confirmer ainsi la présence de matériaux de dopage CdS et CdSe dans les matrices hôtes de KBr et KCl par la mise en évidence des bandes de vibration relatives aux liaisons chimiques Cd-S et Cd-Se.

V – 4 – 1 : Spectroscopie infrarouge de la pastille de KBr dopée par les cristallites de CdS.

La spectroscopie infrarouge de la pastille de KBr dopée a donné un spectre assez significatif dans la bande de fréquence 350 cm^{-1} et 600 cm^{-1} (Fig. V. 16), plusieurs pics apparaissent dans cette bande et beaucoup d’entre eux ont été identifiés, selon les résultats rapportés dans la littérature [74], à ceux du sulfite de cadmium (CdS).

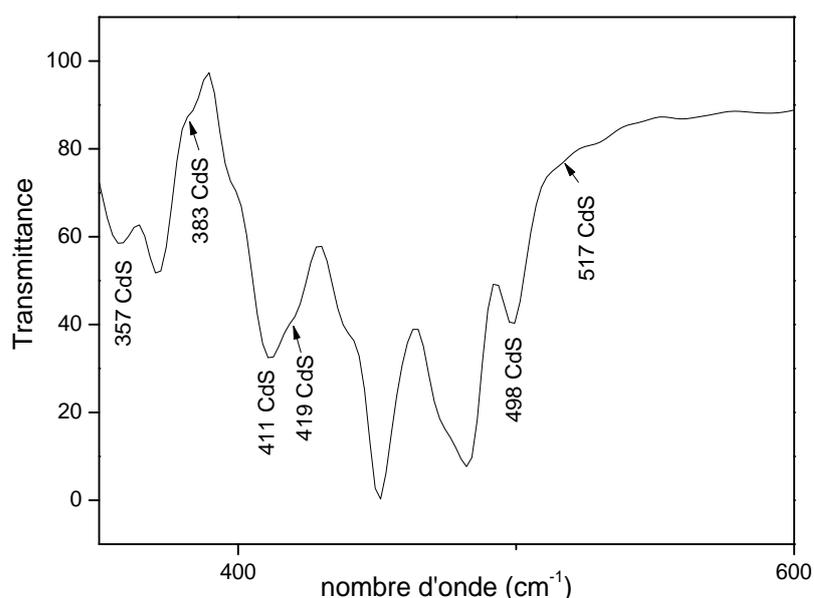


Fig. V. 16 : Spectre Infrarouge du composite KBr/CdS.

Les fréquences de vibration rapportées dans la littérature et ceux trouvées dans le spectre infrarouge de la pastille de KBr dopée par les cristallites de CdS sont rassemblées dans le tableau. V. 17. La comparaison entre ces deux ensembles de valeurs ne laisse aucun doute concernant l'existence de cristallites de CdS dans la matrice hôte KBr.

Notons que les valeurs de la littérature sont obtenues à partir d'un spectre de CdS pur. La concordance entre les résultats, mis à part la différence insignifiante entre quelques fréquences, montre que l'effet du confinement de la matrice de KBr sur les liaisons Cd-S est négligeable.

C. H. Perry <i>et al.</i> ,[74]	Pastille de KBr dopée de CdS
334	
345 - 355	357
388	383
404	411
415	419
498	498
518	517

Tableau. V. 17 : Comparaison des fréquences de mode de vibration de la liaison Cd-S.

Soulignons que le seul pic situé à 334 cm^{-1} , et que nous n'avons pas pu identifier, est à l'extérieur de la bande (350 cm^{-1} - 600 cm^{-1}) que nous avons exploré.

V – 4 – 2 : Spectroscopie infrarouge de la pastille de KCl dopée

Le spectre infrarouge de la pastille KCl dopée par les cristallites CdSe, enregistré dans la bande de fréquences 350 à 600 cm^{-1} (Fig. V. 17), présente des pics que nous avons pu identifier aux modes de vibration infrarouges caractéristiques de la liaison Cd-Se en comparant nos résultats à ceux de la littérature [74]. Par conséquent nous pouvons confirmer l'existence des cristallites de CdSe dans la matrice hôte de KCl.

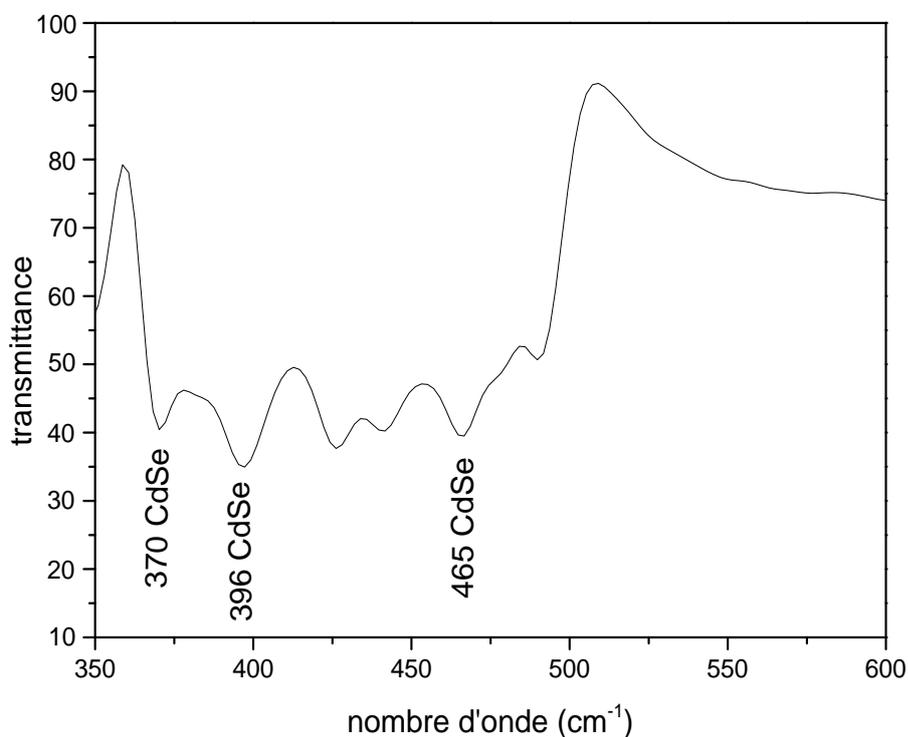


Fig. V. 17 : Spectre infrarouge de la pastille de KCl dopée.

La comparaison entre les deux colonnes du tableau. V. 18, permet l'identification de trois pics caractéristiques de CdSe.

C. H. Perry <i>et al.</i> ,[74]	Pastille de KCl dopée de CdSe
310	
360	370
405	396
470	465

Tableau. V. 18 : Comparaison des modes de vibrations de CdSe de la littérature et ceux du spectre infrarouge de KCl dopée par CdSe.

La différence entre les valeurs des deux colonnes est probablement due aux contraintes induites par l'effet du confinement de la matrice mère de KCl sur les cristallites confinées de CdSe. Le pic situé à 310 cm^{-1} que nous n'avons pas pu identifier, est à l'extérieur de la bande (350 cm^{-1} - 600 cm^{-1}) que nous avons exploré.

Dans ce travail nous avons élaboré par la méthode de Czochralski des monocristaux de KBr et de KCl purs et dopés par les semi-conducteurs CdS et CdSe. Le dopage a été réalisé lors de la croissance par des nanocristaux de CdS et CdSe pour obtenir les nanocomposites KBr/CdS et KCl/CdSe. Ce travail a été réalisé dans le but d'étudier l'effet de l'interaction entre les deux phases des composites et l'effet du confinement des cristallites des semi-conducteurs sur les paramètres de maille des matrices hôtes KBr et KCl et sur ceux des semi-conducteurs CdS et CdSe. Les propriétés structurales des matériaux élaborés ont été mises en évidence par des techniques de caractérisation complémentaires comme la diffraction des rayons X et les spectroscopies Raman et Infrarouge. Ces méthodes ont permis de déterminer les caractéristiques structurales (symétries des phases et tailles des cristallites) avant et après le dopage et la fabrication des composites étudiés.

Les tailles des cristallites ont été calculées par deux méthodes différentes, en mesurant la largeur à mi hauteur des pics de diffraction des rayons X.

- La première est la méthode de Scherrer qui considère que l'élargissement des pics de diffraction est dû exclusivement à la taille des cristallites.
- La deuxième est la méthode de Williamson-Hall qui considère que l'élargissement est dû à la fois à la taille des grains et aussi aux micro-contraintes qui se traduisent par la déformation de la maille. Et nous avons montré par un exemple que l'effet de la taille des grains est prépondérant sur l'effet des micro-contraintes. Les calculs par cette méthode ont été rendus possibles par un programme qui utilise la méthode des moindres carrés et que nous avons élaboré à cette fin.

Dans la caractérisation structurale des composés par l'utilisation de la diffraction des rayons X sur les poudres des matériaux utilisés, nous avons adopté un nouveau logiciel (I.C.G.) pour l'indexation des diagrammes de poudre que nous avons développé dans le cadre de ce travail. Ce logiciel a montré son efficacité vu les résultats obtenus et qui ont été comparés aux résultats que donnent d'autres programmes considérés comme références dans ce domaine. Contrairement à ces programmes, qui nécessitent des calculs complexes, le logiciel I.C.G. que nous avons élaboré repose sur une méthode basée uniquement sur une approche géométrique simple, capable de résoudre le problème de l'indexation des diagrammes de diffraction de poudre. Il permet de trouver les paramètres de maille à partir des données expérimentales. Les multiples cas que nous avons traités numériquement, ont montré l'efficacité de l'approche proposée et sa capacité à surmonter les difficultés

fréquemment rencontrées tels que l'erreur due au décalage du zéro, l'erreur angulaire absolue de la position des raies ainsi que les problèmes liés aux mailles de grands volumes.

Notons que la méthode proposée peut être appliquée à toutes les symétries sauf la symétrie rhomboédrique que nous avons incluse dans la symétrie hexagonale. Cette nouvelle méthode ne nécessite que des limitations mineures dans les dimensions linéaires de la maille ($<35 \text{ \AA}$) et en volume ($<4500 \text{ \AA}^3$). Pour tous les cas étudiés, à l'exception de la symétrie triclinique qui prend un peu plus de temps, le programme est écrit en FORTRAN et est exécuté dans un délai raisonnable (moins de 3 minutes avec un processeur à 3 GHz).

La diffraction des rayons X sur les poudres et les pastilles monocristallines des composés purs (KBr, KCl, CdS, CdSe) a permis de déduire les paramètres des mailles et leurs symétries ainsi que la taille de leurs cristallites.

La diffraction des rayons X sur les poudres et pastilles des composites KBr/CdS et KCl/CdSe a permis de montrer l'incorporation des semi-conducteurs de dopage CdS et CdSe dans les matrices mères KBr et KCl, de connaître l'évolution des paramètres de maille des différents composés ainsi que la taille des cristallites des semi-conducteurs confinés dans les matrices hôtes. Par ailleurs elle a permis de montrer la transformation de phase de CdS. (de la phase de symétrie hexagonale à la phase de symétrie orthorhombique qui est connue comme étant instable dans des conditions normales de pression et de température).

L'étude des spectres μ -Raman des composites élaborés a confirmé l'incorporation des cristallites de CdS et de CdSe respectivement dans les matrices KBr et KCl en faisant apparaître des pics qui correspondent aux modes de vibration des structures de CdS et de CdSe. La spectroscopie FI-IR a réaffirmé la présence des liaisons chimiques Cd-S et Cd-Se respectivement dans les matrices KBr et KCl.

Cette étude a été rendue possible, par l'utilisation de l'outil informatique dans les différentes étapes. En plus du logiciel I. C. G, deux autres petits programmes ont été élaborés. Le premier a permis l'utilisation rapide de la méthode de Williamson-Hall et le second a permis de calculer les positions angulaires théoriques des raies de diffraction sur poudre en utilisant seulement les paramètres de la maille donnés par la fiche ASTM, permettant parfois l'identification des phases, en comparant les positions angulaires expérimentales des raies de diffraction du composé étudié avec les positions angulaires calculées.

Cette étude a permis de mettre en évidence les particularités de l'état structural des composites étudiés et qui sont induites d'une part par l'effet de l'interaction entre la matrice mère et les cristallites des semi-conducteurs de dopage et d'autre part par l'effet du confinement dû à la taille nanométrique des cristallites des semi-conducteurs. Ces particularités structurales ont des conséquences certaines sur les propriétés physiques des composites élaborés vue la corrélation structure-propriétés des matériaux.

BIBLIOGRAPHIE

Références

- [1] M. V. Ramakrishna, R. A. Friesner, *J. Chem. Phys.*, 95, (1991), pp. 8309-8322.
- [2] A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.*, 16, (1982), pp. 772-775.
- [3] Nicola Pinna, thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2001).
- [4] A. Rouanet, G. Pichlin, C. Roucan, E. Snoech and C. Monty: Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands Series E: *Applied Science.*, 260, (1994), pp. 85-90.
- [5] A. Lipovskii, E. Kolobkova, V. Petrikov, I. Kang, A. Olkhovets, T. Krauss, M. Thomas, J. Silcox, F. Wise, Q. Shen S. Kycia, *Appl. Phys. Lett.*, 71, (1997), pp. 3406-3408.
- [6] O. I. Mičić, H. M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J. R. Sprague, A. Mascarenhas, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem. B.*, Vol 101 N° 25, (1997), pp. 4904-4908.
- [7] A. Verneuil, *Annales de Chimie et de Physique.*, 8e série III, (1904), pp. 20-26.
- [8] J. Czochralski, *Z. Physik Chem.*, 92, (1918), pp. 219-221.
- [9] M. Spiesser, Jan Czochralski et la méthode du tirage des cristaux., Bulletin GFCC, Mai (1999).
- [10] G.K. Teal et J.B. Little, *Phys. Rev.*, 78, (1950), pp. 647-655.
- [11] T.H. Maiman, *Nature.*, 187, (1960), pp. 493-494.
- [12] L.F. Johnson et K. Nassau, *Proc., IRE* 49, (1961), pp. 1704-1706.
- [13] D. Vivien, *Ann. Chim.*, Fr. 20, (1995), pp. 211-214.
- [14] G.R. Dillipa, C. Madhukar Reddy, B. Deva Prasad Rajub, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering.*, Vol. 10, No.12, (2011), pp. 1103-1110.
- [15] Boudine Boubekeur, thèse doctorat université Constantine1., (2005).
- [16] Lazhar Bouhdjar, thèse doctorat université Constantine1., (2013).
- [17] A.M. Anthony, V. Loc. C. R. *Acad. Sci.*, 260, (1965), pp. 1383-1385.
- [18] H. Huang, S. Liang, "Thermal stress reduction for a Czochralski grown single crystal". *CANADA M3J* 3, (2004), pp. 1-26.
- [19] S. S. Son, K.W. Yi, *Crystal Growth.*, 275, (2005), pp. e249-e257.
- [20] J. D. Hanawalt, H. W. Rinn and L. K. Frevel. *Indust. Chem. Anal.*, Ed. 10, (1938), pp. 457-512.

- [21] H. M. Rietveld, *Acta Cryst.*, 22, (1967), pp. 151–152.
- [22] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2, (1969), pp. 65–71.
- [23] J. Ian. Langford, *Acta Cryst.*, A 37, (1981), pp. C2–C3.
- [24] S. P. Collins, D. Laundry, C. C. Tang and R. J. Cernik, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 7, (1995), pp. 223–229.
- [25] J. Ian. Langford and D. Louër, *Rep. Prog. Phys.*, 59, (1996), pp. 131–234.
- [26] P. Debye and P. Scherrer, *Physik. Z.*, 17, (1916), pp. 277–283.
- [27] A. W. Hull, *Phys. Rev.*, 9, (1917), pp. 83–87.
- [28] A. W. Hull, *Phys. Rev.*, 10, (1917), pp. 661–696.
- [29] P. Scherrer, *Nach. Gesell. Wissens. Gott. Math. Phys.*, 1-2, (1918), pp. 96-100.
- [30] A. Boutif and D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.*, 24, (1991), pp. 987-993.
- [31] P-E Werner, L. Eriksson and M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.*, 18, (1985), pp. 367-370.
- [32] T. ITO, *Nature.*, 164, (1949), pp. 755-756.
- [33] T. ITO, *In X-ray Studies on Polymorphysme, Marusen, Tokio.*, (1950), pp. 187-228.
- [34] M. L. Ettorche, M. Sebais, Z. Hammoudi, *Powder Diff.*, Vol. 27, No. 4, (2012), pp. 243-251.
- [35] C. Runge, *Phys. Z.*, 18, (1917), pp. 509-515.
- [36] P. M. de Wolff, *Acta Crystallogr.*, 10, (1957), pp. 590-595.
- [37] P. M. de Wolff, *Acta Cristallogr.*, 11, (1958), pp. 664-665.
- [38] J. W. Visser, *J. App. Crystallogr.*, 2, (1969), pp. 89-95.
- [39] P. M. De Wolff, *J. Appl. Crystallogr.*, 1, (1968) 108-113.
- [40] R. Shirley, *NBS Spec. Publ.*, 567, (1980), pp. 361-382.
- [41] D. Louër and M. Louër, *J. Appl. Crystallogr.*, 5, (1972), pp. 271-275.
- [42] D. Louër and R. Vergas, *J. Appl. Crystallogr.*, 15, (1982), pp. 542-245.
- [43] G. S. Smith, *J. Appl. Crystallogr.*, 10, (1977), pp. 252-255.
- [44] R. Shirley, <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/crys/program/crysfire.htm>, (1999).

- [45] B. M. Kariuki, S. A. Belmonte, M. I. McMahon, R. L. Johnston, K. D. M. Harris and R. J. Nelves, *J. Synchrotron. Radiat.*, 6, (1999), pp. 87–92.
- [46] A. Le Bail, H. Duroy and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, 23, (1988), pp. 447–452.
- [47] M. A. Neumann, *J. Appl. Crystallogr.*, 36, (2003), pp. 356–365.
- [48] A. Le Bail, *Powder Diff.*, Vol. 19, No.3, (2004), pp. 249-254.
- [49] V. B. Zlokazov, *J. Appl. Crystallogr.*, 25, (1992), pp. 69-72.
- [50] V. B. Zlokazov, *Computer physics communications.*, 85, Issue 3, (1995), pp. 415-422.
- [51] A. Boultif and D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.*, 37, (2004), pp. 724-731.
- [52] D. Louër and A. Boultif, DICVOL04, *Z. Kristallogr.*, 23, (2006), pp. 225-230.
- [53] D. Louër and A. Boultif, *Z. Kristallogr. Suppl.*, 26, (2007), pp. 191-196.
- [54] A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, R. Rizzi and P. E. Werner, *J. Appl. Crystallogr.*, 33, (2000), pp. 1180-1186.
- [55] A. Altomare, G. Campi, C. Cuocci, L. Eriksson, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, and P. E. Werner, *J. Appl. Crystallogr.*, 42, (2009), pp. 768-775.
- [56] G. S. Smith, and R. L. Snyder, *J. Appl. Crystallogr.*, 12, (1979), pp. 60-65.
- [57] D. Louër and R. Vargas, *J. Appl. Crystallogr.*, 15, (1982), pp. 542-545.
- [58] C. Dong, F. Wu, and H. Chen, *J. Appl. Crystallogr.*, 32, (1999), pp. 850-853.
- [59] J. Bergmann, A. Le Bail, R. Shirley, and V. Z. Zlokazov, *Kristallogr.*, 219, (2004), pp. 1-8.
- [60] G. K. Williamson and W.H. Hall, *Acta Metallurg.*, 1, (1953), pp. 22-23.
- [61] Trinanjana Mandal, Vitalie Stavila, Irene Rusakova, Saunab Ghosh, and Kenton H. Whitmire, *Chemistry of materials.*, 21, (2009), pp. 5617-5626.
- [62] Sanjay K. Apte, Sunil N. Garaje, Matjaz Valant and Bharat B. Kale, *Green Chem.*, 14, (2012), pp. 1455-1462.
- [63] S. El-Rabaie, T. A. Taha, A. A. Higazy, *Appl nanosc.*, 4, (2014), pp. 219-226.
- [64] T. T. K. Chi, G. Gouadec, Ph. Colomban, G. Wang, L. Mazerolles and N. Q. Liem, *Journal of Raman Spectroscopie.*, (2010), pp. 1007-1015.

- [65] Pragati Kumar, Nupur Saxena, Ramesh Chandra, Vinay Gupta, Avinash Agarwal and Dinakar Kanjilal, *Nanoscale Research Letters.*, 7, (2012), pp. 1-7.
- [66] Muhammad Arshad Kamran, RuiBin Liu, Li-Jie Shi, and BingSuo Zou, *The journal of Physical Chemistry.*, 117, (2013), pp. 17777-17785.
- [67] Hooi Ling Lee, Issam Ahmed Mohammed, Mohammed Belmahi, Mohamed Badreddine Assouar, Hervé Rinnert and Marc Alnot, *Materials.*, 3, (2010), pp. 2069-2086.
- [68] A. Alabastri, R. Krahn¹, A. Giugni, G. Das, R. Zaccaria, M. Zanella, I. Franchini and E. di Fabrizio, from the proceeding of the *COMSOL Conference in Stuttgart.*, (2011).
- [69] V. M. Dzhagan, M. Ya Valakh, A. E. Raevskaya, A. L. Stroyuk, S. Ya Kuchmiy and D. R. T. Zahn, *Nanotechnology.*, 20, (2009), pp. 5704-5710.
- [70] Holger Lange, thèse de Doctorat, faculté de mathématiques et sciences naturelles Université Technique de Berlin., (2009).
- [71] Punita Srivastava and Kedar Singh, *Adv. Mat. Lett.*, 3, (2012), pp. 340-344.
- [72] W. Robert, Meulenberg, Travis Jennings, F. Strouse. Geoffrey, *Phys. Rev.*, (2004), pp. 1-11.
- [73] M. F. Kotkata, A. E. Masoud, M. B. Mohamed, E.A. Mahmoud, *Physica E.*, 41, (2009), pp. 640-645.
- [74] J. F. Parrish and C. H. Perry, *Research Laboratory of Electronics, M.I.T.*, Quarterly Progress Report No. 85, (1967), pp. 42-47.

ABSTRACT

Study of structural properties of semiconductor materials finely crystallized embedded in host matrices

In this work we have developed by the Czochralski method, single crystals of KBr and KCl pure and doped respectively, by semiconductors CdS and CdSe. The structural properties of the prepared materials were identified by the X-ray diffraction and by Raman and infrared spectroscopy. The effect of confinement of semiconductor crystallites on the lattice parameters of the host matrices of KBr and KCl and on those of CdS and CdSe was studied.

The X-ray diffraction on powder and pellets of composites KBr / CdS and KCl / CdSe has allowed to show the incorporation of the semi-conductors CdS and CdSe into matrices KBr and KCl, to know the evolution of the cell parameters of different phases as well as the sizes of the crystallites of the semiconductors contained in the hosts matrices. The crystallite sizes were calculated, using the Scherrer method and the Williamson-Hall method, by measuring, in both methods, the width at half peaks height of X-ray diffraction. The study of μ -Raman and FI-IR spectra, has confirmed the incorporation of crystallites of CdS and CdSe, respectively, in the matrices of KBr and KCl.

In the structural characterization by powder diffraction, we have adopted a new software (I.C.G) to index the powder patterns and to find the lattice parameters from experimental data. This new indexing software, is based on an approach which use classical geometry. The effectiveness of the software has been verified by treating several compounds.

This study has allowed to highlight the peculiarities of the structural state of composites studied, which have some consequences on the physical properties of composites prepared having regard to the correlation structure-properties of materials.

Keywords : Nanocomposites KBr / KCl and CdS / CdSe. Czochralski, structural properties. X-ray diffraction. Indexing software using geometric construction (I.C.G). μ -Raman. FT-IR.

ملخص

دراسة الخصائص البنيوية لمواد نصف ناقلة مبلورة محصورة في مصفوفات مضيئة

في هذا العمل قمنا و بطريقة شوخرلسكي بإنجاز أحاديات البلورة KBr و KCl نقية و مهجنة بواسطة أنصاف النواقل CdS و CdSe. الخصائص البنيوية للمعادن الناتجة درست بواسطة انعراج الأشعة السينية و طيوف رامان والأشعة ما تحت الحمراء. كذلك قمنا بدراسة مفعول انحصار بلوريات أنصاف النواقل على أبعاد خلية KBr، KCl، CdS و CdSe.

طريقة انعراج الأشعة السينية على المسحوق والقرص للمركبات KBr/CdS و KCl/CdSe أظهرت انحصار بلوريات أنصاف النواقل CdS و CdSe في المصفوفات الأم KBr و KCl و ساعدت في معرفة تغير أبعاد خلايا مختلف المركبات و حجم بلوريات أنصاف النواقل المحصورة داخل المصفوفات الأم. قمنا بحساب حجم بلوريات أنصاف النواقل اعتمادا على طريقة شيرار و طريقة وليامسون-هول.

في دراسة الخصائص التركيبية للمركبات بواسطة انعراج الأشعة السينية على المساحيق استعملنا برنامج جديد (I.C.G.) لغرض حساب أبعاد الخلية انطلاقا من المعطيات التجريبية. يستند هذا البرنامج على الهندسة الكلاسيكية كمبدأ و قد تم إثبات فعاليته على الكثير من المركبات. دراسة طيوف رامان والأشعة ما تحت الحمراء أكدت انحصار بلوريات أنصاف النواقل CdS و CdSe في المصفوفات الأم KBr و KCl على التوالي.

هذه الدراسة أظهرت الحالة البنيوية للمركبات المدروسة التي لها تأثيرات مؤكدة على الخصائص الفيزيائية للمركبات المحضرة وهذا حسب العلاقة الموجودة بين البنية و خصائص المواد.

الكلمات المفتاحية : المركبات النانومترية KBr/CdS و KCl/CdSe، طريقة شوخرلسكي، الخصائص الهيكلية للمواد، انعراج الأشعة السينية، برنامج الفهرسة (I.C.G.)، طيوف رامان والأشعة ما تحت الحمراء.

RESUME

Dans ce travail, nous avons élaboré par la méthode de Czochralski des monocristaux de KBr et de KCl purs et dopés respectivement, par les semi-conducteurs CdS et CdSe. Les propriétés structurales des matériaux élaborés ont été mises en évidence par la diffraction des rayons X et les spectroscopies Raman et Infrarouge. L'effet du confinement des cristallites des semi-conducteurs sur les paramètres de maille des matrices hôtes KBr et KCl et sur ceux des semi-conducteurs CdS et CdSe a été étudié.

La diffraction des rayons X sur les poudres et pastilles des composites KBr/CdS et KCl/CdSe a permis de montrer l'incorporation des semi-conducteurs de dopage CdS et CdSe dans les matrices mères KBr et KCl, de connaître l'évolution des paramètres de maille des différents composés ainsi que la taille des cristallites des semi conducteurs confinées dans les matrice hôtes. Cette taille a été calculée, par la méthode de Scherrer et celle de Williamson-Hall (rarement utilisée), en utilisant, dans les deux méthodes, la largeur à mi hauteur des pics de diffraction des rayons X sur poudre.

Dans la caractérisation structurale par la diffraction des rayons X sur les poudres, nous avons adopté un nouveau logiciel (I.C.G.), que nous avons développé dans le cadre de ce travail, pour l'indexation des diagrammes de poudre et la détermination des paramètres des mailles à partir des données expérimentales. Ce nouveau logiciel d'indexation I. C. G. est basé sur une approche qui s'appuie sur la géométrie classique. L'efficacité du logiciel a été vérifiée sur plusieurs composés

L'étude des spectres μ -Raman des composites élaborés a confirmé l'incorporation des cristallites de CdS et de CdSe respectivement dans les matrices KBr et KCl. La spectroscopie FT-IR a réaffirmé la présence des liaisons chimiques Cd-S et Cd-Se respectivement dans les matrices KBr et KCl.

Cette étude a permis de mettre en évidence les particularités de l'état structural des composites étudiés, qui ont des conséquences certaines sur les propriétés physiques des composites élaborés vue la corrélation structure-propriétés des matériaux.

Mots clés : Nanocomposites KBr/CdS et KCl/CdSe, Czochralski. Propriétés structurales, Diffraction des R X. Logiciel d'indexation par construction géométrique (I. C. G). μ -Raman. FT-IR.