

**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

Elaboration et caractérisation structurale et optique des nanocristaux du semi-conducteur Sb_2O_3 et de l'oxyde Y_2O_3 dispersés dans les matrices cristallines des halogénures alcalins KBr, KCl et NaCl

Par

Mr BOUHDJER Lazhar

SOUTENUE LE: 02 /07/2013

Devant le jury :

Président:	Z. OULI	Prof. Univ. Constantine 1.
Rapporteur:	M. SEBAIS	Prof. Univ. Constantine 1.
Examineurs:	B. BOUDINE	Prof. Univ. Constantine 1.
	A. CHALA	Prof. Univ. Mohamed Khider. Biskra.
	A. ATTAF	Prof. Univ. Mohamed Khider. Biskra.
	M. ZAABAT	Prof. Univ. Larbi Ben Mhidi.Oum El Bouaghi.

Je dédie ce modeste travail à Mostafa Benbou Laide et Larbi Ben Mhidi

Ainsi qu'à tous les martyrs de l'Algérie

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Cristallographie du département de physique de la faculté des sciences de l'Université Constantine 1.

Que le Professeur **M. SEBAIS** à l'Université Constantine 1 veuille bien trouver ici, le témoignage de mon extrême reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Il a bien veillé à ma formation grâce à ses qualités scientifiques et humaines. Je le remercie de m'avoir confié et dirigé ce travail avec aptitude.

Je présente également mes sincères remerciements à Mr **Z. OULI** professeur à l'Université Constantine1, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance au Mr **B. BOUDINE** professeur à l'Université Constantine1 pour sa sagesse, sa grande qualité humaine et sa disponibilité ainsi que pour sa précieuse aide qui m'a permis de résoudre de nombreuses questions scientifiques. Aussi il me fait l'honneur de juger ce travail, j'en suis profondément honoré.

J'exprime mes sincères remerciements à Mr **A. CHALA** professeur à l'université Mohamed Khaider Biskra, pour m'avoir permis de faire des caractérisations au niveau du laboratoire de diffraction des rayons X de l'université de Biskra. Aussi je le remercie pour avoir accepté de juger cette thèse.

J'adresse mes remerciements à Mr **A. ATTAF** professeur à l'université Mohamed Khaider Biskra, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements respectueux sont adressés à **M. ZAABAT** professeur à l'Université Larbi Ben Mhidi de Oum El Bouaghi pour avoir accepté de participer au jury de ce travail.

Mes remerciements vont également à l'équipe du Laboratoire de Cristallographie de l'Université Constantine 1: **S. ADDALA, O. HALIMI, A. BOUDJADA, A. BOULTIF, A. CHAIEB, S. KARA** et tous les autres membres pour l'aide et le soutien exprimés à mon égard, je leur exprime ma reconnaissance la plus expressive.

Tout travail de valeur exige de l'homme des sacrifices et des efforts pour le réaliser, je tiens à remercier mes parents et ma femme et mon fils **YOUCEF** pour leur compréhension et leur soutien pendant la réalisation de ce modeste travail.

Table des matières

Introduction générale	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES NANOMATERIAUX	
I.1. Introduction	4
I.2. Effets de surface (le rapport surface/volume)	5
I.2.1. Energie de surface	6
I.3. L'effet de taille (le confinement quantique).....	7
I.3.1. Effets quantiques.....	7
I.3.2. Le cas du puits quantique : confinement une dimension	8
I.3.3. Le cas d'une boîte quantique : Confinement trois dimensions.....	9
I.4. Effet du confinement sur les propriétés optiques	11
I.4.1. Propriétés optiques des semiconducteurs.....	11
1.4.1.a. Probabilité de transitions optiques.....	11
1.4.1.b. Absorption.....	12
1.4.1. c .. Photoluminescence.....	12
1.4.1.d. Rendement quantique.....	14
1.4.1.e. Scintillement.....	14
I.5. Propriétés structurale et optique de semiconducteur Sb_2O_3	14
I.6. Les oxydes de terres rares, un système intéressant.....	15
1.6.1. Présentation des terres rares	16
1.6.1.1. Structure cristalline des sesquioxydes de terres rares.....	17
1.6.1.1.1. Description de la structure cubique.....	18
1.6.1.1.2. Description de la structure monoclinique.....	18
1.6.2. Spectroscopie des ions terres rares.	18
1.6.2.1. Niveaux d'énergie et le processus d'absorption de Y_2O_3	18
1.6.3. Applications des terres rares	20
CHAPITRE II :ELABORATION DES ECHANTILLONS	
II.1. Introduction	21
II.2. Les procédés de fabrication des nanomatériaux	21
II.2.1 Elaboration par voie physique.....	21
II.2.2. Elaboration par voie chimique	22
II.2.2.1. Les réactions en phase vapeur.....	22

II.2.2.2. Les réactions en milieu liquide	22
II.2.2.3. Les techniques sol-gel	23
II.2.3. Elaboration par méthode mécanique.....	23
II.2.3.1. Mécano-synthèse	23
II.2.3.2. Consolidation et densification	24
II.2.3.3. Forte déformation	24
II.3. Les techniques de croissance des monocristaux à partir d'une phase fondue	25
II.3.1. Introduction	25
II.3.2. Bref historique sur la fabrication des cristaux	26
II.3.3. Méthode d'élaboration	27
II.3.3.1. La méthode de Czochralski	27
II.3.3.3. Historique	27
II.3.3.4. Principe de la technique	28
II.4. Elaboration des échantillons étudiés	30
II.4.1. Introduction	30
II.4.2. Partie expérimentale	32
II.4.3. Obtention des monocristaux de KBr, KCl et NaCl purs et dopés	34
II.4.4. Conditions opératoires	35
II.4.5. Description des échantillons élaborés	35
II.4.6. Clivage et polissage des échantillons	36

CHAPITRE III : CARACTERISATION STRUCTURALE

III.1. Introduction.....	38
III.2. Analyse par diffraction des rayons X	38
III.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)	38
III.2.4. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KBr pure.....	40
III.2.5. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KCl pure	41
III.2.6. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de NaCl pure	41
III.2.7. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites Y_2O_3 de dopage ..	42
III.2.8. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites Sb_2O_3 de dopage ..	42
III.2.9. Spectre de diffraction des rayons X des pastilles monocristallines de KBr, KCl et NaCl dopées par des cristallites de Y_2O_3	45
III.2.9.1. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par des cristallites Y_2O_3 (KBr: Y_2O_3 2%).....	45

III.2.9.2. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl dopée par des cristallites Y_2O_3 (KCl: Y_2O_3 2%)	46
III.2.9.3. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de NaCl dopée par des cristallites Y_2O_3 (NaCl: Y_2O_3 2%).....	48
III.2.10.Spectre de diffraction des rayons X des pastilles monocristallines de KBr, KCl et NaCl dopées par des cristallites Sb_2O_3	48
III.2.10.1. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par des cristallites Sb_2O_3 (KBr: Sb_2O_3 1%).....	48
III.2.10.2. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl dopée par des cristallites Sb_2O_3 (KCl: Sb_2O_3 1%).....	49
III.2.10.3. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de NaCl dopée par des cristallites Sb_2O_3 (NaCl: Sb_2O_3 1%).....	50
III.2.11. Conclusion	51
III.3. Analyse par les spectroscopies vibrationnelles	52
III.3.1. Généralités sur la spectroscopie vibrationnelle	52
III.3.2. La spectroscopie Raman.....	52
III.3.2.1. Spectres μ -Raman des pastilles monocristallines KBr, KCl et NaCl dopées par des cristallites Y_2O_3	54
III.3.2.2. Spectres μ -Raman des pastilles monocristallines de KBr et de KCl dopées par des cristallites Sb_2O_3	57
III.3.3. La spectroscopie infrarouge.....	59
III.3.3.1. Principe de la spectroscopie infrarouge.....	59
III.3.3.2. Spectres infrarouges des pastilles de KBr, KCl et NaCl dopées par les cristallites Y_2O_3	60
III.3.3.3. Spectres infrarouges des pastilles de KBr, KCl dopées par les cristallites Sb_2O_3	61
III.3.4. Conclusion.....	62
III.4. Microscopie électronique à balayage et microanalyse électronique par rayons X	63
III.4.1. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	63
III.4.2. Microanalyse électronique par rayons X (MEB + microsonde).....	64

III.4.3. Analyse par MEB des pastilles NaCl:Sb ₂ O ₃ , KCl:Sb ₂ O ₃ et NaCl:Y ₂ O ₃	65
III.5. Conclusion générale	68
CHAPITRE IV : CARACTERISTION OPTIQUE	
IV.1. Introduction	69
IV.2. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible.....	69
IV.2.1. Principes d'absorption dans l'ultraviolet et le visible	69
IV.2.2. Caractérisation par absorption optique des matrices cristallines KBr, KCl et NaCl	71
IV.2.2.1. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure.....	71
IV.2.2.2. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure.....	72
IV.2.2.3. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de NaCl pure.....	73
IV.2.3. Caractérisation par l'absorption optique des matrices cristallines KBr, KCl et NaCl dopées par des cristallites Y ₂ O ₃	74
IV.2.3.1. Caractérisation par l'absorption optique d'une pastille KBr:Y ₂ O ₃ (2%).....	74
IV.2.3.2. Caractérisation par l'absorption optique d'une pastille KCl:Y ₂ O ₃ (2%).....	75
IV.2.3.3. Caractérisation par l'absorption optique d'une pastille NaCl:Y ₂ O ₃ (2%).....	75
IV.2.4. Caractérisation par l'absorption optique des matrices cristallines KBr, KCl et NaCl dopées par des cristallites Sb ₂ O ₃	76
IV.2.4.1. Caractérisation par l'absorption optique d'une pastille KBr:Sb ₂ O ₃ (1%).....	76
IV.2.4.2. Caractérisation par l'absorption optique d'une pastille KCl:Sb ₂ O ₃ (1%).....	77
IV.2.4.3. Caractérisation par l'absorption optique d'une pastille NaCl:Sb ₂ O ₃ (1%).....	78
IV.3. Caractérisation par photoluminescence	80
IV.3.1. Principe de la technique	80

IV.3.2.Spectre de photoluminescence d'une pastille de KCl et NaCl dopée par les cristallites de Sb ₂ O ₃ (1%).....	81
IV.4. Conclusion	82
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	
Conclusion générale et perspectives	83
Références bibliographiques	85

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Introduction générale

Les nanosciences et les nanotechnologies peuvent être définies comme étant les sciences et les technologies des systèmes nano-scopiques. Le préfixe « nano » se réfère au nanomètre (nm), soit le millième de micromètre (ou 10^{-9} m). Les systèmes considérés ont une ou plusieurs de leurs dimensions comprises entre 1 et quelques centaines de nanomètres. Pour mémoire, le rayon typique des atomes est de l'ordre du dixième de nanomètre ($0,1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA}$). Lorsque les particules ont des dimensions de l'ordre du nanomètre ou au-dessus, on les appelle nanoparticules.

Les nanotechnologies recouvrent plusieurs réalités. Le monde nanométrique est complexe. Il est intermédiaire entre celui de la matière ordinaire et celui des atomes. Pour l'étudier, deux approches sont envisagées, selon que l'on part de notre monde macroscopique (du « haut ») ou à l'opposé, de l'atome (du « bas »). La première approche, dite top-down (de haut en bas), permet de concevoir comment extrapoler les méthodes habituelles à des échelles plus petites. La seconde approche, dite bottom-up (de bas en haut), permet de comprendre comment aller de l'échelle atomique à l'échelle des nanosystèmes.

Le comportement de la matière à l'échelle nanométrique est différent de celui de la matière à notre échelle. Lorsque les dimensions caractéristiques des éléments diminuent du macroscopique au microscopique (quelques microns), des effets prépondérants à notre échelle deviennent négligeables, alors que d'autres deviennent très importants. Il en est ainsi des effets de la gravité terrestre qui deviennent négligeables à l'échelle de quelques dizaines de microns. Ce sont alors les forces de tension superficielle (ou d'interaction atomique entre surfaces) et de viscosité qui sont de loin les plus intenses. La limite entre les effets macroscopiques et microscopiques n'est pas nette, mais se situe dans le domaine situé entre quelques microns et quelques centaines de microns.

Lorsque l'on diminue encore les dimensions pour atteindre les nanomètres, une autre frontière apparaît. Alors que, au-dessus du micron, les propriétés macroscopiques de la matière restent valables, il n'en est plus de même dans le domaine nanométrique. Le nombre d'atomes en surface devient non négligeable vis-à-vis du nombre d'atomes en volume. Le comportement de la matière donne alors lieu à de nouvelles propriétés physiques, chimiques et mécaniques.

Introduction générale

La taille très réduite des nanoparticules nécessite un support matériel pour leur utilisation d'où l'intérêt de plus en plus croissant accordé aux méthodes d'élaboration des nanocristaux dispersés dans différentes matrices (minérales, organiques, cristallines ou amorphes, massives ou couches minces). La littérature comporte déjà plusieurs travaux consacrés à l'étude des propriétés optiques des halogènes alcalines dopés par des nanocristaux de semiconducteurs tels que NaCl:CuCl, KCl:AgCl, KBr:CdTe, KBr:ZnO et NaCl:CdS [1-7]. De plus, il y a un nombre important d'études dédiées aux propriétés des monocristaux d'halogénures alcalins dopés avec des ions de terres rares tels que : KI:Ce, KI:Tb, KBr:Y et KCl:Y [8-11]. Dans le présent travail nous nous intéressons aux effets du dopage par des nanocristallites Sb_2O_3 et Y_2O_3 sur les propriétés structurales et optiques des matrices cristallines KBr, KCl et NaCl. Les oxydes de dopage Sb_2O_3 et Y_2O_3 ont non seulement des gaps optiques assez élevés respectivement mais aussi possèdent des ions trivalents Sb^{+3} et Y^{+3} avec des configurations électroniques particulières qui rendent leurs propriétés optiques très intéressantes.

Le premier chapitre comprend un aperçu sur les propriétés des nanomatériaux ainsi que leurs principales applications dans les domaines technologiques et fait apparaître les raisons justifiant le choix de fabrication des matériaux étudiés : KBr: Sb_2O_3 , KCl: Sb_2O_3 , NaCl: Sb_2O_3 , KBr: Y_2O_3 , KCl: Y_2O_3 et NaCl: Y_2O_3 .

Le deuxième chapitre est consacré à la description des méthodes d'élaboration des matériaux étudiés. Les monocristaux KBr, KCl, NaCl, KBr: Sb_2O_3 , KCl: Sb_2O_3 , NaCl: Sb_2O_3 , KBr: Y_2O_3 , KCl: Y_2O_3 et NaCl: Y_2O_3 sont obtenus par la méthode de tirage de Czochralski. La croissance a été orientée suivant l'axe cristallographique [100] des matrices KBr, KCl et NaCl.

La caractérisation structurale des matériaux élaborés fait l'objet du troisième chapitre. Le caractère monocristallins des matrices KBr, KCl et NaCl et l'introduction des nanocristaux de l'oxyde semiconducteur Sb_2O_3 et des nanocristaux de l'oxyde terre rare Y_2O_3 dans ces matrices ont été mis en évidence par la diffraction des rayons X. Cette incorporation est confirmée par la spectrométrie μ -Raman, la spectroscopie IR et l'analyse par MEB.

Les propriétés optiques des matériaux élaborés sont étudiées dans le quatrième chapitre à l'aide de la caractérisation par l'absorption optique dans le domaine ultraviolet-visible et par la photoluminescence.

Introduction générale

Enfin le manuscrit sera terminé par une conclusion générale dans laquelle sera établi un bilan des travaux réalisés.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES NANOMATERIAUX

I.1. Introduction

Aujourd'hui les nanomatériaux connaissent un engouement scientifique et industriel important grâce à leurs propriétés remarquables (physique, chimique, mécanique...) et à leurs applications potentielles dans divers secteurs industriels (industrie automobile, industrie chimique, industrie électronique, l'énergie, l'aéronautique, les matériaux de construction...). Cela a donné lieu à la commercialisation de nombreux produits contenant des nanoparticules dans le monde entier. Une partie de ces produits sont référencés sur le site internet concernant 'The Project on Emerging Nanotechnologies'. Le site recense 1317 produits fabriqués dans 587 compagnies localisées dans 30 pays en 2011, avec une augmentation de 521% depuis 2006 (Figure I.1).

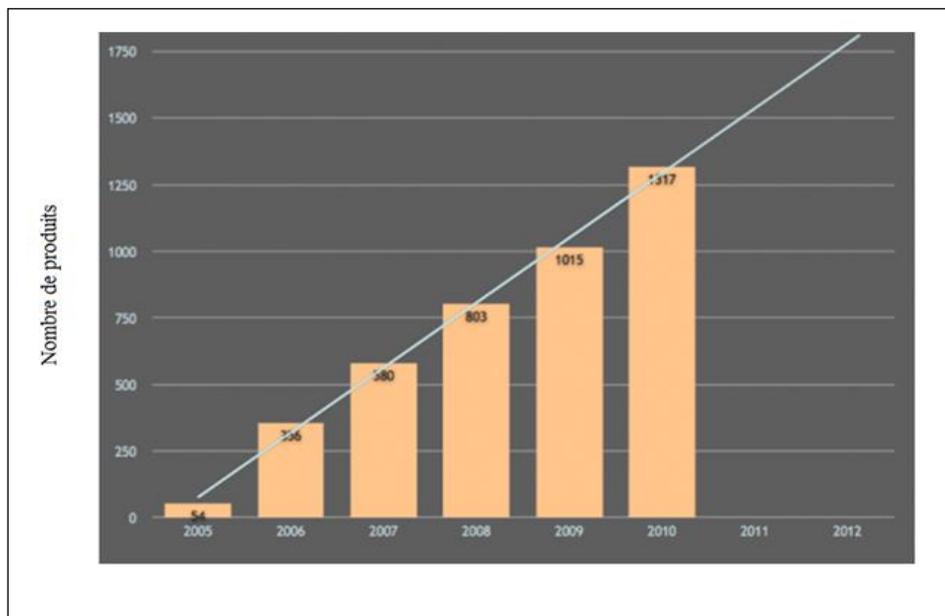


Figure I.1 : Evolution du nombre de nano-produits répertoriés au niveau mondial [11]

En effet d'après des estimations de la commission Européenne et du Nano-forum, le marché des nanotechnologies, alors qu'il représentait 3 milliards de dollars en 2008, pèsera au moins 750 milliard de dollars d'ici à 2015 [12].

L'importance acquise par les nanomatériaux est surtout due à deux caractéristiques principales qui sont : L'effet de surface (le rapport surface/volume).

L'effet de taille (le confinement quantique).

I.2. Effets de surface (le rapport surface/volume)

Ce qui rend les nanoparticules spéciales est que contrairement aux particules macro-métriques, une grande partie des atomes qui les composent se trouvent en surface. Par exemple pour une particule de 5 microns constituée des atomes de 0.5 nanomètres de taille et si pour faire simple on suppose ces particules en forme de cube (figure I.2), on peut vite voir que cette particule est faite d'environ 1000 milliards d'atomes dont seulement environ 600 millions (soit 0.06%) se trouvent en surface. Si l'on fait le même calcul avec une particule de 5 nanomètres, on trouve qu'elle est constituée de 1000 atomes dont environ 600, soit 60%, sont en surface.

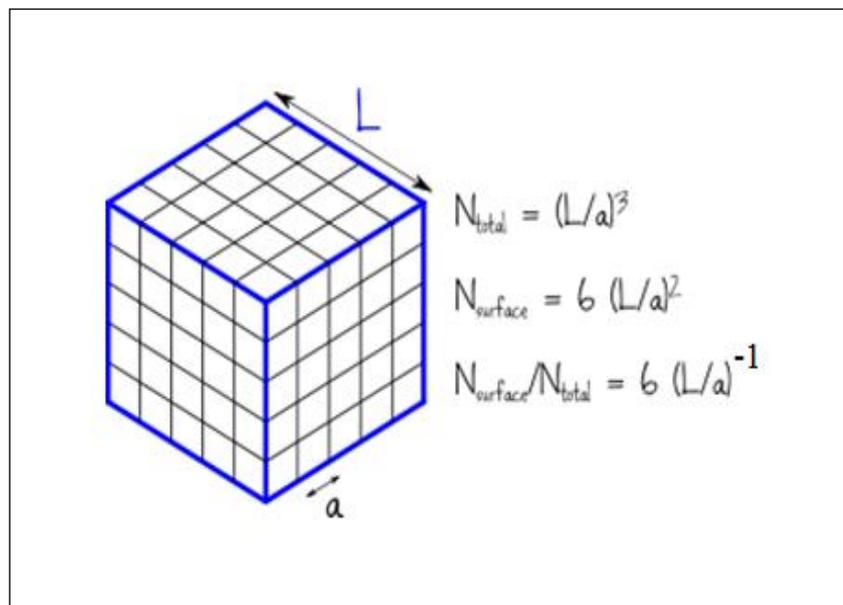


Figure I.2 : Particule imaginer d'une matière.

Ce petit calcul illustre le fait que quand les objets deviennent très petits, le rapport surface/volume augmente considérablement, et une forte proportion des atomes qui constituent une nanoparticule peuvent se trouver à sa surface. Et c'est cela qui rend les nanoparticules spéciales : dans un gramme de nanoparticules, il y a beaucoup plus de surface que dans un gramme de macro-particules, l'exemple frappant est l'or ; l'or (Au) massif est un mauvais catalyseur par contre à son état de nanoparticules il est un bon catalyseur. Les nanoparticules sont donc potentiellement beaucoup plus réactives que leurs grandes sœurs.

I.2.1. Energie de surface

L'énergie de surface totale augmente avec l'aire de la surface globale, qui est fortement liée aux dimensions du matériau. Le tableau I.1 indique comment varie l'aire de la surface spécifique et l'énergie de surface totale de 1g de chlorure de sodium en fonction de la taille de la particule. Le calcul est basé sur les hypothèses suivantes : l'énergie de surface est $2 \cdot 10^{-5} \text{ J/cm}^2$, le cube original de 1g est successivement divisé en des cubes plus petits. La figure I.3 représente le grand cube de 0,77cm divisé en plus petits cubes de taille $e = 10^{-7} \text{ cm}$, qu'on fait chaque fois varié selon le tableau I.1. [13]

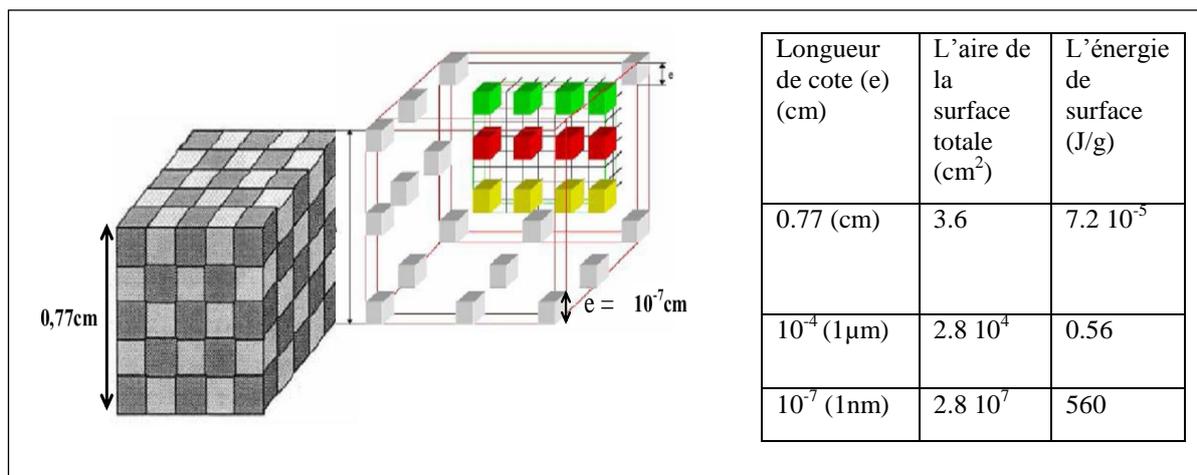


Figure I.3 : Le grande cube de cote 0.77 cm et petit cube $e = 10^{-7} \text{ cm}$.

Tableau I.1 : Variations de l'aire et de l'énergie de surface en fonction la taille de la particule [13].

On doit noter que l'aire de surface spécifique, et ainsi l'énergie de surface totale, est négligeable quand les cubes sont grands, mais elle devient significative pour les particules les plus petites. Quand la taille des particules change du centimètre au nanomètre l'aire et l'énergie de surface augmente d'un ordre de grandeur de sept fois [14].

A cause de leur importante aire de surface, les nanoparticules possèdent une grande énergie de surface, et donc, elles sont instables du point de vue thermodynamique. Un des grands défis de la fabrication, la synthèse et le traitement des nanoparticules, est de surmonter cette énergie de surface et d'empêcher la croissance en taille des nanoparticules (soit l'agglomération, ou la coagulation ou la floculation) en réduisant totalement l'énergie de surface. Ainsi pour produire et stabiliser les nanoparticules, il est essentiel d'avoir une bonne compréhension de l'énergie et de la nature physico-chimique des surfaces des solides [13].

I.3. L'effet de taille (le confinement quantique)

Une autre raison du caractère spécial des nanoparticules est que leurs propriétés physiques peuvent changer significativement de celles des macroparticules du même matériau. Ce changement est notamment dû au fait que pour des tailles qui deviennent inférieures à 100 nanomètres, des effets quantiques particuliers peuvent se manifester [15].

I.3.1. Effets quantiques

Les effets quantiques se font principalement sentir lorsque l'on étudie les propriétés électroniques et optiques des nanosystèmes. Les systèmes considérés dans les nanotechnologies peuvent avoir une ou plusieurs de leurs dimensions nanométriques. La longueur caractéristique à laquelle des propriétés spécifiques aux nanomatériaux apparaissent est généralement inférieure à 100 nm. On peut ainsi créer une structure mésoscopique (intermédiaire entre macroscopique et quantique) pour laquelle une, deux ou trois dimensions sont comparables ou inférieures à cette longueur caractéristique L_C (≤ 100 nm). On obtient alors des systèmes dits de dimension 0D, 1D ou 2D.

Lorsque les trois dimensions sont inférieures à L_C , le système est dit à zéro dimension (0D). C'est le cas des boîtes quantiques ou des super-atomes (Figure I.4).

Lorsque deux dimensions sont inférieures à L_C , la structure résultante est dite unidimensionnelle (1D). C'est le cas des fils quantiques ou des nanotubes (Figure I.4).

Dans le cas où une seule dimension est inférieure à L_C , on obtient une structure dite à deux dimensions (2D), appelée puits quantique (Figure I.4).

Le comportement des systèmes dépend de leur dimension d . Par exemple, lorsqu'un gaz d'électrons libres est confiné dans une, deux ou trois dimensions, la densité d'états peut se

mettre sous la forme générale : $\rho(E) \propto E^{\frac{d}{2}-1}$ (1)

Où d est la dimension du système. Lorsque $d=3$, $\rho(E)$ est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie (Figure I.4).

Lorsque $d=2$ ou 1 , des sous-bandes discrètes apparaissent, à cause de l'effet du confinement dans les directions pour lesquelles la longueur caractéristique est inférieure à L_C . La densité d'état est donnée par l'équation (1) dans chaque sous-bande.

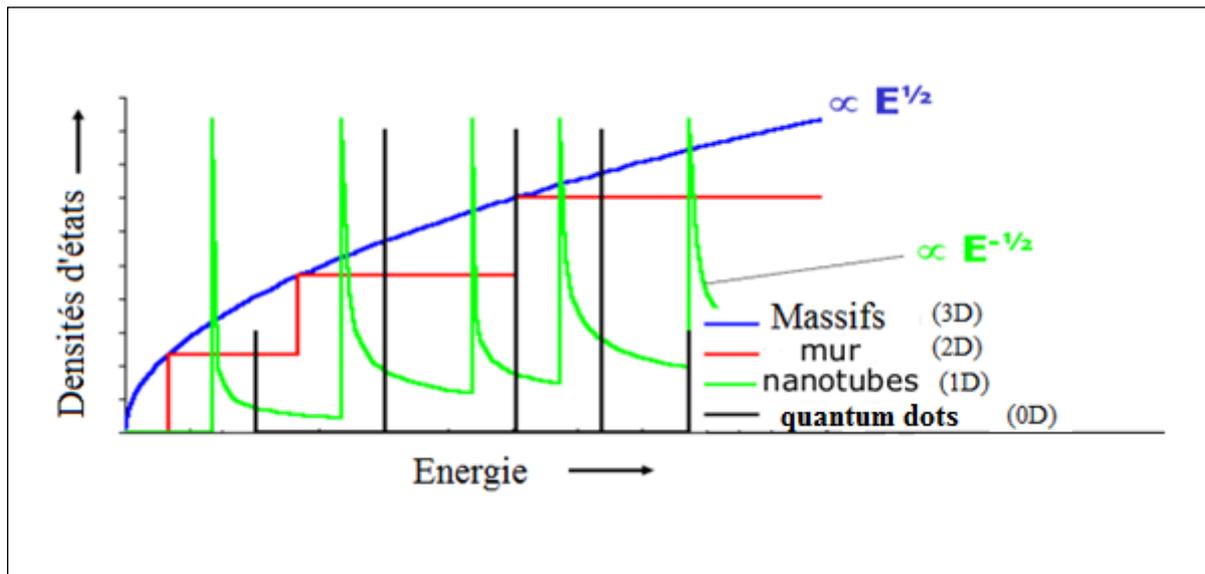


Figure I.4 : Variation de la densité électronique avec les différentes tailles du cristal.

Lorsque $d=0$, les niveaux d'énergie sont discrets. Dans ce cas, la quantification des niveaux d'énergie électronique a plusieurs conséquences. Parmi elles, notons le fait que les propriétés électriques sont quantifiées [16].

I.3.2. Le cas du puits quantique : confinement une dimension

Dans ce modèle, le puits quantique est supposé infini et le confinement électronique est donc limité à une seule dimension : l'épaisseur du puits. Notons que le concept de puits quantique a été introduit par Esaki et Tsu en 1970 [17]. Les puits quantiques sont fabriqués par épitaxie grâce à deux voies de synthèses différentes qui sont la MBE (Molecular Beam Epitaxy) et la MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition) aussi appelée MOVPE (Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy). La MBE a été inventée dans les années 60 par J. R. Arthur et Alfred Y. Cho, alors que la MOCVD date des années 90 [18-19].

Dans un puits quantique, les particules sont libres de se déplacer dans les dimensions x , y et sont confinées selon z . Ainsi la fonction d'onde peut s'écrire :

$$\Psi(x, y, z) = \psi(x, y) \varphi(z) \quad (2)$$

Et il est possible de résoudre séparément $\psi(x, y)$ et $\varphi(z)$. Les états du système sont décrits par deux paramètres : le vecteur d'onde k qui rend compte du libre mouvement dans le plan (xy) et le nombre quantique n qui indique les niveaux d'énergie pour la direction z . Ainsi l'énergie est la somme des deux énergies suivant z et le plan (xy) :

$$E^{total}(n,k)=E_n+E(k) \quad (3)$$

Où E_n est l'énergie du $n^{\text{ième}}$ niveau.

Le mouvement de la particule étant libre dans le plan (xy), la fonction d'onde $\psi(x,y)$ peut s'écrire sous la forme d'une onde plane de la forme :

$$\psi_k(x,y) = \frac{1}{\sqrt{A}} e^{ik.r} \quad (4)$$

Où k est le vecteur d'onde de la particule et A une constante de normalisation. Et par conséquent, l'énergie cinétique est déterminée par l'approximation des masses effectives et a pour expression :

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (5)$$

Ainsi l'énergie du $n^{\text{ième}}$ niveau quantique est :

$$E^{total}(n,k) = E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (6)$$

Dans le plus simple des cas, on étudie le cas d'un puits quantique de profondeur infini. Le puits est alors défini de la façon suivante, pour z compris entre $-d/2$ et $d/2$, le potentiel est nul et pour des z inférieurs à $-d/2$ ou supérieurs à $d/2$, il est infini. Ainsi l'équation de Schrödinger dans le puits se note :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} \varphi(z) = E\varphi(z) \quad (7)$$

En imposant les fonctions d'ondes nulles aux interfaces, il est possible d'en déduire les fonctions d'onde associées aux énergies:

$$\varphi(z) = \sqrt{\frac{2}{d}} \sin\left(\frac{\pi n z}{d}\right) \quad (8)$$

1.3.3. Le cas d'une boîte quantique : Confinement trois dimensions

Comme indiqué sur la figure I.4, dans les structures de type quantum dots, les états d'énergies sont discrets.

Si l'on considère une particule de masse m_0 dans un puits de potentiel sphérique de rayon a , les niveaux d'énergie de la particule seront les valeurs propres de l'Hamiltonien suivant :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(r) \text{ Avec } V(r) = \begin{cases} 0 & r < a \\ \infty & r > a \end{cases} \quad (9)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont alors les fonctions d'onde (fonctions propres) suivantes :

$$\Phi_{n,j,m}(r, \theta, \varphi) = C \frac{j_l(k_{n,l} r) Y_l^m(\theta, \varphi)}{r} \quad (10)$$

Où n , l et m sont trois nombres quantiques, C une constante de normalisation, $j_l(k_{n,l} r)$ la fonction de Bessel d'ordre l , $Y_l^m(\theta, \varphi)$ un harmonique sphérique et $k_{n,l} = \chi_{n,l} / a$; avec $\chi_{n,l}$ représente les racines de la fonction de Bessel sphérique d'ordre l .

Les énergies (valeurs propres) de la particule sont alors données par :

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m_0 a^2} \quad (11)$$

Notons que cette énergie varie en $1/a^2$ et est donc fortement dépendante de la taille de la sphère. La sphéricité de la particule permet une analogie avec le cas d'un atome et les fonctions propres sont simplement des orbitales atomiques indexées par les valeurs des nombres quantiques n (1,2,3,...), l (s,p,d,...) et m .

L'énergie, quant à elle peut être assimilée à l'énergie cinétique d'une particule libre, au coefficient $k_{n,l}$ près qui rend compte des conditions aux limites.

En effet, les formes des bandes de conduction et de valence peuvent être approximées avec l'approximation des masses effectives, elles sont paraboliques au voisinage de $k=0$. Suivant le théorème de Bloch, une fonction d'onde dans un cristal peut se noter :

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = u_{nk}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (12)$$

Où u_{nk} est une fonction dont la périodicité est le paramètre de maille du cristal et les fonctions d'onde sont indexées par la bande n et le vecteur d'onde k . L'énergie de ces fonctions d'onde est décrite dans un diagramme de bande représentant E en fonction de k . Bien que ces diagrammes de bandes soient difficiles à calculer, dans le cadre de l'approximation des masses effectives, les bandes ont une forme parabolique au voisinage de $k=0$. Ainsi l'énergie des bandes de valence v et de conduction c sont de la forme :

$$E_k^c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}^c} + E_g \quad \text{et} \quad E_k^v = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}^v} \quad (13)$$

Où E_g est l'énergie de la bande interdite et les énergies sont données à partir du haut de la bande de valence.

I.4. Effet du confinement sur les propriétés optiques

I.4.1. Propriétés optiques des semiconducteurs

Comme nous venons de le voir, dans les points quantiques, les niveaux d'énergies discrets dépendent de la taille des nanoparticules. Dans certaines conditions, des transitions entre ces états sont possibles, et il en résulte des propriétés optiques intéressantes.

1.4.1.a. Probabilité de transitions optiques

La probabilité pour qu'il y ait une transition optique d'un état fondamental $|0\rangle$ vers un état excité $|\Psi_{ehp}\rangle$, créant ainsi une paire électron(e)-trou(h), est donnée par la matrice élément dipolaire :

$$P = |\langle \psi_{ehp} | \vec{e} \cdot \hat{p} | 0 \rangle|^2 \quad (14)$$

Où \vec{e} est le vecteur de polarisation de la lumière et \hat{p} l'opérateur moment. En régime de confinement fort, où les porteurs de charges sont traités séparément, l'équation précédente est modifiée et devient

$$P = |\langle \psi_e | \vec{e} \cdot \hat{p} | \psi_h \rangle|^2 \quad (15)$$

Avec Ψ_e et Ψ_h , les fonctions d'onde de l'électron et du trou, qui peuvent être notées :

$$\psi_e(\vec{r}) = u_c(\vec{r})f_e(\vec{r}) \quad \text{et} \quad \psi_h(\vec{r}) = u_v(\vec{r})f_h(\vec{r}) \quad (16)$$

Où f_e et f_h sont respectivement les fonctions enveloppes de l'électron et du trou dans la nanoparticule, et u_c et u_v les fonctions périodiques de Bloch dans les bandes de conduction et de valence. Or, les fonctions enveloppes varient peu avec \vec{r} , et on peut donc considérer que l'opérateur \hat{p} n'agit que sur la partie périodique de la fonction d'onde. Ainsi on peut écrire ;

$$P = |\langle u_c | \vec{e} \cdot \hat{p} | u_v \rangle|^2 |\langle f_e | f_h \rangle|^2 \quad (17)$$

Or les fonctions enveloppes sont orthonormées et par conséquent, les transitions sont autorisées pour $\Delta n=0$ et $\Delta l=0$.

1.4.1.b. Absorption optique :

L'absorption d'un photon par la nanoparticule a lieu si son énergie est supérieure au gap. A cause du confinement quantique, une diminution de la taille entraîne un déplacement hypsochrome (c'est-à-dire vers des énergies plus élevées et donc des longueurs d'onde plus faibles) du seuil d'absorption [20-21]

De plus, on observe l'apparition d'un maximum bien défini près du seuil qui correspond au pic excitonique, c'est-à-dire la transition optique du premier état excitonique (Figure I.5). Alors que la position de ce pic dépend du gap et donc de la taille des NCs, sa forme et sa largeur sont influencées par leur distribution en taille. Par conséquent des échantillons polydisperses ne présentent généralement qu'un épaulement dans leur spectre à la position de la transition excitonique.

Des bandes d'absorption moins définies aux énergies plus élevées correspondent à des états excités de plus haute énergie, leur résolution dépendant également de la polydispersité de l'échantillon [22]

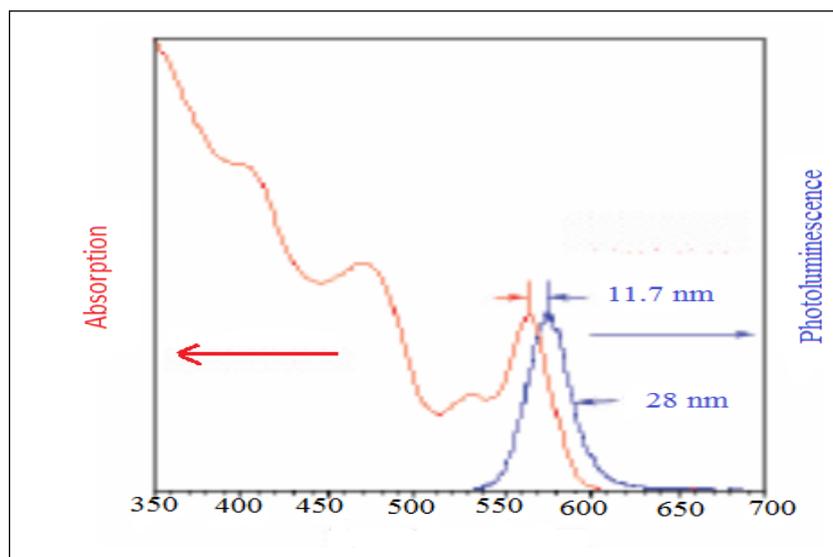


Figure I.5 : Spectre d'absorption et d'émission pour un échantillon de nanocristaux de CdSe de 3.3 nm [22].

1.4.1. c . Photoluminescence

Après l'absorption d'un photon par le NC, conduisant à la formation d'un exciton, le système peut retourner à son état fondamental via une recombinaison radiative d'électron-trou. Le spectre de photoluminescence (PL) correspondant présente une raie fine et

symétrique qui se décale selon la taille des NCs (Figure I.6). En théorie, cette fluorescence correspond à l'émission d'un photon d'énergie égale au gap E_g . En fait, la raie de PL est déplacée de quelques nm vers les grandes longueurs d'onde par rapport au pic excitonique dans le spectre de l'absorption. Ce décalage appelé décalage de Stokes (en anglais Stokes shift) a son origine dans la structure particulière des niveaux énergétiques des NCs. En effet, les modèles utilisant l'approximation de la masse effective montrent que, dans le CdSe wurtzite massif, le premier état excité de l'exciton ($1S_{3/2}1S_e$) est dégénéré 8 fois [23]. Dans les NCs de CdSe, cette dégénérescence est partiellement levée à cause de l'influence du champ cristallin interne, du couplage spin-orbite, des effets dus au fait que les particules ne sont pas parfaitement sphériques, et de l'interaction d'échange électron-trou. Ce dernier terme est amplifié par le confinement quantique [24]. Ainsi, dans les NCs de CdSe, le premier état excité de l'exciton est divisé en 5 sous-niveaux dont certains sont 2 fois dégénérés (Figure I.6 gauche). Les états 2 et 0L sont optiquement inactifs. L'ordre énergétique des 3 états restants (0U, 1U et 1L) dépend de la taille et de la forme du NC. Dans le cas d'une faible excitation d'un état donné, l'absorption dépend uniquement de la force de l'oscillateur.

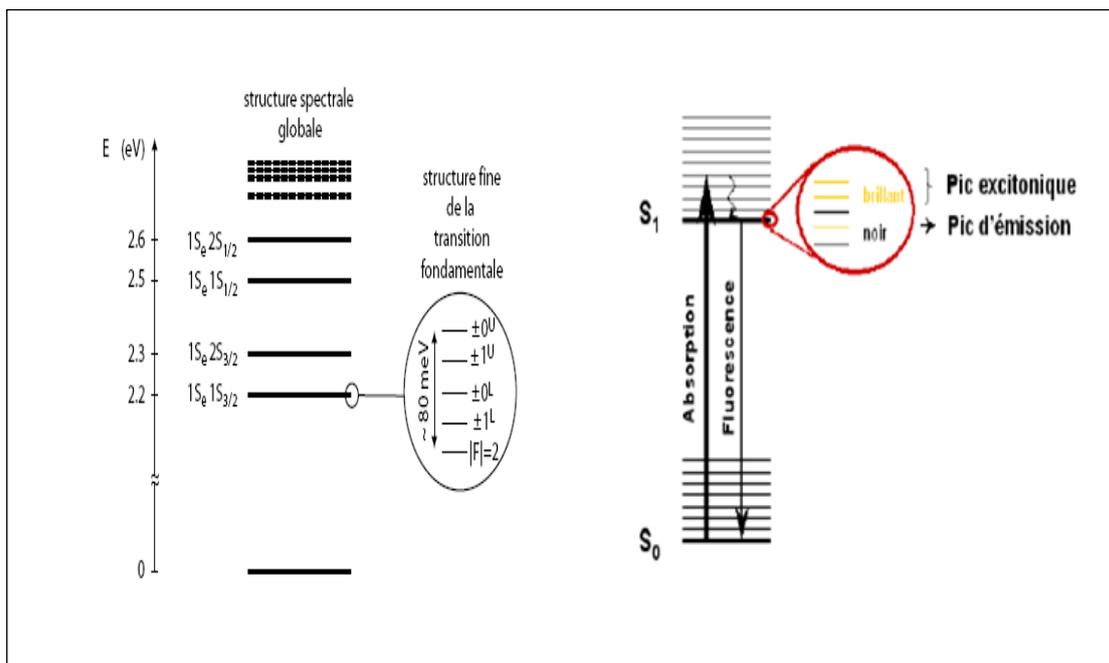


Figure I.6 : A gauche : Structure du premier état excité de l'exciton dans NCs de CdSe. A droite : Représentation schématique des états d'exciton de NCs de CdSe impliqués dans le processus d'absorption et PL [24].

Comme la force d'oscillation des 2ème et 3ème états (« brillants ») excités est significativement plus importante que celle du 1er (« noir »), l'excitation par l'absorption

d'un photon se produit sur les niveaux brillants. Au contraire, la PL dépend du produit de la force d'oscillation et de la population de l'état concerné. La relaxation par l'émission de phonons acoustiques des états brillants vers l'état noir a pour conséquence que la population de cet état est importante et permet ainsi une recombinaison radiative. Ce mécanisme est schématisé Figure I.6 (droite).

I.4.1.d. Rendement quantique (RQ)

Une émission efficace ne peut être obtenue que pour des NCs avec une surface bien passivée. Si ce n'est pas le cas, la désexcitation via des canaux non radiatifs peut devenir plus probable que la recombinaison radiative. Pour quantifier l'efficacité de PL, on mesure le rendement quantique de fluorescence des NCs, qui est le rapport entre le nombre de photons absorbés et le nombre de photons émis. Le RQ peut être amélioré par échange des ligands de surface ou par passivation par une coquille d'un autre semi-conducteur.

I.4.1.e. Scintillement

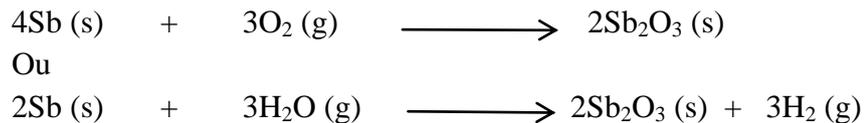
L'observation de NCs uniques par microscopie de fluorescence a mis en évidence un processus photo-physique important : le scintillement (blinking) [25-27]. Ce phénomène correspond à l'émission intermittente de photons par un NC éclairé en continu qui alterne ainsi entre des périodes d'émission (on) et d'extinction (off) dont la durée est donnée par des lois de puissance. La conséquence principale est qu'il n'existe pas de temps caractéristique, un NC pouvant être éteint pendant quelques microsecondes ou quelques minutes. L'origine du scintillement est attribuée au piégeage d'un électron ou d'un trou photo-excité dans un état de surface, le NC chargé passe ainsi dans un état (off). Le NC revient à l'état (on) lorsqu'il retourne à l'état neutre par perte de la charge excédentaire par un processus de type Auger (c'est-à-dire un transfert d'énergie de l'exciton créé au porteur de charge délocalisé). Ce phénomène est important lors de l'observation des NCs en tant qu'objets uniques. Pour des populations, l'effet est moyenné et se traduit par une diminution du rendement quantique de la fluorescence observée.

I.5. Propriétés structurale et optique de semiconducteur Sb_2O_3

Antimoine (Sb) est un semi-métal avec un nombre atomique de 51 et la masse atomique de 121.760. Il est localisé en le groupe 15 (V-A) et le période 5 dans la table périodique chimique. A l'état originel l'antimoine est solide à la température ambiante présente une faible conduction de chaleur et d'électricité.

L'antimoine a été connu et utilisé depuis l'anciens temps. Le nom *antimoine* vient des mots grecs *anti* + *monos*, signifié "pas seul", parce qu'il est souvent trouvé dans les minerais ; l'origine du symbole Sb vient du mot Latin *stibium*, signifier "marque"[28].

L'antimoine réagit avec l'oxygène dans l'air pour former le trioxyde antimoine (III) : Sb_2O_3 .



La majorité des composés binaires de groupe V-VI sont des matériaux semi-conducteurs anisotropes [29]. Les oxydes de l'antimoine comme Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 et Sb_6O_{13} sont appartient à cette familles des composés binaires de groupe V-VI [30]. L'importance de (Sb_2O_3) est due à la largeur de la bande interdite et son gap indirect $E_g=3.3eV$. Le Sb_2O_3 a plusieurs applications dans l'industrie. Il peut être utilisé comme un très bon catalyseur [31], dans la protection anti-feu [32], comme matériau optique [33-37]. Il a une haute conductivité du proton, il peut avoir une application possible comme un détecteur de l'humidité [38]. De plus, les couches minces de Sb_2O_3 se comportent comme un semi-conducteur de type n qui invite des applications photovoltaïques [39].

I.6. Les oxydes de terres rares, un système intéressant

On peut dire que jusqu'avant l'ère du laser en 1962, les terres rares étaient considérées comme une curiosité scientifique de par le cas spécial qu'elles représentent dans le tableau de Mendeleïev. Depuis cette date et jusqu'en 1988, l'optique des terres rares a été dominée par le développement des lasers pompés par des lampes du type « corps noir » mettant essentiellement en jeu l'ion néodyme trivalent (Nd^{+3}). Plus particulièrement les lasers YAG : Nd (Yttrium-Aluminium Garnet : Néodyme) ont montré leur utilité dans de nombreuses applications dans les laboratoires de physique soit en régime continu (CW) soit en impulsions brèves pour la génération d'harmoniques ou les effets d'optique non linéaire, mais aussi de manière plus appliquée pour la télémétrie, les soudures, le perçage, la médecine...

Depuis 1988, on peut distinguer une deuxième période, qui a vu la mise en jeu des sources de pompage monochromatique très efficaces que constituent les lasers à semi-conducteurs III-V. Ces sources, associées au confinement optique procuré par les fibres

optiques, ont permis le développement de lasers et amplificateurs optiques basés sur d'autres ions du groupe des terres rares mais surtout l'Erbium (Er^{+3}), très utilisé dès 1992 dans les télécommunications optiques à grandes distances [40].

En parallèle, avec le développement des sources de lumière cohérentes, les terres rares se révélaient aussi être très utiles pour la création de nouveaux luminophores appliqués à l'éclairage (lampe à basse consommation), pour la télévision en couleur (luminophores pour tubes cathodiques à vision directe ou à projection), convertisseurs-amplificateurs de rayons X à usage médical [41].

1.6.1. Présentation des terres rares

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides (noté Ln) constitué de quinze éléments dont le numéro atomique varie de $Z=57$ (lanthane) à $Z=71$ (lutécium), situés tous dans une même ligne du tableau périodique, auquel on ajoute, du fait des propriétés chimiques voisines, l'yttrium (Y) et le scandium (Sc). L'yttrium (colonne IIIb, 5ème période) se trouve dans le tableau périodique immédiatement au-dessus des lanthanides. Ayant la même valence, le même rayon ionique (Figure 1.7), et la même électronégativité que le dysprosium, l'holmium et l'erbium [42, 43] ; il possédera les mêmes propriétés chimiques que ces derniers.

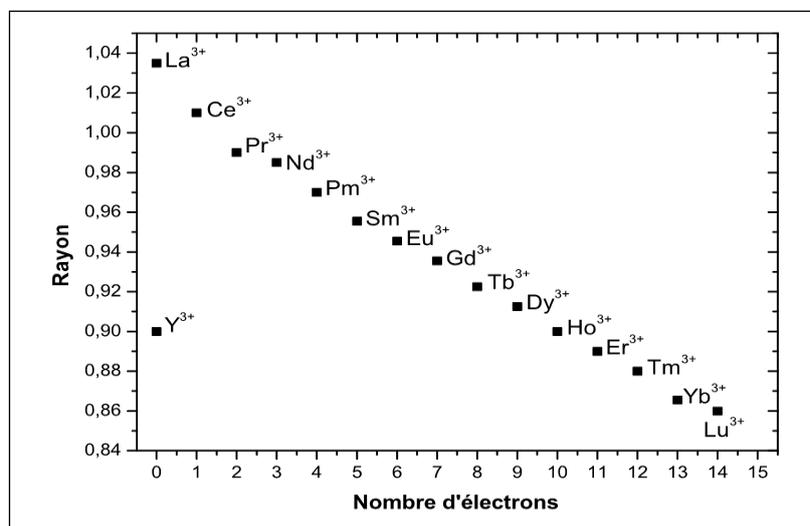


Figure I.7: Rayons ioniques (coordinnce 6) des ions Y^{+3} et Ln^{+3} [44].

La configuration électronique des lanthanides pourra s'écrire, en désignant par (Xe) celle du xénon : $(\text{Xe}) 6s^2 5d^1 4f^n$ où n varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium. Tous les lanthanides possèdent trois électrons sur les deux orbitales 6s et 5d de volumes

relativement grands. Ces trois électrons seront donc très sollicités par les influences extérieures, et participeront toujours aux liaisons chimiques formées avec les atomes voisins.

Ainsi s'explique le fait que la valence 3 soit l'état normal des lanthanides dans leurs combinaisons (excepté quelques cas particuliers). L'yttrium sera exclusivement trivalent dans ses combinaisons, par intervention des trois électrons $5s^2 4d^1$ dans les liaisons chimiques. D'une façon générale, la combinaison des terres rares avec l'oxygène conduit à des sesquioxydes ETR_2O_3 (élément de terre rare). Ces oxydes sont très réfractaires : leurs points de fusion sont compris entre 2300°C et 2500°C . Ceux des éléments lourds sont supérieurs à ceux des éléments légers. En termes de stabilité chimique et de résistance aux sollicitations thermiques et mécaniques, ils sont d'excellents candidats.

I.6.1.1. Structure cristalline des sesquioxydes de terres rares.

Les sesquioxydes de terres rares présentent plusieurs phases solides, comme le montre le diagramme de la figure I.8, issu de Foëx et. al. [45].

Les cristallites de Y_2O_3 existent à température ambiante sous la forme cristallographique cubique de groupe d'espace Ia3. Même si la forme cubique est la forme la plus stable, il est possible de conserver, à température ambiante, la structure haute température monoclinique de groupe d'espace C2/m. Cette dernière structure est donc métastable à température ambiante.

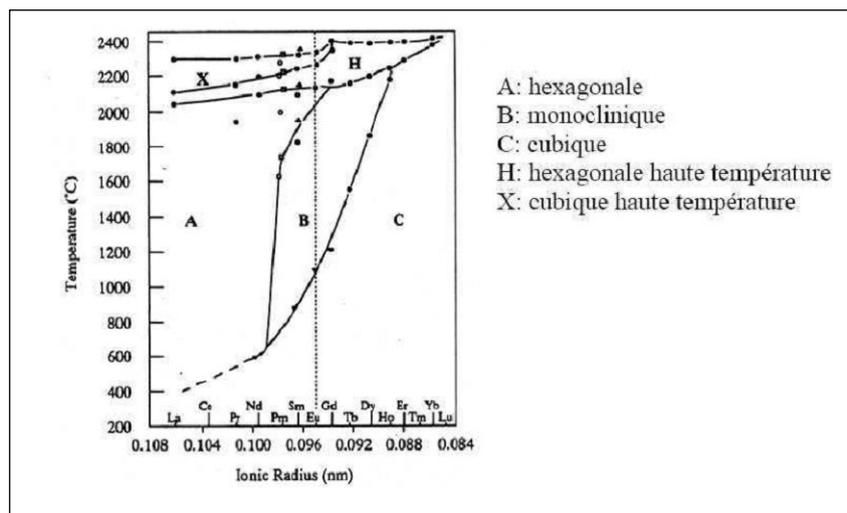


Figure I.8: Polymorphisme des sesquioxydes de terres rares [45].

I.6.1.1.1. Description de la structure cubique

Cette structure dérive de la structure fluorine MO_2 où un quart des anions sont manquants et les lacunes anioniques se répartissent suivant les directions $[111]$ comme représenté en figure I.9. Cette structure est relativement complexe puisqu'elle conduit à avoir 80 atomes par maille. Le paramètre de maille est donc grand, par exemple de $a = 1.06 \text{ nm}$ pour Y_2O_3 .

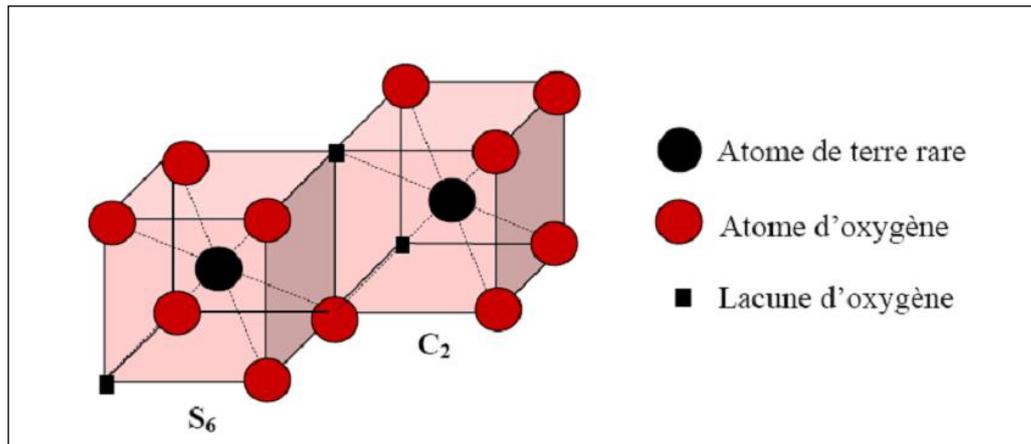


Figure I.9 : Présentation schématique des deux sites de coordination des ions Y^{+3} dans la structure cubique [46]

I.6.1.1.2. Description de la structure monoclinique.

La structure monoclinique correspond à une distorsion de la structure cubique. On obtient suite à cette distorsion, dans le cas de Y_2O_3 , une maille monoclinique de paramètres $a = 13.89 \text{ \AA}$, $b = 3.493 \text{ \AA}$, $c = 8.611 \text{ \AA}$, et $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100.27^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, constituée de 30 atomes. Cette structure fait apparaître trois sites différents de coordination 7.

I.6.2. Spectroscopie des ions terres rares.

I.6.2.1. Niveaux d'énergie et le processus d'absorption de Y_2O_3

Dans le cas des oxydes ou des fluorures de terres rares dopés en substitution par un autre ion terre rare, l'absorption d'une énergie excitatrice peut se faire par différents processus. En premier lieu, il y a l'absorption directe par l'ion dopant. Cette absorption suit les mêmes contraintes (différence d'énergie, règles de Laporte) que l'émission. L'émission d'un photon peut s'en suivre directement ou après relaxation non-radiative vers un niveau de plus basse

énergie. Une deuxième possibilité, la bande de transfert de charge, est une bande d'absorption qui se situe généralement dans l'UV ou l'UV-Vis pour des sesquioxydes dopés. Elle correspond à un transfert de charge entre la matrice et l'ion dopant. C'est une transition électronique d'un état ayant essentiellement un caractère de la matrice (orbitale 2p dans les oxydes et les fluorures qui forme le haut de la bande de valence) vers un état quasi atomique sur le dopant. Pour un lanthanide donné, la bande de transfert de charge se situe à d'autant plus haute énergie que le ligand est électronégatif. La position de la bande de transfert de charge dépend également des distances ion-ligands, du nombre de ligands et du caractère ionique des liaisons. Plus les liaisons sont ioniques, plus le transfert se fait à haute énergie.

Enfin, les mécanismes d'excitation dans la matrice sont différents lorsque l'énergie des photons devient supérieure à celle de l'absorption fondamentale de la matrice, c'est-à-dire la bande interdite (BI). Le modèle théorique permettant de comprendre et d'interpréter ces mécanismes repose essentiellement sur la théorie des bandes. La bande interdite séparant la bande de valence et la bande de conduction correspond à l'énergie nécessaire pour promouvoir un électron appartenant au ligand formant la bande de valence dans les orbitales du cation formant la bande de conduction (voir figure I.10).

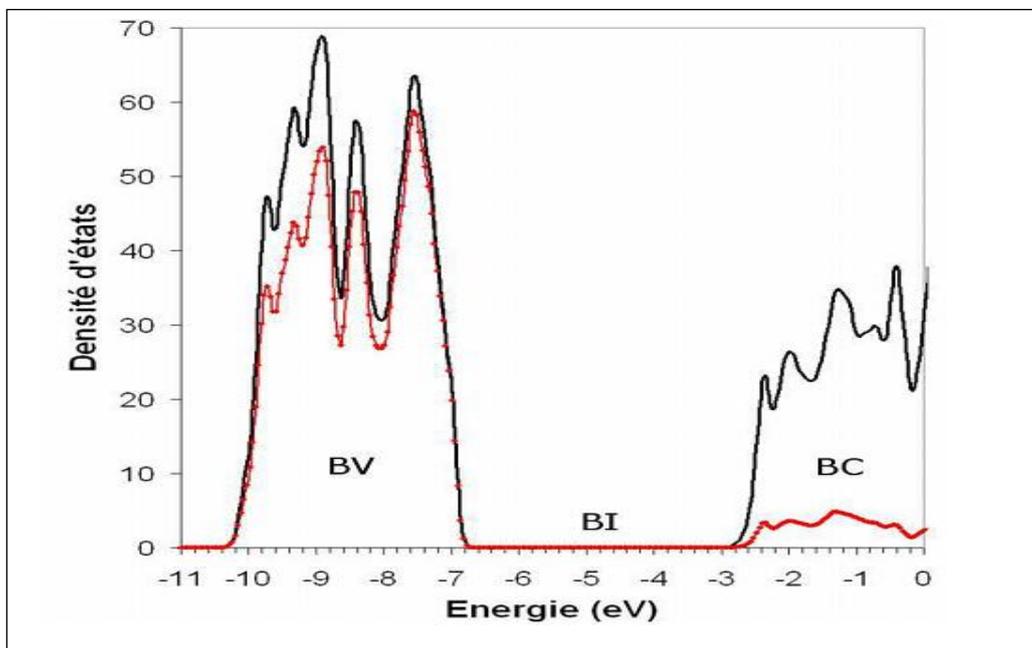


Figure I.10 : Densité d'état totale de Y_2O_3 (ligne pleine) et densité d'état projetée sur les niveaux de l'oxygène (ligne pleine et points). La position de la référence à 0 eV est arbitraire. Ce calcul a été effectué au laboratoire. On remarque que la largeur calculée ici ne correspond pas à la largeur expérimentale (5,5 eV) [47].

En général, plus l'interaction électrostatique entre les ions de charges opposées est importante, plus la largeur de la bande interdite est élevée. En comparaison avec l'absorption directe par l'ion dopant, l'absorption intrinsèque du réseau est généralement supérieure en intensité. L'excitation du dopant est alors provoquée via la création d'un exciton libre se relaxant et transférant son énergie sur les niveaux du dopant. Généralement, les états énergétiques de l'exciton et ceux du dopant se recouvrent, entraînant le transfert de l'énergie de l'exciton sur le centre luminescent. Quand l'énergie des photons incidents devient supérieure à celle nécessaire à la formation d'un exciton, la probabilité de création de l'exciton diminue en faveur de la formation de porteurs libres et les mécanismes d'excitation des centres luminescents dépendent d'une capture séquentielle des charges libres.

I.6.3. Applications des terres rares

Souvent appelés les « germes de la technologie » par les Japonais, les ETR sont une composante importante de nombreux matériaux de pointe, surtout dans les secteurs de la haute technologie (Tableau I.2), où une performance robuste, une durabilité et de faibles émissions de CO₂ sont si importantes.

Gadolinium	Il sert à améliorer la clarté des examens IRM en injectant des substances de contraste de gadolinium dans le patient. Il sert dans les barres de commande des réacteurs nucléaires pour contrôler le processus de fission.
Terbium	Il sert principalement dans les phosphores, particulièrement dans les ampoules et tubes fluorescents (jaune-vert), les émetteurs verts à haute intensité et les écrans intensificateurs de rayons X (jaune-vert, violets et bleus).
Dysprosium	Il sert surtout dans la fabrication d'aimants permanents de néodyme-fer-bore à haute puissance. Le dysprosium-165 est injecté dans les articulations pour soigner la polyarthrite rhumatoïde. Le dysprosium est utilisé dans les dosifilms pour détecter et surveiller l'exposition à la radiation.
Erbium	Il sert à colorer le verre et comme amplificateur en fibres optiques et il est utilisé dans les lasers pour utilisation médicale et dentaire.
Yttrium	Les phosphores d'yttrium servent dans les ampoules et les lampes fluorescentes. L'oxyde de zirconium stabilisé avec de l'yttria est utilisé dans des applications à haute température, comme les isolants thermiques servant à protéger les surfaces à haute température en aérospatiale. Il peut augmenter la résistance des alliages métalliques.

Tableau I.2 : Domaines d'utilisation de certaines terres rares

CHAPITRE II

ELABORATION DES ECHANTILLONS

II.1. Introduction

Depuis un demi-siècle environ, sont apparues des techniques nouvelles de refroidissement rapide, de chimie douce et les techniques sol-gel qui permettent d'accéder à des tailles de grain très faibles. D'autres méthodes de production sous arc électrique, laser, plasma ou micro-ondes ont permis d'accéder à des matériaux particuliers de très petite taille. Il a été ainsi possible d'obtenir des tailles de grain 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 (effet tunnel, effets de « confinement » lorsque la taille des particules est inférieure à la longueur des quasi-particules électrons-trous).

Ces dimensions, selon les cas, varient entre quelques nanomètres et 100 nanomètres. En parallèle à cette démarche de miniaturisation, dite "top-down", s'est développée une autre démarche, dite "bottom-up", qui consiste à construire de façon contrôlée à partir d'atomes et de molécules de nouveaux édifices et structures. Les procédés d'élaboration de ces matériaux constituent un champ d'investigation nouveau qui reste à développer.

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en 3 grandes catégories :

- ❖ élaboration par voie physique
- ❖ élaboration par voie chimique
- ❖ élaboration par méthode mécanique

Compte tenu de la complexité des applications et de l'évolution rapide des techniques, il paraît difficile de donner une liste exhaustive des procédés utilisés ou en développement.

Quelques exemples parmi les procédés les plus couramment utilisés pour la fabrication de nano-objets sont présentés ci-après.

II.2. Les procédés de fabrication des nanomatériaux

II.2.1 Elaboration par voie physique

Les procédés physiques font intervenir le changement d'état vapeur/liquide en phase saturée (en atomes ou en ions métalliques), suivi d'une trempe rapide à partir de ces états. La condensation brutale de la vapeur métastable dans un gaz inerte (généralement l'argon) favorise la germination de très petits agrégats dont la croissance est à l'origine de la production de poudres ultrafines. La vitesse de refroidissement et la densité de la sursaturation locale influencent la finesse des poudres obtenues. [48].

II.2.2. Elaboration par voie chimique

L'élaboration de nano-poudres par les procédés physiques met en jeu des étapes de germination et de croissance d'agrégats. Il en est de même pour la synthèse de nano-poudres par les procédés chimiques. Mais dans ce dernier cas, une réaction utilisant des réactifs appropriés favorise la germination, limite au maximum la croissance des grains et peut modifier la nature des produits formés ainsi que leur morphologie. Pour qu'une telle réaction ait lieu, il faut se placer dans des conditions thermodynamiques favorables en agissant sur des facteurs tels que l'enthalpie (H) et l'énergie libre de Gibbs (G). La cinétique de la réaction chimique est également un paramètre important. [48]

Sont listées ci-dessous quelques techniques de fabrication par voie chimique couramment utilisées.

II.2.2.1. Les réactions en phase vapeur

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat. Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les quantum de semi-conducteur, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone, le diamant.....

II.2.2.2. Les réactions en milieu liquide

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. Sont distinguées :

- ❖ la co-précipitation chimique, technique facile à mettre en œuvre et est la plus utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux de base bon marché.
- ❖ l'hydrolyse permettant de produire des particules fines, sphériques avec une pureté chimique améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules [49-51].

II.2.2.3. Les techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques. L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication. Cette technique permet la production de pièces massives mais aussi de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreux. Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs...

Cette technique permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules. Ce procédé sol-gel est réalisé à des températures plus basses que pour les autres procédés. Les inconvénients de cette technique sont :

- ❖ coût élevé des matériaux de base
- ❖ faible rendement et produits de faible densité
- ❖ résidus de carbone et autre composé

Les matériaux élaborés sont du type : céramiques inorganiques et matériaux en verre, matériaux amorphes et nanostructures, oxydes multi-composés. [48]

II.2.3. Elaboration par méthode mécanique

II.2.3.1. Mécanosynthèse

La technique dite de mécanosynthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques (1 à 30 μm) de plusieurs alliages pour les incorporer. La caractéristique essentielle de cette technique est de permettre l'obtention de nanoprecipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Elle est par ailleurs adaptée à la production de matériaux en quantité qui s'expriment en kilogrammes, voire en tonnes, contrairement aux autres techniques (Figure II.1) [52-53].

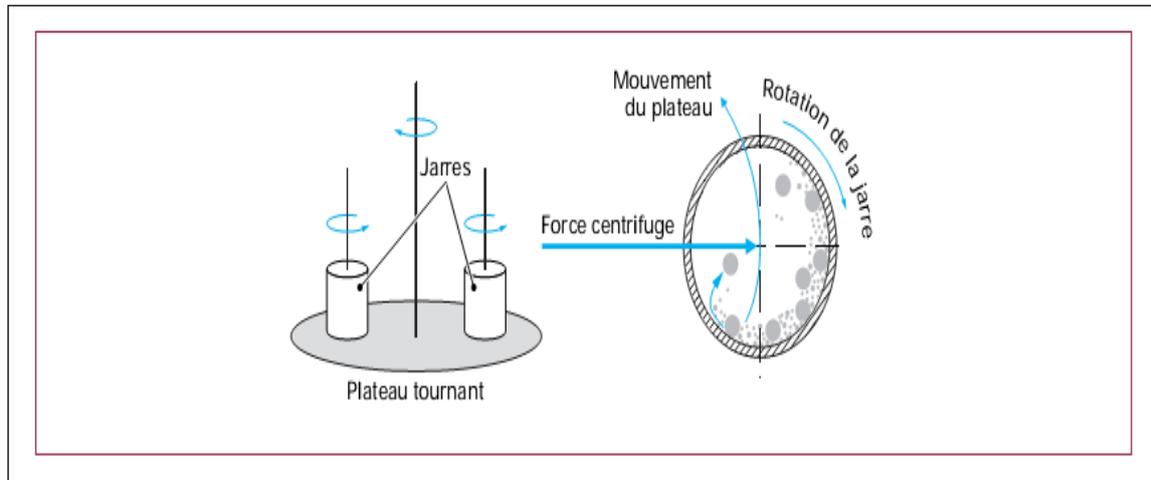


Figure II.1 : Broyeur à mouvement planétaire

II.2.3.2. Consolidation et densification

Lors d'un travail mécanique intense (métaux et intermétalliques uniquement), le processus qui permet de convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive comporte deux étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage (libre ou sous charge).

- ❖ compactage à froid : Opération qui peut s'effectuer soit par pressage à sec, soit, dans les cas difficiles, par addition d'un lubrifiant ou par pressage humide. Le compactage humide est bien adapté aux céramiques et surtout aux oxydes. Le compactage humide permet gain considérable sur la température ou le temps de frittage.
- ❖ frittage : opération qui permet, par diffusion atomique à chaud, d'établir des ponts de matière entre les grains et ensuite de réduire la porosité.
- ❖ croissance des grains pendant la densification : l'enjeu le plus important pour les procédés de frittage des nanomatériaux est d'éviter la croissance des grains pendant la densification.

II.2.3.3. Forte déformation

La forte déformation d'un matériau cristallin (métal, céramique) provoque un raffinement de sa structure jusqu'à obtenir une taille de grains de quelques dizaines de nm.

Différentes techniques peuvent être utilisées (par torsion, extrusion...). Ce raffinement permet généralement d'améliorer les propriétés de ténacité et de ductilité du matériau [54-55].

Type des procédés	Définitions
La voie physique	L'élaboration de nano-particules peut être réalisée par l'action de micro-onde ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source (fusion en creuset ou sans creuset, pyrolyse laser) ou par bombardement. L'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition catalytique sont des techniques plus spécifiquement utilisées dans la fabrication de nanotubes de carbone. Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par PVD (Physical Vapor Deposition).
La voie chimique	Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont : <ul style="list-style-type: none"> . les réactions en phase vapeur : Réaction dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition). . les réactions en milieu liquide. . les techniques sol-gel.
Les méthodes mécaniques	Les techniques mécaniques d'élaboration des nanomatériaux sont : <ul style="list-style-type: none"> . la mécano-synthèse: technique de broyage qui permet en particulier l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène. . les opérations de compactage et de frittage. . les techniques de forte déformation (torsion, extrusion...) développées pour l'obtention de nano-cristaux.

Tableau II.1 : Les trois principaux procédés d'élaboration des nanomatériaux.

II.3. Les techniques de croissance des monocristaux à partir d'une phase fondue

II.3.1. Introduction

L'une des questions les plus intéressantes dans la branche théorique de la cristallisation est la suivante: Comment une structure cristalline presque parfaite en provenance d'une phase liquide désordonnée? L'intention ici n'est pas d'avis sur ce long sujet, mais plutôt d'introduire et mis en évidence les concepts d'une manière simple.

La croissance des cristaux massifs et particulièrement la croissance des monocristaux à partir de la phase fondue est l'un des plus importants procédés de fabrication de nombreux produits de haute technologie pour l'électronique, l'optique, la photonique, les systèmes de communication, les énergies renouvelables et plusieurs autres domaines. Vue la diversité des domaines d'application des cristaux massifs, plusieurs techniques ont été développées pour répondre aux nouveaux besoins technologiques. La méthode de croissance des cristaux selon le principe de Czochralski occupe une place de premier ordre vu les avantages quelle offre et la qualité des produits quelle permet d'obtenir.

II.3.2. Bref historique sur la fabrication des cristaux

Quelques événements ont stimulé le développement de la fabrication des cristaux: Pendant la Seconde Guerre Mondiale le rôle des cristaux de quartz et cristaux optiques pour les technologies militaires a été reconnu et c'est ce qui explique le soutien continu des ministères de la défense à la recherche dans le domaine de fabrication des cristaux. La demande importante de la microélectronique et des technologies de communication a accéléré la fabrication des cristaux et particulièrement du silicium. La production mondiale annuelle des cristaux massifs ne cesse d'augmenter et elle est passée d'environ 5000 t en 1979 à environ 11 000 t en 1986 et pour l'année 1999 elle a été estimée à plus de 20.000 tonnes par an dont plus de 60% sont des semi-conducteurs (silicium, GaAs, InP, GaP, CdTe ...). Comme on peut le voir sur la figure II.2 [56], les cristaux optiques, les cristaux scintillateurs et les cristaux acousto-optiques ont environ des parts égales de 10% tandis que les cristaux lasers et les pierres précieuses ont seulement des parts de quelques pourcents. Aujourd'hui, le marché de l'industrie des cristaux est dominé par les États-Unis par le biais l'entreprise mondiale MEMC qui est un fournisseur de premier plan sur le marché de l'électronique avec près de 1000 milliards de dollars et 18 milliards de dollars pour l'industrie de l'énergie solaire [57]. Bien que l'industrie des cristaux soit d'une importance stratégique dans divers domaines, la réalité de la fabrication des cristaux en l'Algérie, à l'exception de quelques efforts individuels de certains chercheurs, reste éloignée des ambitions souhaitées. Même au niveau de la recherche scientifique il n'y a aucun centre de recherche scientifique spécialisé dans ce domaine.

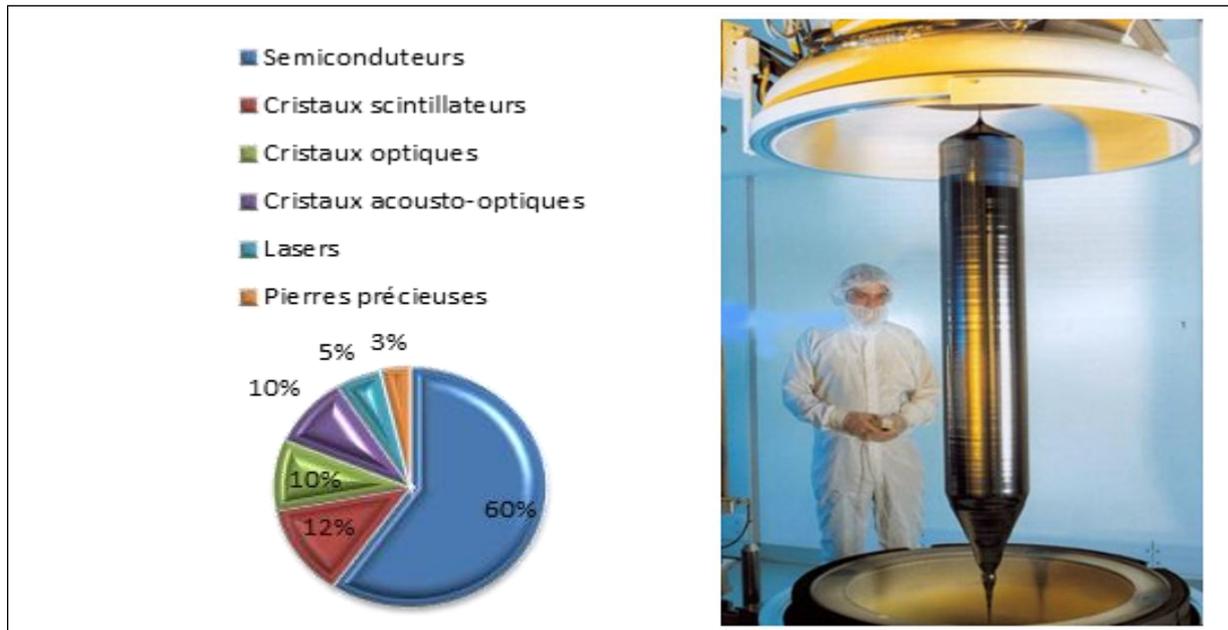


Figure II.2 : Parts estimées de la production mondiale des cristaux en 1999 [56] et un monocristal de Si produit par Czochralski [57].

II.3.3. Méthode d'élaboration

Le point de départ historique pour pratiquement tous les dispositifs à semi-conducteurs a été dans la mise en œuvre de méthodes de croissance de monocristaux. Aujourd'hui, trois grandes méthodes ont été développées pour réaliser des monocristaux à grand volume: Bridgman, Zone flottante et Czochralski. La dernière technique est un fournisseur de premier plan sur le marché de la fabrication des monocristaux.

II.3.4. La méthode de Czochralski

II.3.4.1. Historique

Cette méthode d'élaboration des monocristaux doit son nom à son inventeur, Jan Czochralski qui a découvert, en 1916, cette technique de façon accidentelle en faisant tomber sa plume à écrire dans un creuset d'étain fondu. Il a immédiatement tiré sa plume pour découvrir qu'un fil mince de métal solidifié pendait au bout. L'analyse par diffraction des rayons X révèle une très bonne qualité cristalline de ce fil d'étain, dont certaines parties sont monocristallines. Fort de cette expérience, il conçoit un appareillage rudimentaire qui est l'ancêtre des machines de tirages actuelles: la plume y est remplacée par un capillaire accroché à un fil. Par la suite, plusieurs améliorations seront apportées, comme l'utilisation d'un bain thermostaté ou celle d'une enceinte de confinement pour élaborer des cristaux de

métaux très oxydables. Une autre avancée sera l'utilisation de germes monocristallins en remplacement du capillaire.

La technique de Czochralski (Cz) est une des méthodes les plus communes pour accroître les monocristaux des semi-conducteurs [58]. En 1950, l'industrie des semi-conducteurs connaît une avancée importante et il devient indispensable de disposer de germanium et silicium ultra purs. C'est au sein des laboratoires Bell que la technique de Czochralski est adaptée au tirage de semi-conducteurs à haute température et sous atmosphère d'argon.

Après la découverte du laser, en 1960, la méthode se révèle très efficace pour élaborer des monocristaux d'oxydes transparents tels que le rubis ou YAG. Cette technique, utilisable dès que le matériau présente une fusion congruente, permet en effet d'obtenir des cristaux d'excellente qualité optique, condition indispensable pour obtenir de bons rendements laser. [58-59].

II.3.4.2. Principe de la technique

Cette méthode consiste à amener un germe monocristallin, ou à défaut, une tige, animé d'un mouvement de rotation à la surface du matériau fondu dans un creuset dont la température est proche de sa température de fusion. Par capillarité, le liquide monte de quelques millimètres et reste accroché, créant ainsi une interface triple : solide-liquide-vapeur. Le germe, toujours en rotation, est ensuite tiré lentement vers le haut. L'interface triple est maintenue à proximité de la surface du bain, de sorte que le liquide 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, et donc de nouvelles directions de croissance, est possible. L'apport de matière en cours de tirage se fait à la fois par diffusion et par convection. En régime purement diffusionnel, le cristal serait déformé, alors que la convection génère une symétrie pseudo cylindrique [60-61] (Figure II.3).

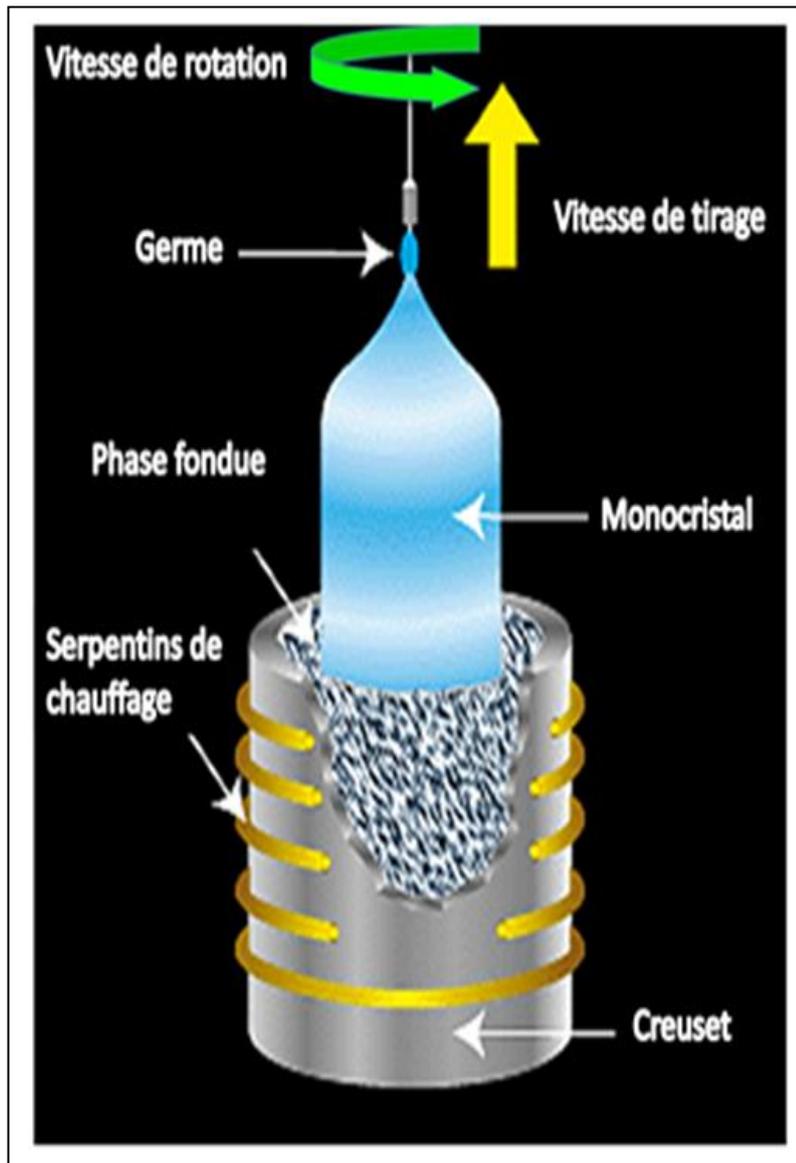


Figure II.3 : Illustration du procédé de tirage selon le principe de Czochralski.

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- ❖ sa grande adaptabilité à la diversité des matériaux
- ❖ une vision directe de l'interface solide-liquide et la possibilité de suivre en directe la croissance.
- ❖ un dopage relativement aisé des cristaux
- ❖ une vitesse de croissance relativement élevée
- ❖ l'absence de contact entre le cristal et le creuset pendant la nucléation permet une meilleure qualité cristalline par rapport à d'autres méthodes telle que la technique Bridgman

- ❖ la direction de croissance peut être contrôlée en utilisant un germe orienté à la place de la tige
- ❖ la possibilité d'obtenir des monocristaux de grande taille.

Si le principe d'élaboration est simple, la mise en œuvre de cette méthode requiert en fait un appareillage sophistiqué et un contrôle précis de la thermique. [62-63]

II.4. Elaboration des échantillons étudiés

II.4.1. Introduction

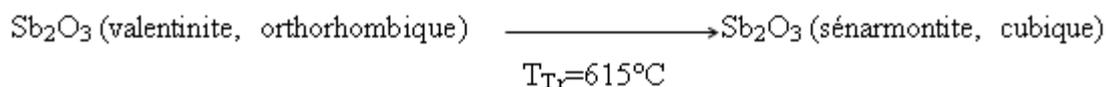
Les composés halogénures alcalins sont constitués par des ions métalliques alcalins chargés positivement et des ions halogènes chargés négativement unis par des interactions ioniques; cette liaison n'a pas de direction privilégiée. Ils offrent un certain nombre d'avantages tels qu'une structure simple, un degré élevé de pureté chimique, une manipulation facile et une large gamme de dopage avec des impuretés ayant des concentrations différentes. D'autre part, leur énergie de gap élevée (≈ 10 eV) fournit une large fenêtre pour la spectroscopie optique.

Les halogénures alcalins présentent des hautes températures de fusion [$T_f(\text{KBr}) = 734^\circ\text{C}$; $T_f(\text{KCl}) = 770^\circ\text{C}$; $T_f(\text{NaCl}) = 801^\circ\text{C}$] et ils présentent une fusion congruente.

La température de fusion de semi-conducteur Sb_2O_3 ($T_{fu}=656^\circ\text{C}$) est inférieure à la température de fusion des matrices NaCl, KBr et KCl, et inférieure à la température de croissance des monocristaux qu'est contenue dans l'intervalle [740°C - 778°C]. Alors, il y a grande probabilité d'interaction entre les atomes d'antimoine Sb(S) et la phase $\text{Cl}_2(\text{g})$ au cours de tirage comme suivant :



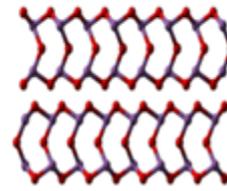
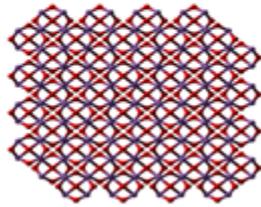
En revanche, les températures de préparation des monocristaux sont supérieures à la température de transition de phase



Donc, pour garder la phase Sb_2O_3 orthorhombique dans les matrices et éliminer les d'autres phases SbCl_3 et Sb_2O_3 cubique, on effectue un recuit ($T_{rec}=550^\circ\text{C} < T_{tr}=615^\circ\text{C}$, $t= 24\text{h}$) sous atmosphère libre pour assurer les deux réactions :



Et



Plus stable à la température ambiante

La température de fusion de KBr, KCl et NaCl ainsi que leur grande fenêtre de transparence optique sont des paramètres qui rendent ces matériaux très intéressants pour la fabrication de composants entrant dans la réalisation de systèmes optiques. Ces matériaux constituent d'excellentes matrices d'accueil pour des nanoparticules de dopage. Ils possèdent une structure cubique à faces centrées et sont donc isotropes (propriété indéniable à la symétrie cubique). Les nanoparticules de dopage peuvent être des composés semi-conducteurs ou des composés d'éléments de terres rares possédant des propriétés optiques intéressantes dans le domaine UV-Visible. Le tableau II-1 présente les propriétés physico-chimiques du semi-conducteur Sb_2O_3 et de l'oxyde Y_2O_3 utilisés pour le dopage des matrices cristallines de KBr, KCl et NaCl.

Tab.II-1: Propriétés physico-chimiques de Sb_2O_3 (α) et Y_2O_3 [64]

Dopage	Poids (g) moléculaire	Densité (S) (g/cm^3)	T_{Fusion}	$T_{\text{transition}}$
Sb_2O_3 (α)	291.518 g/mol	5.2 g/cm^3	656 °C	615°C
Y_2O_3	225.810 g/mol	5.010 g/cm^3	2425 °C	950°C

II.4.2. Partie expérimentale

Maintenant nous allons procéder à une description détaillée de l'appareil de croissance conçu et réalisé au sein de notre laboratoire de cristallographie. La figure II.4 montre un monocrystal de KBr pendant la croissance. On peut constater la morphologie cylindrique régulière que présente ce monocrystal.

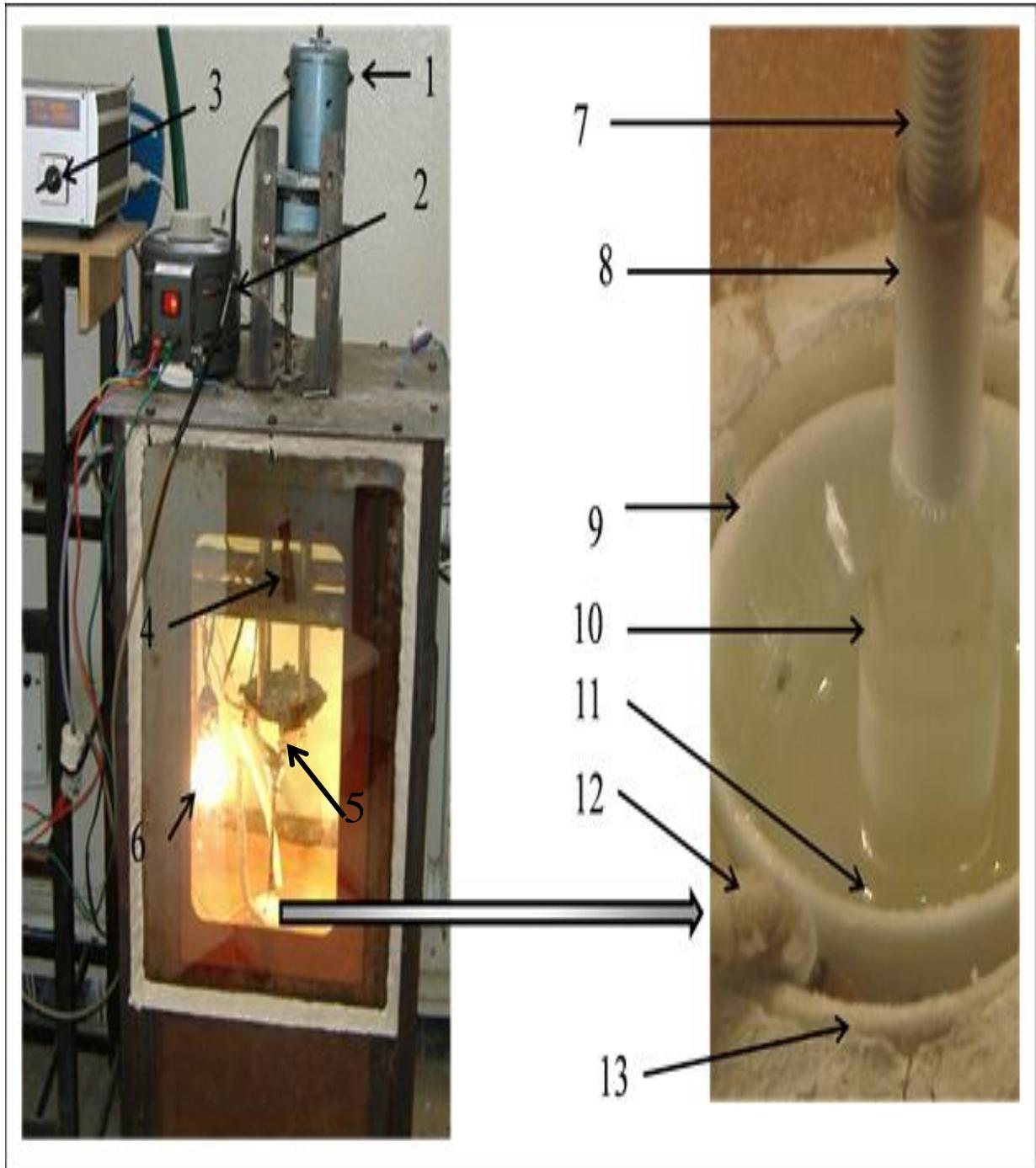


Figure II.4 : L'appareil de croissance de Czochralski utilisé pour l'élaboration des monocristaux de KBr (KCl, NaCl) purs et dopés.

- [1]: moteur du mouvement de translation.
- [2]: transformateur.
- [3]: régulateur de température.
- [4]: système mécanique.
- [5]: moteur du mouvement de rotation.
- [6]: une lampe.
- [7]: la tige.
- [8]: le port germe.
- [9]: creuset [$D_{\max}=4,5$ cm, $D_{\min}=2,8$ cm, $h= 5$ cm].
- [10]: le monocristal en cours de croissance.
- [11]: KBr (KCl, NaCl) fondu.
- [12]: thermocouple: platine/platine Radium 10%.
- [13]: four.

L'appareillage est composé des éléments suivants :

1. Enceinte de tirage

L'enceinte de tirage est constituée d'un habitacle de forme parallélépipédique en acier (contenant les principaux éléments nécessaires à la croissance). Il est muni de hublots permettant d'observer le monocristal et de suivre visuellement en temps réel l'évolution de la croissance (l'expérience est faite sous atmosphère libre et pression atmosphérique).

2. Dispositif de chauffage

Le chauffage est assuré par des spires entourant le four contenant en son intérieur le creuset. Ces spires sont constituées de fil résistif alimenté par un courant électrique. Le four est disposé au centre de l'habitable dans un matériau réfractaire pour assurer l'isolation thermique. Il est chauffé par effet Joule et la température est commandée et stabilisée par un variateur régulateur de température du type [REX-C100SEPIES] associé à un thermocouple (platine/platine-Radium 10%). Cet ensemble permet d'obtenir un chauffage suffisamment stable et finement réglable pour permettre des opérations de tirage bien contrôlées.

3. Creuset

Le creuset est en céramique de haute pureté et est de forme cylindrique à fond plat.

4. Dispositif de tirage

C'est une tige porte-germe en acier inoxydable. Elle est mise en rotation par un moteur muni de réducteurs permettant d'avoir une très faible vitesse de rotation du germe. Le mouvement de tirage est assuré par une vis et un moteur à vitesse variable. La vitesse de tirage peut être réglée de manière continue entre 8 et 10 mm par heure et la vitesse de rotation de la tige à un tour par minute.

5. Germe

Il est obtenu par clivage d'un cristal suivant les plans (100) de manière à obtenir un germe de 3 mm de diamètre et de 5 mm de longueur environ. Ce germe est poli et rectifié pour avoir son axe aussi parallèle que possible à l'axe cristallographique [100] du cristal KBr (KCl, NaCl). Pour la réussite du tirage, l'axe de rotation du germe doit être confondu avec son axe cristallographique pour qu'il soit bien perpendiculaire à la surface du bain fondu. Le germe ainsi préparé est porté par un embout. Cet embout est fixé à la tige porte germe.

II.4.3. Obtention des monocristaux de KBr, KCl et NaCl purs et dopés

Après les préparatifs d'usage (nettoyage et lavage), le creuset est rempli par la poudre de KBr (KCl, NaCl) à 99% de pureté (LABOSI produits chimiques) et ensuite placé au milieu du four et centré par rapport à la tige. On chauffe jusqu'à atteindre une température de 820°C supérieure à la température d'effusion des matrices (KBr, NaCl, KCl). Une fois assuré de la fusion totale de la charge, la température de cette phase liquide est ajustée légèrement au-dessus de la température d'équilibre pour maintenir une zone de surfusion et favoriser la croissance. L'apparition dans cette zone d'un anneau circulaire brillant, communément appelé le ménisque, est un signe précurseur de l'amorçage de la cristallisation par le contact entre la surface de la zone fondue et le germe monocristallin orienté du cristal à obtenir. 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. Pour agir sur le profil du cristal en croissance entre autre son diamètre, nous pouvons le faire par deux approches complémentaires. En faisant varier soit la température du bain soit la vitesse de tirage de la tige portant le germe. Nous avons adopté les deux approches pour beaucoup plus d'aisance et de maîtrise; mais nous devons être prudents parce que la première approche avec 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. Comme il est bien connu, la rotation de cristal est un facteur décisif sur l'interface cristal-liquide. [65]. En général, la rotation de cristal pendant la croissance Cz est principalement utilisée pour fournir un profil de température symétrique, le dernier facteur a un effet direct sur le diamètre du cristal.

Les mêmes étapes ont été suivies pour obtenir les cristaux dopés (KBr:Sb₂O₃, KBr:Y₂O₃, KCl:Sb₂O₃, KCl:Y₂O₃, NaCl:Sb₂O₃ et NaCl:Y₂O₃). Pour le dopage Sb₂O₃ à 99,99% de pureté "Aldrich chemicals", la poudre nanométrique de Y₂O₃ < 50 nm à partir d'Aldrich.

Un poids donné de poudre de NaCl, KBr ou NaCl a été mélangé avec 1% en poids de Sb₂O₃ ou 2% en poids de nano-poudre de Y₂O₃, et ce mélange a été chauffé dans un creuset jusqu'à ce qu'ils aient fusionné.

II.4.4. Conditions opératoires

1. Vitesse de tirage : dans la gamme 8 et 10mm par heure.
2. Vitesse de rotation, Les faibles vitesses semblent favorables; la vitesse retenue est de 1 tour par minute.
3. Conduite de l'opération : La température du bain est réglée de manière à ce que le début du cristal soit très fin pour éviter les germes parasites, puis la température est abaissée progressivement pour obtenir un grossissement assez lent du cristal et obtenir le diamètre désiré. On s'efforce ensuite de maintenir ce diamètre constant. Il est nécessaire, avec notre appareil, d'abaisser progressivement la température jusqu'à la fin de l'opération et ce pour compenser l'énergie dégagée pendant la croissance.

II.4.5. Description des échantillons élaborés

L'observation des cristaux élaborés permet de constater que :

1. Les cristaux obtenus ont une morphologie pseudo-cylindrique avec un diamètre variant entre 8 et 12 mm pour la partie constituant le corps du cristal. Ces dimensions sont limitées par celles du creuset décrit plus haut.
2. Les cristaux produits ne présentent pas de défauts macroscopiques. Ils présentent seulement des stries (figure II.5) qui sont dues à la rotation du germe pendant la croissance.

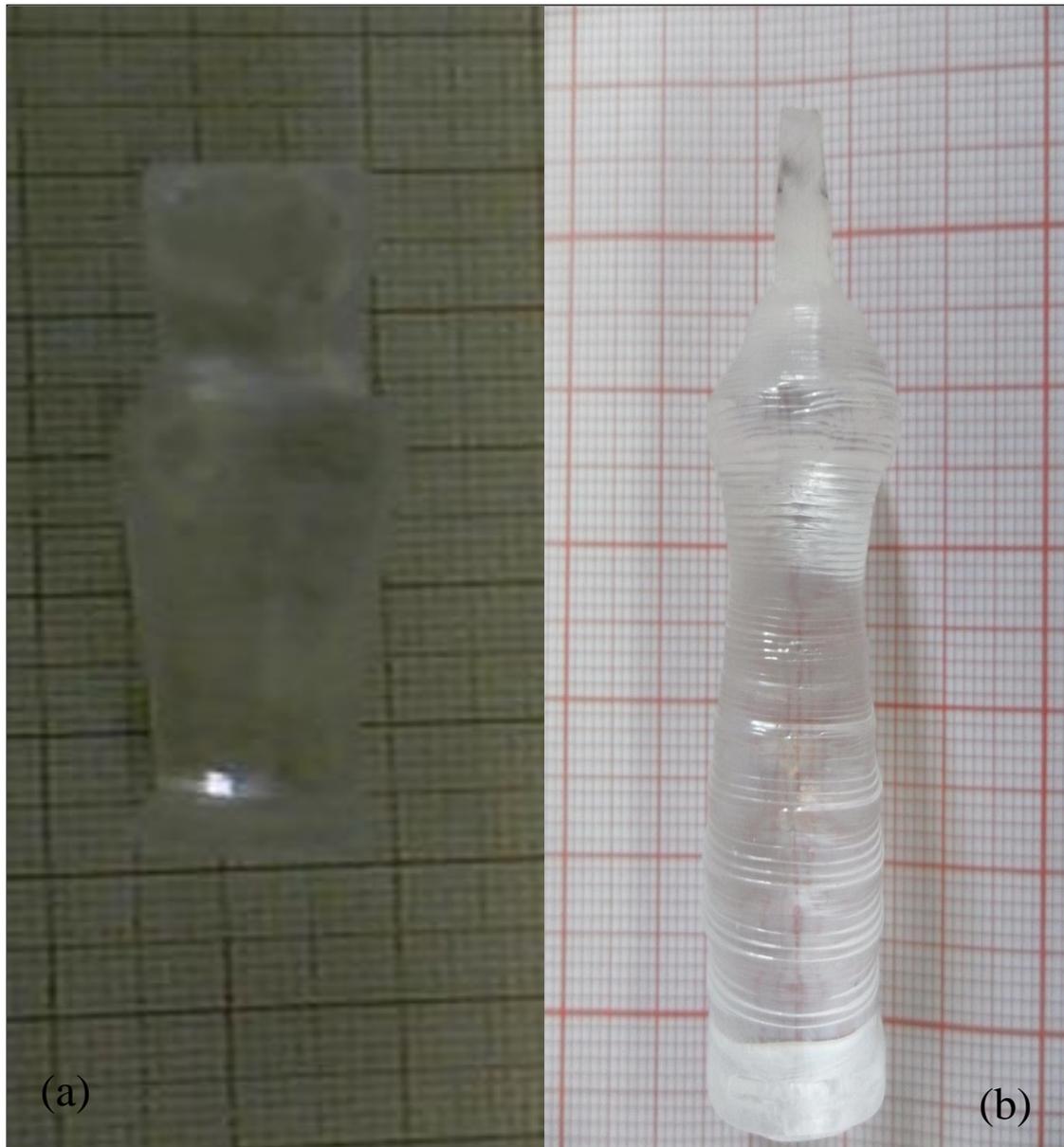


Figure II.5 : Photographe de monocristal (a) $\text{KCl:Sb}_2\text{O}_3$ et (b) $\text{KBr:Sb}_2\text{O}_3$.

II.4.6. Clivage et polissage des échantillons

Les monocristaux de KBr, KCl et NaCl obtenus sont sous forme de carottes cylindriques. Pour pouvoir réaliser des mesures optiques sur ces monocristaux, il faut les cliver sous forme de pastilles et les polir. Les monocristaux de KBr, KCl et NaCl cristallisent dans le système cubique (type NaCl), et le clivage se fait à l'aide d'une lame tranchante, en exerçant une certaine pression perpendiculairement à la direction [100]. Car le germe utilisé pour la croissance des monocristaux est usiné sous forme cylindrique et orientée de telle manière à avoir sa direction cristallographique [100] parallèle et confondue avec l'axe de

tirage. L'épaisseur des pastilles obtenue est de l'ordre de 1 à 3 mm (figure II.6). Le clivage s'effectue facilement suivant les plans denses (100). Parce que un des facteurs qui sert à déterminer si un plan cristallographique est ou non un plan de clivage est l'énergie de surface, c'est-à-dire, l'énergie σ par unité d'aire nécessaire pour partager le cristal suivant ce plan. Cette énergie est habituellement définie de telle manière que les aires des deux moitiés du cristal sont comptées séparément.

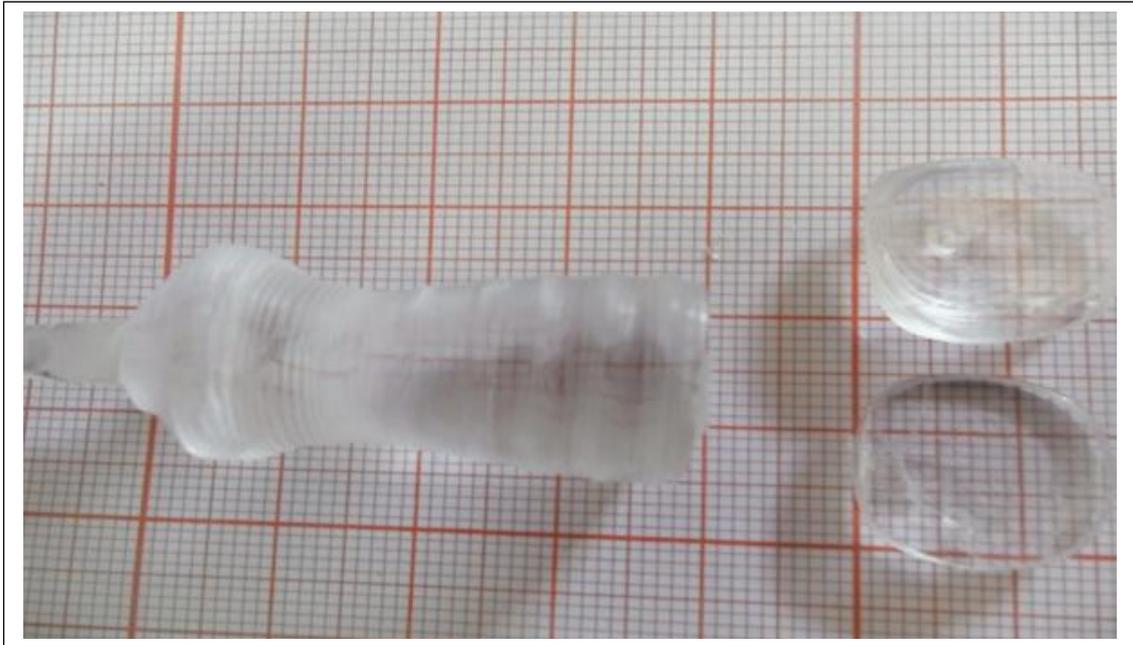


Figure II.6 : Le clivage de cristal $\text{KBr:Sb}_2\text{O}_3$ 1% s'effectue suivant les plans (100).

Les énergies de surface des cristaux ayant le réseau de chlorure de sodium ont été calculées sur la base de la théorie ionique par Madelung, Born et Stern et Yamada. Madelung [66] n'a tenu compte que des forces électrostatiques et a trouvé que la surface (100) a une énergie de $0,520 e^2/a^2$ par unité d'aire, où a est le côté du cube formant la maille élémentaire. Born et Stern ont repris ce calcul en ajoutant les forces répulsives et ont trouvé les valeurs suivantes pour les plans (100) et (110)

$$\sigma_{100} = 0,116 e^2/a^2.$$

$$\sigma_{110} = 0,315 e^2/a^2.$$

Comme la deuxième valeur est 2,7 fois plus grande que la première, il s'ensuit que le chlorure de sodium devrait se séparer plus facilement suivant un plan (100) que suivant un plan (110). Ce résultat est en accord avec l'expérience, car les plans (100) seulement peuvent se cliver [66].

CHAPITRE III

CARACTERISATION STRUCTURALE

III.1. Introduction

La caractérisation structurale des matériaux permet d'identifier les phases qui y sont présentes, de déterminer leur degré de cristallinité, de mettre en évidence leur morphologie et d'établir leur composition chimique. La diffraction des rayons X nous a permis de faire une analyse structurale des matériaux composites élaborés. Notamment elle nous a permis de confirmer l'incorporation des cristallites de dopage Y_2O_3 et Sb_2O_3 dans les matrices cristallines KBr, KCl et NaCl et nous a donné la possibilité d'estimer les dimensions des cristallites. Par ailleurs, la spectrométrie micro-Raman permet de mettre en évidence l'incorporation des cristallites de dopage dans les matrices hôtes (identification des différentes phases coexistantes au sein du matériau composite étudié) en inspectant les modes vibrationnels des phonons propres à chacune des phases. D'autre part, la spectroscopie IR nous renseigne sur les liaisons entre les éléments des groupements chimiques des phases. Et finalement l'analyse par microscopie électronique (MEB) permet de faire une analyse chimique quantitative des éléments présents dans le matériau.

III.2. Analyse par diffraction des rayons X

III.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs sur la figure III.1. Le schéma représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance d . L'angle θ (angle de Bragg) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notez que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut $AC + CB = 2 d \sin\theta$. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier n de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg :

$$2 d \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

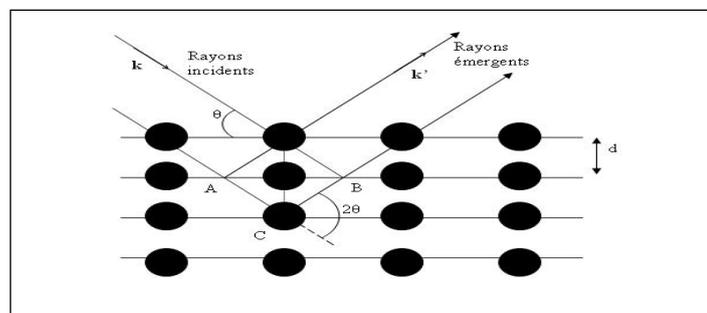


Figure III.1 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d_{hkl} .

Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence. On peut ainsi rapidement vérifier un résultat de synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impuretés,...) ou confirmer que l'on a obtenu un nouveau composé.

Les diffractogrammes obtenus à partir de nos échantillons sont réalisés en utilisant un diffractomètre du type BRUKER D8 Advanced (figure III.2) et un faisceau de rayons X de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}(\text{Cu})=1.5402\text{\AA}$.



Figure III.2 : Photographie du diffractomètre Bruker D8 Advance (Laboratoire de DRX, Université Mohamed Khider, Biskra).

Les cristaux ioniques parfaits cristallisent en général dans diverses structures simples. La structure du chlorure de sodium représentée sur la figure (III.3) où on peut remplacer Na^+ par K^+ et Cl^- par Br^- , la structure de NaCl est caractéristique de tous les halogénures alcalins sauf les modifications à basse température du chlorure, du bromure et de l'iodure de césium qui ont la structure cubique simple [66]. Le groupe d'espace de la structure NaCl est Fm3m avec le paramètre de maille $a=0.660\text{ nm}$ pour KBr (Card.JCPDS N° 36-1471), $a=0.6293\text{ nm}$ pour KCl (Card. JCPDS N° 41-1476) et $a=0.564\text{ nm}$ pour NaCl (Card. JCPDS N° 05-0628).

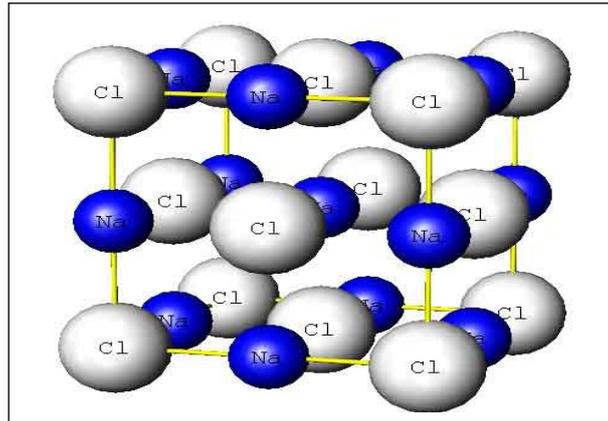


Figure III.3 : structure cristalline des halogénures alcalins NaCl, KBr et KCl.

III.2.4. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KBr pure

La figure (III.4) montre un spectre de diffraction X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KBr pure dont les faces sont parallèles au plan (100). Ce spectre présente trois pics à : $2\theta=27.12^\circ$, $2\theta=55.7^\circ$ et $2\theta=88.86^\circ$. En se référant aux données de la fiche ASTM (Card. JCPDS N° 36-1471), ces pics correspondent respectivement aux plans (200), (400) et (600) du KBr de structure cubique avec la symétrie d'un groupe d'espace Fm3m. Ces réflexions sont des harmoniques et renseignent sur le caractère monocristallin de la pastille de KBr. Aussi ce résultat confirme que le cristal de KBr a bien été découpé parallèlement au plan (100).

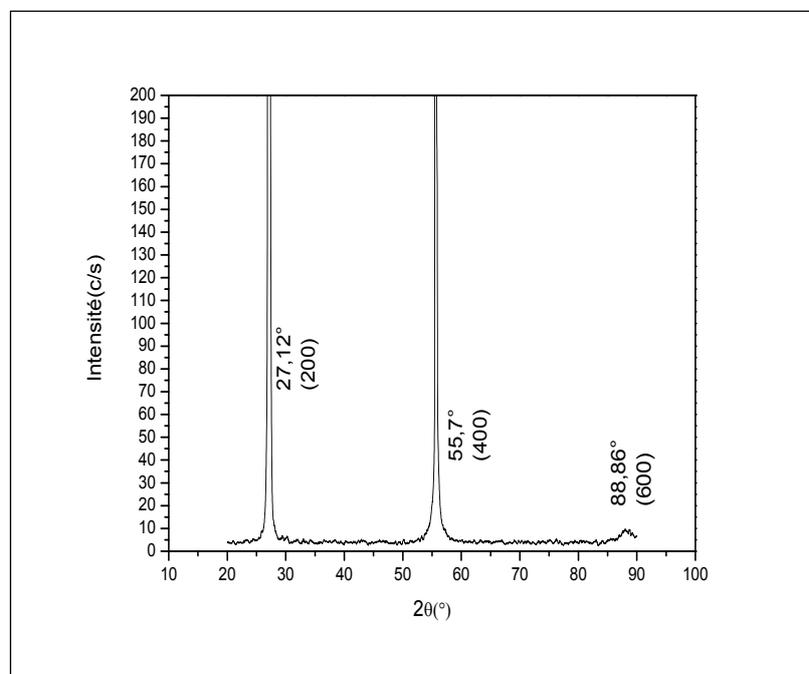


Figure III.4 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr pure. (Rayons X incidents sur la face (100))

III.2.5. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de KCl pure

La figure (III.5) montre un spectre de diffraction X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KCl pure dont les faces sont parallèles au plan (100). Ce spectre présente trois pics à : $2\theta=28.42^\circ$, $2\theta=58.76^\circ$ et à $2\theta=94.56^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans (200), (400) et (600) du KCl de structure cubique avec la symétrie du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (Fiche ASTM (Card. JCPDS N° 41-1476)). Ces pics sont des harmoniques et confirment le caractère monocristallin de la pastille de KCl dont les faces planes sont parallèles au plan (100).

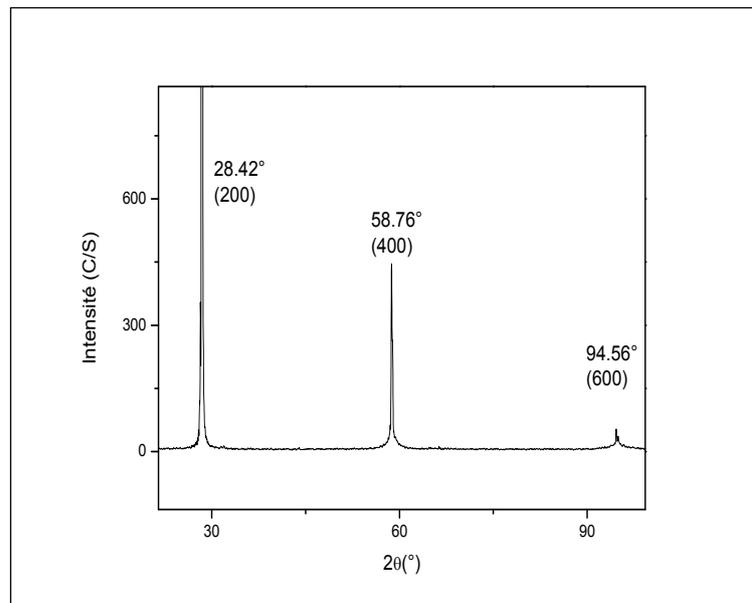


Figure III.5 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl pure. (Rayons X incidents sur la face (100))

III.2.6. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille de NaCl pure

La figure (III.6) montre un spectre de diffraction X obtenu à partir d'une pastille monocristalline de NaCl pure dont les faces sont parallèles au plan (100). Ce spectre présente deux pics à $2\theta=31.84^\circ$ et $2\theta=66.34^\circ$. En se référant aux données de la fiche ASTM (Card. JCPDS N° 05-0628), ces pics correspondent respectivement à des réflexions à partir des plans (200) et (400) du NaCl de structure cubique avec la symétrie du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Ces réflexions sont des harmoniques et confirment le caractère monocristallin de la pastille de NaCl. Ce résultat montre que le cristal de NaCl, comme pour les cristaux de KBr et KCl, a bien été découpé parallèlement au plan (100).

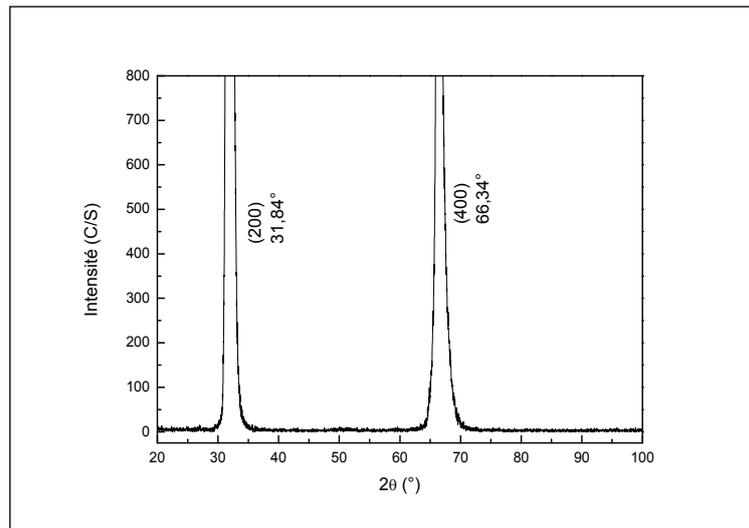


Figure III.6 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de NaCl pure. (Rayons X incidents sur la face (100))

III.2.7. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites Y_2O_3 de dopage

Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites de Y_2O_3 utilisée pour le dopage des matrices cristallines de KBr, KCl et NaCl (figure III.7) met en évidence des pics dont l'intensité et les angles de diffraction permettent de déduire, par comparaison avec les données de la fiche ASTM de Y_2O_3 de structure cubique (Card. JCPDS N°43-1036), que les cristallites de la poudre utilisée possède une maille cubique de paramètre $a=1.06$ nm et une structure avec la symétrie du groupe d'espace $Ia3$. L'ensemble des pics observés ont été identifiés et parmi ces pics nous avons indexé les plus intenses qui sont situés à $2\theta=20.65^\circ$, $2\theta=29.32^\circ$, $2\theta=33.94^\circ$, $2\theta=48.67^\circ$ et $2\theta=57.76^\circ$ lesquels correspondent respectivement aux plans (211), (222), (400), (440) et (622).

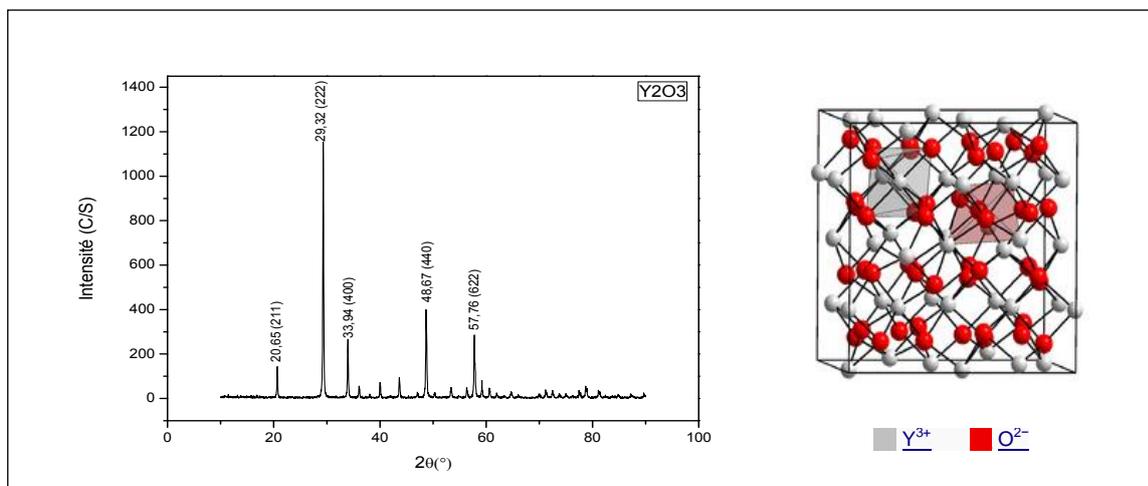


Figure III.7 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites Y_2O_3 .

Les tailles moyennes des cristallites Y_2O_3 sont estimées en utilisant la relation de Scherrer [67]

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta(\theta)\cos(\theta)} \quad (2)$$

Où

d : la taille (diamètre) des cristallites

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés ($\lambda_{K\alpha}(Cu)=1.5402\text{\AA}$).

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

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

Les diamètres trouvés ont une valeur moyenne de 47.96 nm; ce qui donne un rayon moyen de 23.98 nm (tableau III.1). Ce résultat montre la taille nanométrique des cristallites Y_2O_3 utilisées pour le dopage.

2θ (°)	20.56	29.32	33.94	48.67	57.76
(hkl)	(211)	(222)	(400)	(440)	(622)
FWHM (°)	0.1398	0.15874	0.153	0.22	0.2486
d(nm)	57.74	51.72	54.28	39.61	36.48
R_{moyen}	23.98 nm				

Tableau III.1: Tailles moyennes nanométriques des cristallites Y_2O_3 de dopage.

III.2.8. Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites Sb_2O_3 de dopage

Le spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites Sb_2O_3 utilisée pour le dopage des matrices cristallines de KBr, KCl et NaCl (figure III.8) met en évidence des pics dont l'intensité et les angles de diffraction permettent de déduire que les cristallites de la poudre utilisée possède une maille orthorhombique avec les paramètres de maille $a=0.491\text{nm}$, $b=1.245\text{nm}$, $c=0.541\text{nm}$ et une symétrie du groupe d'espace $Pccn$ et ce par comparaison avec les données de la fiche ASTM de Sb_2O_3 de structure orthorhombique (Card. JCPDS N°11-0691). Parmi les pics observés, les plus intenses sont situés à $2\theta=19.44^\circ$, $2\theta=25.52^\circ$, $2\theta=28.42^\circ$, $2\theta=28.65^\circ$, $2\theta=50.60^\circ$ et correspondent respectivement aux plans : (110), (111), (121), (040) et (161).

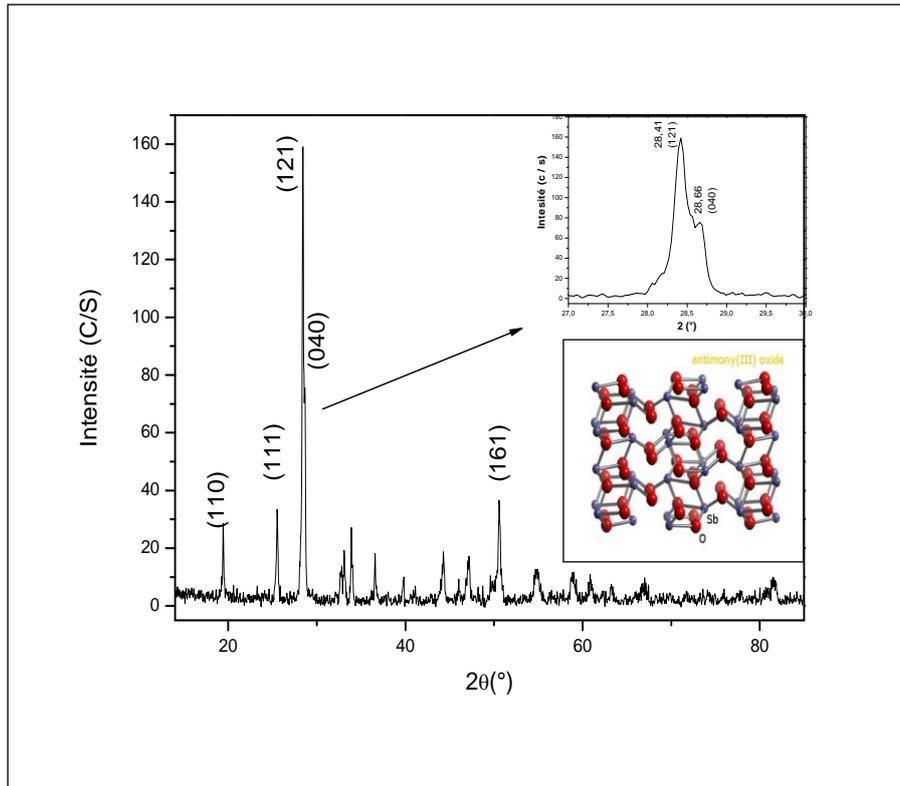


Figure III.8 : Spectre de diffraction des rayons X de la poudre des cristallites Sb₂O₃.

Les diamètres trouvés, en utilisant la relation de Scherrer, ont une valeur moyenne de 48.32nm; ce qui donne un rayon moyen de 24.16 nm (tableau III.2). Ce résultat montre que les cristallites de Sb₂O₃ ont une taille nanométrique.

2θ (°)	19.44	25.52	28.42	28.65	50.60
(hkl)	(110)	(111)	(121)	(040)	(161)
FWHM (°)	0.142	0.180	0.166	0.147	0.233
d(nm)	56.25	45.24	47.66	55.03	37.40
R _{moyen}	24.16 nm				

Tableau III.2: Tailles moyennes des cristallites Sb₂O₃ de dopage.

III.2.9. Spectre de diffraction des rayons X des pastilles monocristallines de KBr, KCl et NaCl dopées par des cristallites de Y_2O_3 .

III.2.9.1. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par des cristallites Y_2O_3 (KBr: Y_2O_3 2%).

Le spectre de diffraction des rayons X, donné par la figure III.9, a été obtenu à partir d'une pastille monocristalline de KBr: Y_2O_3 clivée suivant le plan (100). À côté des pics relatifs à la matrice KBr, on constate la présence de quatre pics situés à $2\theta=31.20^\circ$, $2\theta=33.84^\circ$, $2\theta=42.40^\circ$ et $2\theta=45.20^\circ$. Ces derniers pics sont spécifiques respectivement aux familles des plans (123), (400), (422) et (521) de la phase cubique des cristallites Y_2O_3 ainsi que deux autres situés à $2\theta=32.88^\circ$ et $2\theta=38.92^\circ$ spécifiques aux plans $(11\bar{2})$ et (600) de la phase monoclinique des cristallites Y_2O_3 (Card. JCPDS N° 44-0399). Les intensités relativement importantes des pics correspondant à la phase cubique indiquent une concentration plus importante des cristallites de la phase cubique par rapport à la phase monoclinique et témoignent de la bonne qualité cristalline des cristallites Y_2O_3 . La température de transformation de phase de Y_2O_3 massif est $T_{trans}=950^\circ C$ [64], mais pour les nanocristallites Y_2O_3 elle a lieu à des températures plus basses [68]. Pour notre cas elle a eu lieu pendant l'étape de l'élaboration qui se déroule à des températures entre 750 et 795°C. Cette transformation de phase C (cubique) \rightarrow M (monoclinique) est due à une augmentation du volume de maille [69-70]. H.R. Hoekstra et al ont rapporté que la phase M (monoclinique) obtenue sous pression est métastable à la pression atmosphérique [71]. Cependant, il y a une stratégie possible basée sur l'effet de taille pour obtenir la phase monoclinique stable à la pression atmosphérique [72]. L'existence de la phase monoclinique dans le cristal KBr: Y_2O_3 sous les conditions atmosphériques (T, P) montre que les cristallites Y_2O_3 sont dans le régime nanométrique où l'effet de taille est très important. D'autre part, ce résultat démontre l'incorporation des cristallites Y_2O_3 dans la matrice hôte KBr laquelle exerce des contraintes sur les cristallites Y_2O_3 .

Le tableau III.3 présente les tailles moyennes des cristallites correspondant à chaque plan de diffraction, les diamètres trouvés ont une valeur moyenne de 56.74 nm; ce qui donne un rayon moyen d'environ 28.37 nm.

2θ ($^\circ$)	31.20	32.88	33.84	38.92	42.40	45.20
(hkl)	(123) C	$(11\bar{2})$ M	(400) C	(600) M	(422) C	(521) C
FWHM ($^\circ$)	0.1034	0.155	0.157	0.357	0.100	0.186
d(nm)	79.52	53.52	52.89	23.60	84.68	46.20
R_{moyen}	28.37 nm					

Tableau III.3 : Tilles moyennes des cristallites Y_2O_3 dispersées dans la matrice KBr.

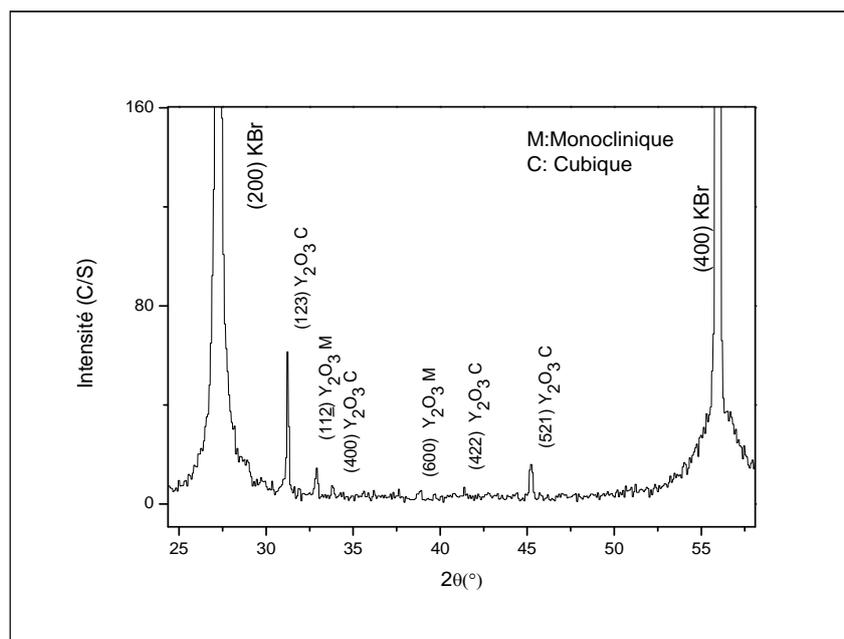


Figure III.9 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites Y_2O_3 .

III.2.9.2. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl dopée par des cristallites Y_2O_3 (KCl: Y_2O_3 2%)

Le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl dopée par des cristallites Y_2O_3 et clivée suivant le plan (100) est donné par la figure III.10. Sur ce spectre on remarque la présence de trois pics intenses à $2\theta=28.42^\circ$, $2\theta=58.76^\circ$ et à $2\theta=94.56^\circ$ qui correspondent respectivement au plan (200) et à ses harmoniques (400) et (600) du KCl. Aussi on peut observer quatre autres pics relativement faibles à $2\theta=26.25^\circ$, $2\theta=34.22^\circ$, $2\theta=43.47^\circ$ et $2\theta=48.84^\circ$ spécifiques respectivement aux familles des plans (202) et (112) de Y_2O_3 phase monoclinique (Card. JCPDS N° 44-0399) ainsi que (134) et (440) de Y_2O_3 phase cubique. Ce résultat démontre que les cristallites de Y_2O_3 coexistent sous différentes phases cristallines. Comme pour la matrice KBr, la transformation partielle de la phase cubique des cristallites Y_2O_3 vers la phase monoclinique a eu lieu sous l'effet des contraintes de la matrice hôte KCl.

Le tableau III.4 présente les tailles moyennes des cristallites Y_2O_3 calculées par la relation de Scherrer. Les diamètres trouvés ont une valeur moyenne de 81.06 nm ce qui donne un rayon moyen d'environ 40.53nm.

2θ (°)	26.25°	34.22	43.47	48,84
(hkl)	(20 $\bar{2}$)M	(112)M	(134) C	(440)C
FWHM (°)	0.1255	0.1384	0.0653	0,128
d(nm)	64.70	60.43	131	68,15
R _{moyen}	40.53nm			

Tableau III.4: Tailles moyennes des cristallites Y₂O₃ incorporées dans la matrice KCl.

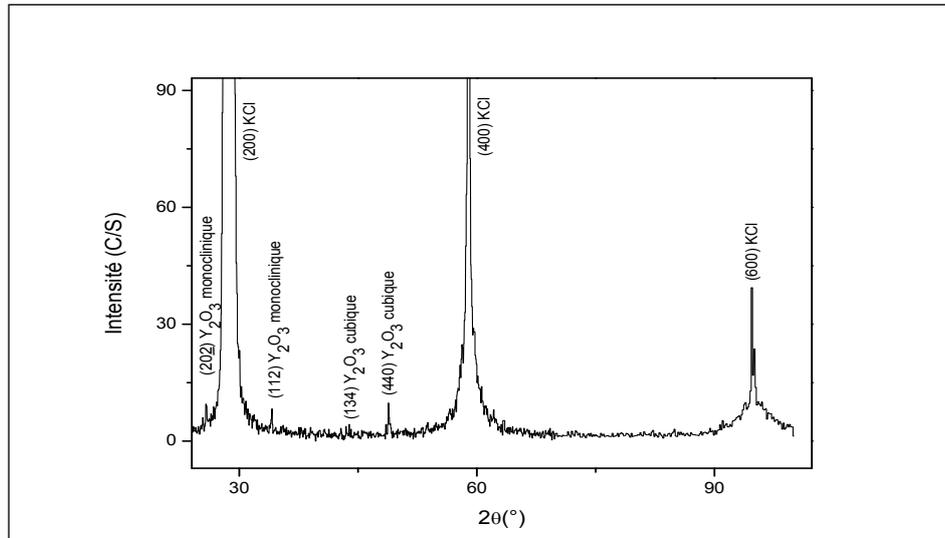


Figure III.10 : Spectre de diffraction des rayons X d’une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites Y₂O₃.

III.2.9.3. Spectre de diffraction des rayons X d’une pastille monocristalline de NaCl dopée par des cristallites Y₂O₃ (NaCl:Y₂O₃ 2%).

Le spectre de diffraction des rayons X d’une pastille monocristalline de NaCl dopée par des cristallites Y₂O₃ et clivée suivant le plan (100) est donné par la figure III.11. Sur ce spectre on remarque la présence de deux pics à : 2θ=31.84° et 2θ=66.34° qui correspondent respectivement aux plan (200) et son harmonique (400) de NaCl, et neuf autres pics relativement faibles attribuées aux cristallites Y₂O₃ comme illustré dans le tableau III.5. Ce résultat indique l’incorporation des cristallites Y₂O₃ dans la matrice cristalline NaCl.

2θ (°)	28.64	29.36	33.92	36.14	40.06	43.74	46.6	48.78	57.78
(hkl)	(111)M	(222)C	(400)C	(411)C	(332)C	(134)C	(521)C	(313)M (440)C	(622)C
FWHM(°)	0.170	0.150	0.300	0.140	0.140	0.114	00.75	00.22	00.25
d(nm)	47.70	54.70	27.65	59.67	60.47	74.70	11.52	38.05	35.98
R _{moyen}	22.80nm								

Tableau III.5: Tailles moyennes des cristallites Y₂O₃ incorporées dans la matrice NaCl.

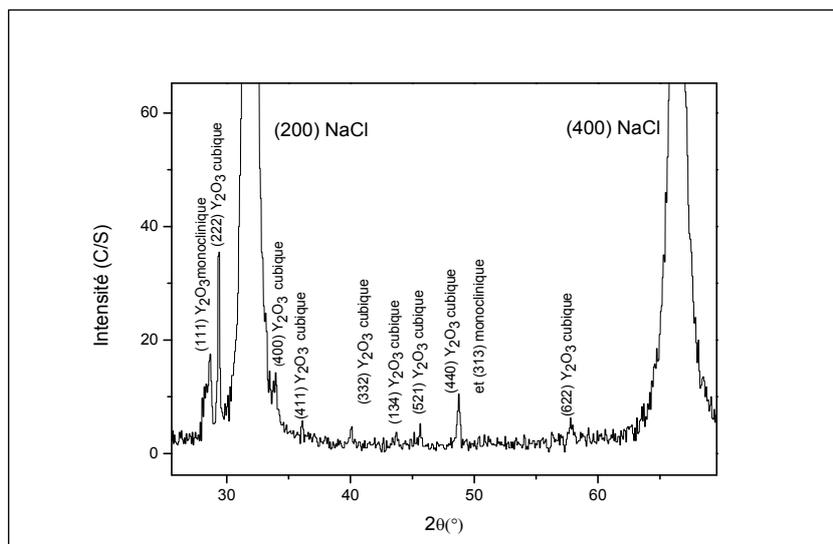


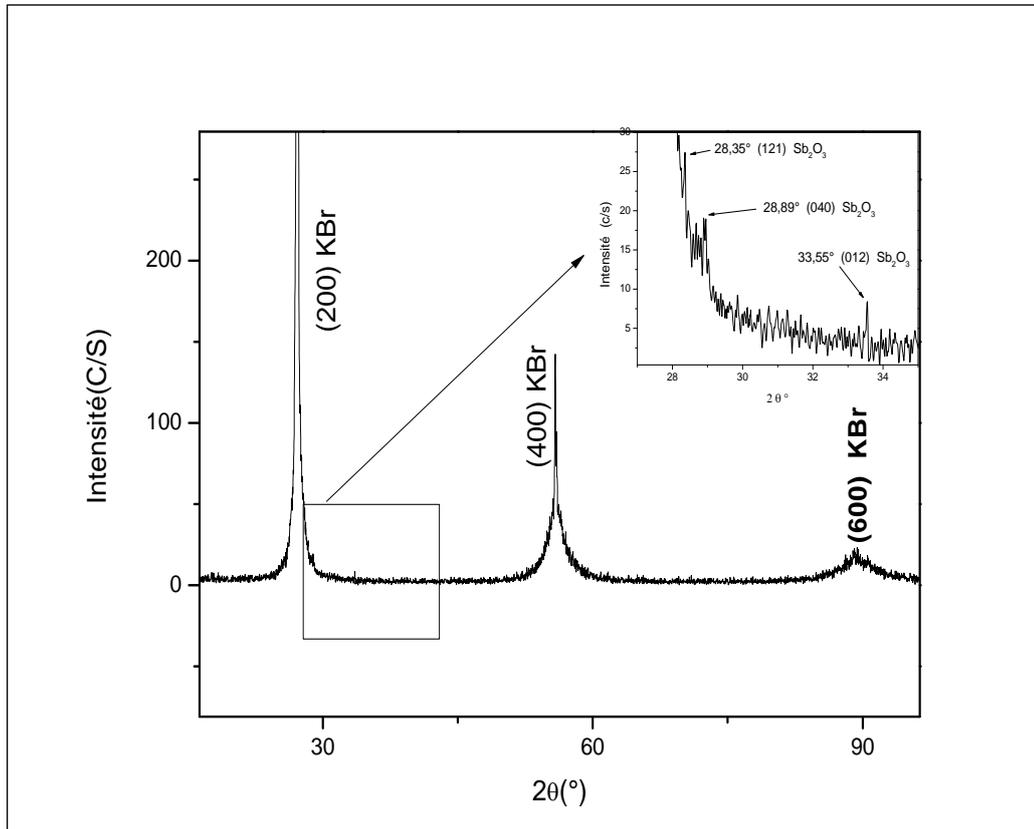
Figure III.11 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de NaCl dopée par les cristallites Y_2O_3 .

On constate que l'intensité des pics relatifs aux deux phases cubique et monoclinique des cristallites Y_2O_3 n'est pas du même ordre pour les trois matrices hôtes KBr, KCl et NaCl. Cette constatation signifie que les contraintes, exercées par les matrices c'est-à-dire l'environnement des cristallites Y_2O_3 , jouent un rôle important dans la transformation de phase des cristallites Y_2O_3 .

III.2.10. Spectre de diffraction des rayons X des pastilles monocristallines de KBr, KCl et NaCl dopées par des cristallites Sb_2O_3 .

III.2.10.1. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par des cristallites Sb_2O_3 (KBr: Sb_2O_3 1%).

La figure III-12 représente le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr: Sb_2O_3 clivée suivant le plan (100). A côté des pics de la matrice (KBr), il y a trois autres pics à $2\theta=28.35^\circ$, $2\theta=28.89^\circ$ et $2\theta=33.55^\circ$ spécifiques respectivement aux familles des plans (121), (040) et (012) de la phase orthorhombique des cristallites Sb_2O_3 de dopage (Card. JCPDS N° 11-0689). Malgré la faible intensité de ces pics, ce résultat prouve l'incorporation de cristallites Sb_2O_3 dans la matrice hôte KBr. L'absence de pics correspondant à d'autres phases comme α - $SbBr_3$ ou β - $SbBr_3$ indique qu'il n'y a pas eu d'interaction chimique entre les atomes de Sb_2O_3 et les atomes de la matrice KBr au cours de la croissance « solidification » qui a lieu à haute température. Le tableau III.6 présente les tailles moyennes des cristallites correspondant à chaque plan de diffraction, le rayon moyen constaté pour les cristallites Sb_2O_3 est d'environ 31nm.



III.12: Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KBr dopée par les cristallites Sb_2O_3 .

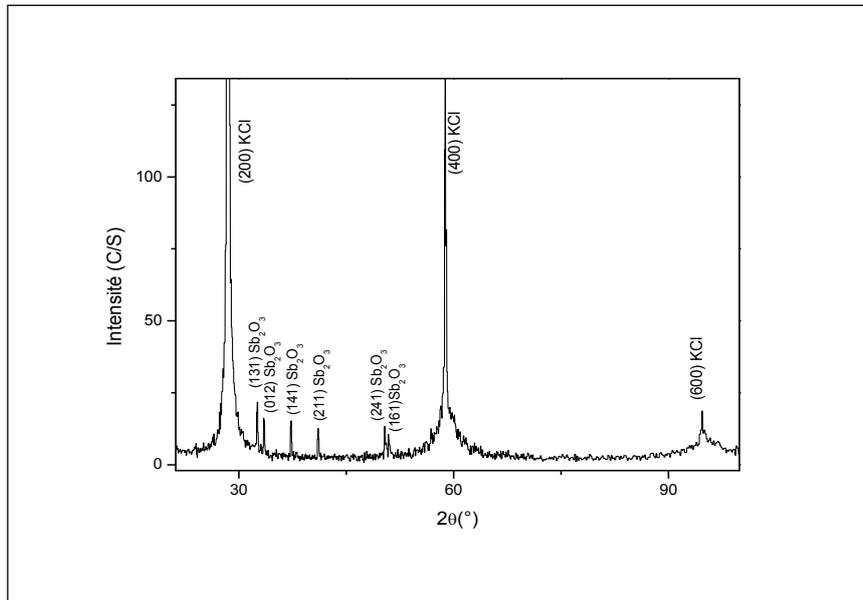
2θ (°)	28.34	28.64	33.54
(hkl)	(121)	(040)	(012)
FWHM (°)	0.25	0.13	0.11
d(nm)	32.5	63.02	90.48
R_{moyen}	31nm		

Tableau III.6: Tailles moyenne des cristallites Sb_2O_3 incorporées dans la matrice KBr.

III.2.10.2. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl dopée par des cristallites Sb_2O_3 ($KCl:Sb_2O_3$ 1%).

La figure III.13 montre le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de $KCl:Sb_2O_3$ (1% pour Sb_2O_3). A côté des pics de la matrice hôte KCl, on peut observer six pics assez intenses relatifs à la phase orthorhombique de Sb_2O_3 (Card. JCPDS N° 11-0689). Ce résultat témoigne de la bonne qualité cristalline des cristallites Sb_2O_3 incorporées dans la matrice hôte KCl. Par ailleurs, l'absence de pics correspondant à d'autres phases comme $Sb_4O_5Cl_2$ ou $SbCl_3$ indique qu'il n'y a pas eu d'interaction chimique entre les atomes de Sb_2O_3 et les atomes de la matrice hôte KCl au cours de croissance.

Le tableau III.7 présente les tailles moyennes des cristallites correspondant à chaque plan de diffraction. Le rayon moyen constaté est d'environ 35.65 nm.



III.13: Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KCl dopée par les cristallites Sb_2O_3 .

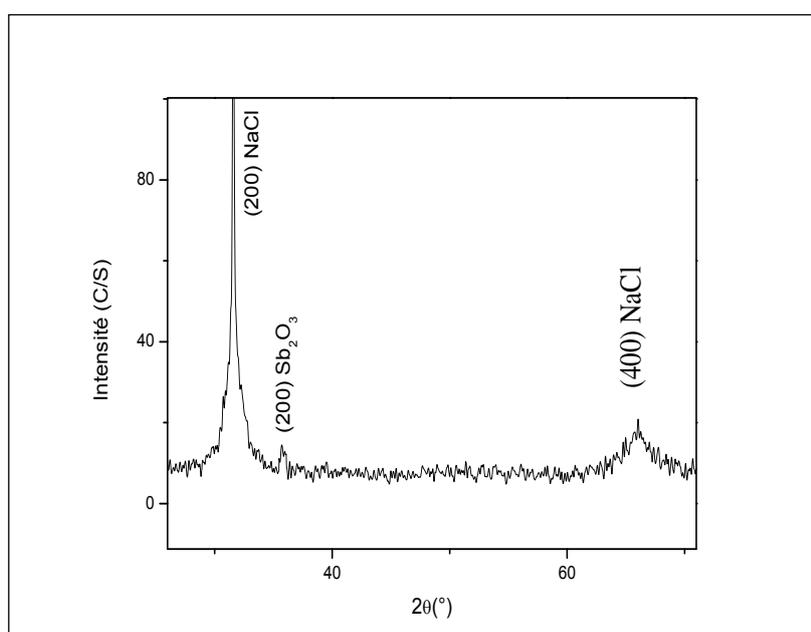
2θ (°)	32.56	33.51	37.29	41.07	50.09	50.37
(hkl)	(131)	(012)	(141)	(211)	(161)	(241)
FWHM (°)	0.137	0.141	0.138	0.091	0.118	0.109
d(nm)	60.17	58.95	60.80	93.26	74.12	80.52
R_{moyen}	35.65nm					

Tableau III.7: Tailles moyennes des cristallites Sb_2O_3 dans la matrice hôte KCl

III.2.10.3. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de NaCl dopée par des cristallites Sb_2O_3 (NaCl: Sb_2O_3 1%)

Le spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de NaCl dopée par des cristallites Sb_2O_3 et clivée suivant le plan (100) est donné par la figure III.14. Sur ce spectre on remarque la présence de deux pics à : $2\theta=31.84^\circ$ et $2\theta=66.34^\circ$ qui correspondent respectivement au plan (200) et son harmonique (400) de NaCl. On peut aussi observer un pic de faible intensité localisé à $2\theta=36.14^\circ$. Ce dernier est dû au plan (200) des cristallites Sb_2O_3 de structure orthorhombique (Card. JCPDS N° 11-0689) et il signifie que les cristallites Sb_2O_3 ont une orientation privilégiée suivant la direction [100]. Un résultat similaire a été rapporté par Fröhlich et al. [1] qui ont montré que les cristallites CuCl ont une croissance préféré

suivant la direction [100] dans la matrice NaCl. A partir du spectre on peut aussi déduire, vu la faible intensité des pics relatifs à NaCl, que la matrice NaCl n'est pas dans un état de bonne cristallinité. La taille moyenne des cristallites Sb_2O_3 calculée en utilisant la formule de Scherrer est de $d = 21.48 \text{ nm}$; ce résultat démontre l'incorporation des cristallites Sb_2O_3 dans la matrice hôte NaCl. L'absence de pics correspondant à une autre phase comme $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ ou SbCl_3 indique qu'il n'y a pas d'interaction entre les atomes de Sb_2O_3 et les atomes de la matrice NaCl au cours de l'opération de croissance.



III.14: Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de NaCl dopée par des cristallites Sb_2O_3 (2%).

III.2.11. Conclusion

Cette caractérisation par diffraction des rayons X nous a permis de déduire les résultats suivants :

- ❖ les pics harmoniques des spectres de diffraction X des pastilles KBr, KCl et NaCl pures montrent l'état monocristallin de ces matrices.
- ❖ malgré le dopage par les cristallites Y_2O_3 ou Sb_2O_3 , les matrices cristallines KBr, KCl et NaCl ont conservé leur caractère monocristallin.
- ❖ Les tailles des cristallites Y_2O_3 ou Sb_2O_3 de dopage dans les différentes matrices KBr, KCl et NaCl sont d'ordre nanométrique. Mais en générale elle sont un peu plus grande que les tailles de cristallites Y_2O_3 ou Sb_2O_3 des

poudres de dopage. Nous pensons que les conditions dans lesquelles a eu lieu l'élaboration des échantillons ont contribué à la croissance des cristallites de dopage.

- ❖ Les cristallites de Sb_2O_3 dans la matrice NaCl montrent une direction de croissance préférentielle suivant la direction de croissance [200] parallèlement à l'axe [100] de la matrice hôte.

III.3. Analyse par les spectroscopies vibrationnelles

III.3.1. Généralités sur la spectroscopie vibrationnelle

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories :

- ❖ les translations
- ❖ les rotations
- ❖ les vibrations

Les deux spectroscopies IR et Raman mesurent les énergies absorbée et émises par les vibrations des molécules ; ou plus exactement les variations vibrationnelles des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence adéquate.

Lors du changement de niveau vibrationnel ($v' \leftarrow v''$), une onde électromagnétique ne peut être absorbée (ou émise) que si on a simultanément une variation du moment dipolaire permanent (IR) ou induit (Raman). La spectroscopie vibrationnelle s'appuie sur les propriétés de polarité et/ou polarisabilité d'une molécule. Si l'oscillation du champ électrique de la lumière est en phase avec un des modes de vibration de la molécule, cette molécule peut absorber la lumière (Absorption infrarouge). Sous l'oscillation du champ électrique, le noyau est attiré vers le pôle négatif du champ \mathbf{E} tandis que les électrons sont attirés vers le pôle positif de \mathbf{E} . La polarisabilité d'une molécule est une mesure de l'efficacité de l'interaction entre \mathbf{E} et le nuage électronique (Absorption Raman).

III.3.2. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une spectroscopie de vibration qui met en jeu des phénomènes faisant intervenir des grandeurs supérieures à l'échelle atomique. Elle consiste à analyser les modes de vibration d'édifices poly-atomiques. La diffusion Raman correspond à un processus de diffusion inélastique d'un rayonnement visible par un matériau.

D'une manière générale, lorsqu'une molécule est irradiée par un rayonnement monochromatique de fréquence ν (laser), une polarisation électronique est induite dans la molécule. La lumière de fréquence $\nu \pm \nu_i$ (diffusion Stokes, diffusion anti-Stokes) est alors

diffusée, où ν_i représente la fréquence vibrationnelle de la molécule en plus de la radiation incidente de fréquence $\Delta \nu$ (diffusion Rayleigh).

Le processus de la diffusion Raman qui peut avoir lieu dans différents systèmes est représenté schématiquement sur la figure III.15.

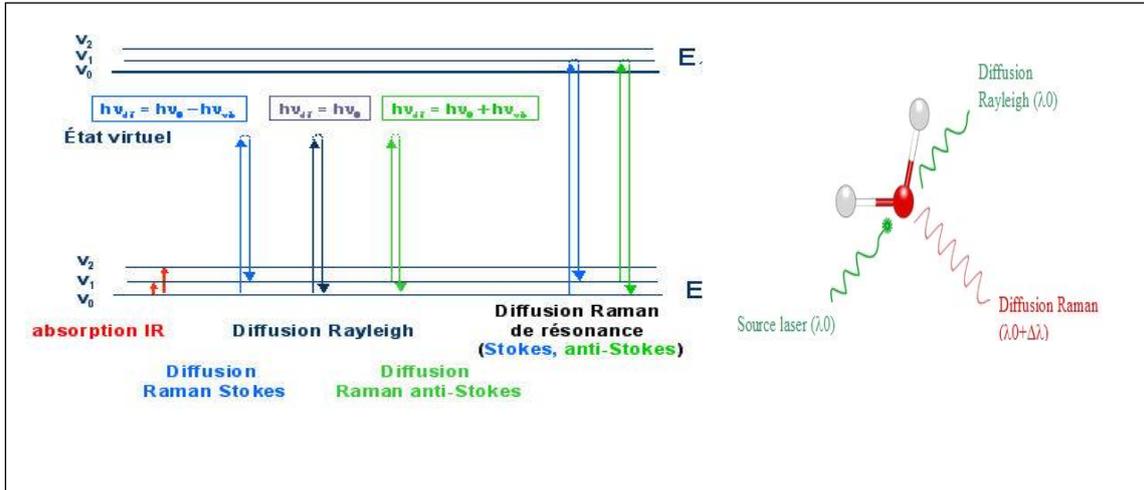


Figure III.15 : Processus de diffusion Raman.

La diffusion Raman peut avoir lieu dans différents systèmes tels que : les solides cristallins, amorphes ou contenant des nanostructures. [73]. Une des utilisations principales est la caractérisation de la composition chimique d'un matériau. En effet, les énergies de vibration sont caractéristiques non seulement de la nature chimique du matériau, mais aussi de la structure cristalline dans le cas solide [74]. La décroissance de la taille des cristallites entraîne l'apparition de nouvelles raies dans le spectre Raman et on peut remarquer l'élargissement des raies avec la décroissance de la taille des nanocristaux [75]. Les informations déduites d'un spectre Raman sont multiples (voir Figure III. 16)

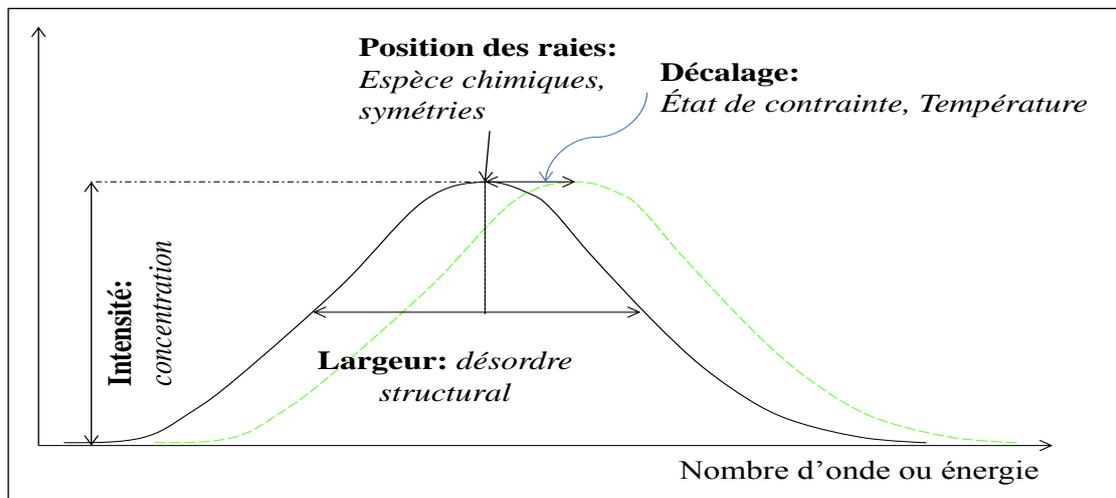


Figure III.16 : Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman.

La caractérisation par micro Raman des échantillons étudiés a été réalisée à l'aide d'un spectromètre de type BRUKER 'Senterra' en utilisant un laser du domaine Visible de longueur d'onde 532nm (YAG, vert) et un laser du domaine proche IR 785nm (diode laser) de puissance 6mW (Figure III. 17).



Figure III. 17 : Spectrophotomètre μ -Raman (Faculté des sciences exactes, laboratoire de cristallographie, Université Constantine 1)

III.3.2.1. Spectres μ -Raman des pastilles monocristallines KBr, KCl et NaCl dopées par des cristallites Y_2O_3 .

Comme déduit précédemment, le spectre de diffraction des rayons X des cristallites Y_2O_3 montre que ces cristallites cristallisent dans le système cubique avec le groupe spatial $Ia3$ ($Z = 16$ motifs unitaires). Les représentations irréductibles pour les modes optiques et acoustiques de Y_2O_3 sont [76-78] :

$$\Gamma_{\text{optiques}} = 4 A_g + 4 E_g + 14 F_g + 5 A_{2u} + 5 E_u + 16 F_u$$

$$\text{et } \Gamma_{\text{acoustiques}} = F_u$$

Où A_g , E_g et F_g sont des modes Raman actifs, le seul mode IR active est F_u et deux autres modes E_u et F_u sont des modes IR inactifs. Vingt-deux lignes pour les modes Raman A_g , E_g et F_g et soixante lignes pour le mode F_u de l'Infrarouge sont ceux qui devraient apparaître théoriquement.

Les pics observés sur les spectres μ -Raman (figure III.18, 19 et 20) obtenus à partir des pastilles KBr, KCl et NaCl dopées par des cristallites Y_2O_3 sont répertoriées dans le tableau III.8 en comparaison avec d'autres résultats de la littérature [76-80]. On peut constater qu'il y a une forte concordance entre nos résultats et ceux de la littérature. Ce résultat confirme celui des rayons X concernant l'incorporation des cristallites Y_2O_3 dans la matrice hôte KBr. Le nombre des modes vibrationnels dans notre cas a augmenté par rapport à celui d'un

monocristal Y_2O_3 ce qui démontre une fois de plus que les cristallites Y_2O_3 ont une taille nanométrique. Les pics observés ont été assignés aux différents modes vibrationnels selon les résultats de la littérature. Les mêmes déductions faites pour la matrice $KBr:Y_2O_3$ sont aussi valables pour les matrices $KCl:Y_2O_3$ et $NaCl:Y_2O_3$. Certains modes vibrationnels ne sont pas observables selon la matrice considérée et cela est probablement dû à la taille des cristallites Y_2O_3 et aux contraintes exercées par chaque matrice. De même l'intensité des pics est variable d'une matrice à l'autre et cela revient à la différence de la concentration en cristallites Y_2O_3 du point d'analyse.

Schaak [79]	White [77]	Goueron [80]	Repelin [76]	$KBr:Y_2O_3$	$KCl:Y_2O_3$	$NaCl:Y_2O_3$	Y_2O_3 Cristal[81]
			116 Fg	115 Fg	115.5	116	
133 Fg		130 Fg	129 Fg	129 Fg	129	129	130
164 Fg+Ag	162	161 Fg+Ag	161 Fg+Ag	162 Fg+Ag	162	162	163
		182 Fg	179 Fg	178 Fg	179	178	
		194 Ag	193 Fg+Eg		193	193	
320 Fg+Eg	325	318 Fg	318 Fg	318 Fg	318	318	318
333 Eg	337	330 Fg	329 Fg+Eg	328 Fg+Eg	331	328	331
381 Fg+Ag	339	383 Eg	376 Fg+Ag	383Eg	382.5		379
		402 Fg	399 Fg	400 Fg	400	400	
434 Fg	440	430 Fg	429 Fg+Eg	434 Fg	428	434	432
473 Fg	480	468 Fg	469 Fg+Ag	472 Fg			471
			526Fg				
	576	567 Eg	564 Fg+Eg	564.5 Fg+Eg	469.5	469	
597 Fg	603	592 Fg	591 Fg+Ag	598 Fg	598	626	598

Tableau III.8 : Positions des pics Raman des cristallites Y_2O_3 dispersées dans les différentes matrices KBr , KCl et $NaCl$ en comparaison avec ceux de la littérature.

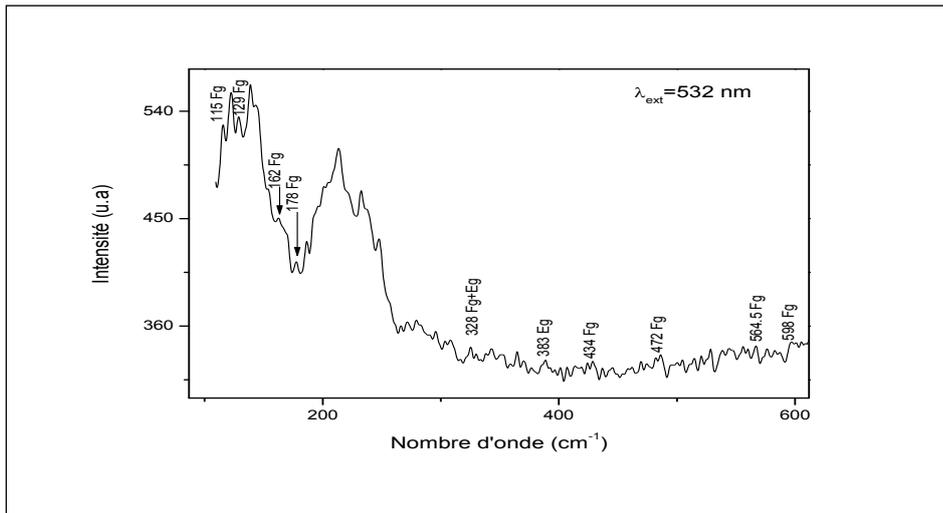


Figure III.18: Spectre μ -Raman de $\text{KBr:Y}_2\text{O}_3$.

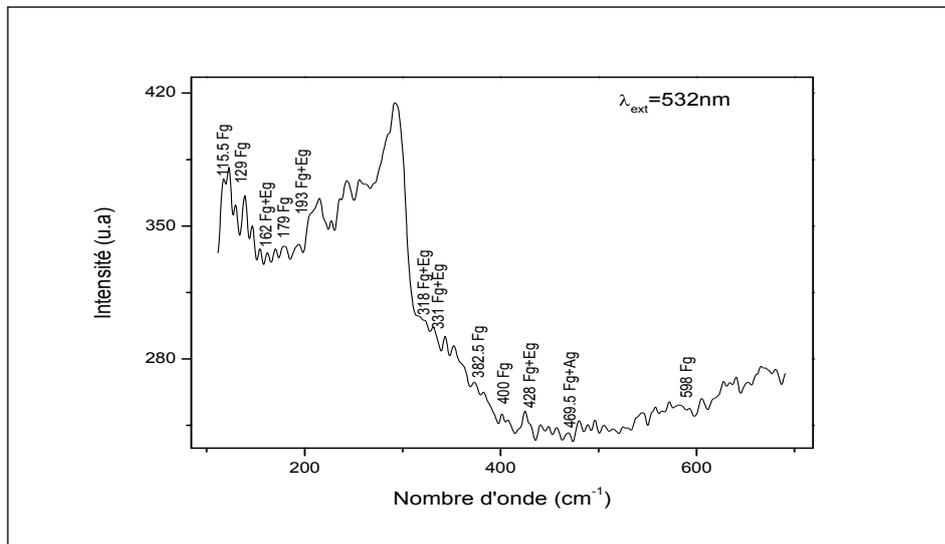


Figure III.19: Spectre μ -Raman de $\text{KCl:Y}_2\text{O}_3$.

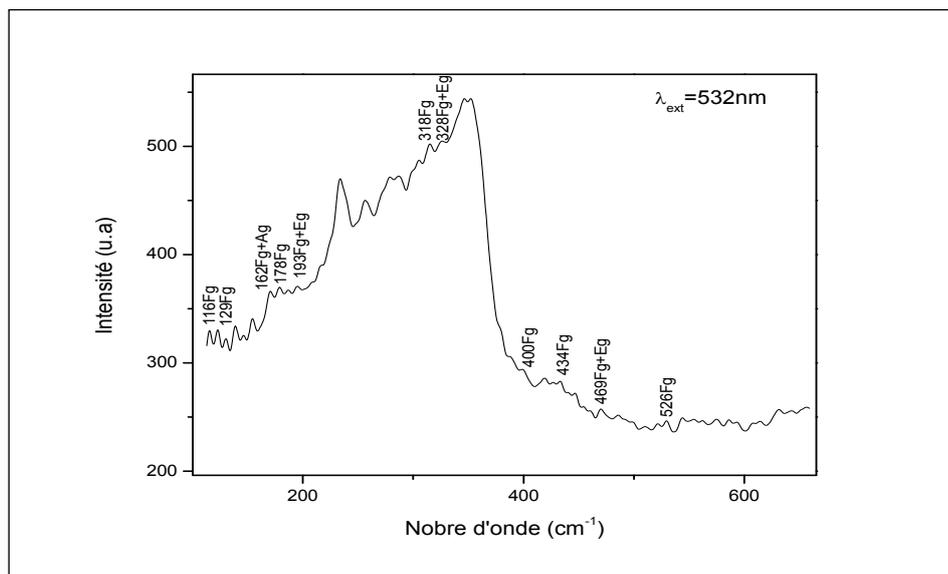


Figure III.20: Spectre μ -Raman de $\text{NaCl:Y}_2\text{O}_3$.

III.3.2.2. Spectres μ -Raman des pastilles monocristallines de KBr et de KCl dopées par des cristallites Sb_2O_3 .

Les spectres μ -Raman obtenus respectivement à partir des matrices KBr et KCl dopées par des cristallites Sb_2O_3 (figure III.21 et 22) font apparaître des pics Raman dont les nombres d'onde sont rapportés dans le tableau III.9 et comparés avec ceux des modes vibrationnels trouvés dans la littérature [82-85] pour les cristallites Sb_2O_3 de structure orthorhombique avec une symétrie du groupe d'espace (Pccn). On peut remarquer la bonne concordance de nos résultats avec ceux de la littérature. Ce résultat vient confirmer celui de la diffraction X concernant l'incorporation des cristallites Sb_2O_3 de structure dans les matrices Hôtes KBr et KCl. Les modes vibrationnels observés pour les cristallites Sb_2O_3 sont dus à l'élongation de la liaison Sb—O et au mouvement angulaire de la liaison O—Sb—O d'après les résultats de la littérature. Les faibles intensités des pics sont dues aux faibles concentrations en cristallites Sb_2O_3 et les faibles décalages observés dans les positions des pics sont probablement dus à la taille nanométrique des cristallites Sb_2O_3 et aux contraintes exercées par les matrices KBr et KCl.

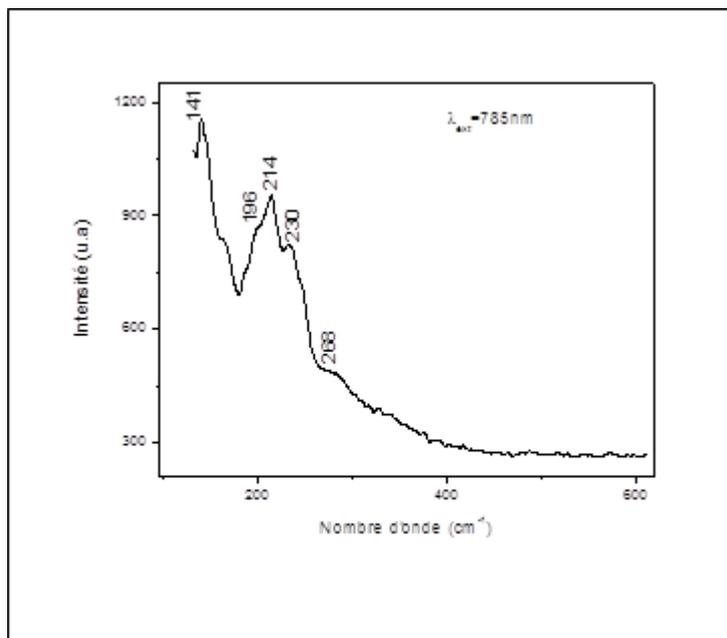
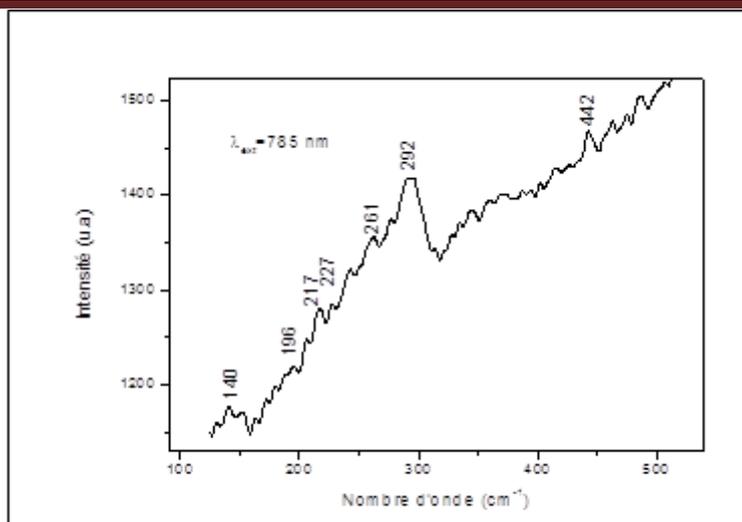


Figure III.21: Spectre μ -Raman de KBr: Sb_2O_3

Figure III.22: Spectre μ -Raman de $\text{KCl:Sb}_2\text{O}_3$.

$\text{KCl:Sb}_2\text{O}_3$ (cm^{-1})	$\text{KBr:Sb}_2\text{O}_3$ (cm^{-1})	Orman[82] (cm^{-1})	Mestl [83] (cm^{-1})	Cody [84] (cm^{-1})	Terashima [85] (cm^{-1})
140	141	139	141	140	149
196	196	186	189	194	193
217	214	213	219		
227	230	223		223	225
261	268	254		269	
292		291	295	294	301
442		440		449	449

Tableau III.9 : Comparaison des positions des pics Raman des cristallites Sb_2O_3 .

III.3.3. La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est la plus rapide et la plus simple des techniques spectroscopiques utilisées pour la caractérisation des molécules à partir de la variation de l'état vibrationnel après l'interaction de ces molécules avec des photons de la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique. La lumière infrarouge est absorbée quand le moment dipolaire oscillant (par suite d'une vibration moléculaire) interagit avec le vecteur oscillant d'un rayonnement infrarouge.

Cette caractérisation a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à double faisceau de type: NICLET_AVATAR 360 FT_IR dont la gamme spectrale s'étend de 4500 à 399cm^{-1} . Pour les oxydes, toutes les bandes ont des fréquences caractéristiques entre 1000 et 400cm^{-1} . Les halogénures alcalins KBr, KCl et NaCl ont été choisis comme matrice pour étudier les modes de vibration d' Y_2O_3 et de Sb_2O_3 à cause de leur transparence dans le domaine IR.

III.3.3.1. Principe de la spectroscopie infrarouge

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique; les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibration en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces mouvements se font à différentes fréquences (ν_{vib}) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Il est à noter que la plupart des fréquences des vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des fréquences ν_{vib} de la molécule. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permettent d'effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matière très faibles. Cette technique permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés.

Le spectrophotomètre IR dispose d'une source de rayonnement infrarouge, d'un réseau optique et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux (l'un servant de référence et l'autre est utilisé pour analyser la substance étudiée) et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur (Fig.III.23). Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}). Le système de détection mesure la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation est importante.

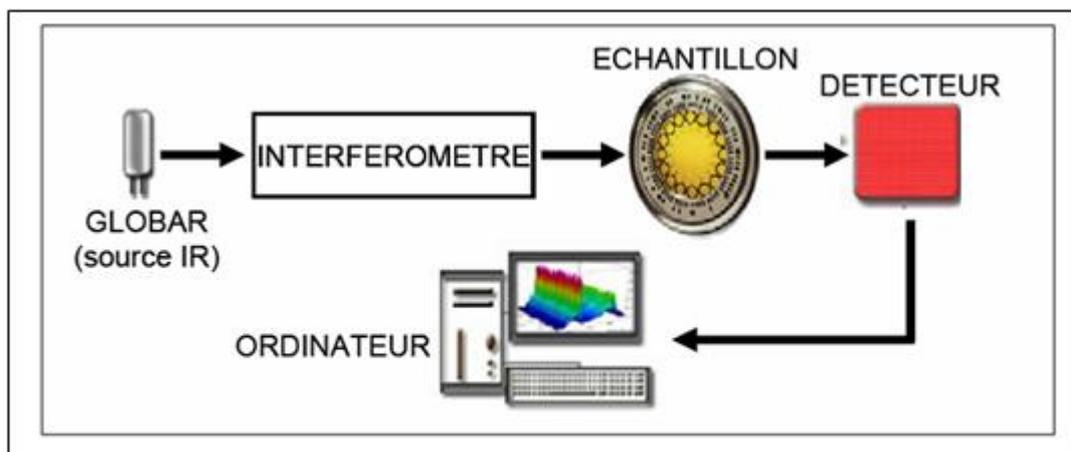


Figure III.23: Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR [86].

III.3.3.2. Spectres infrarouges des pastilles de KBr, KCl et NaCl dopées par les cristallites Y_2O_3

Les spectres infrarouges (FT-IR en mode transmission) donnés par les figures III.24, 25 et 26 font apparaître des pics relatifs aux modes de vibration des liaisons Y—O. Le tableau III.10 donne les positions des pics des spectres obtenus à partir de nos échantillons en comparaison avec les résultats de la littérature. On constate qu'il y a une forte concordance entre les différents résultats. Ce résultat confirme une fois de plus l'incorporation des cristallites de Y_2O_3 dans les trois matrices cristallines KBr, KCl et NaCl.

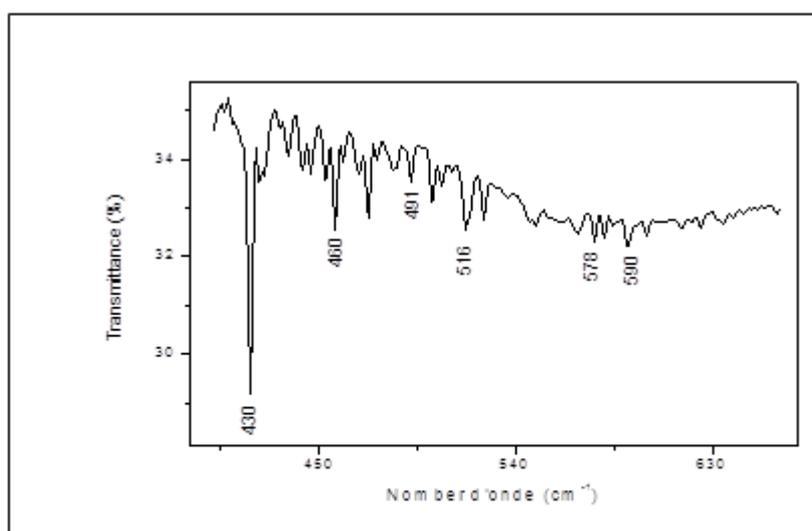


Figure III.24: Spectre de transmittance IR d'une Pastille de KBr:Y₂O₃.

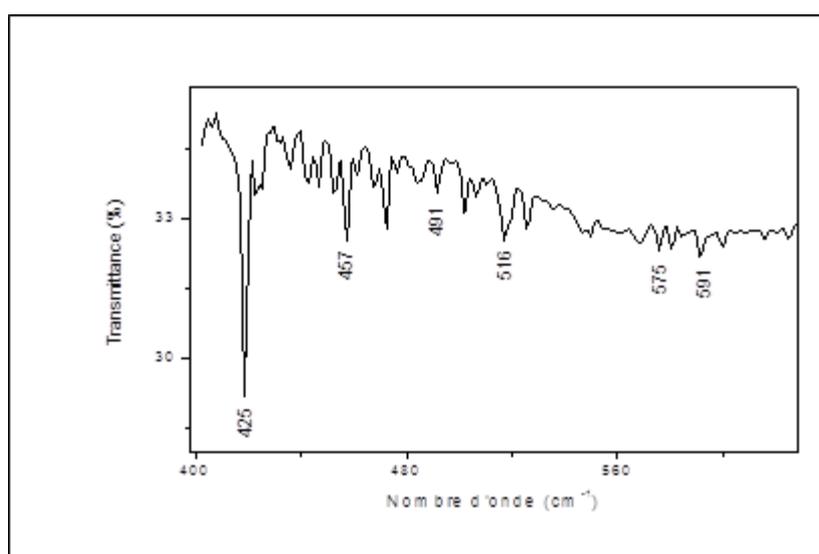


Figure III.25: Spectre de transmittance IR d'une Pastille de KCl:Y₂O₃.

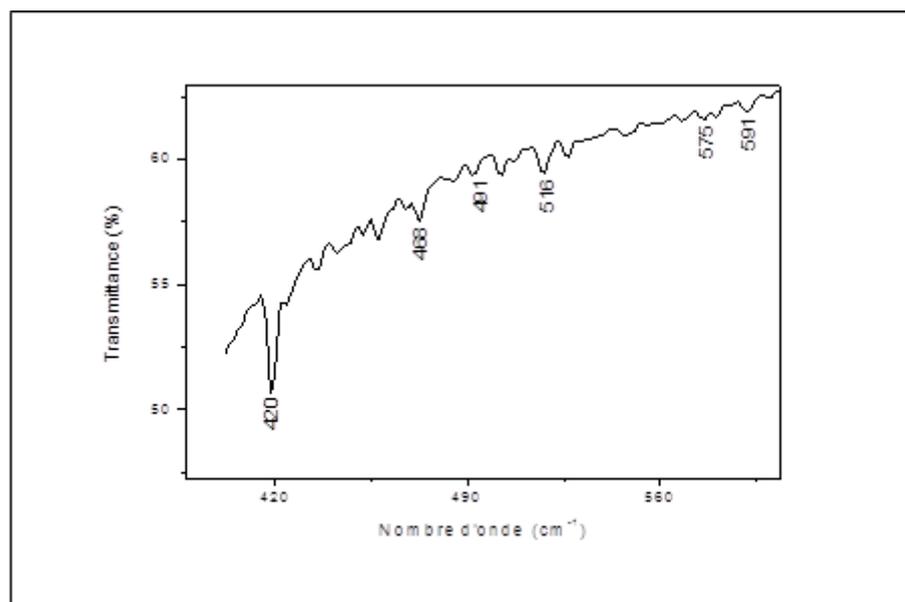


Figure III.26: Spectre de transmittance IR d'une Pastille de NaCl:Y₂O₃.

KBr:Y ₂ O ₃	KCl:Y ₂ O ₃	NaCl:Y ₂ O ₃	Nigara [87]	Repelin et al [86]	White et al [87]
430	425	420	445	430	
460	457	468	664	465	465
491	491	491	490	487	
516	516	516	515		
578	575	575	561	562	562
590	591	591		580	570

Tableau III.10 : Positions en cm⁻¹ des pics de la spectroscopie IR des cristallites Y₂O₃ dispersées dans les trois matrices en comparaison avec les résultats de la littérature.

III.3.3.3. Spectres infrarouges des pastilles de KBr, KCl dopées par les cristallites Sb₂O₃

Les spectres infrarouges (FT-IR en mode transmission) des matrices KBr:Sb₂O₃ et KCl:Sb₂O₃ sont rapportés respectivement par les figures III.27 et 28. Ces spectres montrent des pics localisés à 451, 480 et 504 cm⁻¹ lesquelles sont caractéristiques des vibrations symétrique et antisymétrique des liaisons Sb-O-Sb [84-89]. Ces résultats permettent de confirmer l'incorporation des cristallites de Sb₂O₃ dans les matrices hôtes KBr et KCl.

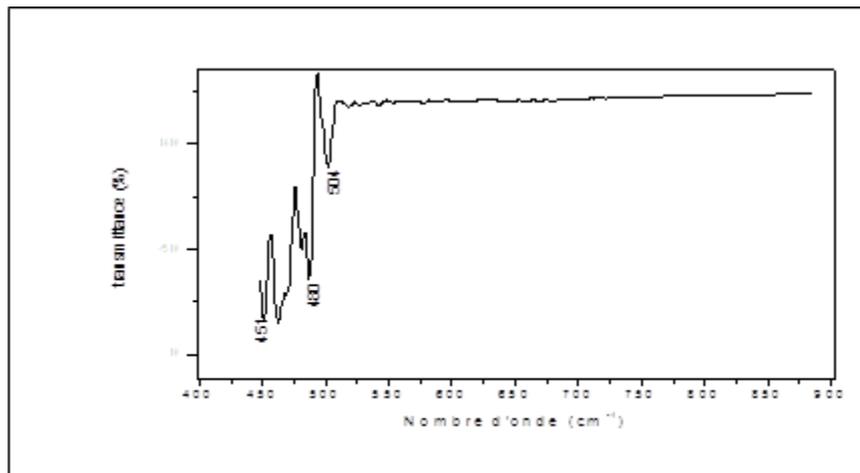


Figure III.27: Spectre de transmittance IR d'une pastille de $\text{KBr:Sb}_2\text{O}_3$.

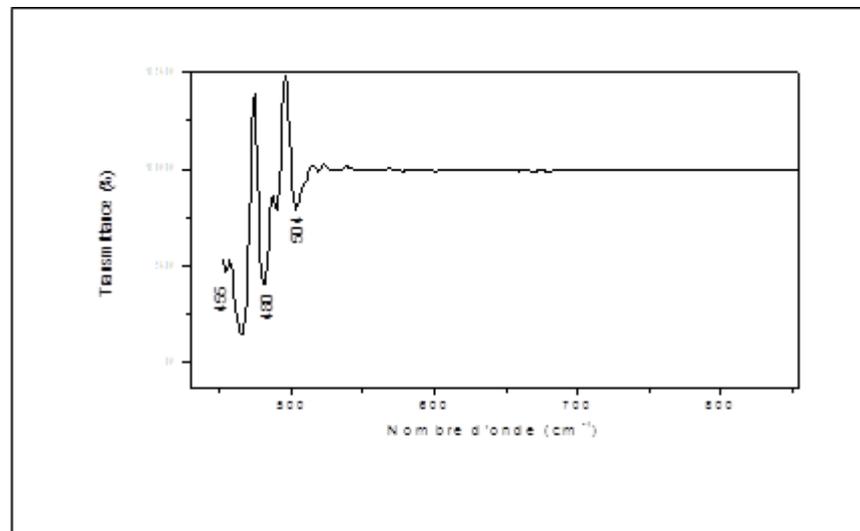


Figure III.28: Spectre de transmittance IR d'une Pastille de $\text{KCl:Sb}_2\text{O}_3$.

III.3.4. Conclusion

L'analyse par les spectroscopies IR et Raman des matrices cristallines KBr, KCl et NaCl dopées par les cristallites Y_2O_3 et Sb_2O_3 nous a permis de mettre en évidence les modes vibrationnels relatifs aux liaisons Y—O et Sb—O et par conséquent elle nous a permis d'affirmer le dopage des matrices KBr, KCl et NaCl par les composés Y_2O_3 et Sb_2O_3

L'étude des spectres IR et Raman nous a conduit à conclure que :

- ❖ La spectroscopie Raman confirme la présence des cristallites de dopage Y_2O_3 dans les trois matrices NaCl, KCl et KBr.
- ❖ L'intensité des pics des spectres Raman est inférieure pour la matrice KCl par rapport à la matrice KBr et cette différence entre les deux intensités est due probablement à l'apparition d'une nouvelle phase de Y_2O_3 .

- ❖ La spectroscopie Raman confirme aussi la présence de Sb_2O_3 dans les deux matrices KBr et KCl. L'intensité des pics est très importante ce qui conduit à conclure que le Sb_2O_3 est bien cristallisé.
- ❖ La spectroscopie IR affirme la présence de Y_2O_3 dans les trois matrices KBr, KCl et NaCl et de Sb_2O_3 dans les deux matrices KBr et KCl.

III.4. Microscopie électronique à balayage et microanalyse électronique par rayons X

III.4.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique repose sur le même principe que la microscopie optique, à la différence près que le rayon incident est constitué par un faisceau d'électrons au lieu d'un faisceau de lumière visible. La microscopie électronique à balayage (MEB) (figure III.29) permet d'obtenir une image réfléchie (agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus) de l'échantillon, mettant en évidence des détails (comme " l'effet profondeur ") impossibles à déceler par d'autres techniques et dont les dimensions sont excessivement réduites. La technique par réflexion est devenue essentielle pour l'étude de la surface des matériaux.

La technique d'analyse par MEB est employée pour l'étude des métaux, des pierres, et autres matériaux. La préparation de l'échantillon consiste essentiellement à rendre celui-ci conducteur (s'il ne l'est pas déjà) en employant une matrice à base de carbone et de couches d'or-palladium et comprend des variantes selon les matériaux et la finalité de l'analyse.

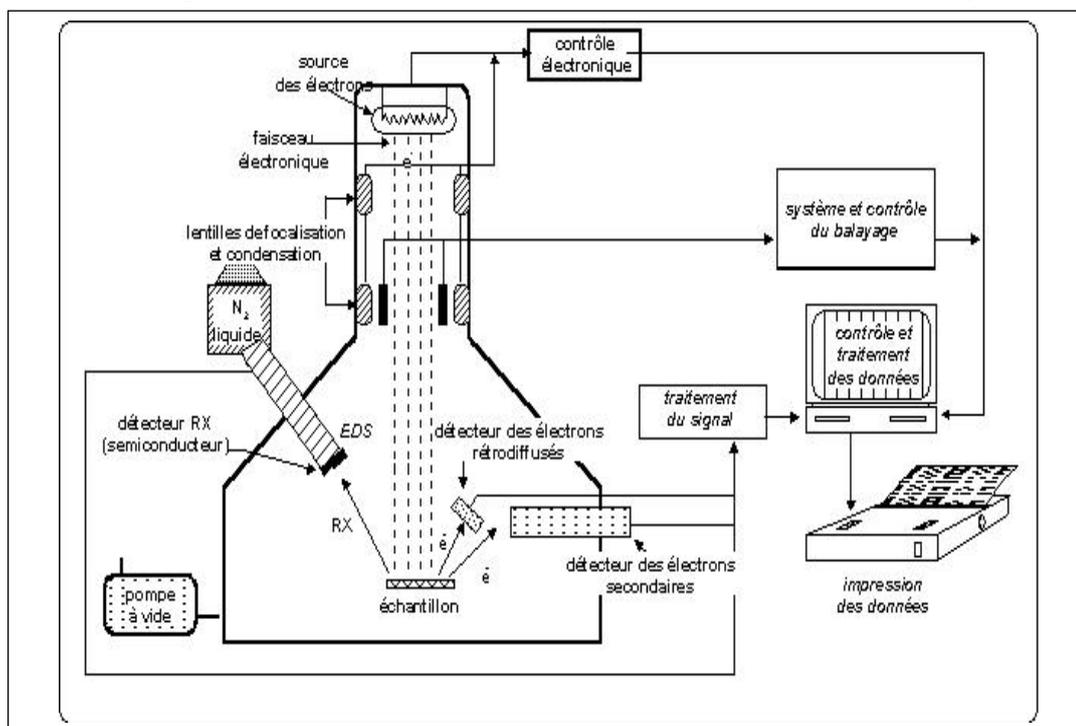


Figure III.29 : Schéma de principe de fonction de MEB.

III.4.2. Microanalyse électronique par rayons X (MEB + microsonde)

Cet outil est d'une grande utilité pour l'analyse des surfaces ; il s'agit de la " microsonde à rayons X " installée sur le MEB (figure III.30). Elle consiste en un système EDXRF installé sur un microscope électronique, où le faisceau ponctuel d'électrons envoyé sur l'échantillon génère des rayons X de fluorescence. Ce dispositif permet la microanalyse chimique du matériau avec une sensibilité qui varie notablement selon qu'il s'agit d'analyse d'éléments légers, moyens, ou lourds, par exemple. 1% pour le bore, 0.1% pour le carbone et 0,01% pour l'uranium. La surface concernée de l'échantillon est de quelques μm^2 et on peut effectuer des balayages pour chaque μm . On peut également, entre autres, établir des cartes de distribution séparées de chaque élément qui seront caractéristiques des différents matériaux.

Ces analyses trouvent des applications particulières dans l'étude des matériaux métalliques, des céramiques, des fibres, des verres, des pierres... En général, la détermination se fait en observant au microscope la zone à analyser et en dirigeant le faisceau électronique de mesure sur la zone retenue pour l'analyse élémentaire.

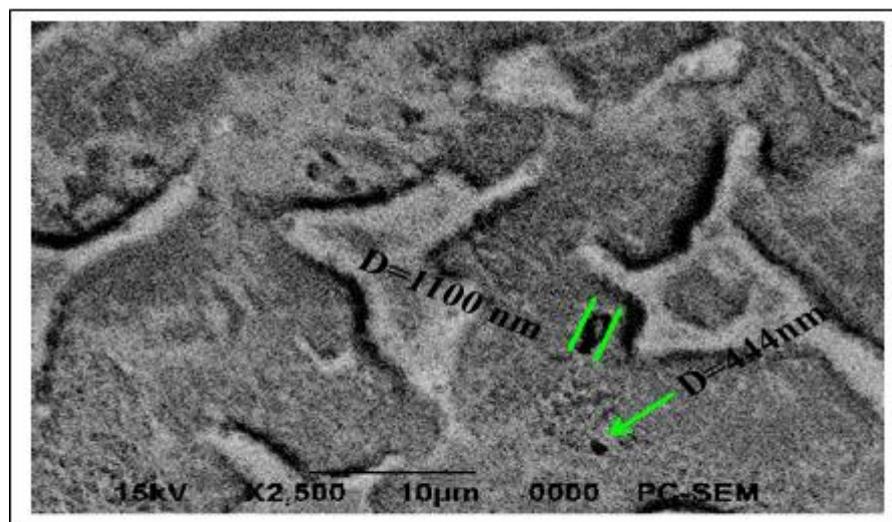
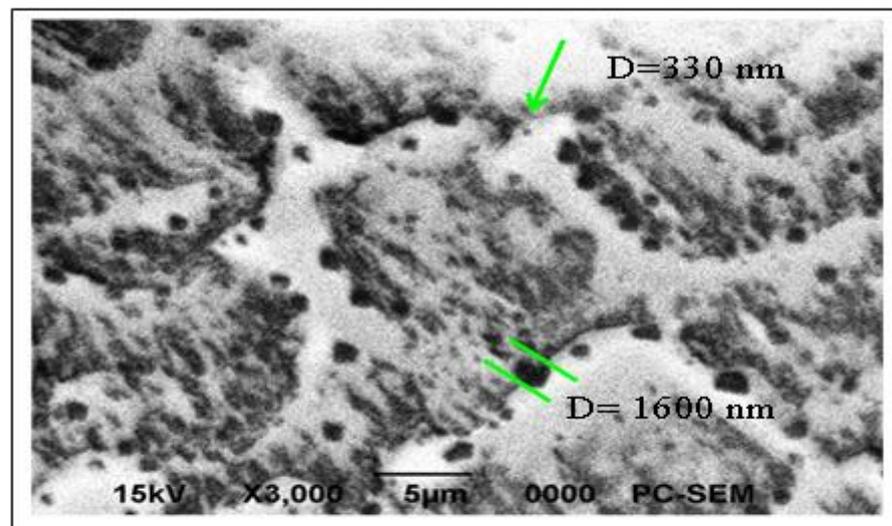
Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est de type JEOL JSM-6300LV Scanning microscope (figure III.30). Les analyses quantitatives ont été obtenues par l'analyse de l'énergie dispersive des rayons X (EDAX) avec un voltage d'accélération de 15 kV.

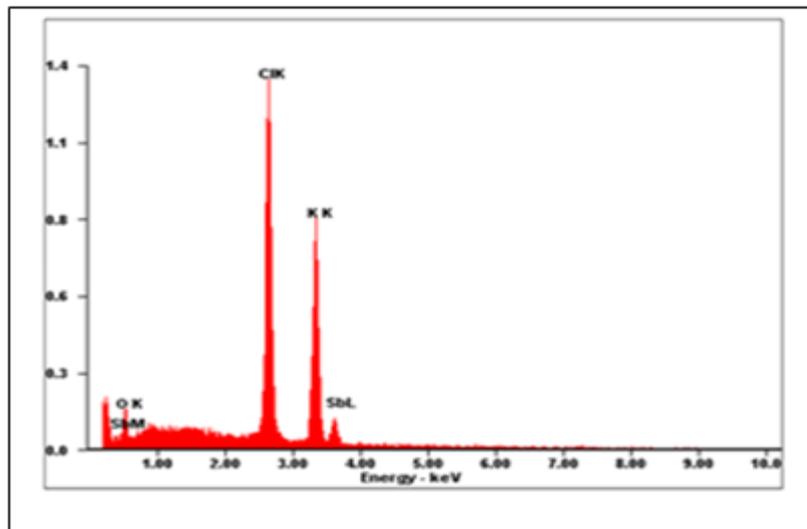


Figure III.30 : Photographie du microscope électronique à balayage (Laboratoire de DRX, Université Mohamed Khider, Biskra).

III.4.3. Analyse par MEB des pastilles NaCl:Sb₂O₃, KCl:Sb₂O₃ et NaCl:Y₂O₃

A partir des micrographes de MEB des cristaux NaCl:Sb₂O₃ (figure III.31) et KCl:Sb₂O₃ (figure III.32) on note une forme quasi sphérique des cristallites Sb₂O₃ réparties sur la surface des matrices NaCl et KCl. Les dimensions moyennes des cristallites obtenues par la formule de Scherrer sont dans tous les cas substantiellement plus petites que les dimensions des grains observés par l'image de MEB. Cette observation indique probablement que ces grains sont des agrégations de plusieurs cristallites de dopage. L'énergie libre de surface des nanocristaux est habituellement haute, et les nanocristaux ont la tendance à former des agrégats pour diminuer l'énergie libre de la surface [90].

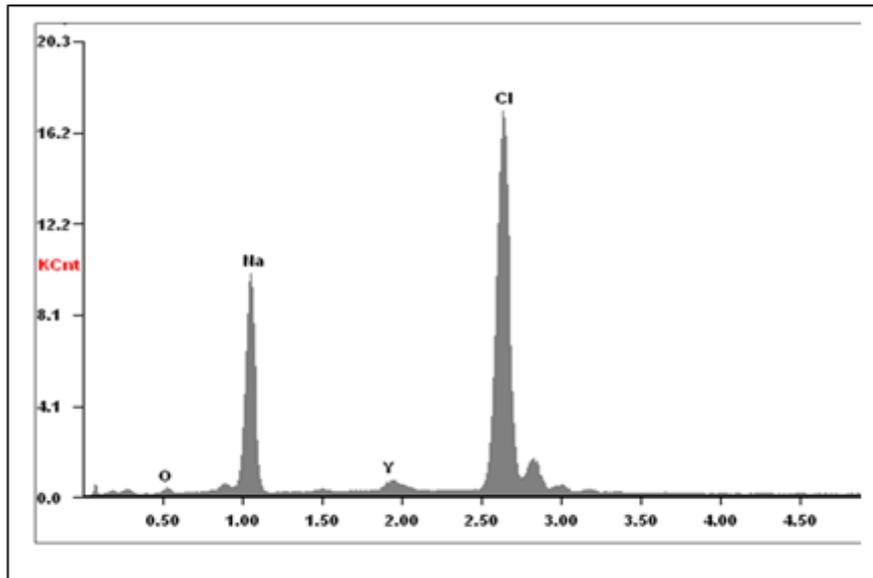
Figure III.31: Image MEB de la pastille NaCl:Sb₂O₃Figure III.32: Image MEB de la pastille KCl:Sb₂O₃.

Figure III.33 : EDX de KCl:Sb₂O₃

Element	Wt%	At%
OK	00.86	02.03
ClK	45.18	48.26
KK	49.98	48.47
SbL	03.98	01.24
Matrix	Correction	ZAF

Tableau III.11 Pourcentage atomique des éléments de l'échantillon KCl:Sb₂O₃ après un recuit à T=550°C pendant un t=24h).

L'analyse des énergies dispersives par rayons X (EDX) pour l'échantillon KCl:Sb₂O₃ (figure III.33) indique la présence seulement des éléments K, Cl, Sb et O et aucun autre élément n'a été détecté. Ce résultat démontre que le monocristal KCl:Sb₂O₃ a une très haute pureté. Cependant, le pourcentage atomique (tableau III.11) montré que le cristal est légèrement riche en l'oxygène. L'excès en oxygène est attribué à la haute solubilité de O₂ moléculaire dans les cristaux des halogénures alcalins après avoir subi un traitement thermique sous atmosphère libre (recuit' à 550°C pendant 24h).

Figure III.34 : EDX de NaCl:Y₂O₃

Element	Wt%	At%
O K	00.87	1.62
ClK	58.00	48.56
NaK	37.62	48.68
Y L	03.41	01.14
Matrix	Correction	ZAF

Tableau III.12 Pourcentage atomique des éléments de l'échantillon NaCl:Y₂O₃.

L'analyse des énergies dispersives par rayons X (EDX) pour l'échantillon NaCl:Y₂O₃ (figure III.34) indique la présence seulement des éléments Na, Cl, Y et O et aucun autre élément n'a été détecté. Ce résultat démontre que le monocristal NaCl:Y₂O₃ a une très haute pureté. Cependant, le pourcentage atomique (tableau III.12) montré que le rapport de O à Y est 1,42 approches du rapport théorique 1.5. Cette observation montre que les pastilles de NaCl:Y₂O₃ ont moins de teneur en oxygène. Une telle diminution de la teneur en oxygène dans les pastilles peut expliquer la formation de la phase monoclinique de Y₂O₃ [68].

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait la caractérisation structurale des cristaux des matrices KBr, KCl et NaCl purs et dopés par des nanocristallites du semi-conducteur Sb_2O_3 et par des nanoparticules de l'oxyde de terre rare Y_2O_3 .

La caractérisation des échantillons a été faite par la diffraction des rayons X, les spectroscopies Raman et Infrarouge, le MEB et l'analyse de l'énergie dispersive des rayons X (EDX). Les résultats obtenus ont été présentés par des spectres et leur interprétation a permis de déduire:

L'interprétation des résultats obtenus montre que nous avons réussi à élaborer, en utilisant la technique de czochralski, des monocristaux de KBr, KCl et NaCl orientés suivant la direction cristallographique [100]. Aussi nous avons réussi à incorporer des nanoparticules de Y_2O_3 et de Sb_2O_3 dans ces monocristaux tout en conservant leur caractère monocristallin. La taille des cristallites de Y_2O_3 et de Sb_2O_3 calculée en utilisant la relation de Scherrer est d'ordre nanométrique. Bien que la température de fusion des cristallites Sb_2O_3 est inférieure à la température de croissance des halogénures alcalins l'étude structurale des échantillons dopés par Sb_2O_3 et ayant subi un recuit thermique à $T=550^\circ\text{C}$ pendant $t=24$ heures sous atmosphère libre montre l'existence de Sb_2O_3 de structure orthorhombique.

L'étude des échantillons par les spectroscopies Raman et IR révèle l'existence des deux liaisons chimiques Y—O et Sb—O et confirme les résultats de la diffraction X.

Les tailles des particules Sb_2O_3 observées par le microscope électronique à balayage (MEB) sont plus grandes que celles obtenues par la méthode de Scherrer, car ces particules observées sont des agrégats de nanocristaux de Sb_2O_3 .

L'étude des énergies dispersives des rayons X résultant de la caractérisation des échantillons par le MEB, donne une analyse chimique qui montre que le cristal KCl: Sb_2O_3 et NaCl: Y_2O_3 a une haute pureté.

CHAPITRE IV
CARACTERISTION OPTIQUE

IV.1. Introduction

La caractérisation optique permet d'établir les paramètres optiques des matériaux, de définir les phénomènes responsables de l'activité optique, d'étudier et optimiser les facteurs influant sur les propriétés optiques et enfin d'évaluer les qualités optiques des matériaux élaborés.

Il existe actuellement plusieurs méthodes de caractérisation optiques qui sont plus ou moins faciles à mettre en œuvre, qui sont d'une grande précision et qui donnent souvent des résultats complémentaires aidant à la fabrication des composants pour les systèmes optiques.

IV.2. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible

La spectrométrie d'absorption sonde les niveaux d'énergie excités des objets présents dans les matériaux. Cette technique permet, tout d'abord, de vérifier la formation de nanocristaux dans le mélange réactionnel puisque ces objets possèdent des niveaux d'énergie discrets, ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre. La position des pics d'absorption donne ensuite l'énergie des niveaux excités. La forme et la largeur à mi-hauteur de ces pics nous renseignent essentiellement sur la dispersion en taille des particules. Le premier pic d'absorption qui correspond au premier niveau excité, la position de son maximum donne la valeur moyenne du gap sur l'ensemble des nanocristaux [91].

IV.2.1. Principes d'absorption dans l'ultraviolet et le visible

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans le domaine Ultraviolet-Visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à plus de 2500nm. Le domaine Ultraviolet-Visible est illustré par la figure IV-1.

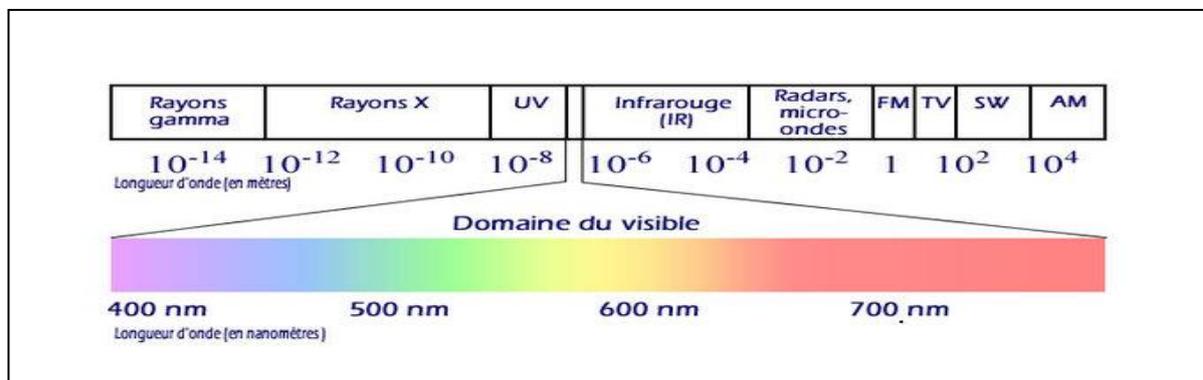


Figure IV.1: Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.

On remarque que le domaine UV-VIS n'occupe qu'une faible partie du large domaine des rayonnements électromagnétique, allant des rayons cosmiques aux ondes radios. Dans le domaine UV-VIS, la gamme 190-800 nm correspond à des fréquences allant de $1,6 \cdot 10^{15}$ Hz à $3,8 \cdot 10^{14}$ Hz, et des énergies de l'ordre de quelques électrons-volts (1 eV correspond à une longueur d'onde de 1230 nm environ, donc la gamme 200 à 800 nm correspond à des énergies de 6,5 à 1,5 eV environ). Ces énergies correspondent aux énergies de transition électronique des molécules. A température ambiante, la plupart des molécules sont dans leur état (électronique et vibration) fondamental. Ces molécules vont donc pouvoir absorber des photons UV-VIS et changer leurs états énergétiques ; électronique, de vibration et de rotation. Toutes ces variations énergétiques expliquent la complexité des spectres d'absorption [92].

Pour les échantillons que nous avons élaborés, les mesures d'absorption optique ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre du type Shimadzu UV 3101 PC dont la gamme spectrale s'étend de 190 à 900 nm (la figure IV.2).

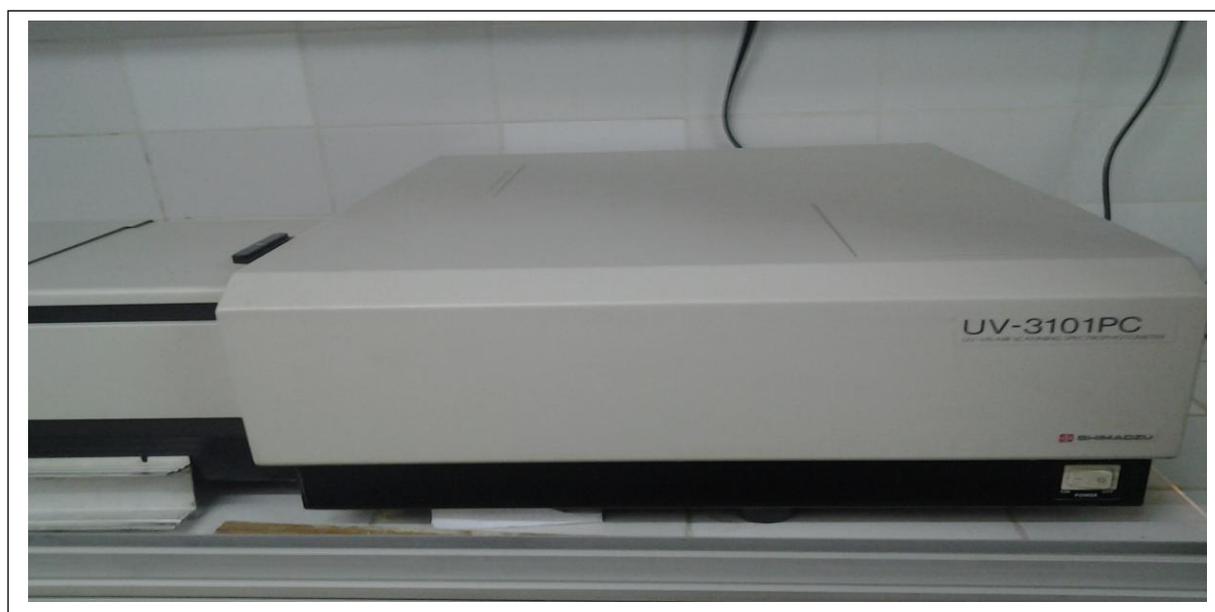


Figure II.2 : Photographie du spectrophotomètre UV-Visible utilisé dans ce travail (Unité de recherche, Université Constantine1)

IV.2.2. Caractérisation par absorption optique des matrices cristallines KBr, KCl et NaCl

IV.2.2.1. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure

La figure IV.3 (a) représente le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure qui permet de remarquer :

- Ce spectre ne présente pratiquement aucune absorption dans le domaine 800 à 400nm.
- Une légère d'absorption entre 400 et 210nm, due à la présence de quelques défauts de structure.
- Au-dessous de 210nm (domaine ultraviolet), on constate une absorption très importante qui fait apparaître un bord d'absorption abrupte.

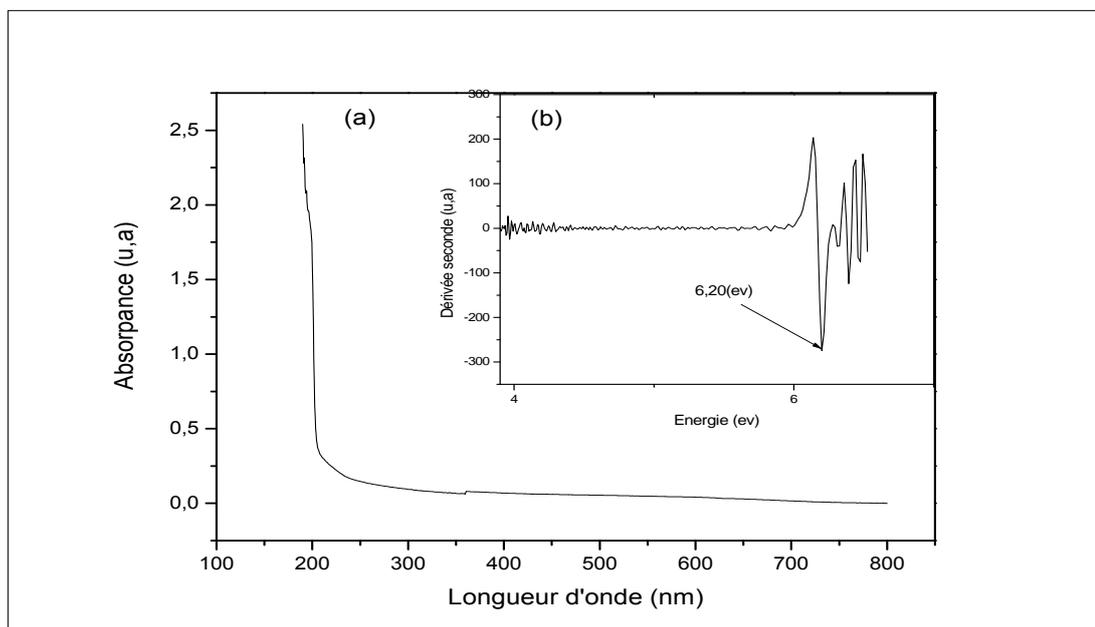


Figure IV.3: (a) Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr pure (b) Gap optique de la matrice KBr pure.

De cette observation, on peut déduire que la matrice KBr est transparente dans la gamme visible et proche ultraviolet, et pour comparer le gap de notre échantillon à celui donné dans la littérature pour le KBr nous avons utilisé la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique pour le calcul du gap (Fig. IV.3.(b)). Le gap trouvé est de 6.20eV ; il est en accord avec les données de la littérature [66] si on tient compte des défauts. Ce grand gap permet d'étudier les propriétés optiques des cristallites incorporées dans la matrice KBr dont le gap est situé dans de domaine visible.

IV.2.2.2. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure

La figure IV.4 (a) représente le spectre d'absorption optique d'une pastille de KCl pure qui permet de constater :

- Ce spectre ne présente pratiquement aucune absorption dans le domaine 800 à 400nm.
- Une légère d'absorption entre 400 et 210nm, due à la présence de certains défauts de structure dans la matrice KCl.
- Au-dessous de 210nm (domaine ultraviolet), on constate une absorption très importante qui fait apparaître un seuil d'absorption abrupte.

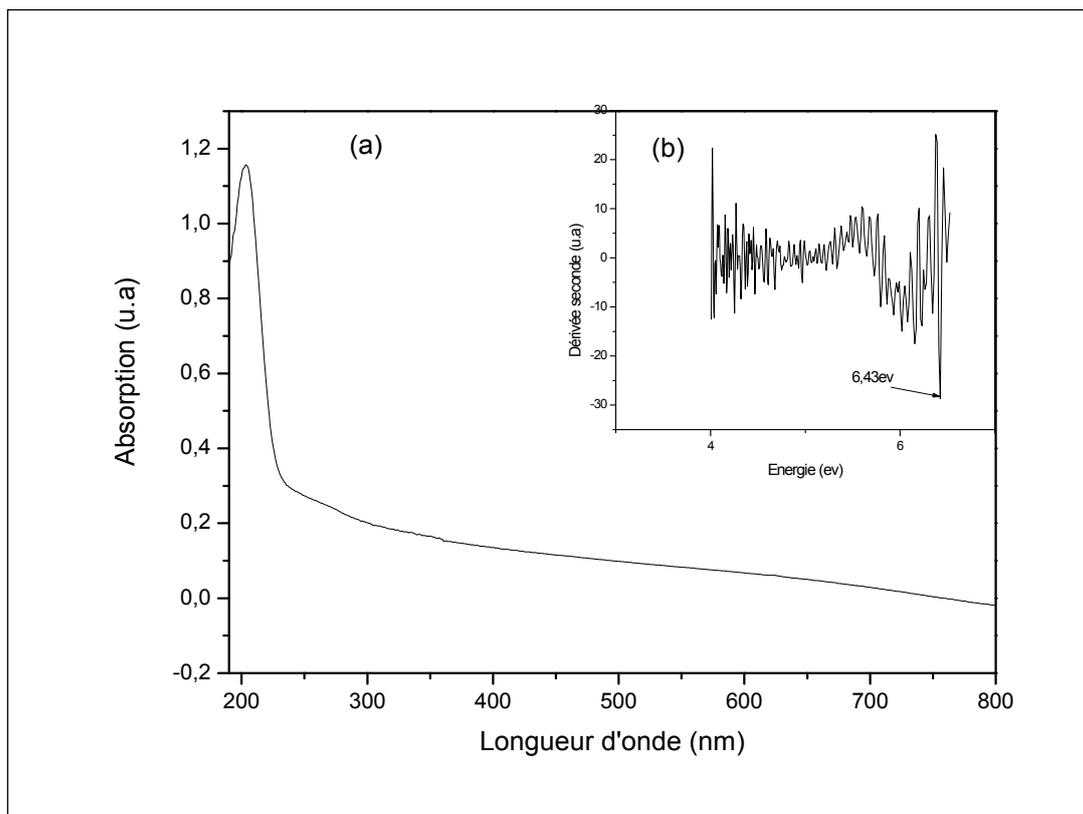


Figure IV.4: (a) Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl pure (b) Gap optique de la matrice KCl pure.

De cette observation, on peut déduire que la matrice KCl est transparente dans la gamme visible et proche ultraviolet, et pour comparer le gap de notre échantillon à celui donné dans la littérature pour le KCl nous avons utilisé la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique pour le calcul du gap (Fig. IV. 4 (b)). Le gap trouvé est de 6.43eV ; c'est une valeur proche de celle donnée par la littérature [66]

IV.2.2.3. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de NaCl pure

La figure IV.5 (a) représente le spectre d'absorption optique d'une pastille de NaCl pure qui permet de constater :

- Ce spectre ne présente pratiquement aucune absorption dans le domaine 800 à 400nm.
- Une légère d'absorption entre 400nm et 240nm, due à la présence de certains défauts de structure dans la matrice NaCl.
- Au-dessous de 240nm (domaine ultraviolet), on constate une absorption très importante qui fait apparaître un seuil d'absorption abrupte.

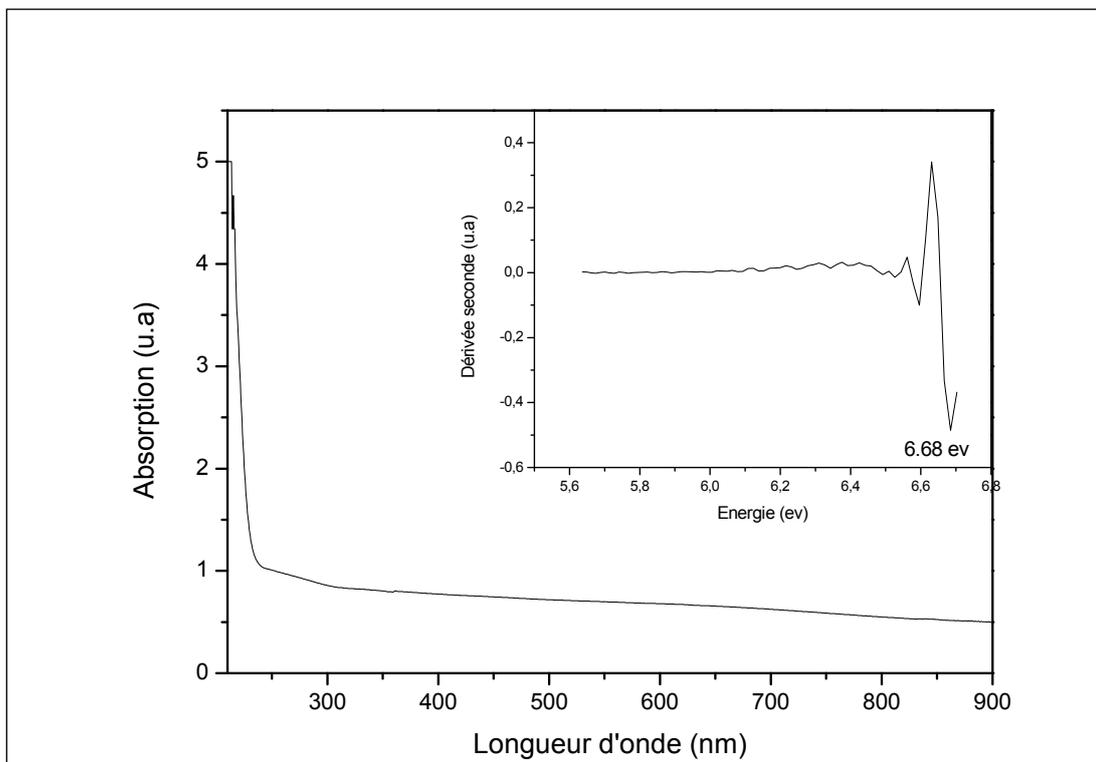


Figure IV.5: (a) Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de NaCl pure (b) Gap optique de la matrice NaCl pure.

De cette observation, on peut déduire que la matrice NaCl est transparente dans la gamme visible et proche ultraviolet, et pour comparer le gap de notre échantillon à celui donné dans la littérature pour le NaCl nous avons utilisé la méthode de la seconde dérivée de l'absorption optique pour le calcul du gap (Fig. IV. 5 (b)). Le gap trouvé est de 6.68 eV ; c'est une valeur proche de celle donnée par la littérature [66]

IV.2.3. Caractérisation par l'absorption optique des matrices cristallines KBr, KCl et NaCl dopées par des cristallites Y_2O_3

IV.2.3.1. Caractérisation par l'absorption optique d'une pastille KBr: Y_2O_3 (2%)

Le spectre d'absorption optique des cristallites de Y_2O_3 dispersées dans une pastille de KBr est représenté sur la figure IV.6 (a) ; nous remarquons la présence d'un épaulement dans le spectre d'absorption à 221nm (5.62 eV); ce dernier correspond à la transition fondamentale des cristallites Y_2O_3 , cette valeur est en accord avec les résultats de la littérature [93]. La détermination du gap optique des cristallites Y_2O_3 par la méthode de la seconde dérivée (figure IV.6 (b)) a donné une valeur de 5.62 eV qui est supérieure à celle du cristal massif Y_2O_3 ($E_g = 5.5$ eV) [93-94]. Le déplacement du seuil d'absorption ($\Delta E_g(Y_2O_3) = 0.12$ eV) vers les hautes énergies est dû au confinement quantique des charges dans les cristallites Y_2O_3 . La largeur de cet épaulement peut être interprétée par la large distribution de la taille des cristallites de dopage Y_2O_3 .

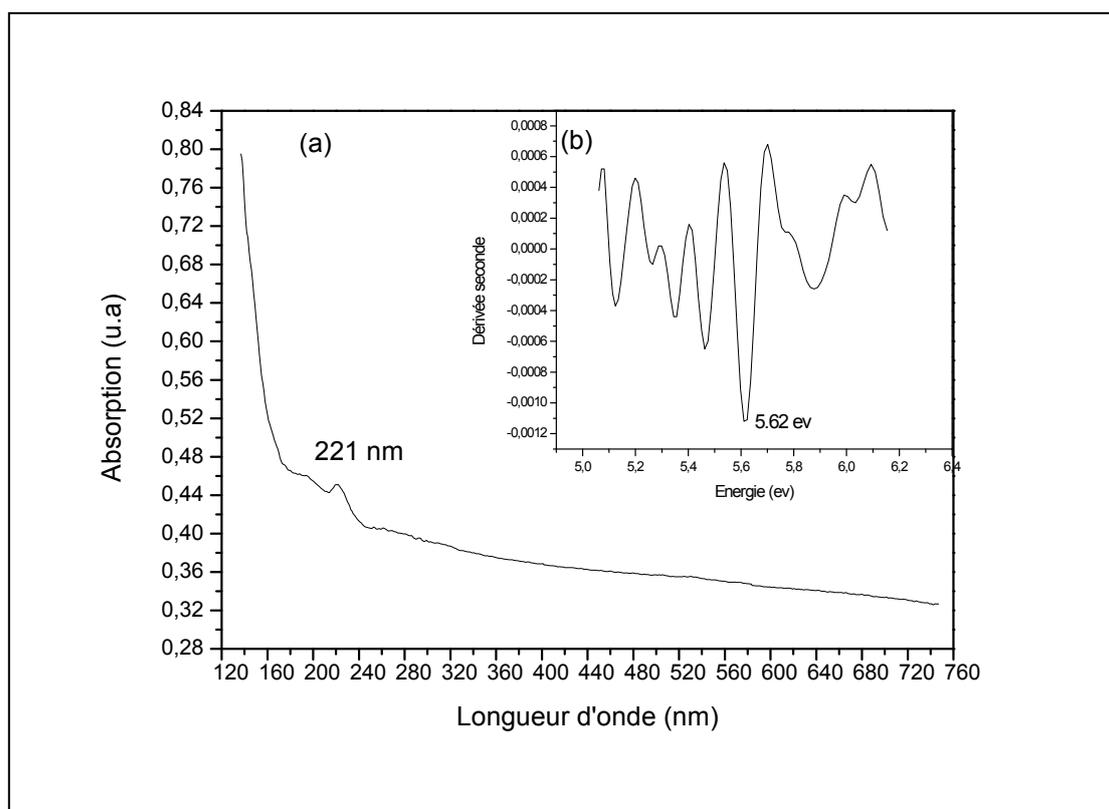


Figure IV.6: (a) Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KBr: Y_2O_3 (2%)
(b) Gap optique des cristallites de Y_2O_3 dans la matrice KBr.

IV.2.3.2. Caractérisation par l'absorption optique d'une pastille KCl:Y₂O₃ (2%)

La figure IV.7 (a) représente le spectre d'absorption optique des cristallites Y₂O₃ dispersées dans la matrice cristalline de KCl. A partir de ce spectre on note la présence d'un épaulement localisé à 219nm relatif aux cristallites Y₂O₃; cette valeur est proche des résultats de la littérature [93]. La détermination du gap optique des cristallites de Y₂O₃ par la méthode de la seconde dérivée (figure IV.7 (b)) a donné une valeur de 5.66 eV qui est supérieure à celle du cristal massif de Y₂O₃ (E_g= 5.5eV) [93-94]. Cette augmentation de l'énergie du gap (ΔE_g (Y₂O₃)= 0.16 eV) est due au régime nanométrique des cristallites qui induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap des cristallites Y₂O₃ de dopage. La largeur de ce épaulement peut être interprétée par la large distribution de la taille des cristallites de dopage Y₂O₃.

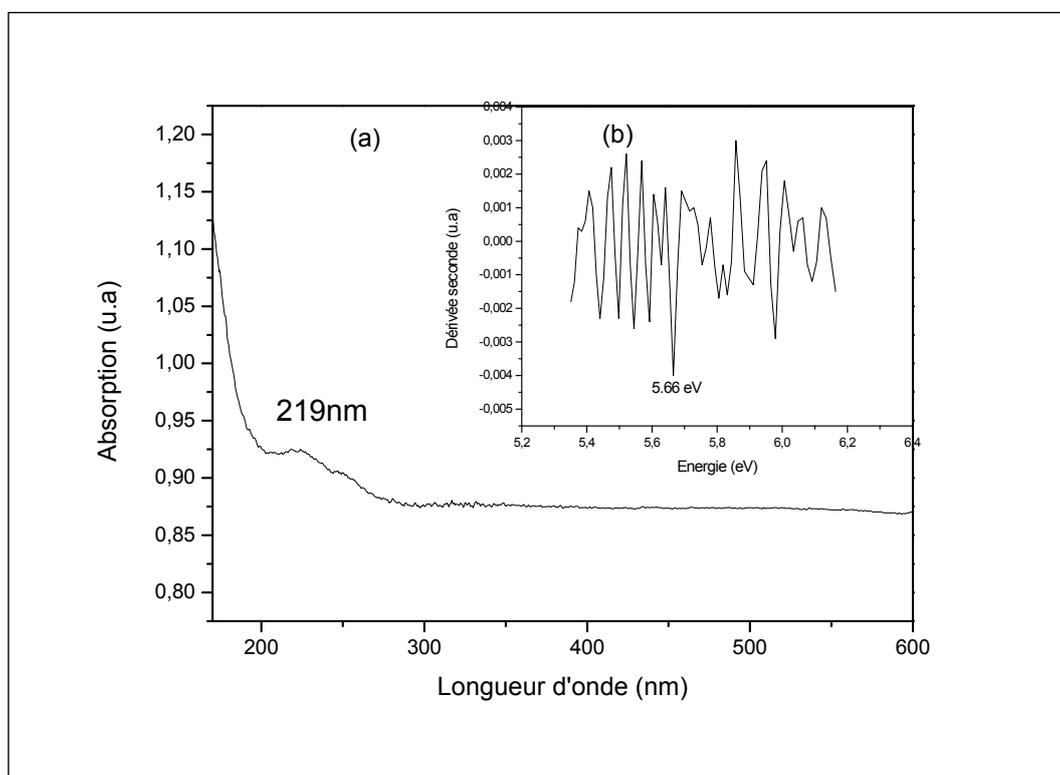


Figure IV.7: (a) Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KCl:Y₂O₃ (2%)
(b) Gap optique des cristallites de Y₂O₃ dans la matrice KCl.

IV.2.3.3. Caractérisation par l'absorption optique d'une pastille NaCl:Y₂O₃ (2%)

La courbe d'absorption optique des nano-cristaux Y₂O₃ dans le monocristal de NaCl présente un seul d'absorption situé à 218 nm (5.68 eV) (figure. IV.8(a)). En utilisant la méthode de la dérivée seconde on a pu déterminer le bord d'absorption, qui vaut 5.68 eV (fig.

IV.8(b)). Le bord d'absorption s'est déplacé vers les hautes énergies par rapport à celui du cristal massif Y_2O_3 ($\Delta E_g(Y_2O_3) = 0.18\text{eV}$). Cette augmentation de l'énergie du gap est due à la taille nanométrique des cristallites qui induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap des cristallites Y_2O_3 de dopage. La largeur de l'épaule observé peut être interprétée par la large distribution de la taille des cristallites de dopage Y_2O_3 .

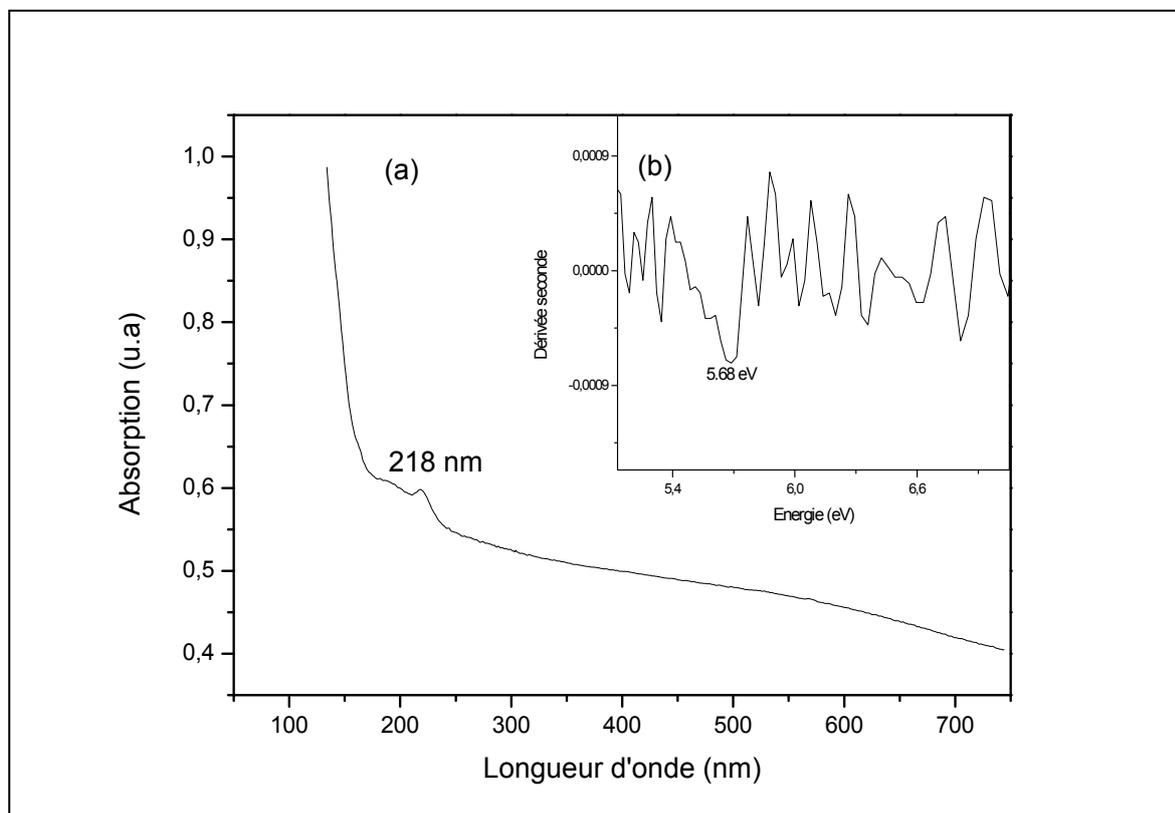


Figure IV.8: (a) Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de $NaCl:Y_2O_3$ (2%) (b) Gap optique des cristallites de Y_2O_3 dans la matrice $NaCl$.

IV.2.4. Caractérisation par l'absorption optique des matrices cristallines KBr , KCl et $NaCl$ dopées par des cristallites Sb_2O_3

IV.2.4.1. Caractérisation par l'absorption optique d'une pastille $KBr:Sb_2O_3$ (1%)

Le spectre d'absorption d'une pastille monocristalline de $KBr:Sb_2O_3$ ayant subi un recuit à $T=550^\circ\text{C}$ (pendant $t=24\text{ h}$) sous atmosphérique libre est donné par la figure IV.9. Sur ce spectre on remarque la présence de deux bandes localisées à 342 nm (3.63eV) et à 453 nm (2.74 eV) dont la première bande de l'absorption peut être assignée à la transition de l'intra-3d de Sb^{+3} dans la structure orthorhombique de Sb_2O_3 . La largeur de cette bande peut être interprétée par la large distribution de la taille des cristallites de dopage Sb_2O_3 . [95] et la

deuxième bande est attribuée au centre coloré O_2^- [96]. Les nanocristaux Sb_2O_3 ont une structure orthorhombique et le cristal massif Sb_2O_3 de structure orthorhombique a une énergie de gap de 3.3 eV [97]. Dans notre cas la taille moyenne des cristallites Sb_2O_3 déterminée par la diffraction X est d'ordre nanométrique d'où l'effet de confinement quantique traduit par un shift du gap d'absorption optique des cristallites Sb_2O_3 $\Delta E_g(Sb_2O_3) = 0.33$ eV ; car le gap des cristallites Sb_2O_3 déterminé par la seconde dérivée est de 3.63 eV.

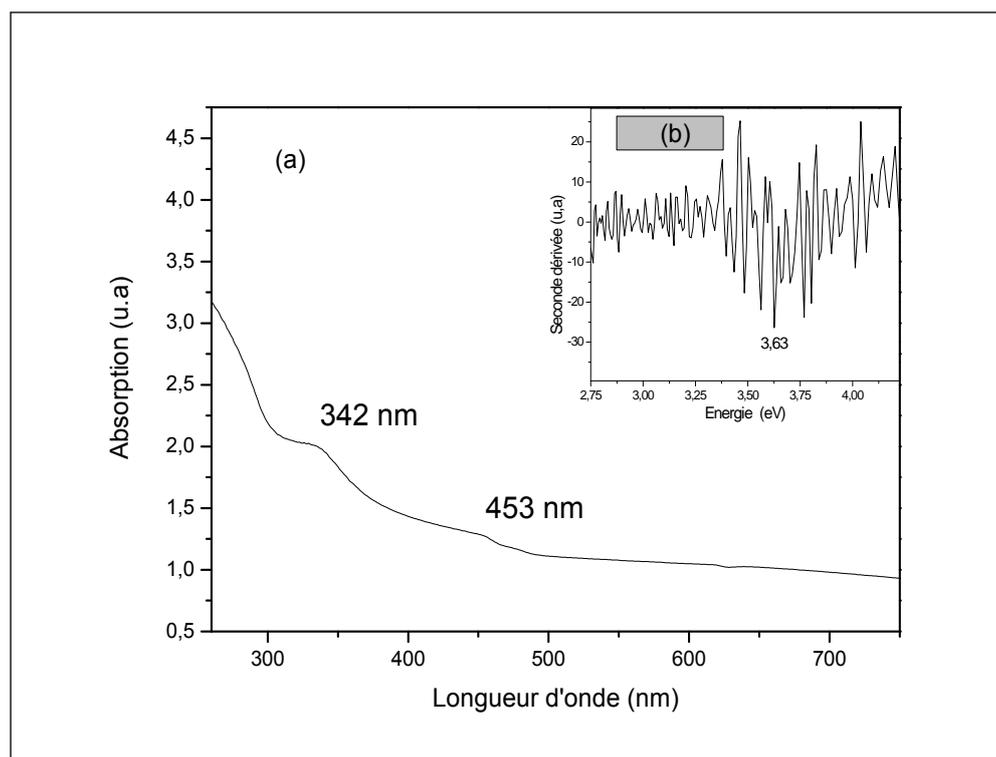


Figure IV.9: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de $KBr:Sb_2O_3$ (1%) qui a subi à un recuit ($T=550^\circ C$, $t=24h$).

IV.2.4.2. Caractérisation par l'absorption optique d'une pastille $KCl:Sb_2O_3$ (1%)

La figure IV.10 montre le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de $KCl:Sb_2O_3$ (après avoir subi un recuit à $550^\circ C$ de 24 h à l'air libre). Sur ce spectre on remarque la présence des deux bandes à 334 nm (3.71eV) et 453 nm (2.74 eV). La première bande de l'absorption peut être assignée à la transition de l'intra-3d de Sb^{+3} dans la structure orthorhombique de Sb_2O_3 . La largeur de cette bande peut être interprétée par la large distribution de la taille des cristallites de dopage Sb_2O_3 . [95] et la deuxième bande est due au centre coloré O_2^- [96]. Les nanocristaux Sb_2O_3 ont une structure orthorhombique et le cristal massif Sb_2O_3 de structure orthorhombique a une énergie de gap 3.3 eV [97]. Il est connu que

l'énergie de gap augmente avec la diminution de taille des cristallites à cause de l'effet du confinement quantique des charges. Dans notre étude, la taille des cristallites Sb_2O_3 est nanométrique ce qui a induit un effet de confinement quantique traduit par un shift du gap d'absorption optique $\Delta E_g(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 0.38\text{eV}$ car le gap des cristallites Sb_2O_3 déterminé par la méthode de la seconde dérivée (figure IV.9) est de 3.68 eV. En outre, la bande due au centre colore O_2^- confirme la diffusion de l'oxygène dans la matrice pendant le recuit à l'air libre ; cette hypothèse est cohérente avec les résultats de l'analyse EDX de $\text{KCl}:\text{Sb}_2\text{O}_3$.

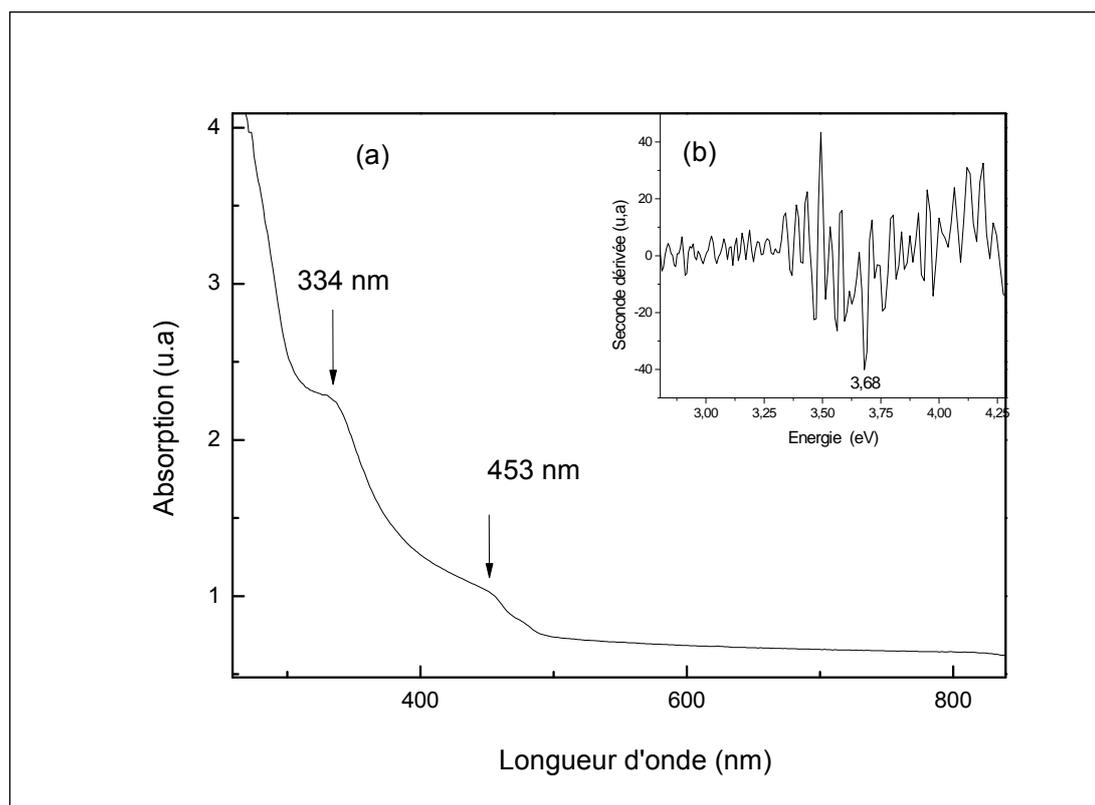


Figure IV.10: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de $\text{KCl}:\text{Sb}_2\text{O}_3$ (1%) qui a subi à un recuit ($T=550^\circ\text{C}$, $t=24\text{h}$).

IV.2.4.3. Caractérisation par l'absorption optique d'une pastille $\text{NaCl}:\text{Sb}_2\text{O}_3$ (1%)

La figure IV.11 représente le spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de $\text{NaCl}:\text{Sb}_2\text{O}_3$ (après avoir subi un recuit à 550°C (24 h) à l'air libre). Sur ce spectre on remarque la présence des deux bandes à 334 nm (3.74 eV) et 453 nm (2.74 eV) la première bande de l'absorption peut être assignée à la transition de l'intra-3d de Sb^{+3} dans la structure orthorhombique de Sb_2O_3 . La largeur de cette bande peut être interprétée par la large distribution de la taille des cristallites de dopage Sb_2O_3 . [95] et la deuxième bande a indexé le

centre colore O_2^- [96]. Les nanocristaux Sb_2O_3 ont une structure orthorhombique et le cristal massif Sb_2O_3 de structure orthorhombique a une énergie de gap 3.3 eV [97]. Sous l'effet du confinement quantique induit par la taille nanométrique des cristallites Sb_2O_3 , le gap de ces dernières a augmenté par rapport à celui du cristal massif de Sb_2O_3 de $\Delta E_g(Sb_2O_3) = 0.35$ eV. Ce gap déterminé par la méthode de la seconde dérivée (figure IV.10) est de 3.65 eV.

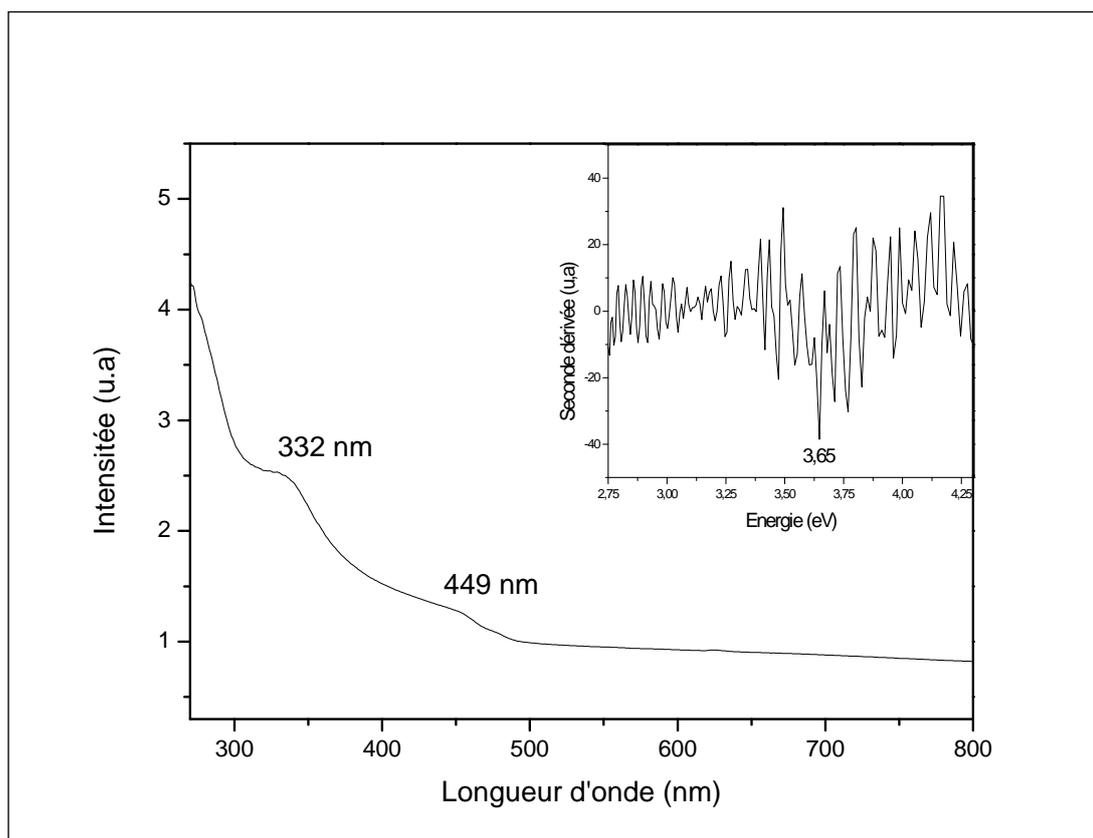


Figure IV.11: Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de $NaCl:Sb_2O_3$ (1%) qui a subi à un recuit ($T=550^\circ C$, $t=24h$).

IV.3. Caractérisation par photoluminescence

La mesure de la photoluminescence est une technique très utilisée pour la caractérisation optique des matériaux car elle est non destructive. Elle peut servir à la mise en évidence de la configuration des bandes d'énergie des solides. Elle permet d'évaluer leur degré de pureté et de déduire la nature des éléments de dopage.

IV.3.1. Principe de la technique

On excite les électrons de la substance à étudier par un rayonnement et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant. La spectroscopie de photoluminescence permet d'étudier la distribution en énergie des photons émis par un ensemble de cristallites. La position du maximum du spectre de photoluminescence renseigne sur la valeur moyenne de l'énergie des excitons présents dans les cristallites et l'allure du spectre donne des indications sur leur dispersion en taille. Le schéma du principe de fonctionnement de la photoluminescence est représenté sur la figure IV-11.

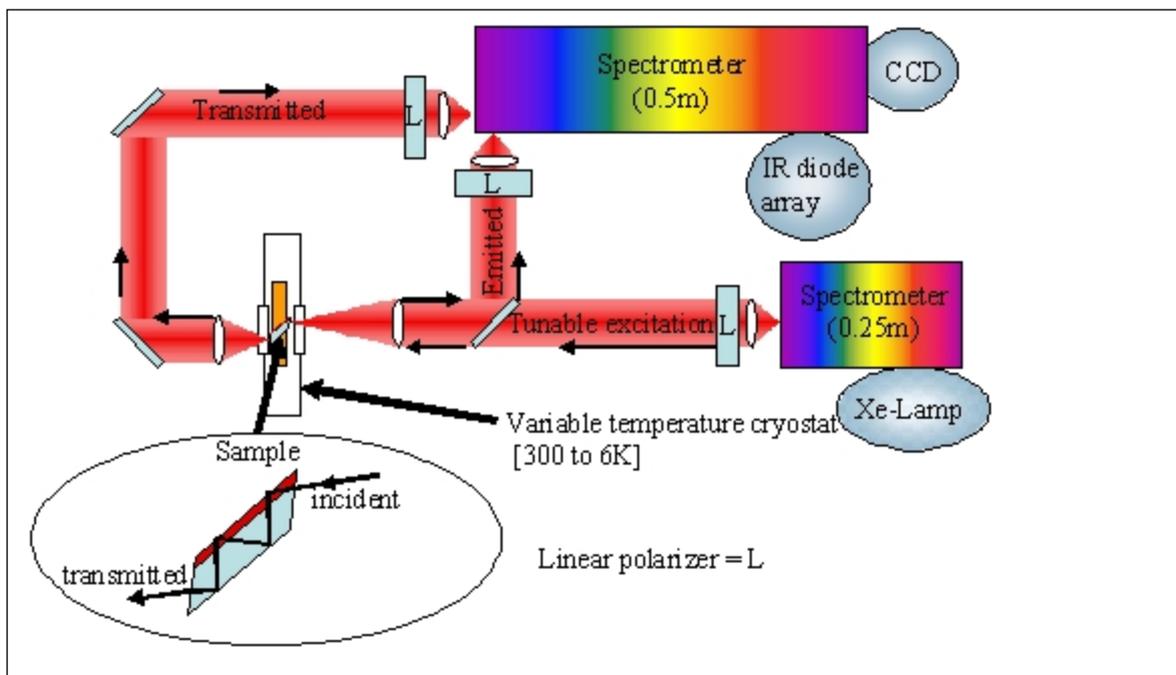


Figure IV.12 : Schéma du principe de fonctionnement de la photoluminescence [98].

La caractérisation par photoluminescence des échantillons élaborés est effectuée à l'aide d'un spectromètre de luminescence sous une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$ avec une puissance de 10mW. L'expérience s'est déroulée à température ambiante.

IV.3.2. Spectre de photoluminescence d'une pastille de KCl et NaCl dopée par les cristallites de Sb_2O_3 (1%)

La Figure IV.12 représente les spectres de photoluminescence de deux pastilles monocristallines $\text{KCl}:\text{Sb}_2\text{O}_3$ et $\text{NaCl}:\text{Sb}_2\text{O}_3$ obtenus à la température ambiante après avoir subi un recuit à $T = 550^\circ\text{C}$ pendant $t = 24\text{h}$ à l'air libre. Ces spectres montrent une large bande d'émission centrée à 360 nm (3.44 eV). Cette bande est relative au nanocristaux Sb_2O_3 . On constate un blue-shift $\Delta E_{\text{ém}} = 0.14\text{ eV}$. Une autre bande est localisée à 456 nm (2.72 eV) et elle est due au centre coloré O_2^- . Les positions de ces bandes de luminescence concordent avec celles obtenues par les mesures de l'absorption optique. Du plus, l'intensité importante de la bande d'émission de cristallites Sb_2O_3 dans les matrices KCl et NaCl est due à la bonne cristallisation et au bon état de surface des cristallites Sb_2O_3 ; ce résultats concorde avec les résultats de l'étude structurale par la diffraction des rayones X des matrices $\text{KCl}:\text{Sb}_2\text{O}_3$ et $\text{NaCl}:\text{Sb}_2\text{O}_3$. La largeur de la bande d'émission à 360nm reconferme la dispersion de taille des cristallites Sb_2O_3 .

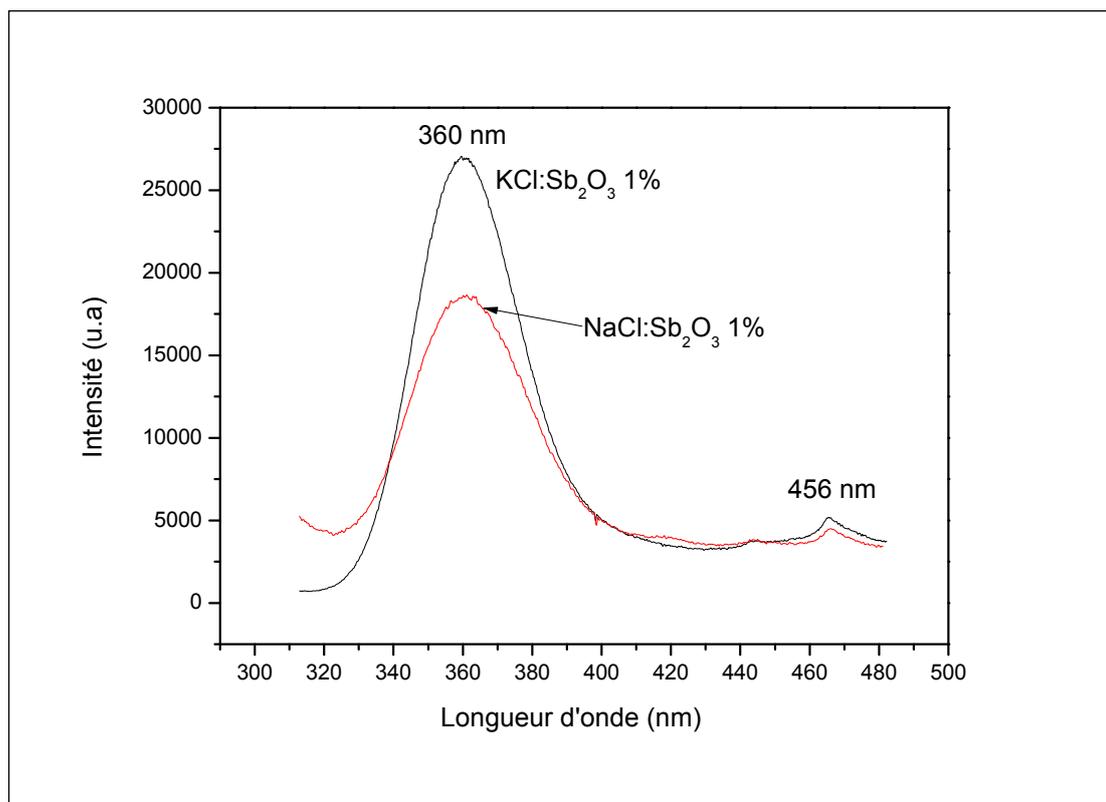


Figure IV.13: Spectre de photoluminescence d'une pastille $\text{KCl}:\text{Sb}_2\text{O}_3$ et $\text{NaCl}:\text{KCl}:\text{Sb}_2\text{O}_3$ en fonction de la longueur d'onde ($\lambda_{\text{exe}} = 270\text{ nm}$).

IV.4. Conclusion

La caractérisation par l'absorption optique et la photoluminescence des échantillons élaborés dans le domaine UV-Visible a montré les résultats suivants :

- ❖ Les trois matrices KBr, KCl et NaCl sont transparents dans le domaine visible et proche ultraviolet.
- ❖ Les spectres d'absorption optique des différentes matrices cristallines dopées par les nanocristaux de Sb_2O_3 et Y_2O_3 ont indiqué un déplacement du bord d'absorption vers les grandes énergies par rapport à celui du cristal massif (Sb_2O_3 et Y_2O_3); cette augmentation d'énergie du gap est due au régime nanométrique des cristallites qui induit un phénomène de confinement quantique et augmente le gap des cristallites de dopage Sb_2O_3 et Y_2O_3 .
- ❖ Les échantillons élaborés présentent une luminescence assez intense dans le domaine de l'ultraviolet. Cette caractéristique fait de ces matériaux des candidats pouvant entrer éventuellement dans la fabrication de composants pour les systèmes optiques utilisant les courtes longueurs d'onde.
- ❖ Les centres colorés, sous l'action d'une irradiation énergétique, donne une couleur au matériau et les matériaux élaborés peuvent être utilisés comme détecteur de rayonnements X et gamma.
- ❖ La largeur de l'épaule du spectre d'absorption peut être interprétée par une large distribution de la taille des cristallites de dopage Sb_2O_3 , qui confirme les résultats de la photoluminescence.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Les halogénures alcalins (KBr, KCl et NaCl) sont des matrices qui ont une température de fusion congruente $T > 770^\circ\text{C}$ et sont transparentes dans le domaine UV- Visible. Ces propriétés ont permis de les choisir pour servir de matrices hôtes pour abriter les nanoparticules des oxydes Y_2O_3 et Sb_2O_3 de dopage.

Dans le présent travail nous avons élaboré nos échantillons (KBr: Y_2O_3 , KCl: Y_2O_3 , NaCl: Y_2O_3 , KBr: Sb_2O_3 , KCl: Sb_2O_3 et NaCl: Sb_2O_3) par la méthode de tirage de Czochralski.

Les pastilles obtenues après le clivage et le polissage seront caractérisées par différentes méthodes complémentaires à savoir : La diffraction des rayons X, la spectroscopie μ -Raman, la spectroscopie IR, le microscope électronique à balayage et l'analyse d'énergie dispersive par rayons X, l'absorption optique et la photoluminescence pour mettre en évidence les propriétés structurales et optiques des composites étudiés

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X confirme l'incorporation des nanocristallites de dopage Y_2O_3 et Sb_2O_3 dans les différentes matrices, la structure de Y_2O_3 a subi une transition de la phase cubique vers la phase monoclinique. Ce changement est dû à la pression de Gibbs induite par la tension de surface à cause de la taille nanométrique des cristallites.

L'étude des spectres des spectroscopies μ -Raman et FI-IR réaffirme la présence des liaisons chimiques Sb—O et Y—O dans les trois matrices KBr, KCl et NaCl.

Les micrographes de MEB des cristaux NaCl: Sb_2O_3 et KCl: Sb_2O_3 présentent une forme quasi sphérique des cristallites Sb_2O_3 réparties sur la surface des matrices NaCl et KCl. Les dimensions moyennes des cristallites obtenues par la formule de Scherrer sont dans tous les cas substantiellement plus petites que les dimensions des grains observés par l'image de MEB. Il est possible qu'en raison de l'énergie libre de surface des nanocristaux, habituellement haute, les nanocristaux ont la tendance à former des agrégats pour diminuer l'énergie libre de la surface. L'analyse des énergies dispersives par rayons X (EDX) pour les pastilles KCl: Sb_2O_3 et NaCl: Y_2O_3 montre que ces échantillon sont d'une haute pureté.

Les matrices hôtes KBr, KCl et NaCl caractérisées par l'absorption optique montrent une transparence dans le domaine Visible et proche Ultraviolet. Lorsque ces matrices sont dopées par des nanocristallites de Y_2O_3 ou de Sb_2O_3 la largeur du gap augmente à cause de l'effet de taille qui induit un confinement quantique.

Conclusion générale et perspectives

La largeur de la bande d'absorption et de la photoluminescence peut être interprétée par la large distribution de la taille des cristallites de dopage Sb_2O_3 .

Les échantillons élaborés présentent une luminescence assez intense dans le domaine de l'ultraviolet. Cette caractéristique fait de ces matériaux des candidats pouvant entrer éventuellement dans la fabrication de composants pour les systèmes optiques utilisant les courtes longueurs d'onde.

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

Le présent travail a permis d'élaborer des matériaux composites à base de nanocristaux de l'oxyde semi-conducteur Sb_2O_3 et de l'oxyde Y_2O_3 dont la caractérisation optique a révélé une intense émission dans le domaine très convoité des courtes longueurs d'onde (ultraviolet). Cette caractéristique stimule la poursuite de ce travail par l'utilisation d'autres matrices diélectriques à grand gap optique avec d'autres oxydes de dopage.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIES

Référence bibliographies

Références bibliographiques

- [1] D. Fröhlich, M. Haselhoff, K. Reimann, *J Solid State Communications*. 94 (1995) 189-191.
- [2] M. Haselhoff, H. J. Weber, *Phys. Rev. B*. 58 (1998) 5052-5061.
- [3] H. Vogelsang, O. Husberg, U. Khöler, W. Von der Osten, *Phy. Rev. B*. 61 (2000) 1847-1852.
- [4] P. G. Baranov, N. G. Romanov, V. A. Khrantsov, V. S. Vikhnin, *J. Phys. Condens. Matter*. 13 (2001) 2651-2669.
- [5] O. Halimi, B. Boudine, M. Sebais, A. Challouche, R. Mouras, A. Boudrioua. *J. Materials Science and Engineering C*. 23 (2003) 1111-1114.
- [6] B. Boudine, M. Sebais, O. Halimi, H. Alliouche, A. Boudrioua, R. Mouras. *J. Catalysis Today* .89 (2004) 293-296.
- [7] A. Bensouici, J. L. Plaza, E. Diéguez, O. Halimi, B. Boudine, S. Addala, L. Guerbous, M. Sebais, *J. of Luminescence*. 129 (2009) 948-951.
- [8] S. Bangaru , G. Muralidharan, *J. of Luminescence*. 129 (2009) 24–29.
- [9] B. Jaganmohan Reddy, K. Narasimha Reddy, *J. Materials Chemistry and Physics*. 38 (1994) 301-303.
- [10] Ch. Gopal Reddy, K. Narasimha Reddy, *J. Materials Science and Engineering*. B13 (1992) 221-224.
- [11] http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/analysis_draft/ (14/05/2013).
- [12] S. F. Hansen, thèse de doctorat, Technical University of Denmark (2009).
- [13] C. Guozhong , *Nanostructures and nanomaterials*. ISBN 1-86094-480-9 (pbk) (2004).
- [14] Maxime Dahan, Université Paris VI Pierre et Marie Laboratoire Kastler Brossel, (2005).
- [15] Emil Roduner, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 583–592.
- [16] Michel Wautelet, *Techniques de l'ingénieur*. [re 19] (2004).
- [17] L. Esaki, R. Tsu, *J. Research and Development*. 14 (1970) 61.
- [18] A. Y. Cho, J. R. Arthur. *J. Solid State Chem.* 10 (1975) 157.
- [19] A. Y. Cho, W. C. Ballamy, *J. of Applied Physics*. 46 (1975) 783.
- [20] U. Woggon, *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots* Springer Verlag, Berlin. (1997).
- [21] S. V. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals* Cambridge University Press, Cambridge (UK). (1998).
- [22] D. J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray, M. G. Bawendi. *J. Phys. Rev. Lett.* 72(16) (1994) 2612-2615.
- [23] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, A. V. Rodina, I. A. Kurdryavtsev, T. V. Yazeva, A. L. Efros. *J. Opt. Soc. Am. B*. 10(1) (1993) 100-107.
- [24] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi. *J. Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 3728-3731.
- [25] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo, M. G. Bawendi. *J. Phys. Rev. B*. 63(20) (2001) 205316.
- [26] S. A. Empedocles, R. Neuhauser, K. Shimizu, M. G. Bawendi. *J. Adv. Mater.* 11(15) (1999) 1243-1256.

Référence bibliographies

- [27] X. Brokmann, J. P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J. P. Bouchaud, M. Dahan. *J. Phys Rev. Lett.* 90(12) (2003) 120601.
- [28] Todd Steiner. *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*. Artech House, Inc. Boston. London. (2004).
- [29] R. W. G. Wyckoff. *Crystal structure*. 2nd ed. New York: Wiley. (1994).
- [30] D. Orosel, P. Balog, H. Liu. *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2602.
- [31] K. K. Nanda, S. N. Sahu, S. N. Behera. *J. Phys Rev A.* 66 (2002) 013208.
- [32] A. R. Mahdavian, J. Morshedian, M. Rezaie. *J. Iranian Polymer.* 13 (2004) 219.
- [33] H. Haberland, Z. Insepov, M. Moseler. *J. Phys Rev B.* 51 (1995) 11061.
- [34] G. Fuchs, P. Melinon, F. Santos Aires. *J. Phys Rev B.* 44 (1991) 3926.
- [35] M. Nalin, M. Poulain, J. L. Riberio. *J. Non-Cryst Solids.* 284 (2001) 110.
- [36] H. J. Kim, S. H. Lee, S. J. Yon. *Korean J Ceram.* 7 (2001) 58.
- [37] T. Satyanarayana, I. V. Kityk, K. Ozga. *J. Alloys Compd.* 482 (2009) 283.
- [38] P.A. Burguer, P. Cuendet, M. Gratzel. *Am J Chem Soc.* 103 (1981) 2923.
- [39] M. Meticos-Hucovic, B. Loveric. *J. Electrochim Acta.* 23 (1978) 1371.
- [40] F. Auzel. *Coherent emission in rare-earth materials. Hand-book on the Physics and Chemistry of Rare-Earths*. Elsevier Science. 22 (1996) 507-606.
- [41] G. Blasse, B. C. Grabmeier. *Luminescent Materials*. Springer. (1994).
- [42] L. Levy, Y. Sahoo, K. S. Kim, E. J. Bergey, P. N. Prasad. *J. Chem. Mater.* 14 (2002) 3715.
- [43] R. P. Andres, R. S. Averback, W. L. Brow, L. E. Brus, W. A. Goddard, A. Kaldor, S. G. Louie, M. Moscovits, P. S. Peercy, S. J. Riley, R. W. Siegel, and Y. Wand. *F. Spaepen. J. Mater. Res.* 4 (1989) 704.
- [44] R. D. Shannon. *Acta Cryst. A.* 32 (1976) 751.
- [45] M. Foëx. *J. P. Traverse. Rev. Int. Temp. Réfract.* 3 (1966) 429.
- [46] R. Bazzi. *Thèse de doctorat, Université Claude Bernad Lyon1.* (2004).
- [47] M. David Nicolas. *Thèse de doctorat, Université Claude Bernad Lyon1.* (2007).
- [48] P. Costa. *Techniques de l'ingénieur. [M 4 026]* (2001).
- [49] D. W. Bahnemann, C. Kormann, M. R. Hoffmann. *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 989.
- [50] L. Spanhen, M. Haase, H. Weller, A. Henglein. *Langmir.* 5 (1989) 429.
- [51] G.M. Chow, T. Ambrose, J. Xia, F. Kaatz, A. Govin. *Nanostructured materials.* 1 (1991) 361.
- [52] J. S. Benjamin. *J. Phys. chem.* 1 (1970) 2943.
- [53] N. Bahlouli, *Cours Matériaux Composites / DESS Mécanique avancée et Stratégie industrielle, Université de Lyon.* (1998).
- [54] J. Toudert. *Laser Processing Group, Instituto de Optique, Madrid.* (2007).
- [55] J.C. Brice. *Crystal Growth Processes*. Wiley, New York. (1986).
- [56] H. J. Scheel, *J. Cryst. Growth* 211(2000) 1-12.
- [57] Part Swinger, *The Donning Company Publusers.* (2009).

Référence bibliographies

- [58] T.S. Editor. Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications. Artech House, Inc. Boston . London. (2004).
- [59] Y. E Berthaud, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Janvier. (2004).
- [60] A.M. Anthony, V. Loc. C. R. Acad. Sci. 260 (1965)1383-1385.
- [61] H. Huang, S. Liang “Thermal stress reduction for a Czochralski grown single crystal”. Canada. M3J 1 (2004) 3.
- [62] A. Bensalah. Thèse doctorat, Université Claude Bernard Lyon. (2002).
- [63] M. LAROCHE; Thèse doctorat de l'université de CAEN. (2001).
- [64] P. Zhang, A. Navrotsky, B. Guo J. Phys. Chem. C 112 (2008) 932–938.
- [65] S. S. Son , K.W. Yi, Crystal Growth. 275 (2005) e249-e257.
- [66] C. KITTEL, Introduction à la physique de l'état solide. Bordas, Paris. (1971).
- [67] Cullity B D, Elements of X-Ray Diffraction (2nd ed) Addison-Wesley, Reading. MA (1978)102.
- [68] M.H. Cho, D.H. Ko, K. Jeong, S.W. Whangbo, C.N. Whang, S.C. Choi, S.J. Cho, J Thin Solid Films. 349 (1999) 266-269.
- [69] T. Atou, K. Kusaba, K. Fukuoka, M. Kikuchi et Y. Syono. J. Sol. State. Chem. 89 (1990) 378-384.
- [70] N. Dilawar, D. Varandani, S. Mehrotra, H.K. Poswal, S.M. Sharma et A.K. Bandyopadhyay. J Nanotechnology. 19 (2008) 115703.
- [71] H.R. Hoekstra, K .A .Gingerich. Science. 146 (1964)1163.
- [72] B. Guo, Z.P. Luo. J of the Amer Cera Soc. 91 (2008)1653-1658.
- [73] A. Murillo, thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1. (1992).
- [74] G.J. Ping, L.Y. Dong, Y.G. Qiang: Chinese Academy of Science, Beijing100101, China, (2002).
- [75] S. Wageh, Physica. E 39 (2007) 8-14.
- [76] Y. Repelin, C. Proust, E. Husson, J.M.Beny, J. Solid State Chem. 118 (1995) 163.
- [77] B.W. White, V.G. Keramidas, Spectrochim. Acta. 28A (1972) 501.
- [78] A. Ubaldini, M.M.Carnasciali. J Alloys and Compounds. 454 (2008) 374-378.
- [79] G. Schaack et J.A. Koningstein. J.Am. Opt. Soc. 60 (1970) 1110.
- [80] J. Gouteron, J. Zarembovitch, A.M. Lejus. C.R. Acad. Scie. Paris. 289 (1977) C243.
- [81] L. Laversenne, Y. Guyot, C. Goutaudier, M.T.C. Adad, G. Boulon. 16 (2001) 475-483.
- [82] R.G. Orman, thèse de doctorat, Université Warwick-Angleterre. (2010).
- [83] G. Mestl, P. Ruiz, B. Delmon and H. Knözinger, J. Phys. Chem. 98(1994) 11276-11282.
- [84] C.A. Cody, L. DiCarlo et R.K. Darlington, Inorg. Chem. 18(6) (1979) 1572-1576.

Référence bibliographies

- [85] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S. H. Kim et T. Yoko, J. Ceram. Soc. Japan. 104(11) (1996) 1008-1014.
- [86] www.fsr.ac.ma/cours.
- [87] Y. Nigara. J Appl Phys. 7 (1968) 404.
- [88] Z. T. Deng, F. Q.Tang, D.Chen, X. W.Meng, L.Cao, B. S. Zou. J. Phys. Chem. B110 (2006)18225-18230.
- [89] J. Zhu, H. Chan, H. Liu, X. Yang, L. Lu, X. Wang. Mater Sci and Engi A. 384 (2008)172-176.
- [90] J. Zhu, H. Chan, H. Liu, X. Yang, L. Lu, X. Wang. Mater Sci and Eng A. 384 (2004) 172.
- [91] S. Carayon. Thèse de doctorat, université, Joseph Fourier-Grenoble. (2005).
- [92] X. Brokman, Thèse de doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie. (2004).
- [93] Lukosius, Ch. Walczyk, Ch. Wenger. Applied Physics Letters. 95 (2009)132903
- [94] T. Gougousi, Z. Chen. 516 (2008) 6197-6204.
- [95] S. Ge, Wang Q, J. Li. J. Alloys and Compounds. 494 (2010) 169.
- [96] F. Zehani, M. Sebais. J. Cryst Res Technol. 42(2007) 1123.
- [97] B. S. Naidu, M. Pandey, V. Sudarsan. J Luminescence. 113 (2010) 177
- [98] <http://www2.ece.ohio-state.edu>.

Publications

[1] L.Bouhdjer, S.Addala, A.B.Chala, O.Halimi, B.Boudine, M.Seibais ‘Elaboration and characterization of a KCl single crystal doped with nanocrystals of a Sb_2O_3 semiconductor’ Journal of Semiconductors. Vol. 34, No. 4. (04300)1-4.

[2] L.Bouhdjer, S.Addala, A.B.Chala, O.Halimi, B.Boudine, M.Seibais, S.Kara
“Structural and optical properties of CdSe doped KCl single crystal” Journal of new technology and Materials (JNTM) Vol. 02, N°01(2012)00-00.

[3] A.Chaieb, O.Halimi, B.Boudine, L.Bouhdjer, Z.Essaidi, M.Seibais, M.Bakasse,
"Elaboration and study of optical properties of CdSe nanocrystals dispersed in a KBr monocrystalline crystalline matrix and in a thin film of SiO_2 amorphous matrix".
IEEE, Volume, Issue, 6-8 Dec. 2007 Page(s): 1-4 Digital Object Identifier
10.1109/ICTONMW.2007.4446962.

[4] M. Seibais, A. Chaieb, O. Halimi, L. Bouhdjer, B. Boudine, B. Sahraoui.
“Structural and Optical Characterization of Hybrid Nanocomposite ZnO/PMMA”
IEEE, Volume, Issue, 6-8 Dec. 2009 Page(s): 1-4 Digital Object Identifier
17.1219/ICTONMW.2009.2226853.

ملخص

تحضير ودراسة الخصائص البنيوية والضوئية للبلورات النانومترية Y_2O_3 و Sb_2O_3 المشابهة داخل محيط بلوري لكل من أحاديات البلور KCl , KBr و $NaCl$

تم في هذا العمل تحضير أحاديات بلور KCl , KBr و $NaCl$ مشابهة ببليرات نانومترية الأبعاد من الأوكسيدين Y_2O_3 و Sb_2O_3 . تمت عملية إنماء أحاديات البلور KCl , KBr و $NaCl$ النقية و المشابهة وفقا لطريقة شوخرالسكي.

تم إثبات إشابة المواد الأم KCl , KBr و $NaCl$ للحصول على المركبات $KCl: Sb_2O_3$, $KBr: Sb_2O_3$, $NaCl: Sb_2O_3$, $KCl: Y_2O_3$ و $NaCl: Y_2O_3$ عن طريق انعراج أشعة X، كما ان هذه الدراسة بينت ان بليرات المواد المشابهة ذات حجم نانومتري، ظهور الطور أحدي الميل لبليرات Y_2O_3 ، عادة هذا الطور غير مستقر تحت الشروط الإعتيادية من درجة الحرارة والضغط الجوي لكن تحليل منحنيا انعراج أشعة X تظهر بأن هذا الطور مستقر وهذا يؤكد ان بليرات Y_2O_3 لها حجم نانومتري، تم تأكيد تواجد الرابطتين الكيميائيتين $Sb-O$ و $Y-O$ من خلال دراسة أطياف ريمان و أطياف ما تحت الحمراء. تحليلات الصور المحصل عليها بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح بينت توزع حبيبات المواد المشابهة بشكل عشوائي على سطح المواد المستضيفة ذات حجم ميكروميتر هذه الحبيبات عبارة عن تجمعات للعديد من بليرات نانومترية هذه الأخيرة تميل عادة إلى التكتل من أجل إنقاص الطاقة الحرة للسطوح. كما بينت دراسة أشعة X المشتتة (EDX) ان العينات محل الدراسة ذات نقاوة عالية.

تمت دراسة الخصائص الضوئية للمركبات $KCl: Y_2O_3$, $KBr: Y_2O_3$, $KCl: Sb_2O_3$, $KBr: Sb_2O_3$ و $NaCl: Sb_2O_3$ بواسطة دراسة خاصة امتصاصها للضوء من المجال الطيفي المرئي و الفوق بنفسجي وكذا دراسة طيف التحريض الضوئي (Photoluminescence) وخلصت هذه الدراسة إلى أن عتبة إمتصاص وإصدار الضوء لهذه المركبات انزاحت إلى الأطوال الموجية الضعيفة بالمقارنة مع بلورات نفس المواد المشابهة ذات الأبعاد الاعتيادية، وهذا ناتج عن انحباس حاملات الشحنة وهذا بدوره ناتج عن البعد النانومتري لبليرات المشابهة.

الكلمات المفتاحية: البليرات النانومترية، نصف الناقل (Sb_2O_3)، أوكسيد (Y_2O_3)، طريقة شوخرالسكي، انعراج أشعة X، الامتصاص الضوئي، طيوف ريمان و الأشعة ما تحت الحمراء. المجهر الإلكتروني الماسح MEB.

Abstract

Preparation and structural and optical characterization of semiconductor nanocrystals of Sb_2O_3 and Y_2O_3 oxide dispersed in a crystalline matrices of alkali halides KBr, KCl and NaCl.

In this work antimony oxide (Sb_2O_3) and yttrium oxide (Y_2O_3) nanocrystals doped KBr, KCl and NaCl single crystals have been grown by Czochralski (Cz) method. The effects of doping on the structural and optical properties of the host matrices have been studied.

The structural studies of samples were performed by XRD, μ -Raman, IR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). The treatment of XRD spectrum confirms the existence of crystallites of dopants (Sb_2O_3 and Y_2O_3) in the nanometer regime; on the other hand, the existence of the stable monoclinic phase crystallites (Y_2O_3) under atmospheric conditions reconfirms presence of (Y_2O_3) in nanoscale.

Studies by μ -Raman and IR confirmed the presence of chemical bonds Y—O and Sb—O in the different matrices.

The morphological study using the scanning electron microscope (SEM) shows that the micron grains scattered on the surface. The volume of these aggregates is due to the fact that the nanocrystals have a tendency to reduce its free energy (Gibbs energy) of surface.

The optical absorption and photoluminescence shows that the optical gaps of the crystallites (Sb_2O_3 and Y_2O_3) have been shifted to the high energy due to the quantum confinement effect of the charges.

The samples have important intense luminescence properties in the ultraviolet range. This feature makes these materials candidates which might come in the manufacture of components for optical systems using shorter wavelengths.

Keywords: semiconductor (Sb_2O_3), rare earth oxide (Y_2O_3), Czochralski, XRD, IR, μ -Raman, Uvi-Vis.

Résumé

Elaboration et caractérisation structurale et optique des nanocristaux du semi-conducteur Sb_2O_3 et de l'oxyde Y_2O_3 dispersés dans les matrices cristallines des halogénures alcalins KBr , KCl et $NaCl$

Le but de ce travail consiste à élaborer des monocristaux de KBr , KCl et $NaCl$ purs et dopés par les cristallites Sb_2O_3 et Y_2O_3 en utilisant la méthode de tirage Czochralski. Les effets des dopants sur les propriétés structurales et optiques des matrices hôtes ont été aussi étudiés.

L'étude structurale des échantillons élaborés a été effectuée par DRX, μ -Raman, spectroscopie IR, microscope électronique à balayage (MEB) et l'analyse d'énergie dispersive des rayons X. La DRX a mis en évidence l'existence des cristallites de dopage Sb_2O_3 et Y_2O_3 , sous forme nanométrique, dans les trois matrices. D'autre part l'existence de la phase monoclinique des cristallites Y_2O_3 dans un état stable reconferme la présence des cristallites Y_2O_3 avec une taille nanométrique.

Les études faites par μ -Raman et FT-IR confirment la présence des liaisons chimiques Y—O et Sb—O dans les différentes matrices hôtes.

L'observation par le microscope électronique à balayage (MEB) montre des grains micrométriques des dopants dispersés à la surface des échantillons. La taille importante de ces grains est due au fait que les nanocristaux ont tendance à réduire l'énergie libre (énergie de Gibbs) de la surface en formant des agrégats.

L'absorption optique et la photoluminescence montrent que le seuil optique des cristallites Sb_2O_3 et Y_2O_3 tend vers les hautes énergies à cause de l'effet de confinement quantique des porteurs de charges.

Les échantillons élaborés présentent une luminescence assez intense dans le domaine de l'ultraviolet. Cette caractéristique fait de ces matériaux des candidats pouvant entrer éventuellement dans la fabrication de composants pour les systèmes optiques utilisant les courtes longueurs d'onde.

Mots clés : semi-conducteur Sb_2O_3 , oxyde de terre rare Y_2O_3 , Czochralski, DRX, FT-IR, μ -Raman, absorption UV-Visible, photoluminescence.