

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

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

N° d'ordre :.....

Série :.....

MEMOIRE

Présenté Pour Obtenir le Diplôme de MAGISTER

En Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Cristallographie

Intitulé

***ELABORATION ET CARACTERISATION STRUCTURALE ET OPTIQUE DE MATRICES
DIELECTRIQUES DOPEES PAR DES NANOMATERIAUX***

Présenté par

Mr BOUAMRA Bouzid

Soutenu le : 31/05/2015

Devant le jury :

Président :	B. BOUDINE	Prof.	Université des frères Mentouri
Rapporteur :	M. SEBAIS	Prof.	Université des frères Mentouri
Examineurs :	A. LANACER	M.C.A.	Université des frères Mentouri
	Z. OUILI	Prof.	Université des frères Mentouri

DEDICACES

Je dédie cet humble travail

- A mon père et ma mère, mes parents défunts (**que Dieu les accueille en son vaste paradis**).
- A mes professeurs **M.SEBAIS ET Z.OUILI**
- A ma bien aimée, ma bourgeoise **S. ROUIBEH**
- A mes enfants: **MOUÂADH, AMNA, ROUFAIDA ET SARA.**
- Et à tous mes frères et sœurs.
- A l'ami intime et mon frère : **ILYES LEULMI**
- A mes copains de l'université de **Constantine** promo 2012 en **Magister**
- A mes amis R.Amar,R. M. Laid ,R. Hacen, M. Said, B.Salah, B.Walid
- A mes amis M. Mezmaz, K. Merabtan, F. Lamrani, M. Bouguefa.....
- A tous les étudiants de la résidence universitaire, en particulier, **Y.Slimi** et **M.Bahri**
- A mes amis enseignants, travailleurs et élèves du lycée **Fares Tahar à Bir El Ater.**
- A tous ceux qui me connaissent de près ou de loin.

BOUZID BOUAMRA

REMERCIEMENTS

Au nom d'Allah le clément et miséricordieux

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie du Département de physique de la faculté des Sciences Exactes de l'Université des frères Mentouride Constantine.

Que le professeur M.SEBAIS, de l'Université des frères Mentouri de Constantine, veuille bien trouver ici le témoignage de mon extrême reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein de son équipe.

Vous aviez bien veillé à ma formation grâce à vos qualités scientifiques et humaines. Je vous remercie pour m'avoir confié et dirigé ce travail avec aptitude.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Monsieur B. BOUDINE Professeur à l'université des frères Mentouri de Constantine, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie vivement Monsieur Z .OUILLI, Professeur à l'université des frères Mentouri de Constantine, pour son aide. Aussi, il me fait l'honneur de juger ce travail, j'en suis profondément honoré.

Qu'il me soit permis de remercier chaleureusement Monsieur A. LANACER, Maître de conférences à l'université des frères Mentouri de Constantine, pour avoir si aimablement accepté de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux également à Madame O. HALIMI et Madame F .BOUDJADA, Professeur et Maître de Conférences à l'université des frères Mentouri de Constantine, pour leurs conseils et leurs encouragements.

Je remercie notre Dieu, le tout puissant et le miséricordieux, pour m'avoir aidé à faire ce travail.

Je tiens à remercier Cordialement mes parents qui m'ont aidé à arriver à ce niveau d'éducation.

Comme je n'oublie pas de remercier tous les membres et tous les étudiants du laboratoire de cristallographie de Constantine : F. Saidi, N. Hamdouni, R. Khantoul.

ET M. Laouabdia, T. Tebba, A. Fares, N. Dahem, H. Bouras, H. Gounina, N. Trad, ,, N. Tilbi, H. Mouloud, B. Walid, M. Zergui, I. Leulmi.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon épouse, M^{me} S. Rouibeh et mes enfants : Mouâadh, Amna, Roufaïda et Sara, pour avoir accepté de se sacrifier pour moi tout au long de ce mémoire.

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Table de Matières

Introduction générale	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COMPOSITES	
I.1. Introduction	3
I.2.Importance scientifique et technologique des nanocomposites.....	4
I.2.1. Les catalyseurs.....	4
I.2.2. L'optique non linéaire	4
I.2.3. En nano- biologie.....	5
I.2.4. En nano-médecine.....	5
I.2.5. Domaines d'application.....	5
I.3. propriétés des halogénure alcaline " KBr , KCl ".....	5
I.3.1.Bromure de potassium (KBr).....	5
I.3.2.Le Chlorure de potassium (KCl).....	6
I-3-3- Structure cristalline des halogénures alcalins KBr et KCl.....	7
I.4. propriétés du chlorures de strontium SrCl ₂	7
I-4-1- Le chlorure du strontium SrCl ₂	7
I-4-2- Structure de SrCl ₂	8
I.4.3. Utilisations du chlorure de strontium	8
I.5. propriétés physiques des nanocoposite en fonction des phases présentes.....	9
I.5.1. propriétés thermiques	9
I.5.2. Propriétés mécaniques.....	9
I.5.3. Propriétés magnétiques	9
I.5.4. Propriétés électroniques	9
I-5-5- Propriétés optiques.....	10
I.6.Conclusion.....	10
CHAPITRE II : ELABORATION DES MATERIAUX	
II.1. Introduction	11
II.2. Méthodes des élaborations des nanomatériaux	11
II.2.1. Les méthodes physiques	11
II.2.1.1. Méthode de formation des nanocristaux par condensation de défaut.....	11
II.2.1.2. Le dépôt des nanoparticules par évaporation thermique.....	11
II.2.1.3. Le dépôt des nanomatériaux par ablation laser.	12
II.2.1.4. Formation des nanomatériaux par la méthode d'évaporation par étincelle Electrique	12
II.2.1.5. Formation des nanomatériaux par la méthode d'évaporation par rayons lasers.	13
II.2.1.6.Obtention des nanomatériaux par la méthode d'évaporation par rayons solaires.....	14

II.2.1.7.Méthode déformation des nanoparticules à l'aide de l'évaporation par pulvérisation Cathodique.....	14
II.2.2. Les méthodes chimiques	15
II-2-2-1 Techniques sol-gel.	15
II-2-2-2 Formation de nanoparticules par réaction en phase vapeur.....	15
II-2-2-3 Formation de nanoparticules par réaction en milieu liquide.....	16
II-2-2-4 Formation de nanoparticules par réaction en milieu solide.....	16
II-2-2-5 Elaboration par implantation ionique.....	16
II.3. Principe de la méthode utilisée pour l'élaboration des matériaux étudiés ...	17
II.3.1. La méthode CZOCHRALSKI.....	17
II.3.2. Avantages et inconvénients liés à la méthode de CZOCHRALSKI	19
II.3.3. Elaboration des matériaux étudiés	20
II.3.4. Partie mécanique	21
II.3.5. Partie thermique	22
II.4. Description des échantillons élaborée	23
II.4.1. Description des échantillons élaborée	23
CHAPITRE III : CARACTERISATION STRUCTURALE DES MATERIAUX ELABORES	
III.1. Introduction	25
III.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	25
III-2-1- Introduction.	25
III.2.2. principe de DRX.....	25
III-2-3- Principe de fonctionnement du diffractomètre pour poudres	26
III.3. Etude des spectres de diffraction des matériaux étudiés	27
III-3-1- Spectres de diffraction X des matériaux de base KBr, KCl et $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$	27
III-3-1-1- Spectre de diffraction X de la poudre de $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ utilisée pour le dopage des matrices KBr et KCl.....	27
III-3-1-2- Spectre de diffraction X d'une pastille monocristalline pure de KBr.....	30
III-3-1-3- Spectre de diffraction X d'une pastille monocristalline pure de KCl	30
III-3-2- Spectres de diffraction X des nanocomposites élaborés	31
III-3-2-1- Spectre de diffraction X de la matrice cristalline KBr dopée par des cristallites de $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (1%)	31
III-3-2-2- Spectre de diffraction X de la matrice cristalline KBr dopée par des cristallites de $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (3%)	35
III-3-2-3- Spectre de diffraction X de la matrice cristalline KCl dopée par des cristallites de $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (1%)	38

III-3-2-4- Spectre de diffraction X de la matrice cristalline KCl dopée par des cristallites de $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (3%).....	42
III.4. Caractérisation par spectroscopie RAMAN	45
III.4.1. principe de la spectroscopie RAMAN	45
III-4-2-Principe d'un spectromètre RAMAN.	46
III-5-Etude des spectres RAMAN des matériaux étudiés.	47
III-5-1-Spectre RAMAN de la poudre cristalline de $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ utilisée.....	47
III-5-2- Spectres RAMAN des nanocomposites $\text{KBr}/\text{KSr}_2\text{Br}_5$	48
III-5-3- Spectres de RAMAN des nanocomposites $\text{KCl}/\text{KSr}_2\text{Cl}_5$	48
III-6-Caracterisation par la spectroscopie infrarouge	49
III-6-1- Introduction	49
III-6-2- Principe d'un spectromètre infrarouge.....	49
III-7- ETUDE DES SPECTRES INFRAROUGES DES MATERIAUX ETUDIES	51
III-7-1- Spectre IR des nanocomposites $\text{KBr}/\text{KSr}_2\text{Br}_5$	51
III-7-2- Spectre IR des nanocomposites $\text{KCl}/\text{KSr}_2\text{Cl}_5$	52
CHAPITRE IV : CARACTERISATION OPTIQUE DES MATERIAUX ELABORES	
IV.1. Introduction	53
IV.2. caractérisation par absorption (UV-Visible)	53
IV.2.1. Principe de la spectrophotométrie UV Visible	53
IV.2.2. Principe de la spectrophotométrie UV Visible	54
IV -2-3- Etude des spectres UV-Visible des matériaux élaborés	55
IV-2-3-1- Spectre UV-Visible de la matrice monocristalline pure de KBr	55
IV-2-3-2- Spectre UV-Visible des monocristaux de KBr dopés par SrCl_2 (1%)..	56
IV-2-3-3- Spectre UV-Visible des monocristaux de KBr dopés par SrCl_2 (3%) ..	57
IV-2-3-4- Spectre UV-Visible de la matrice monocristalline pure de KCl.	58
IV-2-3-5- Spectres UV-Visible des monocristaux de KCl dopés par SrCl_2 (1%)....	59
IV-2-3-6- Spectres UV-Visible des monocristaux de KCl dopés par SrCl_2 (3%)	60
IV-3- Caractérisation par la radioluminescence	61
IV-3-1- Principe de la radioluminescence	61
IV-3-2- Etude des spectres de radioluminescence des matériaux élaborés.	62
IV-3-2-1-Spectre de radioluminescence des monocristaux de KBr dopés par SrCl_2 (1%).	62
IV-3-2-2-Spectre de radioluminescence des monocristaux de KBr dopés par SrCl_2 (3%) .	63
IV-3-2-3- Spectre de radioluminescence des monocristaux de KCl dopés par SrCl_2 (3%)	64
IV-4- Conclusion	64
Conclusion générale..	65
Références.....	67

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. Elles sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle.

Il est clairement établi, qu'à l'échelle du nanomètre, le comportement de la matière donne lieu à de nouvelles propriétés fondamentales. Ainsi les propriétés électroniques, magnétiques, structurales et optiques qui dépendent de la taille des nanostructures peuvent différer considérablement de celles du matériau massif.

Ces propriétés nouvelles font des nanomatériaux un sujet en pleine expansion, d'intérêt tant fondamental que pratique, particulièrement en catalyse. Celle-ci représente l'application la plus importante en physico-chimie de la matière ultra divisée en raison de l'augmentation du nombre de sites réactionnels, suite à l'importance que prend la surface par rapport au volume. Plus particulièrement, les nanoparticules d'or (Au) et d'argent (Ag) occupent une place importante dans divers domaines de science et de technologie en raison de leur propriétés scientifiques et de leur champ d'application (biologie, médecine, catalyse...etc).

Depuis plusieurs années, grâce à ces propriétés singulières, l'étude des nanoparticules a suscité beaucoup d'intérêt, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental. Le monde des nanosciences et des nanotechnologies –le « nano monde » - recouvre les objets de taille nanométrique dont certains phénomènes et effets sont inattendus. Ces spécificités leur ouvrent un large éventail d'applications et même pour certaines leur potentiel de développement est considérable [1].

On peut citer les nanosciences qui concernent l'étude des phénomènes observés dans des objets, des structures, des systèmes dont la taille est de quelques nanomètres (inférieur à 100 nm). Les nanotechnologies, qui sont un ensemble d'outils, d'instrument et, de techniques permettent aux nanosciences de progresser en offrant les moyens pour étudier, manipuler, fabriquer et mesurer les objets nanométriques. Les nanomatériaux sont des matériaux composés ou constitués complètement ou en partie de nano objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique.

On peut aussi citer les matériaux nano-poreux qui sont des matériaux dont lesquels les atomes laissent des pores de taille nanométrique qui peuvent être en forme de « cages » ou de tubes. Il existe aussi les nano-composites. Il faut savoir qu'un nano-composite est constitué de nano-objets incorporés dans une matrice d'oxyde ou de polymère. Selon leur nature, l'incorporation des nano-objets peut modifier les propriétés du matériau : résistance mécanique, flexibilité / rigidité, propriété thermiques, électriques, magnétiques ...

Un nano-objet est un objet dont toutes les dimensions dans l'espace sont de l'ordre du nanomètre (on entend là comprises entre 1 et 100 nm). Pour d'autres, il s'agit d'un corps dont au moins une des dimensions (longueur, diamètre, épaisseur) est de cet ordre. On peut citer aussi une nanoparticule qui est un assemblage de quelques centaines à quelques milliards d'atomes.

Les procédés actuels, permettant l'élaboration de nano-objets, sont classés en deux grandes catégories : l'élaboration par voie physique et l'élaboration par voie chimique. L'élaboration de nanoparticules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset pyrolyse laser) ou par bombardement.

L'objectif de ce travail consiste à préparer des composites avec une phase dont les particules sont de dimensions nanométriques en incorporant un dopant « SrCl_2 » dans les matrices cristallines d'halogénures alcalins KBr et KCl.

Cette étude se divise en quatre parties et s'effectue de la manière suivante :

Le premier chapitre donne un aperçu général sur les composites et l'importance scientifique et technologique relative à ces matériaux. Nous parlons également des propriétés des halogénures alcalins à l'état massif et nous donnons un aperçu sur les propriétés du composé SrCl_2 et ces applications.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes d'élaboration des nanocomposites et à la description du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des monocristaux étudiés.

Le troisième chapitre est réservé aux résultats de la caractérisation structurale des monocristaux (nanocomposites) étudiés à l'aide de la diffraction des rayons X, la spectrométrie Raman et la spectroscopie Infra-Rouge.

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

Le manuscrit sera sanctionné à la fin par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Généralités sur les Composites

I-1- INTRODUCTION

Un nanomatériau est constitué de nano-objets, dont la taille est comprise entre 1 et 100 nanomètres, qui présentent des propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique. Les nano-objets sont des particules, fibres ou tubes, qui peuvent être utilisés en tant que tels. On distingue deux classes de matériaux incorporant ces nano-objets:

Les matériaux nanostructurés : ceux-ci peuvent être nanostructures en surface.

Les nano composites : dans ce cas les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice, pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier les propriétés physiques [2]. La matrice est constituée de matériaux de différentes natures chimiques (inorganiques et organiques). Les propriétés spécifiques des nanomatériaux sont multiples: physiques, magnétiques, mécaniques, optiques, électriques, chimiques, thermiques, tribologiques... Ces propriétés spécifiques découlent notamment de deux caractéristiques des nano-objets : Leur très faible taille qui implique une quasi-absence de défauts et leur fort rapport entre les dimensions de surface et de volume. Du fait de leurs très faibles dimensions, les nano-objets ont des propriétés très différentes des matériaux massifs dans de nombreux domaines : optique, électrique, magnétique...

Le développement des nanomatériaux passe encore par la résolution de nombreux défis sur les plans scientifique et technique. Pour ce qui est des procédés de fabrication, deux aspects sont à distinguer :

- Dans le premier cas, l'élément clé est la mise au point de procédés compatibles avec une production industrielle sécurisée. A ce point de vue, les enjeux sont différents entre les nano-objets synthétiques (nanotubes de carbone....) et naturels (argile, mica, calcaire....).
- Dans le deuxième cas de l'élaboration des nanomatériaux, le point clé est la maîtrise de la structuration des nano-objets (matériaux nanostructurés) ou de leur répartition optimale dans les matrices (nanocomposites). La production des composites homogènes reste un verrou de l'industrialisation des composites en général.

Par ailleurs, le développement de ces technologies doit concilier le renforcement de la compréhension des aspects fondamentaux associés et la mise au point de matériaux dont les fonctionnalités répondent aux besoins du marché [3].

L'insertion de nanoparticules dans une matrice requière une interaction ou une compatibilité interfaciale entre les nanoparticules et la matrice. Le procédé d'élaboration du nanocomposite choisi ou mis au point doit permettre de disperser de manière uniforme et homogène les nanoparticules. Le choix de la matrice est principalement guidé, selon les

applications visées, par ses propriétés mécaniques, thermiques, électriques, optiques, sa stabilité chimique, éventuellement sa biocompatibilité ainsi que par ses propriétés hydrophobes / hydrophiles à l'équilibre et sa facilité de mise en forme.

I-2-IMPORTANCE SCIENTIFIQUE ET TECHNOLOGIQUE DES NANOCOMPOSITES.

La structuration des matériaux à l'échelle nano –métrique constitue un domaine de recherche et développement très prometteur. Dans ce paragraphe, nous présenterons les avantages ainsi que les applications envisagées pour la catalyse, la biologie, la physique, la médecine et l'industrie....

I-2-1- Les catalyseurs.

La catalyse a été très longtemps un domaine où les mécanismes des réactions catalytiques hétérogènes ne pouvaient être approchés que très qualitativement. Les catalyseurs sont constitués de particules métalliques de un à quelques nanomètres supportées (le plus souvent) sur des oxydes : La synthèse de matériaux nanocomposites catalyseurs est réalisée par l'association de nanoparticules métalliques et de nanoparticules d'oxydes de métaux tels que TiO_2 , ZrO_2 , Au et Cu [4]. Pour évaluer leurs propriétés catalytiques, les nanocomposites doivent présenter une certaine porosité afin de permettre l'accès des molécules aux sites actifs (nanoparticules métalliques). Il faut alors tenir compte de l'hétérogénéité intrinsèque des catalyseurs. Ces catalyseurs nanocomposites d'oxydes ont une grande variété d'applications potentielles, par exemple dans les systèmes d'émission de gaz d'échappement d'automobiles et de moteurs diesel, les réacteurs de conversion d'hydrocarbures, les filtres à air pour la conversion du monoxyde de carbone et/ou des composés organiques volatils d'intérieur et les articles à fumer.

I-2- 2- L'optique non linéaire

Un besoin croissant de nouveaux matériaux, permettant de protéger les utilisateurs contre l'irradiation ou une réflexion accidentelle d'un faisceau laser, se fait sentir. Ces nouveaux matériaux, appelés limiteurs optiques, ont pour but, tout en restant transparent à faible fluence, de diminuer brusquement l'énergie lumineuse transmise dessous au d'une valeur où elle ne présente plus de danger pour l'utilisateur, dès que celui-ci est touché par un faisceau puissant [1].

I-2-3- En nano- biologie

L'analyse des molécules biologiques telles que l'ADN est basée sur le procédé de séparation et de détection. La méthode de dépistage pour les molécules séparées détermine toute la sensibilité du système d'analyse. Jusqu'ici, plusieurs méthodes ont été présentées pour que la détection améliore la sensibilité [5] des sondes basées sur les nanoparticules d'Or employées dans l'identification des bactéries pathogènes en technologie d'ADN.

I.2. 4. En nano-médecine

L'utilisation des nanotechnologies et notamment de nanoparticules dans le cadre plus spécifique de la médecine (ce que l'on appelle désormais nanomédecine) connaît actuellement de grands progrès et devrait permettre d'améliorer la détection précoce et le traitement de nombreuses pathologies (par exemple les cancers, les maladies auto-immunes ou infectieuses). Le développement de ce type de technologies constitue donc un enjeu majeur de santé publique [6].

I-2-5- Domaines d'application des nanocomposites

Les nanomatériaux sont maintenant largement utilisés dans de nombreux secteurs et font partie de notre quotidien. Certains sont d'ores et déjà en phase de production industrielle.

En matière d'environnement, l'utilisation des nanomatériaux est envisagée pour la réduction des émissions de polluants, le traitement des effluents notamment par photocatalyse et la purification des gaz, la production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer, une meilleure utilisation, récupération et un meilleur recyclage des ressources existantes, des analyseurs chimiques spécifiques et multi-substances en temps réel. Les nanomatériaux pourront être développés notamment sous la forme de membranes organiques nano-fonctionnelles, de catalyseurs, de filtres, de céramiques nanoporeuses et d'aérogels dans divers domaines tels que l'énergie, le textile, la chimie, les cosmétiques, la santé, l'automobile l'aéronautique, l'électronique, la verrerie et les céramiques [7].

I-3- PROPRIETES DES HALOGENURES ALCALINS (KBr , KCl)

I-3-1- Le bromure de potassium (KBr)

Le bromure de potassium (KBr) est un sel largement utilisé comme antispasmodique et sédatif. De formule chimique KBr, il est composé d'ions de potassium (K^+) et de bromure (Br^-). Il est de couleur blanche ou incolore. Le tableau I.1 présente quelques propriétés physiques de KBr.

Propriétés physiques du Bromure de potassium (KBr)	
T° de fusion	734°C
T° ébullition	1435°C
Morphologie cristalline	{100} cubique
Structure	Cubique à faces centrées
Groupe d'espace	Fm3m
Formule	KBr
Clivage	Parfait selon {100}
Moment dipolaire	10.68 D 1
Masse molaire	119.002 g.mol ⁻¹
Masse volumique	2.75g/ml

Tableau I.1 : Propriétés physiques du bromure de potassium KBr..

On utilise le KBr dans l'industrie pharmaceutique et photographique. Il peut également être utilisé dans la préparation d'échantillons en analyse chimique (spectroscopie infrarouge).

I-3-2- Le chlorure de potassium (KCl)

Le chlorure de potassium est un composé chimique de formule KCl. Sa structure cristallographique est cubique à faces centrées du même type que le chlorure de sodium. Le chlorure de potassium est utilisé dans les denrées alimentaires comme remplacement du sel de cuisine (halite, NaCl) et en agriculture comme engrais.

La vitesse de croissance de chaque face est identique. Les caractéristiques cristallographiques qui le définissent sont décrites dans le tableau I.2.

Propriétés cristallographiques du chlorure de potassium (KCl)	
Nom minéralogique	Sylvite
Formule	KCl
Morphologie cristalline	{100} cubique
Structure	Cubique à faces centrées
Groupe d'espace	Fm3m
Paramètres de maille	a=6,293Å, Z =4, V=249,23Å ³
Clivage	Parfait selon {100}
Masse molaire	74,55g.mol ⁻¹
Densité	1,98g.cm ⁻³
T° de fusion	770°C-773°C

Tableau I.2: Caractéristiques du cristal de chlorure de potassium.

I-3-3- Structure cristalline des halogénures alcalins KBr et KCl

Les cristaux ioniques parfaits cristallisent en général dans diverses structures simples. La structure du chlorure de sodium NaCl (Fig.I.1) où on peut remplacer Na⁺ par K⁺ et Cl⁻ par Br⁻ 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 une structure cubique simple. Le groupe d'espace de la structure NaCl est Fm3m avec le paramètre de maille a= 0,66005 nm pour KBr et a= 0,62917 nm pour KCl.

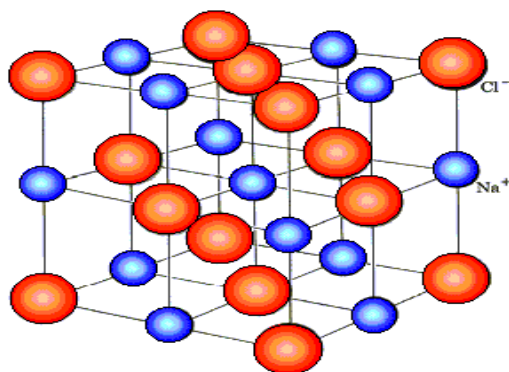


Fig.I.1 : Structure cristalline des halogénures alcalins KBr et KCl.

I-4- PROPRIETES DU CHLORURE DE STRONTIUM SrCl₂

I-4-1- Le chlorure du strontium SrCl₂

Le chlorure de strontium est un sel de strontium et du chlore. Le chlore est un halogène tandis que le strontium appartenant aux métaux alcalino-terreux. Le chlorure de strontium est un précurseur pour le strontium. Le chlorure de strontium est de couleur blanche (Fig.I.2) et peut être préparé en traitant l'hydroxyde de strontium ou de carbonate de strontium avec de l'acide chlorhydrique.

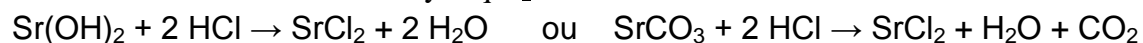


Fig.I.2 : Le sel du chlorure de Strontium

Le tableau I.3 présente certaines propriétés du chlorure du strontium

Propriétés chimiques		Propriétés physiques	
Formule chimique brute	SrCl ₂	T° fusion	874 °C
Masse molaire	158.53g/mole	T° ébullition	1 250 °C
		Solubilité	54.7 g/100g eau à 25°C
		Masse volumique	3,052

Tableau I.3 : Quelques propriétés du chlorure de strontium

La cristallisation dans une solution aqueuse froide donne l'hexahydraté, SrCl₂·6H₂O. La déshydratation de ce sel se fait par étapes et elle commence au-dessus de 61 °C et la déshydratation complète survient à 320 °C.

I-4-2- Structure de SrCl₂

Le solide adopte une structure rutil déformée. Dans sa phase gazeuse, la molécule SrCl₂ est non-linéaire avec un angle Cl-Sr-Cl de 130° environ. Ceci est une exception à la théorie qui prédit une structure linéaire. En se basant sur des calculs ab-initio des chercheurs proposent le fait que les contributions des orbitales *d* au-dessous de la couche de valence en sont responsables. Une autre proposition avance l'hypothèse de la polarisation du noyau des électrons de l'atome de strontium qui provoque une distorsion de la densité électronique de base qui interagit avec les liens Sr-Cl.

I-4-3- Utilisations du chlorure de strontium

Les diverses applications du Chlorure de Strontium sont :

- Pyrotechnie: intense colorant rouge
- Dans les peintures et/ou en tant que pigment
- Dans les dentifrices pour diminuer la sensibilité dentaire
- Dans la fabrication de tubes luminescents
- Dans le traitement des métaux
- Dans les aquariums d'eau de mer.
- Comme additif dans les bains de trempage

I-5- PROPRIETES PHYSIQUES DES NANOCOMPOSITES EN FONCTION DES PHASES PRESENTES

Les chercheurs se sont passionnés pour les propriétés physiques des nanomatériaux, liées à leur très faible taille. Cette particularité fait que ces nanomatériaux représentent un état de la matière intermédiaire entre la molécule et le cristal massif. Cet intérêt accordé aux nanomatériaux est surtout dû à leurs propriétés qui peuvent changer considérablement lorsqu'on passe de l'état massif à l'état nanométrique. On peut distinguer l'influence de deux paramètres : La réduction du volume V et l'augmentation du rapport surface / volume (S/V).

I-5-1- Propriétés thermiques

La température de fusion d'un matériau peut considérablement diminuer lorsqu'on passe de l'état massif à l'état nanométrique ; alors que sa ductilité thermique va augmenter. Ces caractéristiques vont influencer les propriétés thermiques du composite contenant des nanoparticules [8].

I-5-2- Propriétés mécaniques.

Pour mieux apprécier les variations des propriétés mécaniques des nanomatériaux, il faut comprendre le comportement de plusieurs de leurs défauts ; car ce sont eux qui déterminent le comportement mécanique des nanomatériaux. Dans les matières nanométriques, les propriétés élastiques des défauts sont fortement modifiées par l'interaction avec les surfaces. Par l'incorporation de nanoparticules spécifiques dans des composites on peut augmenter considérablement leur résistance mécanique [9].

I-5-3- Propriétés magnétiques

A l'échelle nanométrique, l'énergie d'anisotropie magnéto cristalline étant proportionnelle au volume peut ne plus être largement prépondérante devant l'énergie thermique KT ; la fréquence f de relaxation du moment magnétique le long de son axe de facile aimantation peut alors devenir très élevée, ce qui entraîne une perte d'information magnétique [10].

I-5-4- Propriétés électroniques

On peut changer fortement les propriétés électroniques d'un matériau en comprimant le nuage des électrons et des trous par la réduction d'une ou de plusieurs de ses dimensions à l'échelle nanométrique [11].

I-5-5- Propriétés optiques

Les matériaux nanocomposites formés à partir de particules métalliques incluses dans une matrice diélectrique présentent des propriétés singulières que l'on ne retrouve pas dans les matériaux massifs étant donné la taille nanométrique des particules métalliques. Particulièrement, la résonance des électrons de conduction du métal sous l'excitation d'une lumière incidente qui donne lieu à l'apparition d'une bande d'absorption dans le visible ayant une influence drastique sur les propriétés optiques du nanocomposite [12]. La position, la largeur et l'amplitude de cette bande d'absorption dépendent des caractéristiques nanostructurales du nanocomposite, notamment : la nature et la concentration du métal, la taille des nanoparticules, leur forme et l'indice de réfraction de la matrice hôte [13,14].

I-6- CONCLUSION

Les nanocomposites peuvent être constitués d'une matrice inorganique chargée par un pigment organique ou par une matrice organiques chargée par des nanoparticules inorganiques ou encore par une matrice inorganique chargée par des nanoparticules métalliques ou semi-conductrices. D'où les nombreuses méthodes proposées dans la littérature pour la fabrication des nanocomposites. Ces méthodes sont établies en relation avec la nature chimique des constituants du nanocomposite et aussi dépendent des propriétés désirées pour le nanocomposite à fabriquer. Les propriétés résultantes chez les nanocomposites sont très intéressantes et ont donné lieu à de nombreuses applications et dans tous les secteurs industriels. Ces nanocomposites peuvent être fabriqués sous différentes formes (couches minces, naoparticules, corps massifs, diverses dimensions...). Grâce aux effets de surface et/ou de taille engendrés par la miniaturisation des charges, les nanocomposites peuvent présenter des propriétés améliorées par rapport aux composites classiques telles que la conductivité électrique, la résistance mécanique, ainsi que diverses propriétés et particulièrement optiques.

CHAPITRE II

Elaboration des Matériaux Etudiés

II-1- INTRODUCTION:

Les nanomatériaux, comme l'indique leur nom, sont constitués par des particules ou agrégats dont la taille peut être comprise entre quelques nanomètres et 100 nm. Pour obtenir des matériaux de taille nanométrique, plusieurs méthodes ont déjà été développées. Selon la nature et la forme du matériau recherché, on a recours à des méthodes physiques, chimiques ou même biologiques. L'élaboration, l'étude et la manipulation de ce type de matériaux s'inscrit dans un domaine tout à fait nouveau appelé : Les nanotechnologies [15].

Les nanomatériaux sont généralement utilisés sous quatre formes principales :

- Compacte comme dans les céramiques et métaux structurés.
- Couche mince comme le dépôt des agrégats sur substrats.
- Nano poreuse, comme dans les architectures générées par réplique d'assemblées moléculaires organisées.
- Dispersée, aléatoire ou organisée comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.

Les diverses méthodes d'élaboration des nanomatériaux sont répertoriées selon le moyen de contrôle de la dimension des cristallites [16]

II-2- METHODES D'ELABORATION DES NANOMATERIAUX

II-2-1- Les méthodes physiques

Dans cette catégorie la formation des nanocristaux est principalement basée sur la nucléation et la condensation de la matière évaporée.

II.2.1.1. *Méthode de formation des nanocristaux par condensation de défauts.*

Dans cette méthode, une matrice cristalline ou amorphe, chauffée près de sa température de fusion est déposée dans la vapeur de la substance à étudier, ainsi il se forme des défauts ponctuels à la surface qui se condensent et se coagulent entraînant la coalescence de la substance dans la matrice. Les agrégats obtenus sont de taille nanométrique [17]

II.2. 1.2. *Le dépôt des nanoparticules par évaporation thermique*

La figure II-1 montre le principe de cette méthode. La technique de l'évaporation thermique est simple et consiste à chauffer par effet joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur des substrats prévus pour cet effet. Le matériau à déposer est placé dans un creuset adéquat [18].

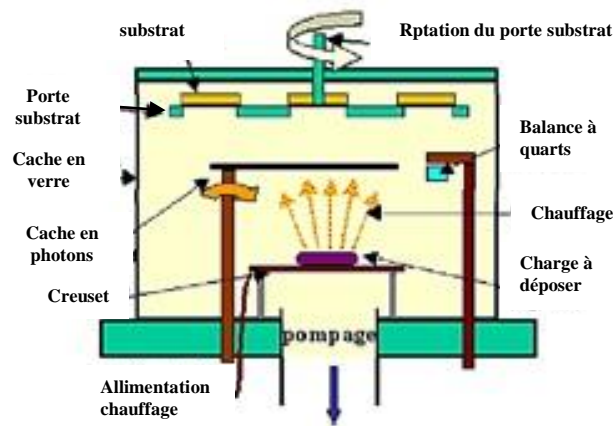


Figure II.1: Principe de dépôt de couches minces par évaporation thermique [18].

II.2.1.3. Le dépôt des nanomatériaux par ablation laser.

Le dépôt de couches minces par ablation laser (PLD) a été réalisé en 1965 par Smith et Umer. Le principe de PLD consiste à focaliser un faisceau laser pulsé de forte puissance (50 à 500 MW/cm²) sur la surface d'un solide (cible) afin de l'évaporer. Au-dessus du seuil d'ablation des électrons, des agglomérats et des amas sont éjectés de la cible et il apparaît un plasma qui a une très forte densité de particules et une température d'excitation élevée. La croissance de nano-cristaux par condensation des espèces émises par la cible se produit alors dans cette phase gazeuse dans une gamme de pression bien définie (0.5 à 100 mbar). Il est ainsi possible de former, par cette méthode, des nano-cristaux (de taille relativement bien définie, inférieure à 10 nm) de composés divers tels que le GaAs, le InP ou bien des oxydes de compositions complexes difficilement synthétisables par les techniques classiques de la chimie des solutions [19].

II.2.1.4. Formation des nanomatériaux par la méthode d'évaporation par étincelle électrique

C'est une méthode adoptée habituellement pour produire des alliages amorphes ainsi que des matériaux nanocristallins comme : Cr₂O₃, SnO, Cr₃O₄, Al₂O₃ [20,21]. Dans cette méthode, une tension électrique est appliquée entre deux électrodes du matériau submergé dans un fluide diélectrique. Il y a alors apparition d'une étincelle électrique par réaction entre le fluide et les électrodes (le matériau dont ils sont constitués) ; un plasma se produit ainsi dans une colonne entre les électrodes d'un diamètre de 50 μm environ et d'une longueur de quelques dizaines de microns. Le plasma fournit une basse décharge de résistance dont cette

dernière est chauffée par un courant de 100 à 2000 A et sa température peut arriver à 10^4 K . La colonne du plasma fond une fois que l'impulsion du voltage est terminée. Le matériau s'évapore et se condense, en se refroidissant, il y a une formation d'une poudre de grains fins de taille nanométrique (10 à 100 nm) (Fig. II-2).

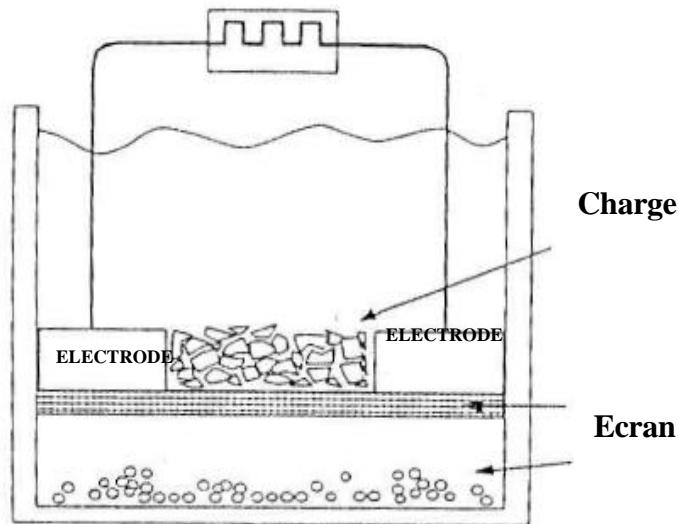


Fig. II-2: Schéma des composants de l'appareil utilisé dans la méthode de l'évaporation par étincelle électrique [20]

II.2.1.5. Formation des nanomatériaux par la méthode d'évaporation par rayons lasers.

Dans cette méthode, la formation du nanomatériau a lieu dans une enceinte constituée de deux plaques horizontales circulaires, en acier inoxydable, séparées d'un cylindre en verre où règne un gaz inerte ou actif (l'oxygène dans le cas des oxydes). Le matériau à étudier et la plaque inférieure sont maintenus à une température plus élevée que la température de la plaque supérieure. Cette dernière est refroidie par un gaz liquide. Les atomes du matériau sont arrachés (évaporation) par impulsion laser. Avec l'utilisation du laser Nd:YAG (532 nm), on peut arracher jusqu'à 10^{14} atomes par impulsion de 10^{-8} s. Dans le cas des oxydes des métaux, les atomes chauds arrachés vont réagir avec le gaz actif (oxygène) et forment les molécules du métal oxyde. Vu que la plaque supérieure est à basse température, le mécanisme de germination se déclenche et il y a formation de poudres nanométriques et d'agrégats [22].

II.2.1.6. Obtention des nanomatériaux par la méthode d'évaporation par rayons solaires.

En général, l'évaporation solaire est un procédé lent et encombrant. Dans le cas de la fabrication des nanocristaux, les rayons solaires sont utilisés dans un milieu inerte. La poudre est déposée sur un substrat en cuivre de forme plane, relié à un système derefroidissement afin d'éviter la contamination de la matière par le cuivre [23,24]. un miroirparabolique réfractaire est placé au dessus du support. Après l'évaporation de la matière désirée, il y a une condensation sur les parois d'un ballon en verre ; par un simple grattage, la poudre des nano cristaux est collectée. La figure II-3 schématise cette technique.

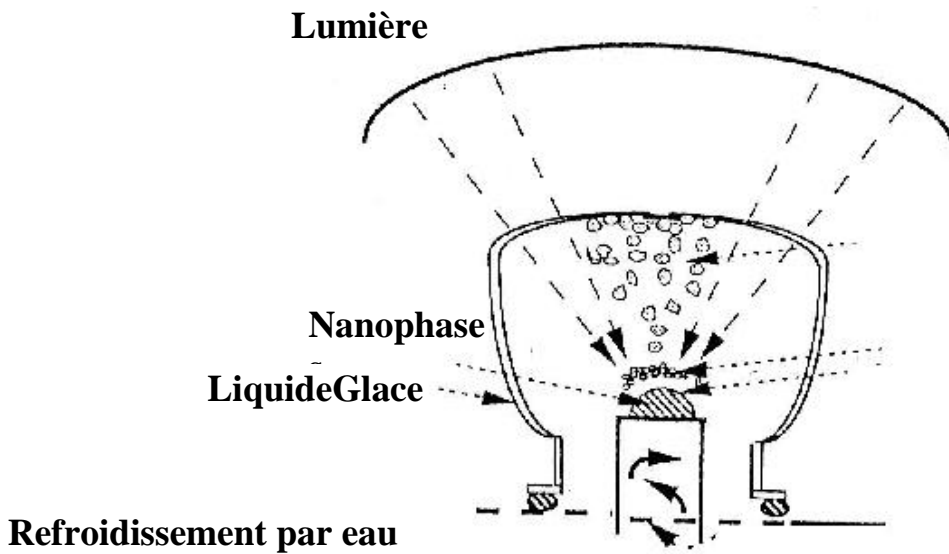


Fig. II-3: Présentation schématique du processus de fabrication des nanomatériaux par évaporation solaire [23].

II-2-1-7-Méthode de formation des nanoparticules à l'aide de l'évaporation par pulvérisation cathodique

La pulvérisation ionique est l'arrachement des ions ou des atomes qui constituent un matériau en le bombardant par des ions. Cette méthode permet d'obtenir des couches très minces de nano cristaux avec une bonne qualité cristalline. La figure II.4 schématise le principe de la pulvérisation cathodique. Dans le cas des oxydes (TiO_2 , ZnO), il est nécessaire d'introduire de l'oxygène vu que le matériau à pulvériser est un métal.

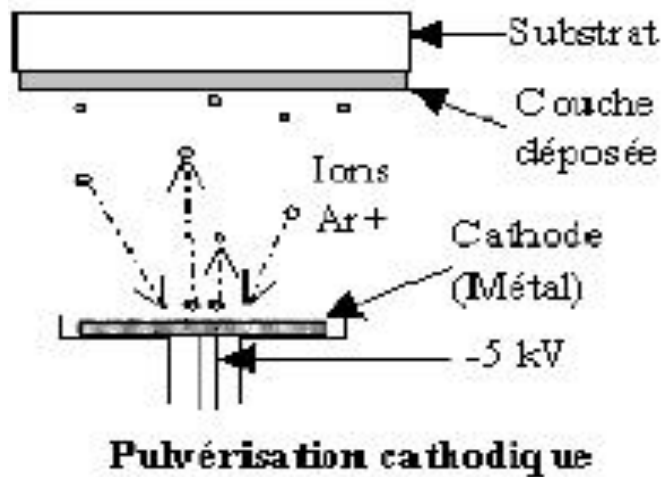


Fig. II-4: Principe de la méthode de dépôt de couches minces cristallisées obtenues par pulvérisation cathodique [25].

II-2-2- Les méthodes chimiques

Le principe des méthodes chimiques repose sur les techniques de précipitation. On peut citer à titre d'exemple le procédé sol-gel, la synthèse à partir d'une micro émulsion et les différentes techniques dont le principe repose sur l'implantation ionique.

II-2-2-1 Techniques sol-gel:

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'oxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques. Cette voie de synthèse est très séduisante par sa simplicité et par les bons résultats qu'elle permet d'obtenir avec les nano-cristaux de CdS inclus dans des matrices de verre [26].

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

II-2-2-2- Formation de nanoparticules par réaction en phase vapeur

A la vapeur produite à partir d'un matériau source, on substitue des gaz réactifs ou des produits réactifs pulvérulents qui sont mélangés au gaz neutre porteur avant d'être introduits dans la chambre de réaction. Ici il convient d'ajuster les paramètres de l'élaboration

de façon à éviter la croissance et l'agglomération des particules formées. Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux semi-conducteurs, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone et le diamant [27]

II-2-2-3 Formation de nanoparticules par réaction 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 (pH, concentration en réactant ou en solvant). On distingue les procédés suivants:

- la co-précipitation chimique qui est facile à mettre en œuvre; elle est la plus utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux bon marché.
- l'hydrolyse qui permet de produire des particules fines, sphériques avec une grande pureté chimique, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

II-2-2-4 Formation de nanoparticules par réaction en milieu solide.

Dans ce paragraphe, se retrouvent des méthodes très diverses: La cristallisation d'alliages métalliques amorphes (cristallites de Nd-Fe-B) [28]. La synthèse par diffusion à l'état solide de nanoparticules au sein d'un verre puis cristallisation) par exemple amas de semi-conducteurs : (CdS, CdTe, CuCl). Dans certains cas les amas sont séparés par dissolution de la matrice. La synthèse au sein de polymères comme le Nafion qui présentent des sites échangeurs d'ions (par exemple particules de Fe₂O₃) [29].

II-2-2-5 Elaboration par implantation ionique

L'implantation ionique est une technique largement utilisée depuis plus de vingt ans dans l'industrie des semi-conducteurs; elle s'est ensuite développée et utilisée dans le domaine de la métallurgie, du biomédical et du spatial. Cette technique, qui consiste à accélérer des ions pour les faire pénétrer dans une cible, permet d'implanter tous types d'ions dans tous les matériaux (aciers, aluminium, céramique). Pour une énergie comprise entre quelques keV et 1 MeV, la pénétration des ions reste faible (inférieure au micron), mais entraîne une modification des propriétés de surface sans altérer celles du volume. Les non-linéarités optiques des matériaux élaborés par cette technique résultent de l'agrégation d'atomes dans la matrice sous forme de colloïdes de dimensions nanométriques, responsables d'effets de confinement diélectrique et quantique [30].

II-3- PRINCIPE DE LA METHODE UTILISEE POUR L'ELABORATION DES MATERIAUX ETUDIES

II.3.1. La méthode CZOCHRALSKI

La technique la plus couramment utilisée aujourd'hui pour la production de nombreux monocristaux est le tirage par la méthode de CZOCHRALSKI. Elle consiste à cristalliser le matériau à partir de sa phase liquide en trempant à la surface du bain fondu un germe monocristallin orienté du cristal à obtenir. Le bain se solidifie sur le germe légèrement plus froid. Le cristal formé est extrait en tirant lentement ce germe vers le haut. On peut contrôler le diamètre de croissance du cristal en faisant varier la température du bain ou la vitesse de tirage. Aujourd'hui on utilise une pesée du cristal (ou du creuset) pour contrôler le diamètre du cristal. La température du bain, du moins à l'interface, est fixée par l'équilibre solide-liquide. La pesée du cristal n'est pas utilisée pour le silicium car le solide est plus léger que le liquide.

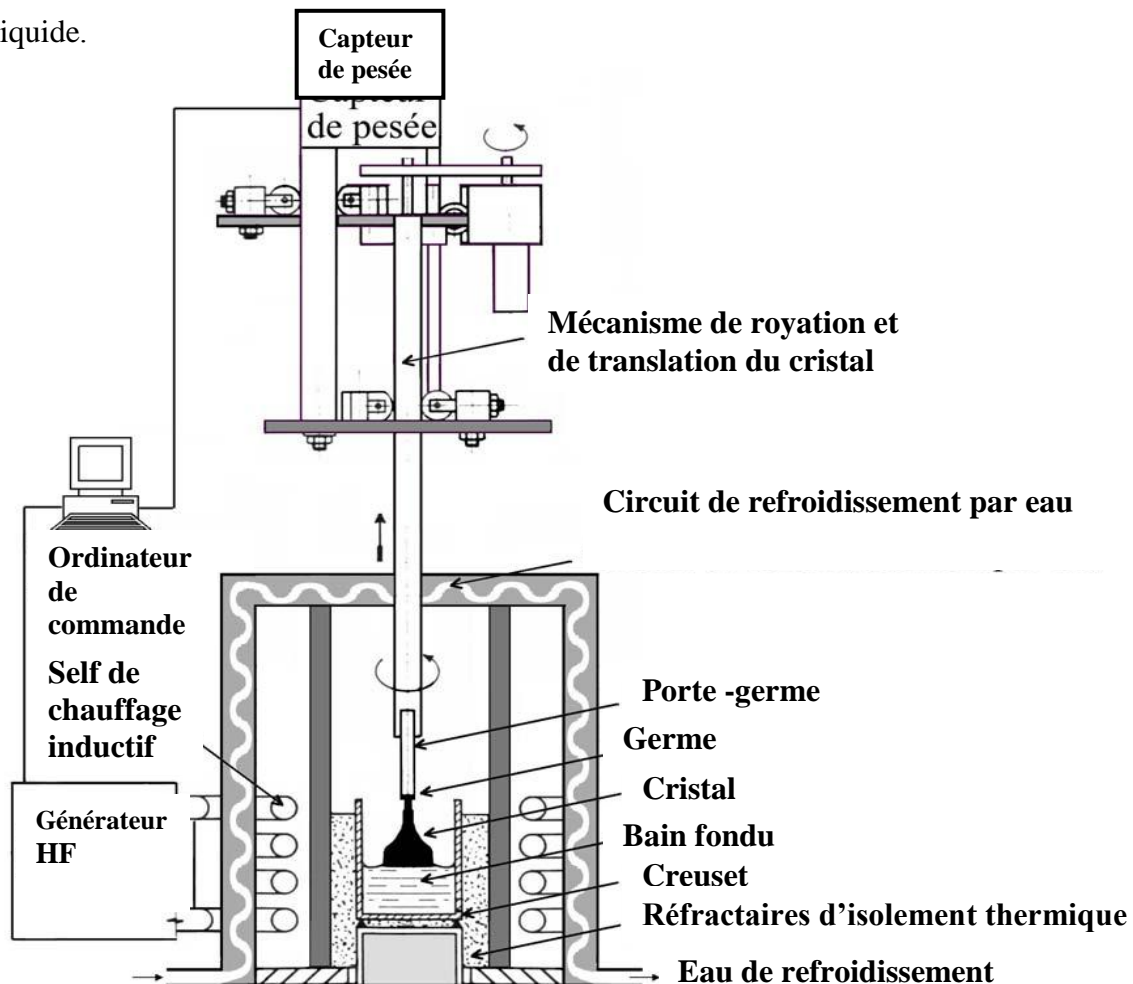


Fig II-5. Principe de la méthode de tirage CZOCHRALSKI

Un appareillage CZOCHRASKI est généralement composé de 2 parties : une partie supérieure supportant la tête de tirage et une partie inférieure où se trouve le creuset calorifugé, chauffé par induction haute fréquence (Fig. II-5) .

Pour certains cristaux (silicium, LiNbO_3), par exemple un chauffage résistif peut être utilisé .L'ensemble doit pouvoir travailler aussi bien à l'air ambiant que sous gaz inerte ou sous vide .La perfection du cristal est souvent liée à la précision mécanique du dispositif de tirage, à la sensibilité de la pesée et au dispositif thermique entourant le creuset. L'interface de croissance que l'on peut ajuster en jouant sur la vitesse de rotation du germe doit être la plus plate possible afin d'éviter les tensions qui ont pour effet d'augmenter fortement la densité de dislocations .Du fait des hautes températures de fusion, les creusets doivent être constitués d'un matériau neutre chimiquement vis-à-vis du matériau à élaborer et de l'atmosphère, ce qui impose des métaux nobles : platine ou iridium pour les oxydes .

La croissance est généralement décomposée en 3 phases:

1-l'affinage du diamètre du germe (quelques millimètres) qui permet d'éliminer les défauts en provenance de celui-ci.

2-la réalisation de la tête du cristal qui consiste à atteindre plus ou moins rapidement le diamètre nominal du cristal (25, 50, 75, 100... millimètres), ce qui permet de diminuer certains défauts du type dislocations par exemple.

3-le tirage du diamètre qui doit être le plus stable possible.

En fin de tirage le cristal est soulevé lentement du bain, puis une rampe de refroidissement est appliquée.

Les vitesses de croissance utilisées pour la technique de CZOCHRASKI sont de l'ordre de quelques mm/heure pour les matériaux non dopés. En cas de dopage, notamment en vue d'un effet laser (néodyme dans YAG par exemple), il est nécessaire de diminuer fortement cette vitesse jusqu'à quelques dixièmes de mm par heure [1]. Cette réduction a pour effet d'éviter les défauts liés à des phénomènes locaux de surfusion (appelés striations) et d'obtenir une concentration en dopant la plus homogène possible dans le cristal. Ce problème est particulièrement critique dans le cas de substitutions de cations ayant des rayons ioniques très différents. Pour certains cristaux particulièrement sensibles aux chocs thermiques (LiNbO_3 ou LaTiO_3 par exemple), un four auxiliaire de recuit peut être ajouté [31] Les conditions de croissance dépendent fortement des cristaux étudiés. Outre les grenats (aluminates, gallates...), niobates et tantalates de lithium, la méthode de CZOCHRASKI permet d'obtenir de nombreux monocristaux (Fig. II-6) [32].

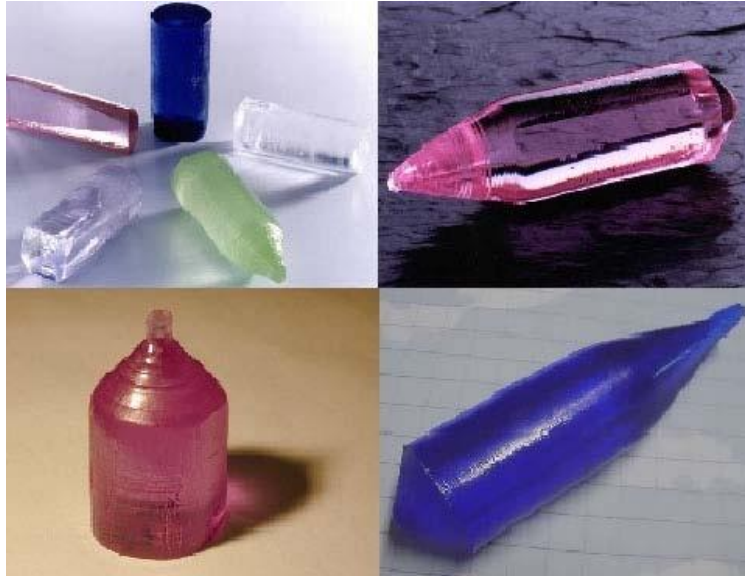


Figure II.6 : Exemples de monocristaux obtenus par la méthode de Czochralski [32].

Cette méthode est essentiellement utilisée pour la croissance de gros cristaux d'halogénures alcalins (NaI, CsI...) Certains monocristaux semi-conducteurs et composés optoélectroniques (GaAs, InP...) sont difficiles à obtenir en raison de la dissociation du bain en cours de croissance. Une des solutions retenues pour éviter cet inconvénient consiste à emprisonner le bain [33]. Ceci a permis de mettre au point des techniques de tirage, soit à travers un encapsulant, soit dans une ampoule scellée, soit sous pression contrôlée (quelques atmosphères pour GaAs).

II.3.2. Avantages et inconvénients liés à la méthode de CZOCHRALSKI.

Cette méthode présente de nombreux avantages tels que:

1. Le contrôle visuel permet d'agir en temps réel sur les conditions de croissance (température, vitesse de tirage)
2. 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 .
3. La direction de croissance peut être contrôlée en utilisant un germe orienté .
4. La vitesse de tirage peut être très rapide (jusqu'à 1 cm/h) et la dimension des monocristaux peut être très importante (jusqu'à plusieurs mètres de longueur pour le tirage de barreau de silicium milieu industriel). Cependant ils existent certains inconvénients inhérents à l'appareillage utilisé et qu'il faut prendre en considération du fait que le creuset est ouvert sur l'atmosphère du four. Un composé caractérisé par une forte pression de vapeur saturante à la température de fusion du mélange peut s'évaporer durant la synthèse. Cette

vaporisation engendre d'une part un dépôt sur la surface intérieure du four et sur les hublots de contrôle et, d'autre part, modifie les proportions du mélange. C'est notamment le cas des composés à hautes températures de fusion.

II-3-3- ELABORATION DES MATERIAUX ETUDIÉS

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.7 montre un monocristal de KBr pendant la croissance. On peut constater la morphologie cylindrique régulière que présente ce monocristal.



Fig.II.7 : Monocristal de KBr pendant la croissance

L'appareillage utilisé (Fig.II.8) est composé des éléments suivants :



Fig. II-8: Photographie de l'appareil de CZOCHRALSKI utilisé

a. 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).

b. 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'habacle 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.

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

d. 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.

e. 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. L'appareil de CZOCHRALSKI du laboratoire de cristallographie de l'université MENTOURI Constantine utilisé pour l'élaboration de nos échantillons est constitué de deux parties dont l'une est mécanique et l'autre thermique (Fig. II-8).

II.3.4. Partie mécanique : elle comporte:

a) Moteur A: c'est un moteur électrique dont l'arbre est relié à une vis sans fin, l'alimentation est réglée par un rhéostat, pour obtenir des vitesses de rotation allant de zéro jusqu'à 7 tr/min. Ce moteur est fixé en haut de l'appareil à l'aide d'une charpente métallique.

- b) Vis sans fin: c'est une tige en acier fileté de pas 1,25 mm. Elle permet la translation verticale du porte germe et se termine par une petite manivelle qui permet la translation rapide ainsi que l'ajustement du tube germe au début et à la fin de la croissance de chaque cristal.
- c) Moteur B: c'est un petit moteur dont la vitesse est constante et vaux un tour par minute. Il assure la rotation du porte germe à l'aide de pignons et courroie dentée.
- d) Porte germe : c'est une tige en acier inoxydable creuse. Sur le bout inférieur de la tige est fixé untube de diamètre 3 mm utilisé comme germe pendant la croissance.
- e) Petite plate forme: pour obtenir le mouvement hélicoïdal du porte germe, une combinaison de deuxmouvements de rotation et translation est nécessaire. Pour cela, on a recours à une petite plate forme à la quelle est solidaire le moteur (B) ainsi que le porte germe à l'aide d'un roulement. Cette plate forme se déplace verticalement sous l'action de la vis sans fin.
- f) Guides: afin de minimiser les vibrations dues au moteur et d'assurer l'alignement de l'axe duporte germe avec celui du four on utilise des guides fixés à la charpente métallique.

II.3.5. Partie thermique : elle comporte:

- a) Four: c'est un four tubulaire a résistance électrique. Les fils généralement de nature nickel-chromekantal ou tungstène.
- b) Système de régulation de la température: le contrôle de la température lors de la croissance à l'intérieur du four s'effectue aux moyens de thermocouples placés à côté des résistances chauffanteset liés à un contrôleur électrique permettant de connaître la température, ce dernier actionne uninterrupteur, lequel ouvre et ferme le circuit d'alimentation des éléments chauffants du four.
- c) Creuset: il joue un rôle très important dans la croissance des cristaux, le choix de celui-ci dépendde plusieurs facteurs, il doit :
- Supporter les hautes températures.
 - Etre inerte chimiquement vis-à-vis à la fusion.
 - Pas transmettre d'impuretés à la fusion.
 - Etre facile à nettoyer.

Remarque:

La technique de CZOCHRALSKI nécessite, pour le tirage des monocristaux, l'utilisation des germes par exemple:

-Germe monocristallin de même nature ou de nature différente, pour obtenir une croissance orientée.

-Tube en métal ou en céramique ou en quartz pour obtenir une croissance non Orientée.

Le tube est généralement utilisé pour la croissance non orientée et pour la préparation des germes. Il doit être insoluble dans la fusion, avoir une haute température de fusion et être chimiquement compatible avec celle-ci. Lorsque le tube pénètre légèrement dans le liquide en surfusion, les particules s'y attachent et forment un amas polycristallin autour de celui-ci. Pour avoir un monocristal, il est nécessaire de surmonter le problème de polycristallisation. Pour cela on a recours à l'étranglement du cristal qui s'effectue par augmentation de la vitesse du tirage ou de la température de la fusion. Ce phénomène peut être répété plusieurs fois jusqu'à avoir un seul grain.

II.4. DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS ÉLABORÉS

II.4.1. 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 qui sont dues à la rotation du germe pendant la croissance.

Les défauts internes seront étudiés par une analyse aux rayons X.

Nous avons rencontré quelques difficultés mineures lors des premiers essais, au début de l'élaboration de nos échantillons, mais par la suite tout est rentré dans l'ordre et la méthode est mieux maîtrisée.

Actuellement, cette méthode nous permet d'obtenir ou de tirer d'une manière reproductible des cristaux de plus de 80 mm de long et 15 mm de diamètre. Le recuit de ces cristaux améliore grandement leur qualité cristalline. Les échantillons obtenus ont été découpés par clivage, sous forme de pastilles de 3 à 4 mm d'épaisseur (Fig. II.9) pour les besoins des caractérisations structurale et optique envisagées.



Figure II.9 : Clivage des monocristaux élaborés

CHAPITRE III

Caractérisations Structurales des Matériaux Elaborés

III-1- INTRODUCTION

Pour procéder à une analyse qualitative et quantitative des matériaux plusieurs méthodes de caractérisation complémentaires sont utilisées telles que la diffraction X, la spectroscopie Raman, la spectroscopie Infrarouge et la microscopie optique. Ces méthodes permettent d'accéder à des informations concernant la structure, la symétrie, la morphologie, la concentration des constituants chimiques et la taille des cristallites

III-2- CARACTERISATION PAR LA DIFFRACTION X

III-2-1- Introduction.

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans les matériaux analysés et offre la possibilité d'établir leur composition chimique. Aussi elle permet d'évaluer leur degré de cristallinité. Egalement elle donne la possibilité d'estimer les dimensions des cristallites. La diffraction des rayons X présente l'avantage d'être une méthode d'analyse non destructive et s'accommode avec les petits échantillons sous diverses formes (monocristallines, polycristallines et couches minces). Pour effectuer la caractérisation par la diffraction X, plusieurs montages ont été réalisés et ce en fonction de la nature, des dimensions de l'échantillon ainsi que des informations recherchées (diffractomètre pour monocristal, diffractomètre pour poudre cristalline...).

III-2-2- Principe de la diffraction des rayons X.

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 0.01 et 10 Å. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est compris entre 0,1 et 10 Å.

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'ils interagissent avec la matière organisée (ordonnée). L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par les atomes. La diffraction dépend donc de la structure cristallographique des matériaux.

Un faisceau incident de rayons X monochromatiques est focalisé sur l'échantillon à caractériser, de ce fait il interagit avec le nuage électronique des atomes. Si l'échantillon présente une structure cristalline il peut y avoir un phénomène de diffraction, lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase. La diffraction est possible lorsque la condition de Bragg est satisfaite :

$$2 d_{(hkl)} \sin\theta = n \lambda \quad \text{relation (III.1)}$$

Tel que: $d_{(hkl)}$ représente la distance interréticulaire du réseau cristallin.

λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

θ représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance interréticulaire $d_{(hkl)}$ est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un certain angle d'incidence θ .

III-2-3- Principe de fonctionnement du diffractomètre pour poudres.

Comme tous les appareils utilisant les rayonnements corpusculaires ou photoniques le diffractomètre est constitué de trois éléments fondamentaux :

- La source du rayonnement (tube à rayons X).
- Le porte échantillon.
- Le système de détection.

La figure III-1 représente un diffractomètre du type PANalytical X Pert PRO.

Un balayage des angles θ est effectué. Lorsqu'un angle θ correspondant à une famille de plans (hkl) pour qui la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Après la détection des photons, le détecteur lestransforme en charge électrique, ensuite ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.



Figure III.1:Diffractomètre PANalyticalXPert PRO (Université Mentouri Constantine)

La procédure d'identification du réseau cristallin de la matière analysée est basée sur la méthode de diffraction par les poudres dans laquelle on suppose que la probabilité de trouver une famille de plans (hkl) en position de Bragg est identique à toute autre famille ($h_i k_i l_i$) ce qui est le cas dans un assemblage de cristaux fins ou dans un échantillon polycristallin. C'est de cette façon qu'a été construite la banque de données des échantillons de référence JCPDS. Une fois que le composé est identifié, on peut vérifier par exemple si l'échantillon présente une orientation préférentielle en comparant les intensités diffractées de chaque pic avec celles de l'échantillon de référence en poudre.

III-3- ETUDE DES SPECTRES DE DIFFRACTION X DES MATERIAUX ETUDIÉS

Les spectres de diffraction des matériaux étudiés ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre PANalyticalXpert pro en utilisant la longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}$ du Cuivre (1.5406 Å).

III-3-1- Spectres de diffraction X des matériaux de base KBr, KCl et $SrCl_2(H_2O)$

III-3-1-1- *Spectre de diffraction X de la poudre de $SrCl_2(H_2O)$ utilisée pour le dopage des matrices KBr et KCl.*

Sur la figure III-2 est représenté le spectre de diffraction des rayons X obtenu à partir d'une poudre polycristalline du composé $SrCl_2(H_2O)$. Sur ce spectre on observe plusieurs pics dont les positions angulaires et les intensités des pics comparées aux données de la fiche JCPDS 76-2234, nous renseignent que les cristallites de cette poudre correspondent au composé $SrCl_2(H_2O)$ qui cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma et les paramètres $a= 10.68\text{Å}$, $b=4.16\text{Å}$, $c=8.86\text{Å}$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (Tableau III.1).

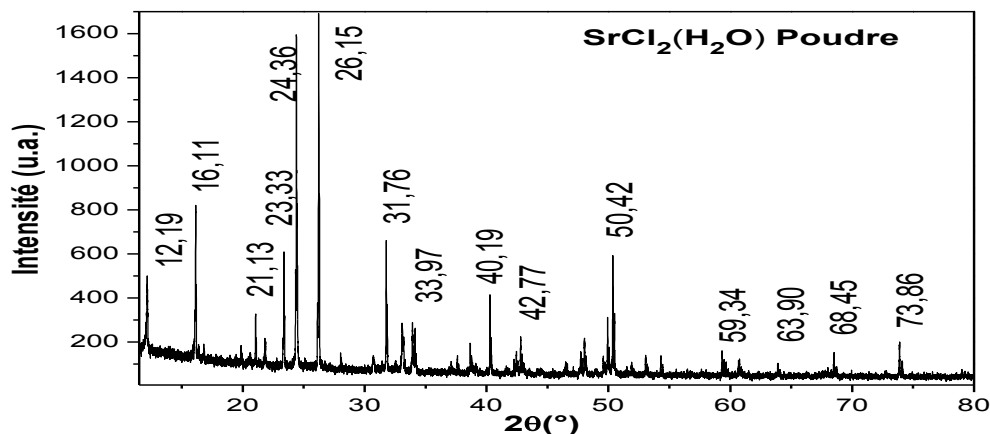


Figure III-2 : Spectre de diffraction X de la poudre des cristallites de $SrCl_2(H_2O)$

76-2234		Wavelength= 1.54056					C				
SrCl ₂ (H ₂ O)		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Strontium Chloride Hydrate		12.871	501	1	0	1	42.750	40	5	0	1
		16.279	524	2	0	0	43.450	275	0	2	0
		19.125	286	2	0	1	44.089	42	2	0	4
		20.018	16	0	0	2	44.707	28	4	1	2
		21.633	317	1	0	2	45.275	117	4	0	3
		23.596	140	0	1	1	45.504	35	1	2	1
		24.992	479	1	1	1	46.448	10	5	0	2
		25.908	28	2	0	2	46.694	48	2	2	0
		26.531	173	3	0	1	47.170	2	1	1	4
		28.801	91	2	1	1	47.872	37	2	2	1
		30.564	999*	1	1	2	48.255	20	5	1	1
		31.855	399	3	0	2	48.255	0	2	2	2
		32.898	136	4	0	0	49.039	60	1	2	2
		33.799	109	2	1	2	49.477	6	2	1	4
		34.291	138	3	1	1	50.269	10	6	0	0
		34.459	141	4	0	1	50.565	5	4	1	3
		34.459	2	0	3		51.283	7	2	2	2
		37.291	285	0	1	3	51.386	9	6	0	1
		38.229	89	1	1	3	51.635	62	3	2	1
		38.659	845	3	1	2	51.635	5	1	2	
		38.811	485	4	0	2	52.237	41	1	0	5
		39.545	370	4	1	0	53.156	18	3	1	4
		40.681	225	0	0	4	53.274	29	4	0	4
		40.933	94	4	1	1	54.385	4	2	0	5
		40.933	2	1	3		54.547	4	1	2	3
		41.554	93	1	0	4	54.636	6	6	0	2
Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated											
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lor.: 2.28											
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)											
Ref: Engelen, B., Freiburg, C., Lutz, H.D., Z. Anorg. Allg. Chem., 497, 151 (1983)											
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pnma (62)											
a: 10.881(1)	b: 4.162(1)	c: 8.864(1)	A: 2.6144	C: 2.1297							
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:							
Ref: Ibid.											
Dx: 2.921	Dm: 2.920	ICSD #: 037082									
Peak height intensity, R-factor: 0.052. C.D. Cell: a=8.864, b=10.881, c=4.162, a/b=0.8146, c/b=0.3825, S.G.=Pbnm(62). PSC: oP24. Structural reference: Engelen, B., Freiburg, C., Lutz, H.D., Z. Anorg. Allg. Chem., 497, 151 (1983). Mwt: 176.54. Volume[CD]: 401.42.											

2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
54.875	112	3	2	2	71.097	17	4	2	4	83.288		8	0	4
55.203	96	6	1	0	71.759	40	1	3	2	83.999	4	9	1	1
55.555	37	4	2	0	72.257	5	6	2	2	84.285	19	4	0	7
56.250	3	6	1	1	72.257	7	1	3		84.285	7	2	3	
56.598	50	4	2	1	72.688	29	8	0	2	84.522	12	6	0	6
56.598		2	2	3	72.688	3	1	6		84.718	10	3	2	6
57.051	24	1	1	5	73.140	6	8	1	0	85.000	5	4	3	3
57.845	53	3	0	5	73.564	6	2	3	2	85.151	3	8	2	0
58.030	149	4	1	4	73.850	10	3	3	1	85.844	2	5	3	2
59.081	1	2	1	5	74.042	26	8	1	1	86.400	32	7	1	5
59.484	13	5	0	4	74.500	3	7	0	4	86.604	17	9	1	2
59.655	10	4	2	2	75.037	37	3	2	5	87.042	3	9	0	3
59.785	32	6	0	3	75.669	24	0	3	3	87.042	3	3	4	
60.010	17	3	2	3	76.261	9	1	3	3	87.227	5	8	1	4
60.411	15	7	0	1	76.536	67	5	2	4	88.086	3	0	0	8
61.032	93	0	2	4	76.536	3	3	2		88.219	7	4	1	7
61.686	41	1	2	4	76.748	60	8	1	2	88.455	5	6	1	6
62.373	55	3	1	5	76.748	6	2	3		88.703	24	1	0	8
62.593	41	5	2	1	76.855	35	4	1	6	88.703	24	6	3	0
63.354	82	7	0	2	77.110	41	4	3	0	89.569	1	6	3	1
63.496	52	1	0	6	77.110	8	0	3						
63.626	31	2	2	4	77.305	25	2	0	7					
63.942	29	5	1	4	77.305	7	2	1						
64.231	7	6	1	3	78.028	10	4	3	1					
64.552	65	4	2	3	78.028	2	3	3						
64.832	39	7	1	1	78.538	5	7	1	4					
65.405	9	2	0	6	78.963	35	0	1	7					
66.577	4	6	0	4	79.162	19	4	2	5					
66.824	3	3	2	4	79.498	6	0	2	6					
66.824	4	1	5		79.498	1	1	7						
67.805	18	1	1	6	79.954	66	7	2	2					
68.102	9	7	0	3	80.227	35	3	0	7					
68.386	9	0	3	1	80.637	4	4	3	2					
68.526	14	3	0	6	80.948	2	3	3	3					
68.526	6	2	0		81.135	15	8	1	3					
69.002	23	8	0	0	81.295	9	2	1	7					
69.002	1	3	1		81.827	7	2	2	6					
69.654	37	2	1	6	82.113	5	5	1	6					
69.914	20	8	0	1	82.455	3	1	3	4					
70.222	27	5	2	3	82.455	7	0	5						
70.222	1	2	5		82.661	8	9	0	2					
70.791	44	6	1	4	82.906	7	6	2	4					
70.791	2	3	1		83.288	5	5	3	1					



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

Tableau III-1 : Fiche JCPDS 76-2234 du composé SrCl₂(H₂O)

Dans le tableau III-2 sont reportés les positions angulaires des pics de diffractionles plus intenses relatifs aux plans (101),(200),(111),(301),(302),(004),(413) et (331) ainsi que les tailles moyennes des cristallites correspondantes. Ces tailles moyennes sont calculées en utilisant la relation de Scherrer. Les valeurs des tailles moyennes trouvées sont comprises entre 90.60 et 294.50 nm, elles indiquent que les cristallites SrCl₂(H₂O) utilisées pour le dopage sont de faibles tailles.

2 θ (°)	(h k l)	FWHM (°)	Taille moyenne(nm)	Rayon moyen (nm)
12.19	(101)	0.09	90.600	192.55
16.11	(200)	0.06	136.98	
24.36	(111)	0.09	92.680	
26.15	(301)	0.03	277.63	
31.76	(302)	0.03	280.45	
40.19	(004)	0.03	285.45	
50.42	(413)	0.03	294.50	
73.86	(331)	0.06	162.47	

Tableau III-2 : Tailles moyennes des cristallites de SrCl₂ (H₂O)

III-3-1-2- Spectre de diffraction X d'une pastille monocristalline pure de KBr

La figure III.3 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 : $2\theta=27,15^\circ$, $2\theta=55,80^\circ$ et à $2\theta=89,22^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans (200), (400) et (600) du KBr en se référant à la fiche JCPDS 36-1471 de KBr. Ces pics sont des réflexions harmoniques et confirment le caractère monocristallin de la pastille de KBr dont la croissance a été effectuée suivant l'axe cristallographique [100].

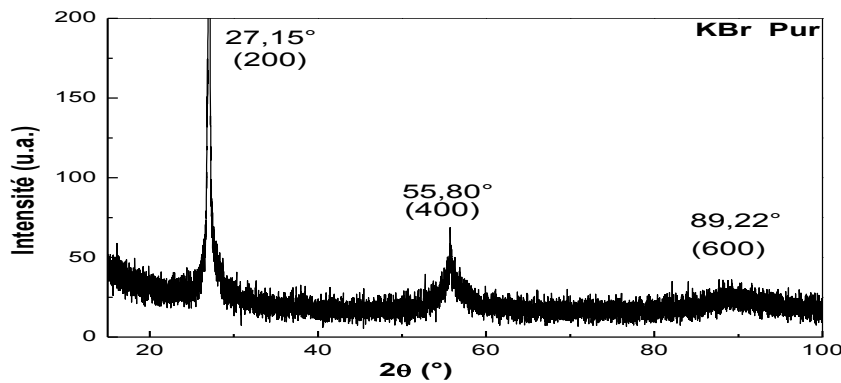


Figure III-3 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline pure deKBr .

III-3-1-3- Spectre de diffraction X d'une pastille monocristalline pure de KCl

La figure III.4 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 : $2\theta=28,30^\circ$, $2\theta=58,76^\circ$ et à $2\theta=94,61^\circ$ qui correspondent respectivement aux plans(200), (400) et (600) du KCl en se référant aux données de la fiche JCPDS 04-0587 de KCl. Ces pics sont des harmoniques et confirment le caractère monocristallin de la pastille de KCl.

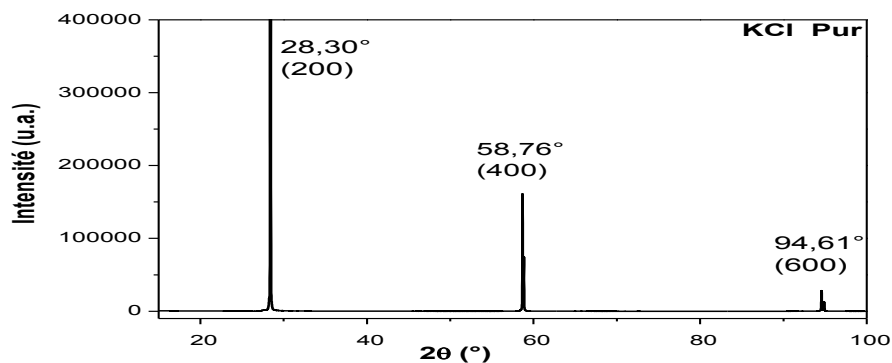


Figure III.4 : Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline pure deKCl

III-3-2- Spectres de diffraction X des nanocomposites élaborés**III-3-2-1- Spectre de diffraction X de la matrice cristalline KBr dopée par des cristallites de $SrCl_2(H_2O)$ (1%)**

La figure III.5 représente les spectres de la diffraction des RX d'une pastille monocristalline de KBr dopée $SrCl_2(H_2O)$ (1%) sans recuit et après recuit à $T=550^\circ C$ pendant plusieurs heures (1, 2 et 3 heures). On remarque la présence des 3 pics qui correspondent aux plans (200), (400) et (600) de la matrice pure de KBr et ce dans tous les spectres (avant et après les recuits). Ce résultat démontre que la matrice de KBr a conservé l'aspect monocristallin. Mais on peut remarquer un léger déplacement dans la position de ces pics (par rapport à celles rapportées dans la fiche JCPDS 04-0531 de KBr) qui peut être attribué à des déformations locales des plans (200), (400) et (600) qui sont provoquées par les cristallites présentes dans le composite. En plus de ces 3 pics on observe des pics qui sont dus à la présence de cristallites d'une autre phase qui peut être le produit d'une réaction chimique entre la matrice KBr et les cristallites du $SrCl_2(H_2O)$ (1%). Le tableau III-3 regroupe les positions angulaires des pics observés après chaque recuit ainsi que les tailles moyennes des cristallites qui ont donné lieu à ces pics de diffraction.

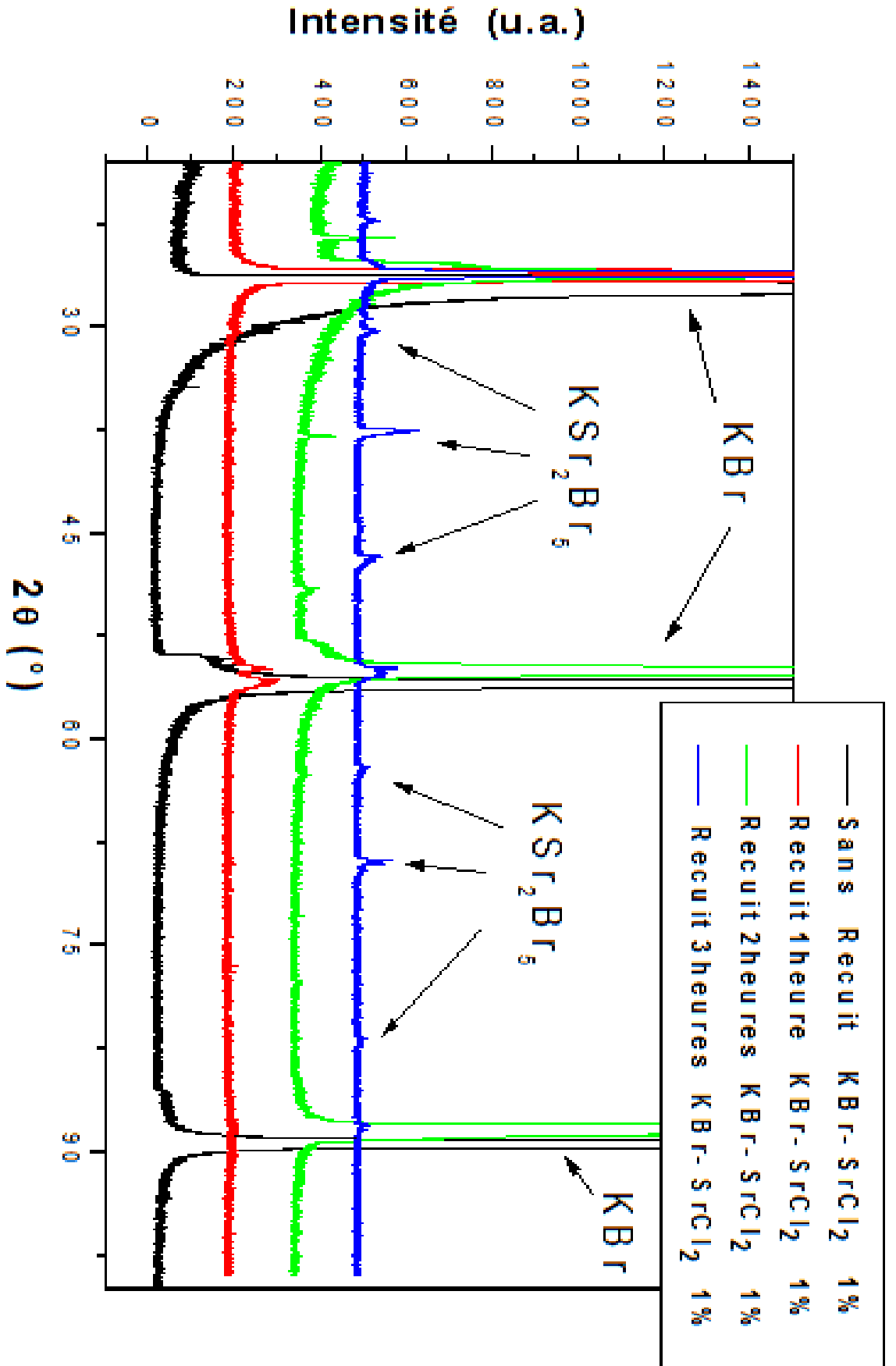


Figure III.5 Spectres de diffraction des RX (translatés) d'une pastille monocristalline de KBr dopée SrCl₂(H₂O) (1%) sans recuit et après recuit

Pour identifier les phases cristallines qui sont à l'origine des ces pics, on a procédé à la comparaison des positions angulaires des différents pics de diffraction donnés par la pastille monocristalline de KBr dopée $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (1%)(avant et après les recuits successifs subis par la pastille) avec les données des fiches JCPDS des différents composés contenant les éléments chimiques K, Br, Sr, Cl et O. Cette comparaison a permis de déduire que la phase cristalline formée à l'intérieur de la matrice KBr est celle du composé KSr_2Br_5 .

Le tableau III-4 donne la fiche (JCPDS 44-1377) du composé KSr_2Br_5 . Finalement le composite fabriqué est le $\text{KBr}/\text{KSr}_2\text{Br}_5$.

	2θ (°)	(hkl)	FWHM(°)	d(nm)
Sans recuit	21.11	(211)	0.12	69.11
	34.32	(420)	0.11	77.57
R1=1h	39.00	(331)	0.55	15.72
R2=2h	38.61	(132)	0.15	57.59
	62.67	(253)	0.21	45.45
R3=3h	23.38	(121)	0.15	55.50
	38.71	(132)	0.19	45.48
	45.78	(611)	0.21	42.14
	47.99	(114)	0.19	46.96
	62.83	(253)	0.41	23.30
	70.11	(354)	0.36	27.66
	83.25	/	0.49	22.25

Tableau III-3: Tailles moyennes des cristallites KSr_2Br_5 incorporées dans la matrice KBr.

CHAPITER III Caractérisations des Matériaux Elaborés

44-1377		Wavelength= 1.54056								i	
KSr2Br5		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Potassium Strontium Bromide											
		12.547	20	0	1	1	33.083	80	2	0	4
		13.285	10	0	0	2	33.198	50	2	0	4
		14.294	10	1	1	0	33.691	20	3	1	2
		17.036	10	0	1	2	33.796	20	1	3	0
		19.045	10	2	0	0	34.579	50	0	2	4
		19.582	10	1	1	2	35.123	10	0	3	2
Rad.: CuK α 1 λ : 1.54056 Filter: Quartz Mono d-sp: Guinier		21.434	20	0	2	0	35.462	50	0	1	5
Cut off: Int.: Estimation I/lor.:		22.741	10	0	1	3	36.165	10	3	2	0
Ref: Meyer, G., Schilling, G., Inst. Anorganische Chemie, Univ. Hannover, Hannover, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1993)		22.892	10	2	1	1	36.469	80	1	3	2
		23.315	10	2	0	2	36.797	50	3	2	1
		23.451	10	1	2	0	36.933	50	3	1	3
Sys.: Monoclinic S.G.: P2 $_1$ /c (14)		24.409	10	1	2	1	38.329	50	0	3	3
a: 9.2970(4) b: 8.2974(4) c: 13.2767(6) A: 1.1205 C: 1.6001		25.300	20	0	2	2	38.438	10	2	3	1
α : β : 89.784(5) γ : Z: 4 mp:		25.681	80	2	1	2	38.712	80	4	0	0
Ref: Ibid.		26.829	10	0	0	4	39.610	10	1	3	3
		27.082	10	1	2	2	40.513	20	2	1	5
Dx: 3.981 Dm: SS/FOM: F $_{30}$ = 40(.0136 , 55)		28.948	100	0	1	4	40.638	20	2	1	5
		29.481	50	0	2	3	41.205	10	3	1	4
		29.646	80	2	2	1	41.958	10	1	0	6
		29.805	50	2	1	3	42.238	20	0	1	6
		29.911	50	2	1	3	43.623	20	1	3	4
Color: Gray		30.478	50	1	1	4	44.157	20	0	4	1
Sr Br2 and KBr were enclosed in a niobium container under exclusion of oxygen and moisture and heated up to 1043 K. After one week, the mixture was allowed to cool to room temperature for one day. Cl5 Pb2 Tl type. C.D. Cell: a=13.277, b=8.297, c=9.297, β =90.22, a/b=1.6001, c/b=1.1205, S.G.=P2 $_1$ /a(14). Quartz used as an internal stand. PSC: mP32. To replace 39-1135. Mwt: 613.86. Volume[CD]: 1024.17.		30.773	50	3	1	0	44.644	10	4	2	0
		31.008	20	1	2	3	45.274	20	2	0	6
		31.502	10	3	1	1	45.985	20	3	3	2
		31.836	80	2	2	2	46.041	20	3	3	2
		31.895	80	2	2	2	46.470	50	0	2	6
		33.058	80	0	3	1	47.577	10	1	2	6

2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
48.413	20	0	4	3	71.722	10	1	5	6
48.494	10	2	4	1	71.945	10	7	1	0
48.971	10	4	1	4					
49.121	20	4	1	4					
49.310	10	4	2	3					
50.048	10	2	4	2					
50.238	10	1	1	7					
50.761	10	5	1	1					
50.996	10	5	0	2					
51.498	20	2	3	5					
51.633	20	2	3	5					
51.833	20	4	3	1					
52.071	10	3	3	4					
53.971	20	1	3	6					
54.454	10	5	2	1					
54.972	10	3	4	2					
55.564	20	4	3	3					
55.684	20	4	3	3					
56.218	10	1	0	8					
56.257	20	1	5	0					
57.338	10	4	0	6					
57.408	10	1	1	8					
57.777	20	5	1	4					
57.955	10	5	1	4					
58.997	10	0	3	7					
59.894	10	2	4	5					
60.123	10	2	1	8					
60.312	10	5	3	1					
60.805	10	2	5	2					
61.179	10	6	1	1					
61.593	10	5	3	2					
61.901	20	4	2	6					
62.997	10	2	5	3					
63.481	10	2	2	8					
63.639	20	2	2	8					
65.751	10	6	2	2					
66.350	10	1	3	8					
66.777	20	0	4	7					
69.730	10	2	5	5					
70.307	10	3	5	4					
70.770	10	2	2	9					

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

Tableau III-4 : Fiche JCPDS 44-1377 du composé KSr₂Br₅

III-3-2-2-Spectre de diffraction X de la matrice cristalline KBr dopée par des cristallites de $SrCl_2(H_2O)$ (3%)

La figure III.6 représente les spectres de la diffraction des RX d'une pastille monocristalline de KBr dopée $SrCl_2(H_2O)$ (3%) sans recuit et après recuit à $T=550^\circ C$ pendant plusieurs heures (1, 2 et 3 heures). On remarque la présence des 3 pics qui correspondent aux plans (200), (400) et (600) de la matrice pure de KBr et ce dans tous les spectres (avant et après les recuits). Ce résultat démontre que la matrice de KBr a conservé l'aspect monocristallin. Mais on peut remarquer un léger déplacement dans la position de ces pics qui peut être attribué à des déformations locales des plans (200), (400) et (600) qui sont provoquées par les cristallites présentes dans le composite. En plus de ces 3 pics on observe des pics qui sont dus à la présence de cristallites d'une autre phase qui peut être le produit d'une réaction chimique entre la matrice KBr et les cristallites de $SrCl_2(H_2O)$ (3%). Le tableau III-5 regroupe les positions angulaires des pics observés après chaque recuit ainsi que les tailles moyennes des cristallites qui ont donné lieu à ces pics de diffraction.

Pour identifier les phases cristallines qui sont à l'origine des ces pics, on a procédé à la comparaison des positions angulaires des différents pics de diffraction donnés par la pastille monocristalline de KBr dopée $SrCl_2(H_2O)$ (3%)(avant et après les recuits successifs subis par la pastille) avec les données des fiches JCPDS des différents composés contenant les éléments chimiques K, Br, Sr, Cl et O. Cette comparaison a permis de déduire que la phase cristalline formée à l'intérieur de la matrice KBr est celle du composé KSr_2Br_5 .

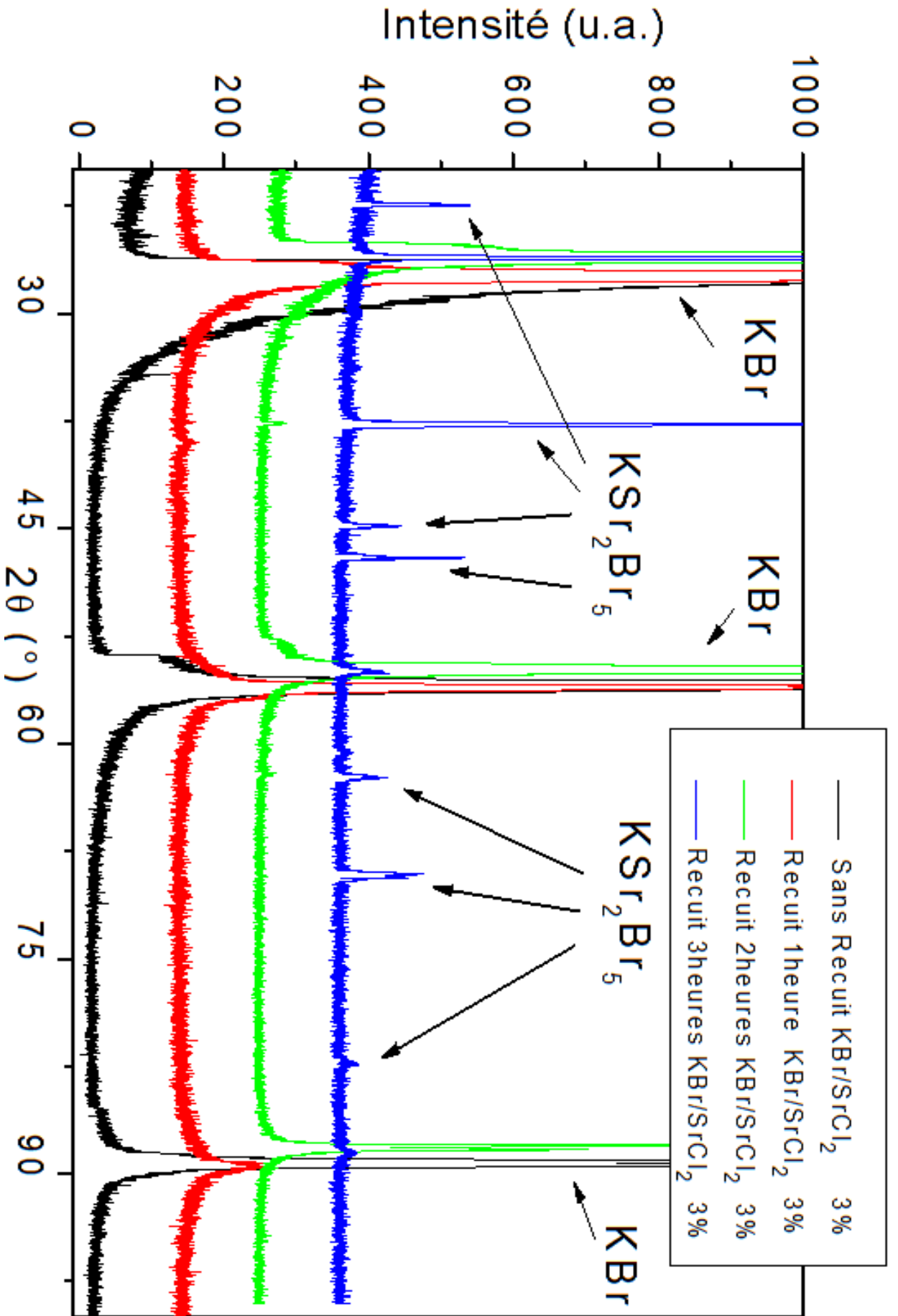


Figure III.6 : Spectres de diffraction des RX (translatés) d'une pastille monocristalline de KBr dopée SrCl₂(H₂O) (3%) sans recuit et après recuit

Le tableau III.4 donne la fiche JCPDS 44-1377 du composé KSr_2Br_5 . Finalement le composite fabriqué est le $\text{KBr}/\text{KSr}_2\text{Br}_5$ pour un dopage de KBr par $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (3%).

	$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	FWHM ($^{\circ}$)	d(nm)
Sans recuit	21.11	(211)	0.12	69.11
	34.32	(420)	0.11	77.57
R1=1h	31.13	(122)	0.18	47.01
	38.42	(213)	0.12	71.94
R2=2h	23.29	(002)	0.30	27.74
	31.30	(321)	0.28	30.23
	38.59	(213)	0.35	24.68
	45.58	(611)	0.29	30.49
	47.71	(620)	0.17	52.43
	63.03	(253)	0.35	27.32
	69.85	(255)	0.30	33.14
R3=3h	24.50	(220)	0.23	59.59
	38.90	(331)	0.29	50.86
	50.14	(503)	0.63	24.32
	63.50	(228)	0.51	31.95
	78.81	/	0.91	19.54

Tableau III.5: Tailles moyennes des cristallites KSr_2Br_5 incorporées dans la matrice KBr .

Remarque : Après chaque recuit on peut observer des changements qui apparaissent au niveau de la position angulaire et de l'intensité des pics correspondant à la phase KSr_2Br_5 qui a été synthétisée au sein de la matrice KBr (dans le cas des deux dopages à $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})(1\%)$ et à $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})(3\%)$). Ces variations sont principalement dues à la croissance in-situ des cristallites de la phase KSr_2Br_5 pendant les recuits subis par la pastille du composite élaboré $\text{KBr}/\text{KSr}_2\text{Br}_5$, certaines cristallites de KSr_2Br_5 vont croître au détriment d'autres cristallites voisines (croissance en phase solide). Dans ces conditions les cristallites qui ont gagné en taille vont donner des pics de diffraction plus intenses par contre les cristallites qui ont perdu en taille vont donner des pics moins intenses voir même avec des intensités nulles. Ce phénomène justifie l'apparition et la disparition de certains pics sur les spectres de diffraction.

III-3-2-3- Spectre de diffraction X de la matrice cristalline KCl dopée par des cristallites de $SrCl_2(H_2O)$ (1%)

La figure III.7 représente les spectres de la diffraction des RX d'une pastille monocristalline de KCl dopée $SrCl_2(H_2O)$ (1%) sans recuit et après recuit à $T=550^\circ C$ pendant plusieurs heures (1, 2 et 3 heures). On remarque la présence des 3 pics qui correspondent aux plans (200), (400) et (600) de la matrice pure de KCl et ce dans les spectres réalisés avant et après les recuits. Ce résultat démontre que la matrice de KCl a conservé l'aspect monocristallin. Mais on peut remarquer un léger déplacement dans la position de ces pics (par rapport à celles rapportées dans la fiche JCPDS 04-0587 de KCl) qui peut être attribué à des déformations locales des plans (200), (400) et (600) qui sont provoquées par les cristallites présentes dans le composite. En plus de ces 3 pics on observe peu de pics qui sont dus à la présence de cristallites d'une autre phase qui peut être le produit d'une réaction chimique entre la matrice KCl et les cristallites du $SrCl_2(H_2O)$ (1%). Le tableau III-6 regroupe les positions angulaires des pics observés ainsi que les tailles moyennes des cristallites qui ont donné lieu à ces pics de diffraction.

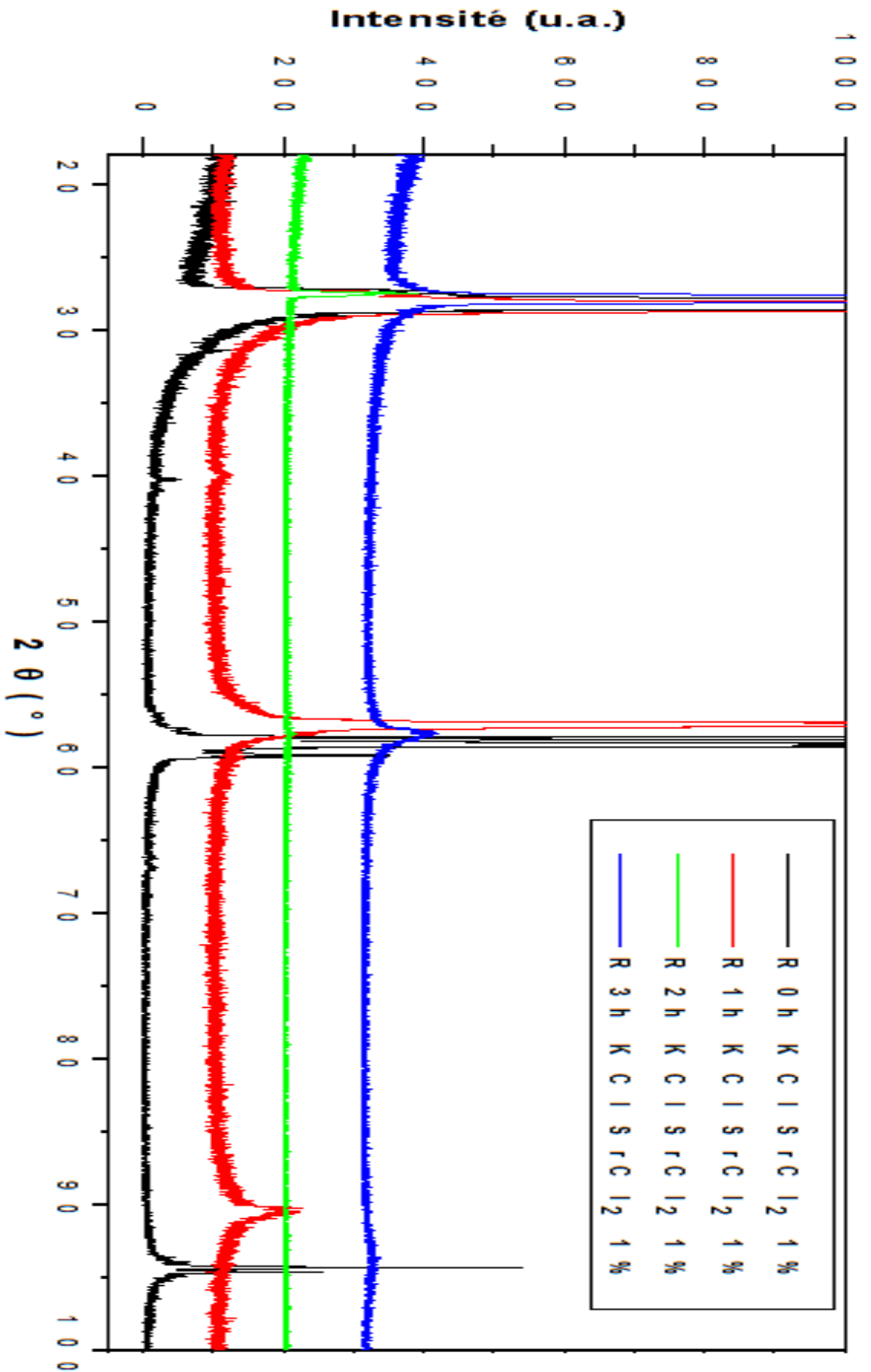


Figure III.7 Spectres de diffraction des RX (translatés) d'une pastille monocristalline de KCl dopée SrCl₂(H₂O) (1%) sans recuit et après recuit

Pour identifier les phases cristallines qui sont à l'origine des ces pics, on a procédé à la comparaison des positions angulaires des différents pics de diffraction donnés par la pastille monocristalline de KCl dopée $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (1%)(avant et après les recuits successifs subis par la pastille) avec les données des fiches JCPDS des différents composés contenant les éléments chimiques K, Sr, Cl et O. Cette comparaison a permis de déduire que la phase cristalline formée à l'intérieur de la matrice KCl est celle du composé KSr_2Cl_5 mais qu'il faut confirmer par d'autres investigations.

Le tableau III-7 donne la fiche (JCPDS 39-1136) du composé KSr_2Cl_5 . Finalement le composite fabriqué est probablement le $\text{KCl}/\text{KSr}_2\text{Cl}_5$.

	2θ (°)	(hkl)	FWHM (°)	d(nm)
Sans recuit	40,30	(231)	0,19	45,69
	66,88	/	0,28	34,88
R1=1h	40,18	(231)	0,67	12,95
R2=2h	Absence des pics de diffraction			
R3=3h	Absence des pics de diffraction			

Tableau III-6: Tailles moyennes des cristallites KSr_2Cl_5 incorporées dans la matrice KCl.

39-1136

Wavelength= 1.54056

KSr ₂ Cl ₅	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Potassium Strontium Chloride	9.899	40	1	0	0	32.089		1	1	$\bar{4}$
	13.194	10	0	1	1	32.351	30	3	1	0
	15.014	15	1	1	0	32.802	20	1	2	3
	16.556		1	1	1	32.802		1	2	$\bar{3}$
	16.556	10	1	1	$\bar{1}$	33.613	100	3	0	2
	17.154		1	0	2	33.613	100	3	0	$\bar{2}$
	17.154	15	1	0	$\bar{2}$	34.854		2	0	4
	20.552		1	1	2	34.854	80	2	0	4
	20.552	15	1	1	$\bar{2}$	35.022	30	0	3	1
	22.641	40	0	2	0	35.379		3	1	2
	23.927	50	0	1	3	35.379	5	3	1	$\bar{2}$
	24.045		2	1	1	35.787	30	1	3	0
	24.045	30	2	1	$\bar{1}$	36.403		1	3	1
	24.475		2	0	2	36.403	50	1	3	$\bar{1}$
	24.475	40	2	0	$\bar{2}$	38.575	40	1	3	2
	24.815	10	1	2	0	38.575		1	3	$\bar{2}$
	25.726		1	2	1	38.730	20	1	1	5
	25.726	5	1	2	$\bar{1}$	38.730	20	1	1	$\bar{5}$
	26.506	5	0	2	2	38.905		3	1	3
	27.047		2	1	2	38.905	5	3	1	$\bar{3}$
	27.047	30	2	1	$\bar{2}$	40.643		0	3	3
	30.441		2	2	0	40.643	90	2	3	1
	30.441	40	0	1	4	41.784	30	3	0	4
	31.182		0	2	3	41.784	30	3	0	4
	31.182	60	2	2	1	42.611	60	[$\bar{2}$	3	2]
	31.395	30	2	1	3	42.611	60	[2	1	5]
	31.395		2	1	$\bar{3}$	42.823		2	1	$\bar{5}$
	32.089	30	1	1	4	42.823	30	[0	0	6]

Rad.: CuK α λ : 1.54056 Filter: Mono d-sp: Guinier 114.6
 Cut off: Int.: Estimation I/ICor.:
 Ref: Beck, H., Universitat Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Germany, Private Communication, (1987)
 Sys.: Monoclinic S.G.: P2₁/c (14)
 a: 8.872 b: 7.843 c: 12.633 A: 1.1312 C: 1.6107
 α : β : 89.92 γ : Z: 4 mp:
 Ref: Beck, H., Clicque, G., Nau, H., Z. Anorg. Allg. Chem., 536, 35 (1986)
 Dx: 2.959 Dm: SS/FOM: F₃₀ = 7(0.051 , 83)
 Color: Colorless
 Prepared by melting the binary bromides at 700 C for 18 hours and annealing at 600 C for 10 days. N H4 Pb2 Cl5 type. C.D. Cell: a=12.633, b=7.843, c=8.872, β =90.08, a/b=1.6107, c/b=1.1312, S.G.=P2₁/a(14). Silicon used as an internal stand. PSC: mP32. To replace 22-856. Unit cell reference: Beck, H., Clicque, G., Nau, H., Z. Anorg. Allg. Chem., 536, 35 (1986). Mwt: 391.60. Volume[CD]: 879.04.

2 θ	Int	h	k	l
43.692	5	1	2	5
43.692	5	1	2	$\bar{5}$
44.369		1	0	6
44.369	5	1	0	$\bar{6}$
45.067	5	0	3	4
45.618		2	3	3
45.618	10	2	3	$\bar{3}$
46.208		1	3	4
46.208	30	1	3	$\bar{4}$
46.788	20	0	4	1
47.045	20	4	2	0
47.834		4	1	3
47.834	40	4	1	$\bar{3}$
48.022		1	4	1
48.022	10	1	4	$\bar{1}$
48.623		3	3	2
48.623	40	3	3	$\bar{2}$
49.041	40	0	2	6
49.785		2	3	4
49.785	5	2	3	$\bar{4}$
50.195		0	3	5
50.195	10	1	2	6
51.283	20	1	3	5
51.283	20	1	3	$\bar{5}$
52.325		4	2	3
52.325	20	4	2	$\bar{3}$
52.978		2	4	2
52.978	20	[3	2	5]
53.344	5	5	1	1
53.344		5	1	$\bar{1}$


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

Tableau III.7 : Fiche JCPDS 39-1136 du composé KSr₂Cl₅

III-3-2-4- Spectre de diffraction X de la matrice cristalline KCl dopée par des cristallites de $SrCl_2(H_2O)$ (3%)

La figure III.8 représente les spectres de la diffraction des RX d'une pastille monocristalline de KBr dopée $SrCl_2(H_2O)$ (3%) sans recuit et après recuit à $T=550^\circ C$ pendant plusieurs heures (1, 2 et 3 heures). On remarque la présence des 3 pics qui correspondent aux plans (200), (400) et (600) de la matrice pure de KCl et ce dans tous les spectres (avant et après les recuits). Ce résultat démontre que la matrice de KCl a conservé l'aspect monocristallin. Mais on peut remarquer un léger déplacement dans la position de ces pics qui peut être attribué à des déformations locales des plans (200), (400) et (600) qui sont provoquées par les cristallites présentes dans le composite. En plus de ces 3 pics on observe des pics qui sont dus à la présence de cristallites d'une autre phase qui peut être le produit d'une réaction chimique entre la matrice KCl et les cristallites de $SrCl_2(H_2O)$ (3%). Le tableau III.8 regroupe les positions angulaires des pics observés après chaque recuit ainsi que les tailles moyennes des cristallites qui ont donné lieu à ces pics de diffraction.

Pour identifier les phases cristallines qui sont à l'origine des ces pics, on a procédé à la comparaison des positions angulaires des différents pics de diffraction donnés par la pastille monocristalline de KCl dopée $SrCl_2(H_2O)$ (3%)(avant et après les recuits successifs subis par la pastille) avec les données des fiches JCPDS des différents composés contenant les éléments chimiques K, Sr, Cl et O. Cette comparaison a permis de déduire que la phase cristalline formée à l'intérieur de la matrice KCl est celle du composé KSr_2Cl_5 .

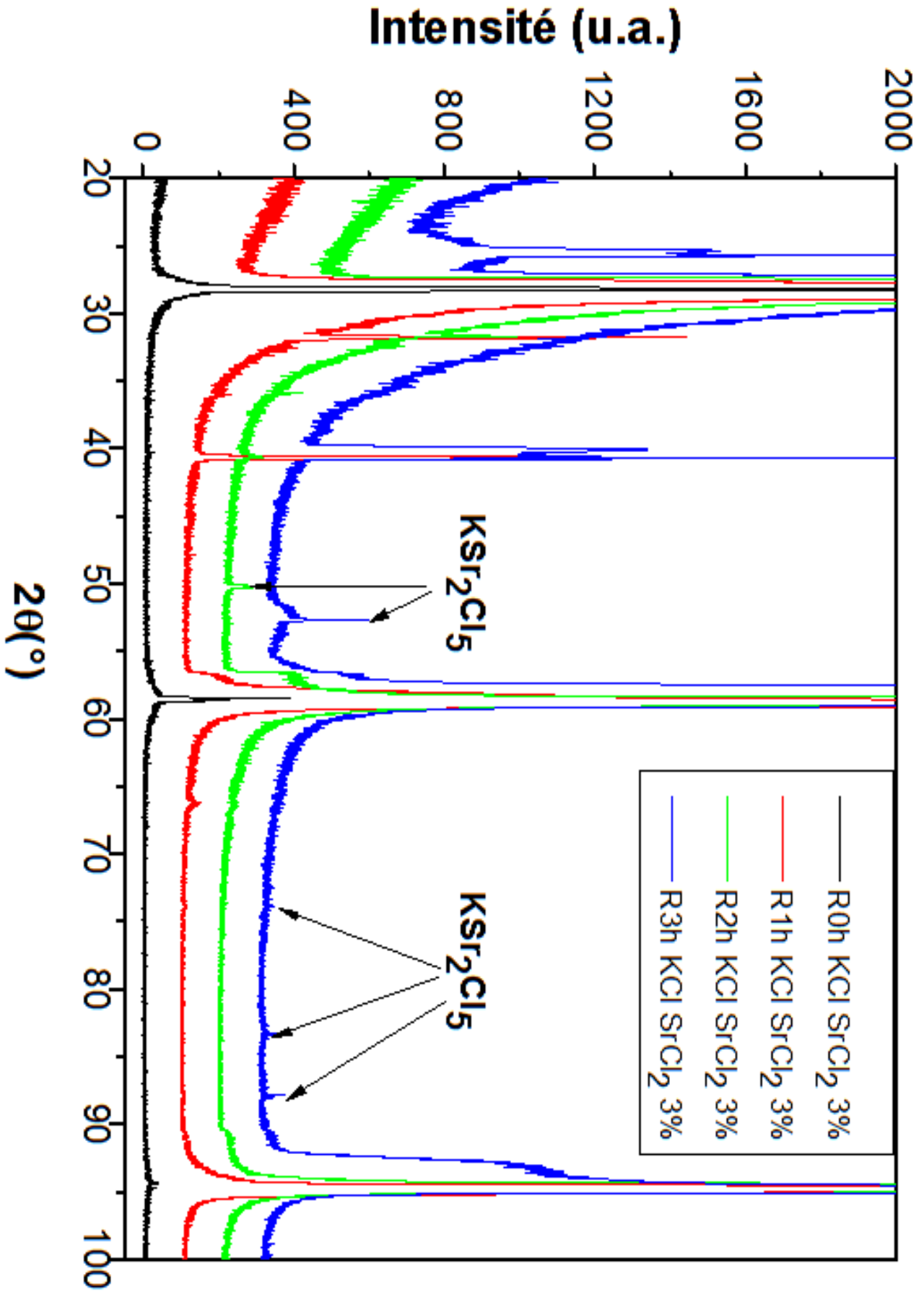


Figure III.8 Spectres de diffraction des RX (translatés) d'une pastille monocristalline de KCl dopée SrCl₂(H₂O) (3%) sans recuit et après recuit

Le tableau III.7 donne la fiche JCPDS 22-0856 du composé KSr_2Cl_5 . Finalement le composite fabriqué est le $\text{KCl}/\text{KSr}_2\text{Cl}_5$.

	$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	FWM ($^{\circ}$)	d(nm)
Sans recuit	40.30	(231)	0.19	45.69
R1=1h	36.03	(113)	0.10	85.71
	40.30	(123)	0.19	96.49
	66.22	(/)	0.27	36.04
	73.84	(/)	0.20	50.98
	87.89	(/)	1.72	15.13
R2=2h	35.80	(013)	0.12	71.40
	40.53	(123)	0.20	43.45
	50.21	(440)	0.17	52.95
	65.74	(/)	1.87	37.43
R3=3h	17.18	(210)	0.49	16.82
	25.46	(112)	0.45	18.57
	40.14	(123)	0.71	12.22
	52.61	(224)	0.10	90.94
	83.28	(/)	0.13	83.91

Tableau III.8 : Tailles moyennes des cristallites KSr_2Cl_5 incorporées dans la matrice KCl.

Remarque : Après chaque recuit on peut observer des changements qui apparaissent au niveau de la position angulaire et de l'intensité des pics correspondant à la phase KSr_2Cl_5 qui a été synthétisée au sein de la matrice KCl (dans le cas des deux dopages à $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})(1\%)$ et à $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})(3\%)$). Ces variations sont principalement dues à la croissance in-situ des cristallites de la phase KSr_2Cl_5 . Pendant les recuits subis par la pastille du composite élaboré $\text{KCl}/\text{KSr}_2\text{Cl}_5$, certaines cristallites de KSr_2Cl_5 vont croître au détriment d'autres cristallites voisines (croissance en phase solide). Dans ces conditions les cristallites qui ont gagné en taille vont donner des pics de diffraction plus intenses par contre les cristallites qui ont perdu en taille vont donner des pics moins intenses voir même avec des intensités nulles. Ce phénomène justifie l'apparition et la disparition de certains pics sur les spectres de diffraction.

III-4-CARACTERISATION PAR LA SPECTROSCOPIE RAMAN

III-4-1- Principe de la spectroscopie Raman

Lorsqu'on éclaire un cristal par un faisceau de lumière monochromatique, cette radiation excitatrice peut être transmise, réfléchi, absorbée ou diffusée par le milieu. Iavoir alors une diffusion élastique (Diffusion Rayleigh) pour laquelle la fréquence de la lumière diffusée est égale à celle de la lumière incidente. Pour une moindre fraction du faisceau incident, la diffusion est inélastique et se traduit par un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière. Ce processus correspond à la diffusion Raman. Soit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration ($v=1$ et $v=2$) soumise à une onde électromagnétique, suivant la fréquence (donc l'énergie) des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes (Figure III.9):

Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a absorption du photon, principe de la spectroscopie infrarouge.

Si le photon incident a une énergie supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe un phénomène de diffusion:

—Rayleigh si le photon incident et le photon diffusé ont même énergie

—Raman Stokes si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 ($v=0$) à l'état excité E_1 ($v=1$)

—Raman Antistokes si le photon diffusé est à plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 ($v=1$) à l'état fondamental E_0 ($v=0$) .

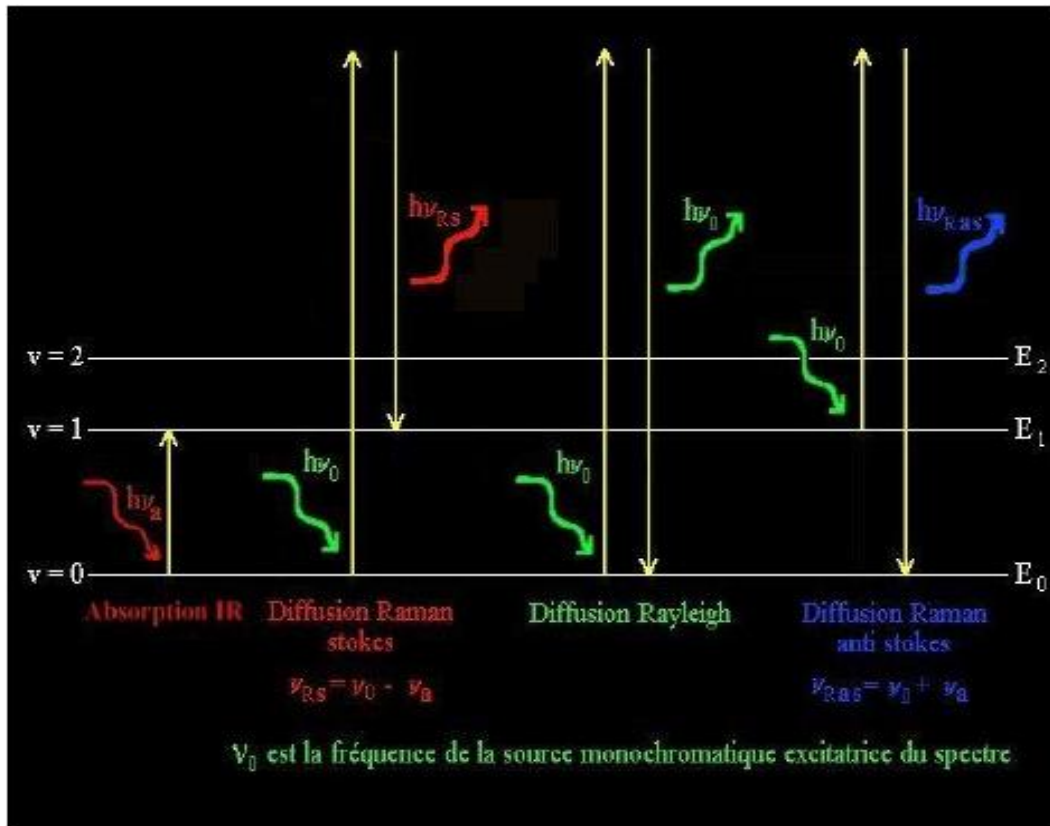


Figure III.9 : Principe de la diffusion Raman [34]

III-4-2-Principe d'un spectromètre Raman.

Un spectromètre Raman est constitué :

- d'une source de lumière monochromatique intense (un laser).
- d'un compartiment échantillon pour étude en mode macroscopique ou en mode microscopique.
- d'un monochromateur, élément dispersif à haute résolution pour la séparation des fréquences Raman.
- d'un détecteur : monocanal (photomultiplicateur) ou multicanal.
- d'un ordinateur de pilotage.

La figure III.10 montre le spectromètre Raman de type Bruker SENTERRA

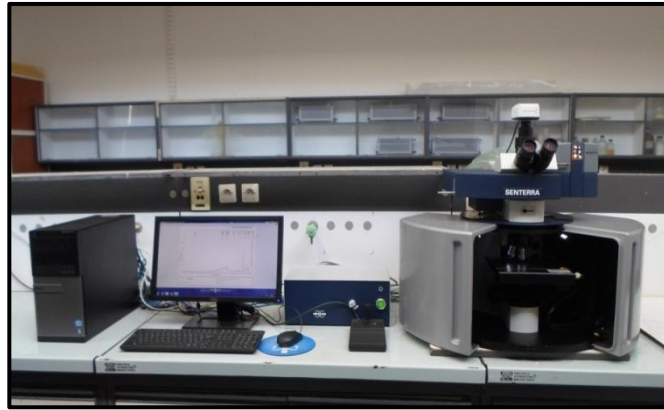


Figure III.10: Spectromètre Raman de type Bruker SENTERRA
(Université Frères Mentouri Constantine)

Le principe de fonctionnement consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (donc une seule couleur, typiquement un faisceau laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée en retour. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur, son intensité est alors mesurée avec un détecteur.

III-5-ETUDE DES SPECTRES RAMAN DES MATERIAUX ETUDIÉS

III-5-1-Spectre Raman de la poudre cristalline de $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ utilisée.

La figure III.11 montre le spectre Raman de la poudre cristalline de $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ utilisée pour le dopage des matrices cristallines KBr et KCl. Ce spectre ne présente que des bandes qui sont situées à des basses fréquences et qui sont spécifiques aux matériaux inorganiques.

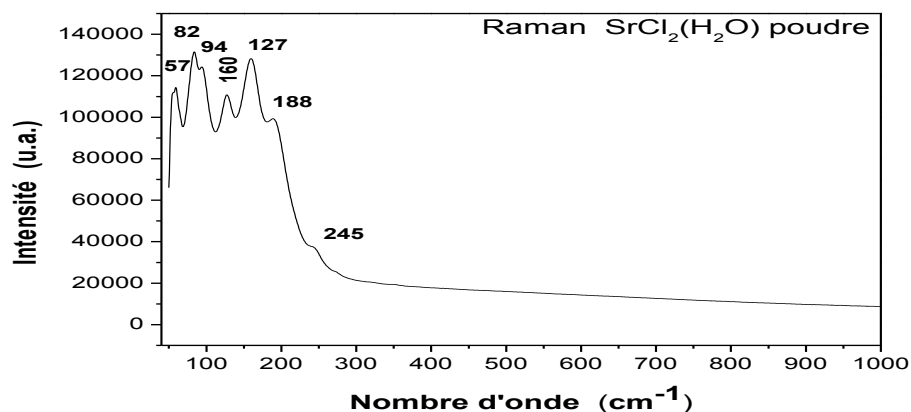


Figure III.11 : Spectre Raman de la poudre cristalline de $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ utilisée pour le dopage des matrices cristallines KBr et KCl

III-5-2- Spectres Raman des nanocomposites KBr/ KSr_2Br_5

La figure III.12 présente les spectres Raman (translatés) de la matrice KBr pure et dopée par $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ à (1%) et (3%). Les spectres sont similaires et ne présentent pas de différence assez claire en ce qui concerne la position (nombre d'onde) des pics du spectre. Seule une légère différence dans l'intensité des pics est observée. Nous pensons que vue la faible intensité des rayons Raman diffusés par les cristallites de la phase KSr_2Br_5 formées à l'intérieur de la matrice KBr, ces rayons Raman sont absorbés par la matrice et n'atteignent pas le détecteur de l'appareil Raman d'où l'absence de pics propres à la phase KSr_2Br_5 . Toute fois un pic de très faible intensité est remarqué vers 552 cm^{-1} qui peut être attribué (avec prudence) à la phase KSr_2Br_5 .

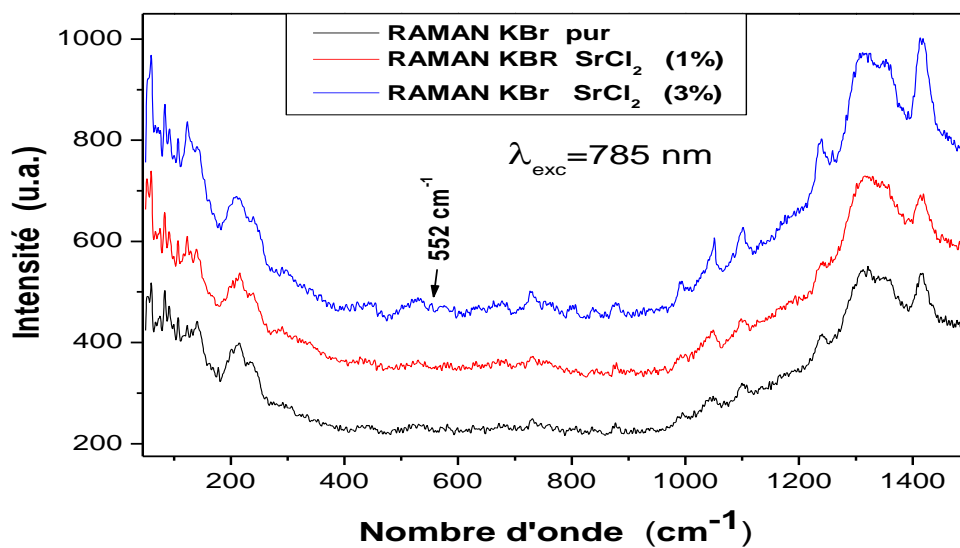


Figure IV.12 : Spectres Raman des nanocomposites KBr/ KSr_2Br_5

III-5-3- Spectres de Raman des nanocomposites KCl/ KSr_2Cl_5

La figure IV.13 présente les spectres Raman (translatés) de la matrice KCl pure et dopée par $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ à (1%) et (3%). Les remarques déjà faites pour les spectres Raman de la matrice KBr peuvent être rééditées pour la matrice KCl. Les spectres sont similaires et ne présentent pas de différence assez claire en ce qui concerne la position (nombre d'onde) des pics des spectres. Seule une légère différence dans l'intensité des pics est observée. Toute fois on peut observer un pic de très faible intensité qui est situé à 397 cm^{-1} qui est probablement dû aux cristallites de la phase KSr_2Cl_5 .

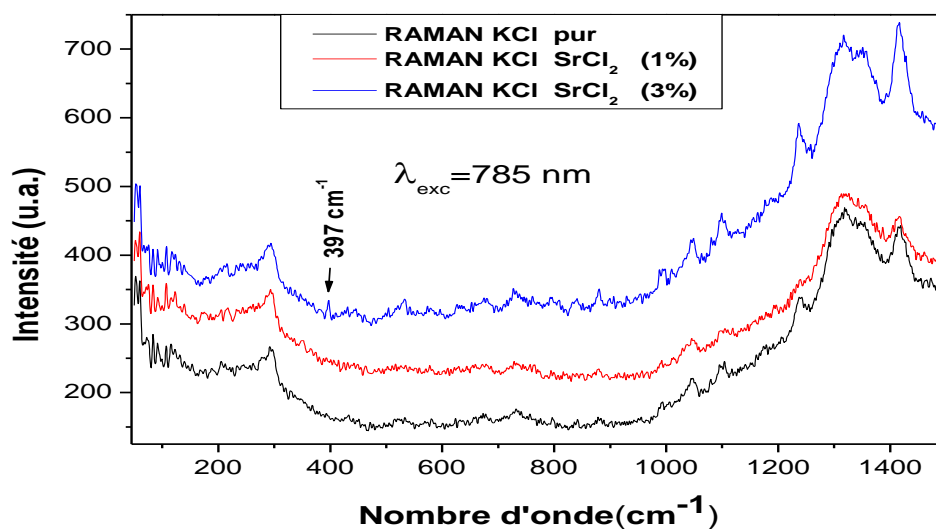


Figure IV.13 : Spectres de Raman des nanocomposites KCl/KSr₂Cl₅

III-6-CARACTERISATION PAR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

III-6-1- Introduction

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 rayon infrarouge.

III-6-2- Principe d'un spectromètre infrarouge

Un spectromètre infrarouge à double faisceau comporte cinq parties (Fig.III.14):

a- Une source de rayonnement infrarouge

b- Un compartiment à échantillon C'est un compartiment dans lequel sont placées les cellules contenant l'échantillon de référence et le composé à étudier qui *elaborés*

peut être examiné en phase vapeur, en solution dans un solvant ou à l'état solide (dans KBr).

c- Un photomètre:

Celui-ci est muni d'un atténuateur et d'un système de miroirs

d- Un monochromateur:

Le faisceau résultant de la combinaison des faisceaux de référence et d'analyse de l'échantillon passe au travers d'une fente pour atteindre un miroir qui le réfléchit au travers d'un prisme vers un autre miroir

e- Un récepteur:

C'est un dispositif fournissant une mesure de l'énergie du faisceau infrarouge en utilisant son effet calorifique. Toute modification de l'intensité du faisceau de l'échantillon résultant d'une absorption se traduit donc par un signal électrique

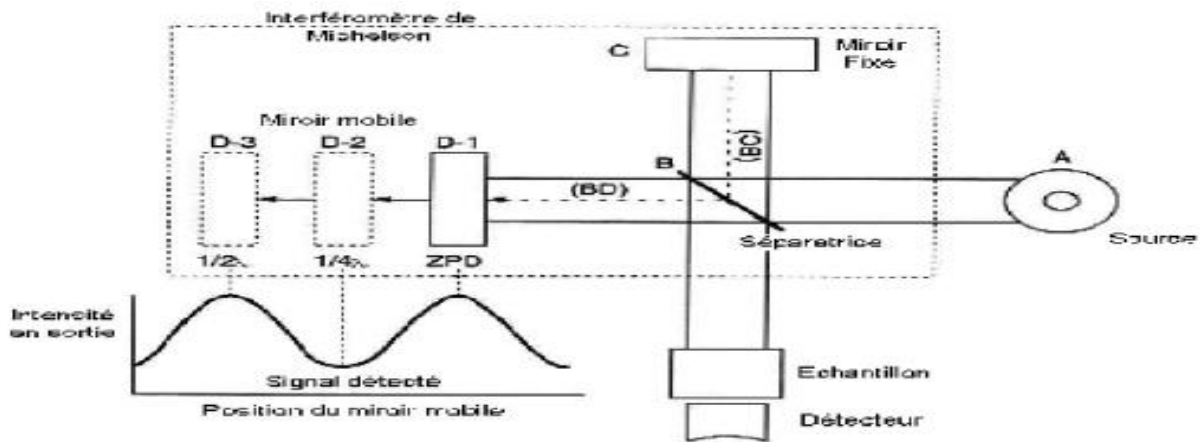


Figure III.14: Schéma d'un spectromètre d'absorption infrarouge [35]

L'introduction des cristallites de dopage a été confirmée par la spectroscopie infrarouge. Cette caractérisation a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à double faisceau de type: JASCO FT/IR 6300 de l'université des Frères Mentouri Constantine (Figure III.15).

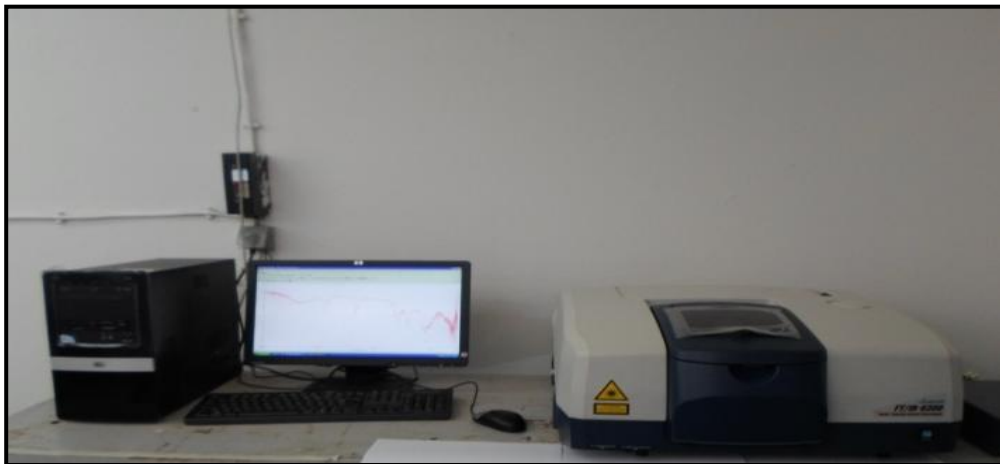


Figure III.15 : Spectrophotomètre du type JASCO 6300 (Université Frères MentouriConstantine)

III-7- ETUDE DES SPECTRES INFRAROUGES DES MATERIAUX ETUDIES

III-7-1- Spectre IR des nanocompositesKBr/KSr₂Br₅

La figure III.16 expose les spectres infrarouges des nanocompositesKBr/Sr₂Br₅ pour les dopages par SrCl₂(H₂O) de (1%) et (3%). Il y a très peu de différence entre les 2 spectres en ce qui concerne les positions des pics par contre il y a une certaine différence sur leur intensité. Le peu de travaux de recherche publiés sur la spectroscopie infrarouge du composé KSr₂Br₅ n'a pas favorisé l'identification des pics observés sur les spectres obtenus.

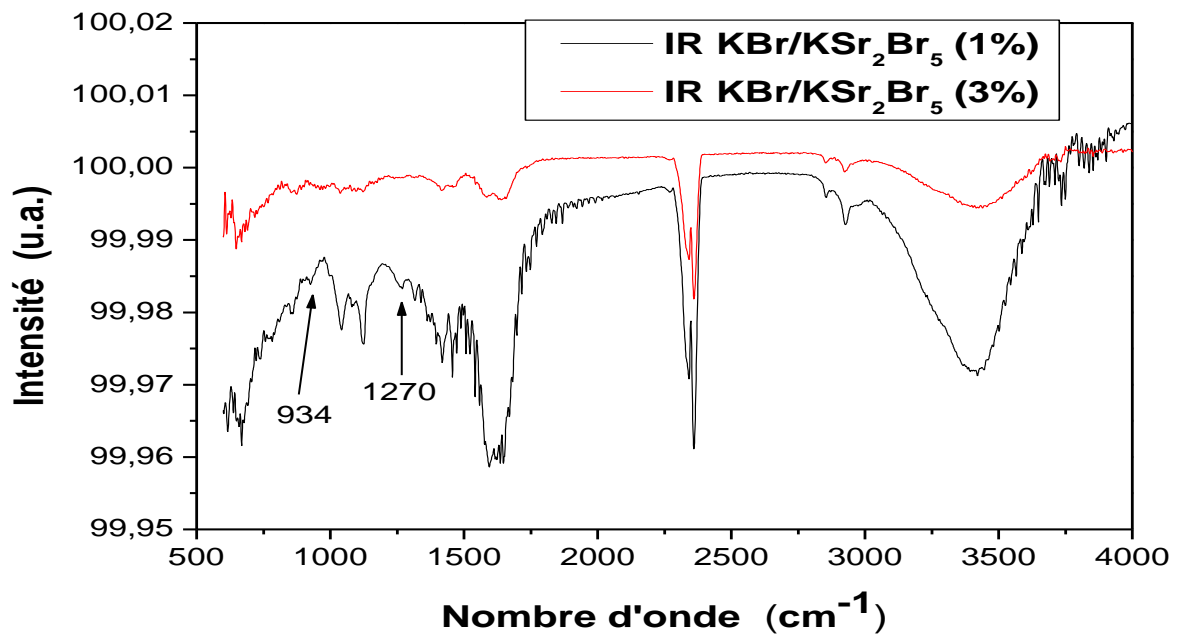


Figure III.16 : Spectres infrarouges des nanocompositesKBr/KSr₂Br₅

III-7-2- Spectre IR des nanocomposites KCl/KSr₂Cl₅

La figure III.17 donne les spectres infrarouges des nanocomposites KCl/Sr₂Cl₅ pour les dopages par SrCl₂(H₂O) de (1%) et (3%). Les 2 spectres sont similaires et ne permettent pas d'avancer des hypothèses surtout qu'il y a très peu de travaux de recherche publiés sur la spectroscopie infrarouge du composé KSr₂Cl₅.

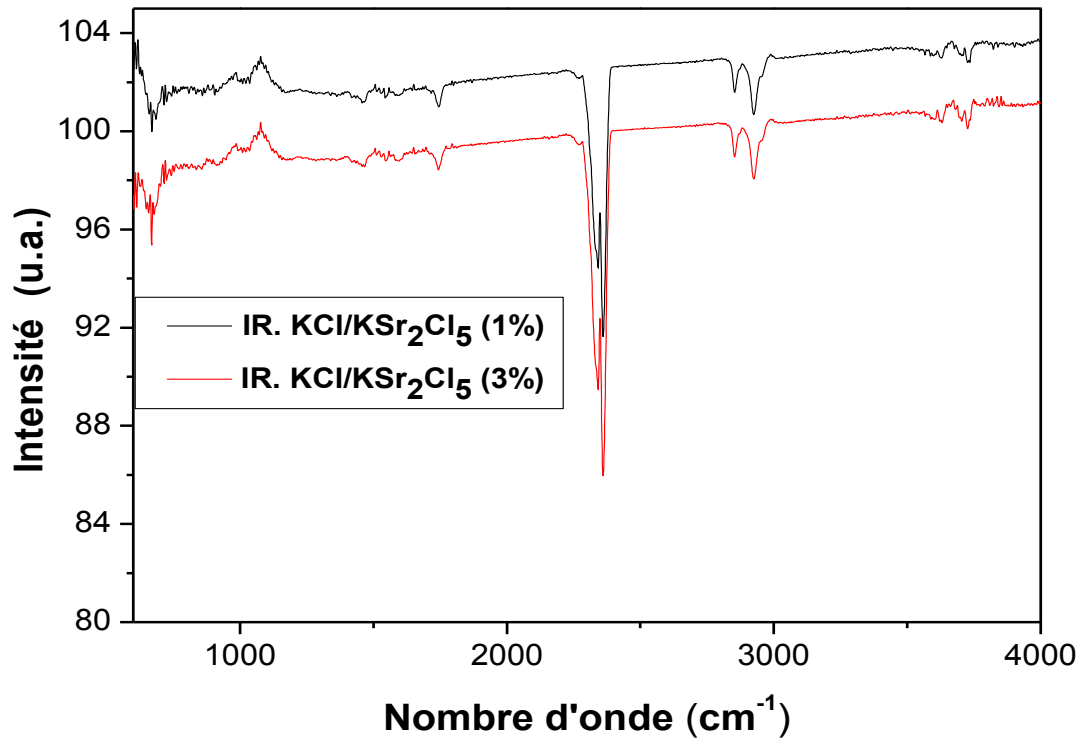


Figure III.17 : Spectres infrarouges des nanocomposites KCl/KSr₂Cl₅

Remarque : L'investigation des matériaux élaborés par les spectroscopies Raman et Infrarouge n'a pas donné des résultats exploitables et donc il est nécessaire de recourir à d'autres techniques d'analyse pour confirmer les résultats de la diffraction X.

CHAPITRE IV

Caractérisations Optiques des Matériaux Elaborés

IV-1- INTRODUCTION.

Les méthodes de caractérisation optique sont des moyens d'analyses très précis et souvent non destructives. Leur principe est basé sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique utilisé et la matière à analyser. Parmi ces méthodes, on peut citer : les spectrophotométries d'absorption dans le visible, dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge, la photoluminescence et la Radioluminescence.

IV-2- CARACTERISATION PAR ABSORPTION UV-VISIBLE.

La caractérisation par absorption optique est devenue un outil important pour caractériser optiquement les échantillons transparents. A titre d'exemple elle est fortement utilisée pour mettre en évidence les effets de confinement quantique induit par la faible taille des cristallites.

Les mesures de densité optique effectuées à température ambiante sur nos échantillons ont été réalisées par un spectrophotomètre UV - visible type ShimadzuUV 3101 PC dont la gamme spectrale s'étale sur un domaine de 190 nm à 3200 nm (Figure IV.1).



Figure IV.1 : Spectrophotomètre UV - visible type ShimadzuUV 3101 PC
(Université Mentouri-Constantine)

IV-2-1- Principe de la spectrophotométrie UV Visible

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour passer d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leurs énergies, les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la variation de la concentration du constituant de ce milieu. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

IV -2-2-Principe du spectrophotomètre UV Visible

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices vis-à-vis de l'échantillon. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages. Le spectrophotomètre UV visible est constitué de trois parties principales : La source du rayonnement, le porte échantillon et référence, et le système de mesure comme le montre la figure IV.2.

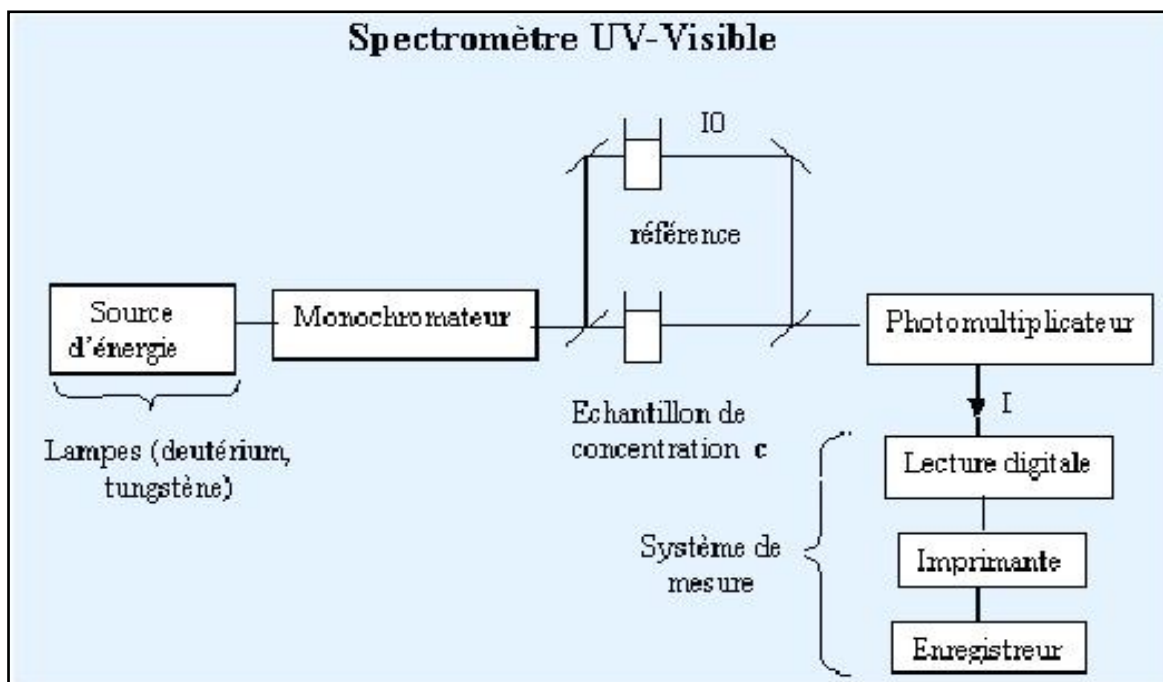


Figure IV.2 : Représentation schématique du montage d u spectrophotomètreUV-Visible[6].

A la sortie de la source, la lumière est polychromatique. Le monochromateur schématisé dans la figure rend le faisceau monochromatique. A la sortie de ce dernier le faisceau est envoyé sur deux miroirs, chacun des faisceaux résultants traversant ensuite soit la cuve de mesure où l'échantillon soit la cuve de référence. Ensuite les deux faisceaux sont envoyés sur un photomultiplicateur.

IV -2-3-Etude des spectres UV-Visible des matériaux élaborés

IV-2-3-1- Spectre UV-Visible de la matrice monocristalline pure de KBr

Le spectre d'absorption optique de la matrice monocristalline pure de KBr est représenté sur la figure IV.3. Il se compose de deux intervalles de longueurs d'onde très distincts. De 240 à 600 nm l'échantillon ne présente pratiquement aucune absorption. Néanmoins, on constate une légère absorption constante et monotone, due aux défauts de structure. Mais, au-dessous de 240 nm (de 190 à 240 nm), l'échantillon présente une absorption très importante. De ce fait, on peut penser que lorsqu'on procède à l'analyse des spectres des échantillons dopés par le SrCl₂, toutes les absorptions qui apparaissent dans la gamme 240 à 600 nm devraient correspondre à la présence d'autres cristallites ou phases différentes dans l'échantillon. Donc, on peut dire que les matrices d'halogénures alcalins peuvent être un bon support pour l'étude des propriétés optiques des éléments de dopage.

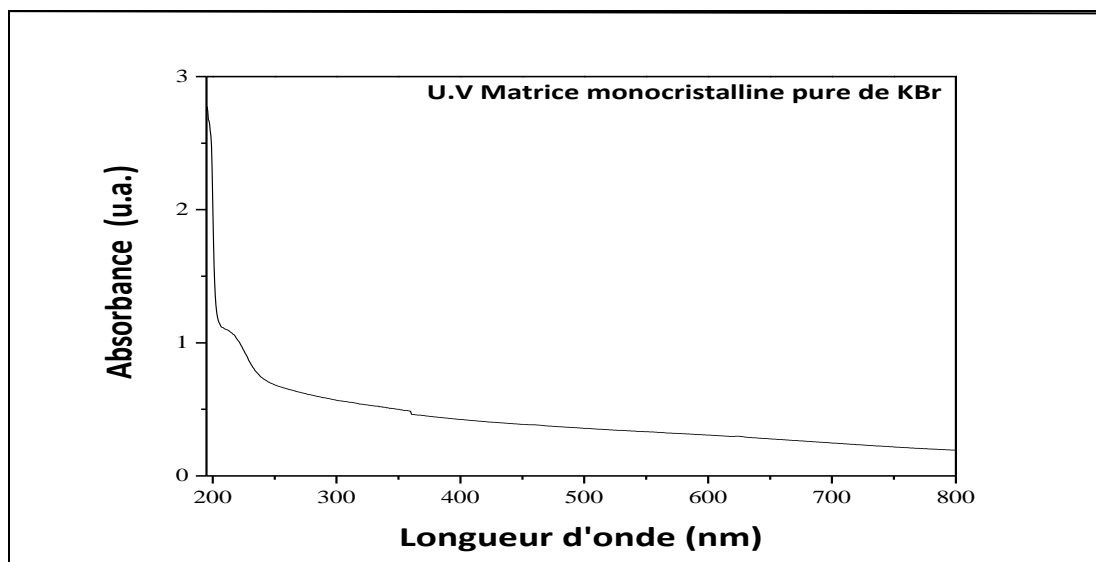


Figure IV.3 : Absorption optique de la matrice monocristalline pure de KBr

IV-2-3-2- Spectre UV-Visible des monocristaux de KBr dopés par $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (1%)

La figure IV.4 présente les spectres d'absorption optique des monocristaux de KBr dopés par $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (1%) avant et après le recuit de 1 et 2 heures. On peut constater qu'ils sont optiquement transparents dans le domaine du visible mais au dessous de 400 nm l'absorption commence à augmenter. Vers 200 nm ils présentent un seuil d'absorption abrupte. Après des recuits de 1 heure et de 2 heures, les spectres présentent des bandes d'absorption de faible intensité situées à 265 et 300 nm. Ces bandes sont dues à la formation des cristallites de KSr_2Br_5 à l'intérieur de la matrice monocristalline de KBr. Avant le recuit les bandes n'apparaissent pas car les cristallites formées de KSr_2Br_5 sont probablement encore de très petites tailles (clusters) et leur absorption n'est pas importante pour qu'elle soit détectée.

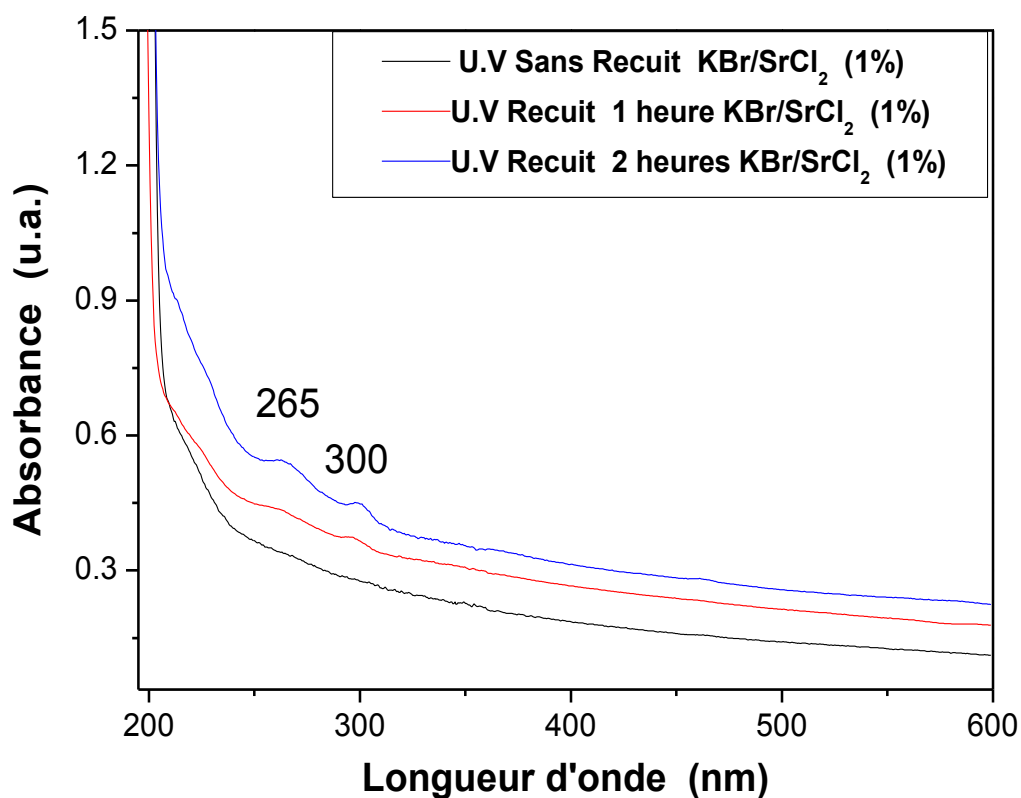


Figure IV.4: Spectres UV-Visible des monocristaux de KBr dopés par $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (1%)

IV-2-3-3- Spectre UV-Visible des monocristaux de KBr dopés par $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (3%)

La figure IV.5 donne les spectres UV-Visible des monocristaux de KBr dopés par $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (3%). On observe sur ces spectres une absorption semblable à celle déjà obtenue pour les monocristaux de KBr dopés par $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (1%) sauf que les bandes situées à 265 et 300 nm sont plus intenses. L'augmentation de l'intensité est due certainement à la concentration plus élevée des cristallites de dopage et par conséquent à la concentration et la tailles plus importantes des cristallites KSr_2Br_5 formées à l'intérieur de la matrice KBr.

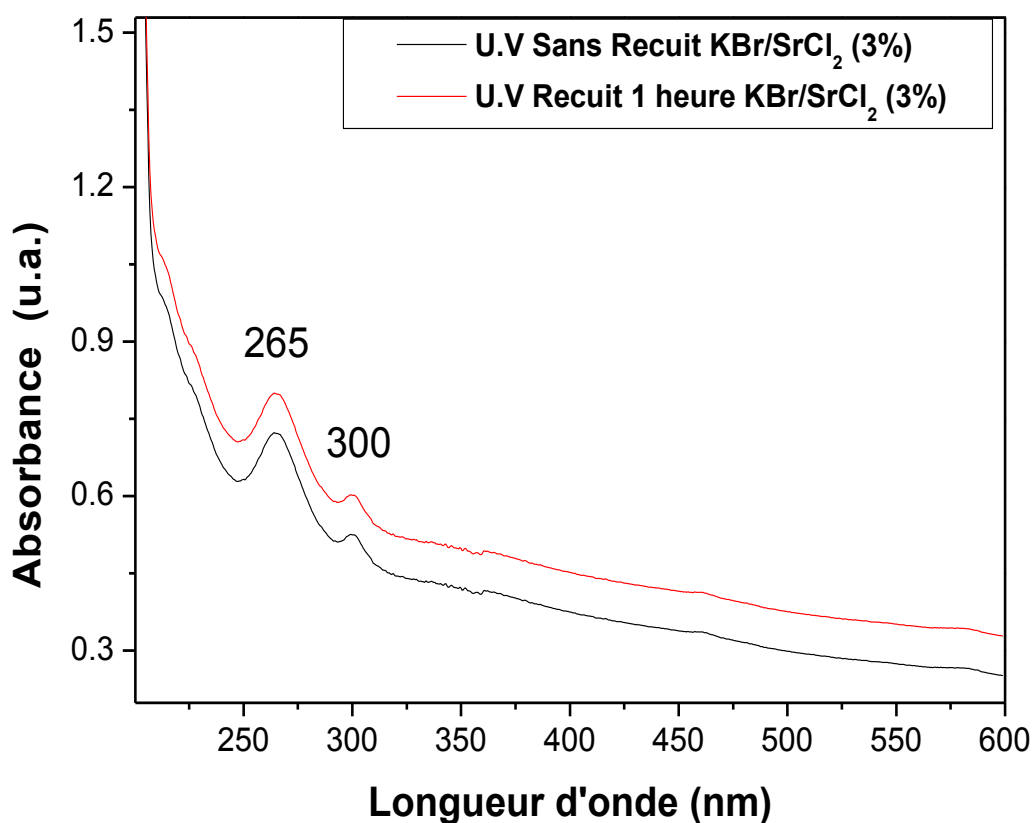


Figure IV.5 : Spectres UV-Visible des monocristaux de KBr dopés par $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (3%)

IV-2-3-4- Spectre UV-Visible de la matrice monocristalline pure de KCl.

Le spectre d'absorption optique de la matrice monocristalline pure de KCl est représenté sur la figure IV.6. Il se compose de deux intervalles de longueurs d'onde très distincts. De 240 à 600 nm l'échantillon ne présente pratiquement aucune absorption. Néanmoins, on constate une légère absorption constante et monotone, due aux défauts de structure. Mais, au dessous de 240 nm, l'échantillon présente une absorption très importante. De ce fait, on peut penser que lorsqu'on procède à l'analyse des spectres des échantillons dopés par le SrCl_2 , toutes les absorptions qui apparaissent dans la gamme 240 à 600 nm devraient correspondre à la présence d'autres cristallites ou phases différentes dans l'échantillon. Donc, on peut dire que les matrices d'halogénures alcalins peuvent être un bon support pour l'étude des propriétés optiques des éléments de dopage.

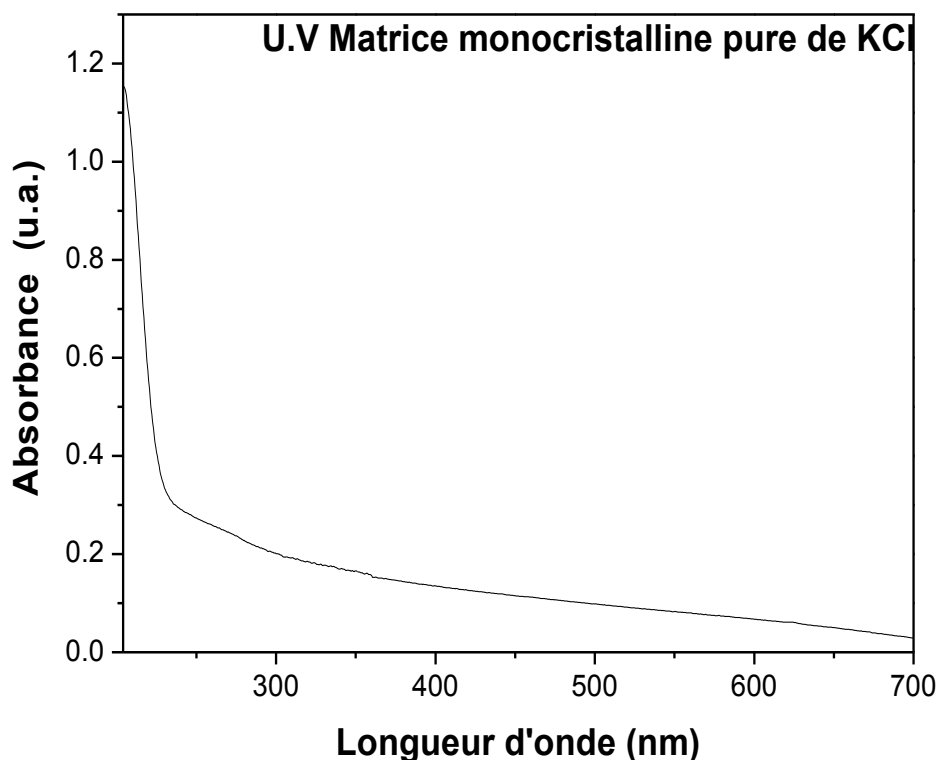


Figure IV.6 : Spectre UV-Visible de la matrice monocristalline pure de KCl.

IV-2-3-5- Spectres UV-Visible des monocristaux de KCl dopés par SrCl₂ (1%)

La figure IV.7 présente les spectres d'absorption optique des monocristaux de KCl dopés par SrCl₂(H₂O) (1%) avant et après le recuit de 1 heure. On peut constater qu'ils sont optiquement transparents dans le domaine du visible mais au dessous de 300 nm l'absorption commence à augmenter. Vers 200 nm ils présentent un seuil d'absorption abrupte. Après un recuit de 1 heure, ils présentent des bandes d'absorption de faible intensité situées à 462 et 582 nm. Ces bandes sont dues à la formation des cristallites de K₂Sr₂Cl₅ à l'intérieur de la matrice monocristalline de KCl. Avant le recuit les bandes n'apparaissent presque pas car les cristallites formées de K₂Sr₂Cl₅ sont probablement encore de très petites tailles (clusters) et leur absorption n'est pas importante pour qu'elle soit bien détectée.

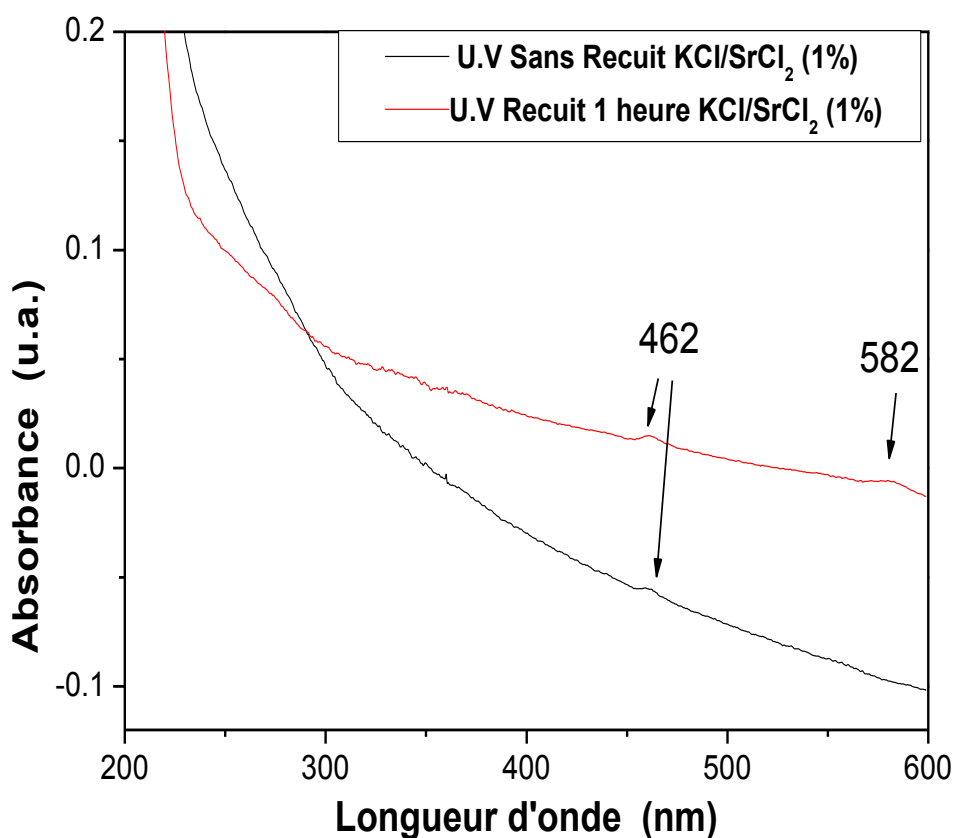


Figure IV.7: Spectres UV-Visible des monocristaux de KCl dopés par SrCl₂(H₂O) (1%)

IV-2-3-6- Spectres UV-Visible des monocristaux de KCl dopés par $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (3%)

La figure IV.8 donne les spectres UV-Visible des monocristaux de KCl dopés par $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (3%). On observe sur ces spectres une absorption semblable à celle déjà obtenue pour les monocristaux de KCl dopés par $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (1%) sauf que les bandes situées à 462 et 582 nm sont légèrement plus intenses. L'augmentation de l'intensité est due certainement à la concentration plus élevée des cristallites de dopage et par conséquent à la concentration et la taille plus importantes des cristallites KSr_2Cl_5 formées à l'intérieur de la matrice KCl. On peut aussi remarquer l'apparition d'une bande de très faible intensité vers 273 nm dans le domaine ultraviolet.

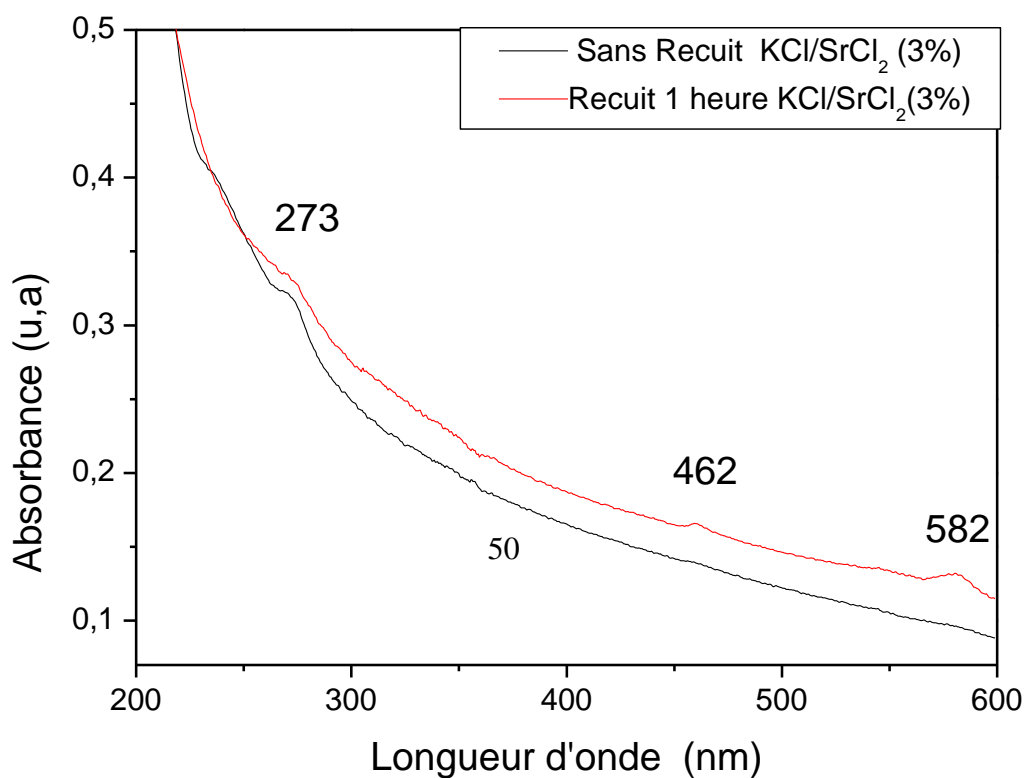


Figure IV.8: Spectres UV-Visible des monocristaux de KCl dopés par $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (3%)

IV-3- CARACTERISATION PAR LA RADIOLUMINESCENCE

De nos jours, la recherche sur les composés radioluminescents est principalement axée sur les luminophores photostimulables pour l'imagerie numérique. La luminescence est obtenue par des moyens d'excitation optiques dans une bande d'absorption située dans le domaine spectral des rayons X. Les cristaux scintillateurs convertissent l'énergie des rayonnements ionisants (X , γ) en un rayonnement UV ou visible. Ils sont utilisés pour le diagnostic médical, l'expérimentation scientifique et le contrôle industriel (exemple : inspection des bagages et conteneurs, contrôle de l'épaisseur des feuilles de métal, papier, exploration géophysique...). La radioluminescence est le phénomène par lequel la lumière est produite dans un matériau par bombardement avec un rayonnement ionisant tel que les rayons γ et les rayons X [36] .

IV-3-1- Principe de la radioluminescence

La radioluminescence se produit quand un rayonnement ionisant entre en collision avec un atome ou une molécule en excitant un électron orbital à un niveau d'énergie supérieur. L'électron revient ensuite à son niveau d'énergie fondamental en émettant l'énergie supplémentaire comme un photon de lumière. Le photon émis est souvent dans la gamme d'énergie ultraviolette ou visible. Radioluminescence est un phénomène qui provoque un matériau à émettre de la lumière lorsqu'il est excité par une source de rayonnement énergétique.

IV-3-2- Etude des spectres de radioluminescence des matériaux élaborés.

IV-3-2-1-Spectre de radioluminescence des monocristaux KBr dopés $SrCl_2(H_2O)$ (1%)

Sur la figure IV.9 est donné le spectre de radioluminescence des monocristaux de KBr dopés par $SrCl_2(H_2O)$ (1%) qui montre que le nanocomposite élaboré KBr/ KSr_2Br_5 (1%) produit une radioluminescence lorsqu'il est excité par un rayonnement qui provient d'un tube à rayons X de tungstène. L'émission est produite dans le domaine du visible et elle couvre les longueurs d'onde de 400 à 800 nm. L'intensité de l'émission n'est pas importante. La bande d'émission est centrée vers 525 nm mais on peut observer la superposition de deux bandes dont les maximums sont à 440 et 730 nm.

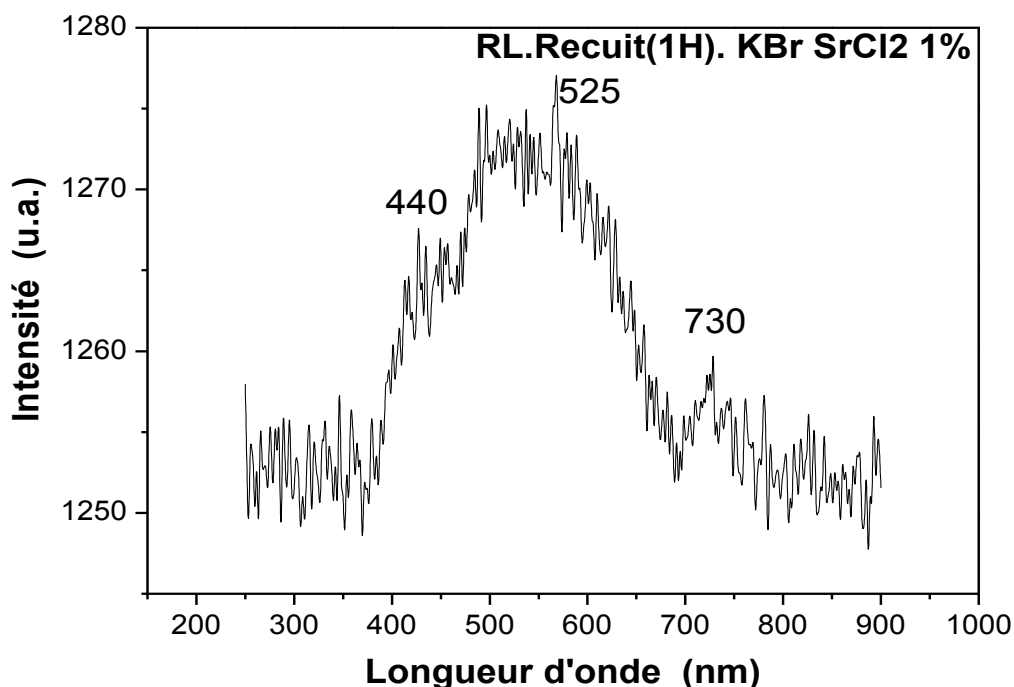


Figure IV.9 : Spectre de radioluminescence des monocristaux de KBr dopés par $SrCl_2(H_2O)$ (1%)

IV-3-2-2-Spectre de radioluminescence des monocristaux KBr dopés $SrCl_2(H_2O)$ (3%)

Le spectre de radioluminescence du nanocomposite KBr/ KSr_2Br_5 (3%) présente les mêmes caractéristiques que celui du nanocomposite KBr/ KSr_2Br_5 (1%) mais avec une intensité plus importante (Figure IV.10). La bande d'émission couvre aussi la gamme spectrale de 400 à 800 nm avec les bandes superposées à 440 et 730 nm.

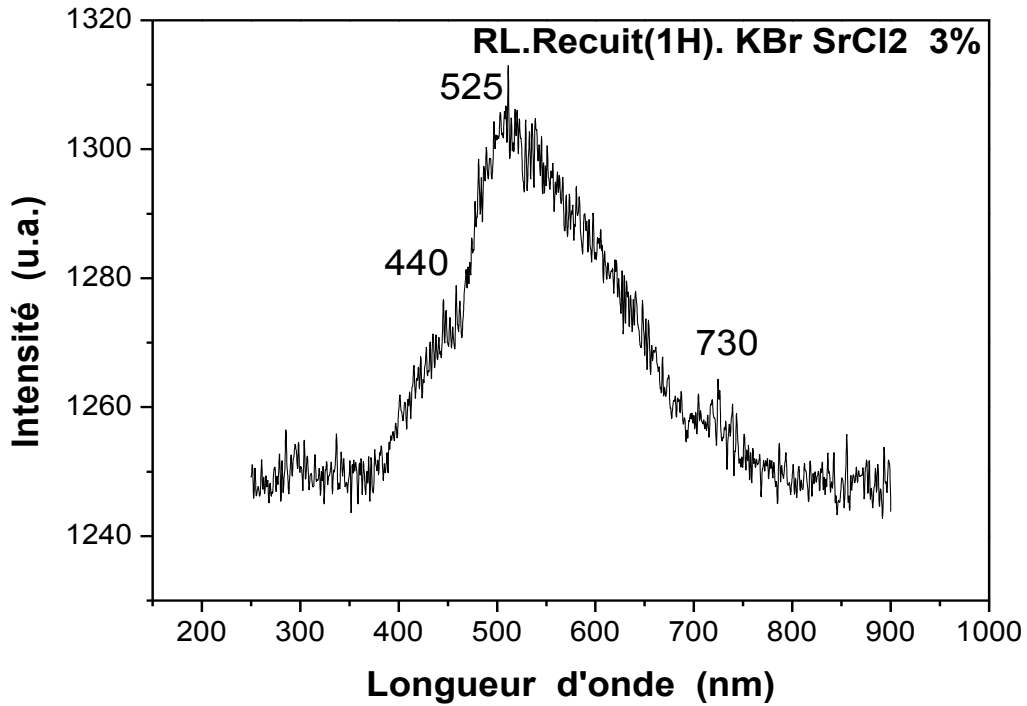


Figure IV.10: Spectre de radioluminescence des monocristaux KBr dopés $SrCl_2(H_2O)$ (3%)

IV-3-2-3- Spectre de radioluminescence des monocristaux KCl dopés $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (3%)

La figure IV.11 représente le spectre de radioluminescence des monocristaux de KCl dopés par $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (3%). On remarque que l'intensité de la radioluminescence du nanocomposite KCl/ KSr_2Cl_5 est tr-s faible et elle présente 2 bandes dans le domaine spectral du visible qui sont situées vers 440 et 730 nm. Cette luminescence est probablement due aux cristallites de KSr_2Cl_5 qui ont été formées à l'intérieur de la matrice KCl.

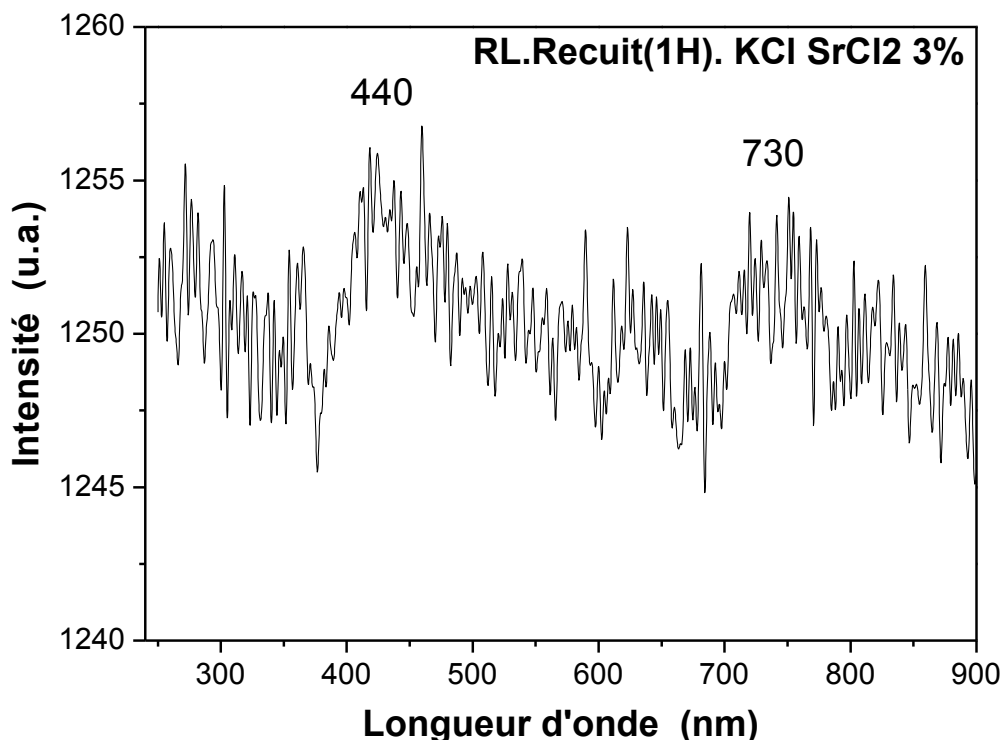


Figure IV.11 : Spectre de radioluminescence des monocristaux de KCl dopés par $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ (3%)

IV-4- Conclusion

Les matériaux élaborés, les nanocomposites $\text{KBr}/\text{KSr}_2\text{Cl}_5$ et $\text{KCl}/\text{KSr}_2\text{Cl}_5$ constituent des matériaux qui possèdent une activité optique qui se manifeste dans le domaine du visible car ils présentent des bandes d'absorption dans ce domaine et un seuil d'absorption dans le domaine ultraviolet. Lorsqu'ils sont excités par un rayonnement énergétique (rayons X du tungstène) ils émettent une lumière blanche qui couvre tout le domaine du visible et ils peuvent servir comme détecteurs pour les rayons énergétiques tels que les rayons X.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a porté sur l'élaboration et la caractérisation des monocristaux de KCl et KBr purs et dopés par les particules du composé $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$. Les nanocomposites élaborés $\text{KBr/KSr}_2\text{Br}_5$ et $\text{KCl/KSr}_2\text{Cl}_5$ ont fait l'objet d'une caractérisation structurale et optique par différentes méthodes adaptées à l'étude des propriétés des nanomatériaux.

Les échantillons (monocristaux) des matériaux élaborés, à l'aide de la méthode de Czochralski, présentent des morphologies cylindriques avec un diamètre de 08 à 20mm et jusqu'à 80mm de longueur. Pour les besoins de la caractérisation les monocristaux ont été découpés en pastilles d'environ 3 mm d'épaisseur et de faces perpendiculaires à l'axe de croissance qui est confondu avec l'axe cristallographique [100] des matrices KBr et KCl (croissance orientée).

Plusieurs techniques complémentaires ont été utilisées pour caractériser structurellement et optiquement les matériaux élaborés afin de mettre en évidence leurs particularités structurales et leurs propriétés optiques en sachant que les composites à base de nanoparticules présentent des propriétés inédites à cause du confinement induit par la réduction de la taille des particules. Les techniques utilisées pour l'analyse de nos échantillons sont la diffraction X, la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge, la mesure de l'absorption optique dans le domaine UV-Visible et la radioluminescence.

- La caractérisation par la diffraction des rayons X a montré
 - que les matrices pures de KCl et de KBr sont des monocristaux de structure cubique et d'orientation suivant l'axe cristallographique [100].
 - que les matrices dopées ont gardé leur aspect monocristallin malgré l'incorporation des nanoparticules après dopage.
 - que lors de l'élaboration des échantillons, qui a lieu à haute température, les particules de dopage ont chimiquement réagi avec les matrices hôtes et ont permis la synthèse in-situ des particules de KSr_2Cl_5 et de KSr_2Br_5 .
 - que les rayons des cristallites de KSr_2Cl_5 et de KSr_2Br_5 sont d'ordre nanométrique
 - que la qualité cristalline des cristallites de KSr_2Cl_5 et de KSr_2Br_5 synthétisées est assez bonne vue l'importance de l'intensité des pics de diffraction des rayons X.
- La caractérisation par les spectroscopies Raman et IR n'a pas donné des informations claires car il y a peu de travaux scientifiques antérieurs sur les modes de vibration des composés élaborés pour pouvoir comparer et confirmer nos résultats.
 - qu'il y a absence de pics Raman assez intenses, ce qui signifie que pour les cristallites de KSr_2Cl_5 et de KSr_2Br_5 situées en profondeur (à l'intérieur de la

matrice) le rayonnement émis peut être absorbé (diminué) par la matrice et non détecté par le détecteur de l'appareil.

- La caractérisation par la mesure de l'absorption optique a révélé :
 - que les matrices hôtes pures KCl et KBr sont transparentes dans le domaine proche infrarouge - visible - proche ultraviolet.
 - que les nanocomposites élaborés KCl/KSr₂Cl₅ et KBr/KSr₂Br₅ présentent des bandes d'absorption dans le domaine du visible.
 - que le gap optique des nanocomposites élaborés est inférieur à celui des matrices KCl et KBr pures.
- La caractérisation par la radioluminescence à température ambiante a montré
 - que les nanocomposites élaborés KCl/KSr₂Cl₅ et KBr/KSr₂Br₅ présentent une luminescence dans le domaine visible. 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 souvent affectées par leur environnement en donnant des centres colorés luminescents. Cette caractéristique fait des matériaux élaborés des candidats pouvant être utilisés comme détecteurs à gaz ainsi que comme détecteurs de rayonnements.

REFERERNCES

- [1] A. Chaieb ; Etude structurale par diffraction X et optique linéaire et non linéaire de composites à base de nanocristaux semi-conducteurs (CdSe, ZnSe) dispersés dans des matrices hôtes organique (PMMA) et minérale (KBr, KCl); Thèse de Doctorat ; Université Frères Mentouri ; Constantine, 2009.
- [2] F.R. Dermanaki; Three-dimensional microstructures of epoxy-carbon nanotube nanocomposites ; Thèse de Doctorat, Université de Montréal, 2011.
- [3] H. Benelmadjat, Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs ; Thèse de Magister Université Frères Mentouri ; Constantine ; 2007.
- [4] B. Troudi, Elaboration et caractérisation des nanocristaux du semi-conducteur à grand gap ZnO dispersés dans deux matrices: Le polymère polystyrène et la silice SiO₂;Thèse de Magister, Université Frères Mentouri, Constantine, 2006.
- [5] A. A. Demidenko, A.A. Dunaev, S. N. Kolesnikova and I. A. Mironov : Vysokochist. Veshchestva 1 : 103–109,1991.
- [6] Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications; Nano Rev.; 1: 10.3402/nano.v1i0.5214, 2010.
- [7] M. N. Vladyko, V. I. Dernovskii and V. A. Tatarchenko : Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 22 (2) : 208–210, 1986.
- [8] C. Benbayer ; Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers). Synthèse et propriétés. These de Doctorat ; Université d'Oran Es-Senia ; 2014.
- [9] K. Boubekri ; Propriétés mécaniques des nanocomposites à base de polypropylène ;Thèse de Maîtrise en génie chimique; Université Laval Québec ; 2006.
- [10]P. Boyer Propriétés structurales et magnétiques d'alliages de nanoparticules fabriquées par procédés Laser pour des applications biomédicales ; Thèse de Doctorat ; Ecole polytechnique de Montréal ; 2012.
- [11]H.Cherfouh, Synthèse et caractérisation de nanoparticules semi-conductrices deInP Pour application dans un système polymère électroluminescent ; Thèse de Maitrise en Chimie, Université du Québec à Montréal, 2009.
- [12]Xu et al.Enhanced photocatalysis by coupling of anatase TiO₂ film to triangular Ag nanoparticle island; Nanoscale Research Letters 2012, 7:239, 2012.

- [13] A. Chapelle; Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂ ; Thèse de Doctorat ; Université de Toulous ; 2012.
- [14] L. Houf ; Développement de Nanocomposites à Propriétés Piézoélectriques et Optiques non-linéaires ; Thèse de Doctorat ; Université de Grenoble; 2011.
- [15] J. SCHUMMER ; Bibliography of Studies on Nanoscience and Nanotechnology ; International Journal for Philosophy of Chemistry, Vol. 10 N2, 2004.
- [16] N. Beroual; Caractérisation structurale et optique des nanocristaux des semi-conducteurs GaAs et TiO₂ inclus dans les monocristaux de KCl et KBr ; Thèse de Magister ; Université Frères Mentouei Constantine ; 2005.
- [17] F. Zehani, Thèse de Magister, Université des Frères Mentouri, Constantine, 1996.
- [18] H. Aln, R.S. Averback, J. Appl. Phys. 67 (2), P. 1113, (1990)
- [19] E. Million, Croissance de nanocristaux par ablation laser, Gps. Jussieu, France ; 2001.
- [20] R.H. Kodoma, A.E. Nash, F.E. Spada, A.E. Berkowitz, Clumen Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands Series E, Applied Science 260, p101, 1994.
- [21] E. Todd Voiles, I. Scott, Chumbley, Yong Han, Mufit, Akanc, J. Am. Ceram. Soc. 77(12), p3273-76, 1994.
- [22] D. Rsnider, R.S. Sorbelleo, Phys. Rev. B 28, 1983.
- [23] B. Yarovsky et A. Detlaf, aide-mémoire de physique, E. Moscou ; 1986.
- [24] Richard W. Siegel, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands Series E, Applied Science 233, p 509; 1994.
- [25] M. Chamaro, C. Gourdon, P. Lavallard : Enhancement of electron-hole exchange interaction in CdSe nanocrystals : A quantum confinement effect, V 53, n° 3, Phys. Rev., 1996.
- [26] F. Paille, Xérogels de silice dopés par des nanocristaux de CdS : Caractérisation structurale et propriétés optiques, Thèse de doctorat, Université Lyon 1 ; 1997.
- [27] S. Sarig, F. Kahana; Journal of Crystal Growth 237-239: 55, 2002.
- [28] L. Marot ; Thèse de doctorat, Université de Poitiers ; 2001.
- [29] H. Harada, H. Kondo, N. Ichimura, S. Hashimoto; Jpn. J. Appl. Phys. 38: 11318 ; 1999.
- [30] L. Efros et al. ; Sov. Phys. Semicond. 16, 772 ; 1982.
- [31] C.D. Brandle et D. C. Miller, Czochralski growth of large diameter LiTaO₃ crystals, J. Cryst. Growth 24/25, 432; 1974.
- [32] J.B. Mullin, B.W. Straughan, W.S. Brickell, J. Phys. Chem. Solids 26, 782, 1965.

- [33] R.F. Belt, R.C. Puttbach, D.A. Lepore, J. cryst. growth, 268, 1972.
- [34] H. M. Manasevit and W. I. Simpson : J. Electrochem. Soc. 118 (4) : 644–651
(1971)
- [35] R. Boulkroune,Élaboration et caractérisation de films de polystyrène dopé par des nanocristaux du semi-conducteur ZnS ; Thèse de Magistère ; Université Frères Mentouri Constantine ; 2008.
- [36] [http :fr.wikipedia.org/wiki/radioluminescence](http://fr.wikipedia.org/wiki/radioluminescence).

Abstract

ELABORATION AND STRUCTURAL AND OPTICAL CHARACTERIZATION OF DIELECTRIC MATRICES DOPED BY NANOMATERIALS

This work focused on the development and characterization of single crystals of KCl and KBr pure and doped by the particles of $\text{SrCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$. The prepared nanocomposites KBr / KSr_2Br_5 and KCl / KSr_2Cl_5 were the subject of a structural and optical characterization by various methods suited to the study of the properties of nanomaterials. Samples (single crystals) of the materials prepared using the Czochralski method have cylindrical morphology with a diameter of 08 to 20mm and up to 80mm length. Several complementary techniques were used to structurally and optically characterize the elaborated materials to highlight their structural features and their optical properties.

The characterization by X-ray diffraction showed:

- That pure matrices of KCl and KBr have cubic single crystal structure and have orientation along the crystallographic axis [100].
- That the doped matrices kept their appearance despite the incorporation of nanoparticles after doping.
- That during the preparation of the samples which occurs at high temperature, the doping particles have chemically reacted with the host matrix and permit the in situ synthesis of the particles of KSr_2Cl_5 and KSr_2Br_5 .
- That the crystallites size of KSr_2Cl_5 and KSr_2Br_5 are nanoscale order
- That the quality of the synthesized crystallites KSr_2Cl_5 and KSr_2Br_5 is good sight of the importance of the intensity of the diffraction peaks

The characterization by Raman and IR spectroscopy has not given clear informations as there is little prior scientific work on the vibration modes of the elaborated compounds to compare and confirm our results.

- There is an absence of Raman peaks, which means that the crystallites KSr_2Cl_5 and KSr_2Br_5 located deep (within the matrix), the emitted radiation can be absorbed (decreased) by the matrix and not detected

Characterization by measuring the optical absorption revealed:

- The pure KCl and KBr host matrices are transparent in the near infrared - visible - near ultraviolet.
- That the prepared nanocomposites KCl / KSr_2Cl_5 and KBr / KSr_2Br_5 have absorption bands in the visible range.
- That the optical gap of the prepared nanocomposites is lower than in pure KCl and KBr matrices.

Characterization by radioluminescence at room temperature showed:

- that prepared nanocomposites KCl / KSr_2Cl_5 and KBr / KSr_2Br_5 exhibit luminescence in the visible range. This characteristic makes these materials candidates which might come in the manufacture of components for optical systems using shorter wavelengths.

Keywords: Nanocomposites, KBr / KSr_2Br_5 , KCl / KSr_2Cl_5 , Single crystals KBr and KCl, XRD, optical absorption, Radioluminescence.

ملخص

تحضير ودراسة الخصائص البنيوية والضوئية لمواد عازلة مطعمة بمواد نانوية

ركز هذا العمل على تطوير وتصنيف أحادية البلورات من KCl و KBr نقية مطعمة بواسطة جزيئات مركب $SrCl_2(H_2O)$ وكانت تحضير الـ $KBr / K Sr_2 Br_5$ و $KCl /$ أظهر توصيف بواسطة حيود الأشعة السينية $K Sr_2 Cl_5$ nanocomposites موضوعا للتوصيف الهيكلي البصري بواسطة مختلف وسائل مناسبة لدراسة خصائص المواد النانوية. عينات (أحادية البلورات) المواد المحضرة باستخدام طريقة Czochralski، يكون أسطوانيا لثباتها لتثبيتها بطولها 08 الى 20 mm وتصل إلى طول 80 mm. وقد استخدمنا العديد من التقنيات التكميلية للتوصيف الهيكلي حتى نبرز خصائصها البنيوية والضوئية. أظهر توصيف بواسطة حيود الأشعة السينية - أظهرت أن المواد النقية KBr و KCl هي أحادية البلورات ذات تركيبية بنوية مكعبة وذات توجيه طول محور البلورات [001] - أن المواد المطعمة أحادية حافظت على حالة أحادية البلورة وبالرغم من أن النانوية بعد عملية التطعيم. - أثناء تحضير العينات والذي يحدث تغير في درجة حرارة من تقعة، والجسيمات المطعمة كان رد الفعل كيميائيا مع المواد المضافة وتسمح بتكوين في مواقع داخلية الجسيمات $K Sr_2 Cl_5$ و $K Sr_2 Br_5$ - أن نصف قطر البلورات $K Sr_2 Cl_5$ و $K Sr_2 Br_5$ أبعادها من رتبة النانومتر - أن جودة البلورة المتشكلة $K Sr_2 Cl_5$ و $K Sr_2 Br_5$ هو جيد بما فيها الكفاية لحجم كثافة القمل حيود الأشعة السينية

توصيفا RAMAN الطيفي الأشعة تحت الحمراء لم تعط معلومات واضحة كما أنها كعمل علمي مسبقا قليلا علنا نماطالا اهتز ان من المراكز بالمتق دمة للمقارنة وتأكيدينا نحنا.

- هنا كغيا بالقمم عند RAMAN، وهو ما يعنى أن البلورة المتشكلة $K Sr_2 Cl_5$ و $K Sr_2 Br_5$ تقع في عمق (داخل المادة)، يمكننا متصا صا لاشعاع المنبعث (انخفاض) من خلال المادة ولم يتم الكشف عنهما من طرف مستشعر الكاميرا. توصيف من خلال قياس الامتصاص وكشف أن: KCl المواد النقية - و KBr شفافية في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة - مرئية - بالقرب فوق البنفسجية. - أن $K Sr_2 Cl_5 / KCl$ و $K Sr_2 Br_5 / KBr$ nanocomposites في تحضير $K Sr_2 Cl_5 / KCl$ و $K Sr_2 Br_5 / KBr$ لها عصابات الامتصاص في المجال المرئي.

- أن الفجوة البصرية لـ $K Sr_2 Cl_5$ و $K Sr_2 Br_5$ nanocomposites المحضرة أقل مما كان عليه في المادة نقيه KCl و KBr كما أظهر توصيفا لإشعاعية الضوئية في درجة حرارة الغرفة - $K Sr_2 Cl_5 / KCl$ و $K Sr_2 Br_5 / KBr$ تحضير إن و $K Sr_2 Cl_5 / KCl$ و $K Sr_2 Br_5 / KBr$ معرضا للتأثير في المجال المرئي. هذا الخاصية تجعلها مواد المرشحة لتطبيق في صناعة مكونات النظم البصرية باستخدام أطوال موجات أقصر.

كلمات البحث: $KBr / K Sr_2 Br_5$ ، $KCl / K Sr_2 Cl_5$ ، أحادية البلورات KCl و KBr

DRX، الإمتصاص الضوئي والإشعاعية الضوئية.

Résumé

Le présent travail a porté sur l'élaboration et la caractérisation des monocristaux de KCl et KBr purs et dopés par les particules du composé $\text{SrCl}_2(\text{H}_2\text{O})$. Les nanocomposites élaborés KBr/ KSr_2Br_5 et KCl/ KSr_2Cl_5 ont fait l'objet d'une caractérisation structurale et optique par différentes méthodes adaptées à l'étude des propriétés des nanomatériaux. Les échantillons (monocristaux) des matériaux élaborés, à l'aide de la méthode de Czochralski, présentent des morphologies cylindriques avec un diamètre de 08 à 20mm et jusqu'à 80mm de longueur. Plusieurs techniques complémentaires ont été utilisées pour caractériser structurellement et optiquement les matériaux élaborés afin de mettre en évidence leurs particularités structurales et leurs propriétés optiques.

La caractérisation par la diffraction des rayons X a montré

- que les matrices pures de KCl et de KBr sont des monocristaux de structure cubique et d'orientation suivant l'axe cristallographique [100].
- que les matrices dopées ont gardé leur aspect monocristallin malgré l'incorporation des nanoparticules après dopage.
- que lors de l'élaboration des échantillons, qui a lieu à haute température, les particules de dopage ont chimiquement réagi avec les matrices hôtes et ont permis la synthèse in-situ des particules de KSr_2Cl_5 et de KSr_2Br_5 .
- que les rayons des cristallites de KSr_2Cl_5 et de KSr_2Br_5 sont d'ordre nanométrique
- que la qualité cristalline des cristallites de KSr_2Cl_5 et de KSr_2Br_5 synthétisées est assez bonne vue l'importance de l'intensité des pics de diffraction des rayons X.

La caractérisation par les spectroscopies Raman et IR n'a pas donné des informations claires car il y a peu de travaux scientifiques antérieurs sur les modes de vibration des composés élaborés pour pouvoir comparer et confirmer nos résultats.

- qu'il y a absence de pics Raman assez intenses, ce qui signifie que pour les cristallites de KSr_2Cl_5 et de KSr_2Br_5 situées en profondeur (à l'intérieur de la matrice) le rayonnement émis peut être absorbé (diminué) par la matrice et non détecté par le détecteur de l'appareil.

La caractérisation par la mesure de l'absorption optique a révélé :

- que les matrices hôtes pures KCl et KBr sont transparentes dans le domaine proche infrarouge - visible - proche ultraviolet.
- que les nanocomposites élaborés KCl/ KSr_2Cl_5 et KBr/ KSr_2Br_5 présentent des bandes d'absorption dans le domaine du visible.
- que le gap optique des nanocomposites élaborés est inférieur à celui des matrices KCl et KBr pures.

La caractérisation par la radioluminescence à température ambiante a montré

- que les nanocomposites élaborés KCl/ KSr_2Cl_5 et KBr/ KSr_2Br_5 présentent une luminescence dans le domaine visible. 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 : Nanocomposites, KBr/ KSr_2Br_5 , KCl/ KSr_2Cl_5 , Monocristaux KBr et KCl, DRX, Absorption optique, Radioluminescence.