



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ BOUIRA

FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUEES

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME

DE MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité

Physique Des Matériaux

Thème

Elaboration et caractérisation des
monocristaux : KDP et KDP :AgCl.

Présenté par :
BRAHIMI KHADIDJA

Évalué par :

BOUHDJER LAZHAR

MCA

Encadreur

UAMOB

KHELFANE HOCINE

MCB

Examineur

UAMOB

BENAMARA SALEM

MCB

Examineur

UAMOB

Année Universitaire : 2020/2021



Remerciements

Mes remerciement à dieu qui m'a guidé accordé la patience et le courage pour achever ce travail dans des bonnes conditions.

Je tiens tout d'abord à exprimer mon profond respect, ma reconnaissance à mon encadreur Dr. L .BOUHDJER et aussi les membres de jurys : Mr S. BENAMARA, Mr. H. KHELFAANE et également je tiens à exprimer ma grande gratitude à tous les enseignants qui m'ont encadré durant les cinq dernières années à l'université AKLI MOHAND OULHADJ-BOUIRA, et sans oublier tous les membres du Laboratoire de Chimie de l'Université de BOUIRA, tous les remerciements et appréciations à eux.

Je remercie mes parents, qui m'ont toujours soutenu tout le long du parcours de mes études et mes sœurs Dr ASSMA, HADJER, MERIEM, ainsi que mes frères ABOUBAKER, BADREDDINE pour leurs encouragements.

Enfin, je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues : HANANE, LATIFA, NAZIHA, CHAHRAZED ET LIZA qui m'ont accompagné tout le long de ma démarche.



Dédicaces

Je dédie ce mémoire :



A mes très chers parents.

A mes très chères sœurs.

A mes très chers frères.

*À tous les membres du département de physique de l'université de **BOUIRA**.*

*A toute ma famille **BRAHIMI** et **BAGHDALI**.*

A toutes mes amies.

BRAHIMI. K



Remerciement

Dédicaces

Sommaire

Liste des figures i

Liste des tableaux ii

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Phénomène de la croissance : Aspect théorique et expérimentale

I. Introduction.....2

I.1. Théorie classique de la nucléation.....2

I.1.1 Nucléation 2

I.1.2 Sursaturation 2

I.1.3 Stabilité énergétique..... 3

I.1.4 Taux de nucléation 4

I.1.5 Nucléation hétérogène et secondaire..... 5

I.2. Les méthodes de croissance des monocristaux 5

I.2.1. Les méthodes à croissance rapide 5

I.2.1.1. La méthode de Verneuil 5

I.2.1.1.1. Le principe de la méthode Verneuil 6

I.2.1.2. La méthode Czochralski..... 6

I.2.1.2.1. Le principe de la méthode Czochralski 7

I.2.1.3. La méthode Bridgman- Stockbarger 7

I.2.1.3.1. Le principe de la méthode Bridgman- Stockbarger 8

I.2.1.4. La méthode de la zone fondue 8

I.2.1.4.1. Principe de la méthode de la zone fondue 8

I.2.2. Les méthodes à croissance lente 9

I.2.2.1. La croissance en solution aqueuse..... 9

I.2.2.2. La croissance en solvant (flux)..... 10

I.2.2.3. La croissance hydrothermale.....	11
---	----

Chapitre 2 : Propriétés physiques du KDP et d'AgCl

II.1. Introduction	14
II.2. Propriétés générales du KDP	14
II.2.1 La structure cristalline du KDP.....	14
II.2.2 La propriété électro-optique du KDP.....	14
II.2.3 Solubilité du KDP dans l'eau bidistillé.....	15
II.3. Propriétés générales d'AgCl.....	17
II.3.1. La structure cristalline d'AgCl.....	18
II.3.2. La structure de la bande d'AgCl	19
II.3.3. Solubilité d'AgCl dans l'eau bidistillée	19
II.4.1. La technique de croissance par abaissement de température	20
II.4.2. Les étapes de la technique de la croissance à partir d'une solution aqueuse.....	20
II.4.2.1. Préparation d'une solution sursaturée.....	20
II.4.2.2. Préparation du germe	21
II.4.2.3. Insertion du germe dans la solution	21
II.4.2.4. Croissance du germe cristallin	22
II.4.3. Elaboration des monocristaux du KDP dopés par les cristallites d'AgCl.....	22
II.5. Conclusion.....	23

Chapitre III : résultats et discussions

III.1. Introduction	25
III.2. Les méthodes de caractérisation structurale.....	25
III.2.1. Diffraction des rayons X.....	25
III.2.1.1. Informations obtenues à partir du diffractogramme des rayons X	26
III.2.2. Spectroscopie Ultraviolet-Visible	27
III.2.2.1. Principe	28
III.2.2.2. La loi de Beer-Lambert.....	29

III.3. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline pure de KDP	30
III.4. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KDP dopé par les cristallites d'AgCl.....	30
III.5. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure.....	31
III.6. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP : AgCl.....	32
III.7. Conclusion.....	33
Conclusion générale	35
Résumé	36

Liste des figures

Figure I.1 : (a) Énergie libre totale en fonction de la taille du cluster. (b) Taux de nucléation en fonction de la sursaturation (montrant la sursaturation critique).....	5
Figure I.2 : Principe de la méthode Verneuil	7
Figure I.3 : Principe de la méthode Czochralski	8
Figure I.4 : Principe de la méthode Bridgman- Stockbarger.	9
Figure I.5 : Principe de la méthode de fusion de zone.....	10
Figure I.6 : Principe de la croissance en solution aqueuse.....	11
Figure I.7 : Principe de la croissance en solvant (flux).....	12
Figure I.8 : Principe de la croissance hydrothermale de monocristaux	13
Figure II.1 : La maille cristalline du KDP	14
Figure II.2 : Les structures de bande calculées pour le Crystal du KDP [5].....	15
Figure II.3 : Stabilité des solutions KDP sursaturées : (1) - courbe de solubilité ; (2), (3) - limites métastables de solutions sans (*) et avec (n) un cristal en croissance, respectivement ; (s) des expériences avec la plate-forme vide ; (4), (5) niveau traditionnel de stabilité à partir des données de la littérature.....	16
Figure II.4 : La maille cristalline d'AgCl.	17
Figure II.5 : Les structures de bande calculées pour le Crystal d'AgCl	18
Figure II.6 : Image présente les étapes de la préparation de la solution saturée du KDP.	20
Figure II.7 : Image de croissance statique.....	21
Figure II.8 : Image de l'un monocristal élaboré du KDP	21
Figure III.1 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires. ..	23
Figure III.2 : Diffractomètre X'Pert PHILIPS	24
Figure III.3 : Largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic arbitraire	25
Figure III.4 : Spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu UV-160A).....	26
Figure III.5 : Le principe de la loi de Beer – Lambert.....	27
Figure III.6 : Spectre de diffraction des RX sur la face (100) d'une pastille monocristalline de KDP	28
Figure III.7 : Spectre de diffraction des rayons X de KDP dopé par les cristallites d'Ag Cl. 29	
Figure III.8 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure	30
Figure III.9 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par AgCl.	31

Liste des tableaux

Tableau II.1 : La structure cristalline du KDP.....	13
Tableau II.2 : La structure cristalline de semi-conducteur AgCl.....	17
Tableau III.1 : La résultante de diffraction de rayons X du KDP pur.....	28
Tableau III.2 : La résultante de diffraction de rayons X du KDP : AgCl.....	29

Introduction générale

Introduction générale

La croissance des monocristaux a été développée au fil des ans pour répondre aux besoins de recherche fondamentale et les applications. Les méthodes de base ont été modifiées et affinées pour améliorer leur applicabilité à des matériaux spécifiques.

Le développement et le raffinement des méthodes et des processus de croissance des cristaux pour obtenir des produits adéquats ont reposé principalement sur l'ingénierie empirique et sur le processus d'essais et d'erreurs. La croissance du cristal reste encore dans l'ensemble un art.

À l'heure actuelle, la croissance cristalline constitue l'un des principaux piliers de la technique moderne. Les concepts de la croissance cristalline sont fondamentaux depuis assez longtemps dans la plupart des domaines de la science comme la biologie, l'astrophysique, et la physique. Les énormes progrès technologiques de ces dernières années ont été réalisés grâce à la disponibilité de produire des monocristaux de haute qualité des semi-conducteurs, des ferrites, des gamètes magnétiques, des piézoélectriques, et des matériaux sensibles aux ondes ultraviolets et infrarouges.

L'orthophosphate dihydrogène de potassium (KDP) continue d'être un matériau optique non linéaire de première importance en raison de son seuil élevé de dommage laser, relativement une large fenêtre de transparence (170-1700 nm) et la disponibilité de grands cristaux parfaits. Le KDP et ses isomorphes appartenant à la symétrie du groupe $\bar{4}2m$ sont toujours les matériaux de choix dans l'application optique linéaire et non linéaire malgré la découverte des matériaux plus récents avec de meilleures caractéristiques.

L'objectif global de cette étude est d'élaborer des monocristaux du KDP pure et dopés KDP : AgCl suivi par des analyses structurales et optiques.

Ce manuscrit, où l'introduction générale et la conclusion générale, se compose de trois chapitres organisés comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous expliquerons le concept de la croissance, nous présenterons une étude bibliographique sur les techniques de croissances fondamentales.
- Dans le deuxième chapitre, nous décrirons les propriétés physiques de la matrice hôte KDP, et le matériau utilisé comme dopage le AgCl.
- Le troisième chapitre est intitulé Caractérisation, résultats et discussions, où nous avons énuméré les méthodes de caractérisation utilisées pour les mesures microstructurales, et optiques. Comme nous allons expliquer et analyser les résultats obtenus et donner une conclusion générale sur eux.

Chapitre I

*Phénomène de la croissance :
Aspect théorique et
expérimentale*

I. Introduction

La croissance cristalline imprègne tous les aspects de la chimie des matériaux à l'état solide et des industries qui dépendent de la fonctionnalité de ces matériaux. Dans la recherche de procédés plus écologiques et plus efficaces, l'ingénierie cristalline est une exigence de plus en plus importante dans les matériaux tels que les catalyseurs ; semi-conducteurs ; médicaments ; matériaux de stockage de gaz ; cristaux optoélectroniques ; et les matériaux de stockage des déchets radioactifs. Afin de conférer cette fonctionnalité souhaitée, il est crucial de contrôler les propriétés telles que la perfection cristalline, la taille des cristaux, et le coût de synthèse [1]. Dans ce contexte ce chapitre est réservé pour la théorie de la nucléation et de la technologie de croissance.

I.1. Théorie classique de la nucléation

I.1.1 Nucléation

La formation d'un nouvel état cristallin à partir d'une solution commence par le processus de nucléation. La nucléation est définie comme la série de processus atomiques ou moléculaires par lesquels les atomes ou les molécules d'une phase réactive se réorganisent en un groupe de la phase de produit suffisamment grand pour avoir la capacité de croître de manière irréversible jusqu'à une taille macroscopiquement plus grande. Le cluster est défini comme noyau [2] ou noyaux critiques.

La nucléation peut être homogène, en l'absence de particules ou de cristaux étrangers dans la solution, ou hétérogène, en présence de particules étrangères dans la solution. Les deux types de nucléation sont collectivement appelés *nucléation primaire*. La nucléation secondaire a lieu lorsque la nucléation est induite par la présence de cristaux de la même substance.

I.1.2 Sursaturation

La force qui est provoquée la nucléation et la croissance d'un cristal est appelée sursaturation, cette force est définie comme la différence de potentiel chimique entre une molécule en solution et celle dans la majeure partie de la phase cristalline :

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_c \quad (\text{I.1})$$

Où μ_s est le potentiel chimique d'une molécule en solution, et μ_c est le potentiel chimique de la molécule dans le cristal massif. Suivant la thermodynamique Eq. (I.1) peut être exprimé comme :

$$\Delta\mu = kT \ln S \quad (I.2)$$

Où k est la constante de Boltzmann, T est la température absolue et S est le rapport de sursaturation. Lorsque $\Delta\mu > 0$, la solution est dite sursaturée, ce qui signifie que la nucléation et/ou la croissance est possible, alors que $\Delta\mu < 0$, la solution sera sous-saturée et la dissolution aura lieu.

La forme du rapport de sursaturation changera en fonction du système considéré (c'est-à-dire gaz/solide, solution/solide, fusion/solide). Pour la nucléation et la croissance à partir de solutions, cela prend la forme suivante :

$$S = \frac{\prod a_i^{n_i}}{\prod a_{i,e}^{n_i}} \quad (I.3)$$

Où n_i est le nombre de $i^{\text{èmes}}$ ions dans la molécule du cristal, et a_i et $a_{i,e}$: les activités réelles et à l'équilibre de la i molécules dans le cristal.

I.1.3 Stabilité énergétique :

Selon la théorie de la nucléation, le travail nécessaire pour former un cluster de n nombre de molécules est la différence entre l'énergie libre du système dans ses états final et initial [1,2] plus un terme lié à la formation d'une interface entre noyau et solution. Cela peut être exprimé par (en supposant une nucléation sphérique) :

$$\Delta G_T = -n\Delta\mu + 4\pi r^2\sigma \quad (I.4)$$

G_T : Énergie libre totale.

Où r est le rayon de la nucléation, et σ est l'énergie libre de surface. Si chaque molécule du cristal occupe un volume V , alors chaque nucléation contiendra $(4/3)\pi r^3/V$ molécules. Éq. (I.4) prendra alors la forme suivante :

$$\Delta G_T = -\frac{4}{3}\pi \frac{r^3}{V}\Delta\mu + 4\pi r^2\sigma \quad (I.5)$$

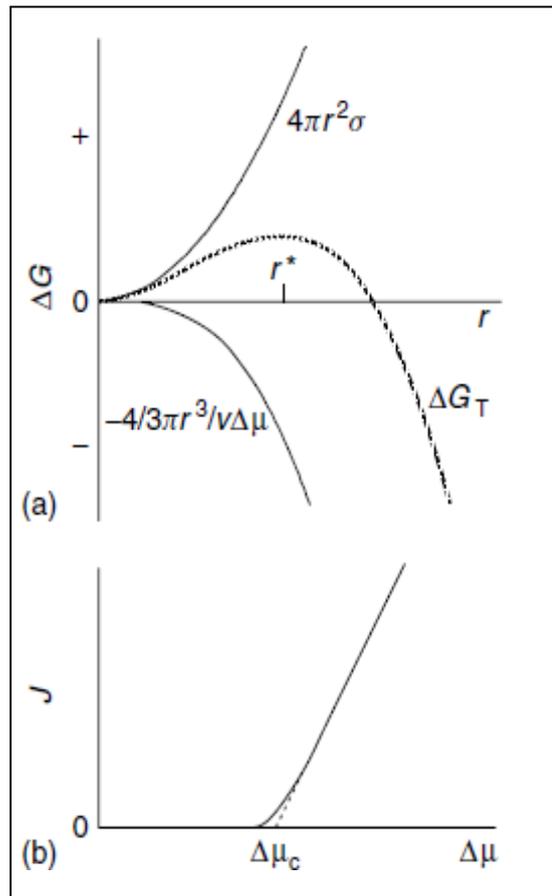


Figure I.1 : (a) Énergie libre totale en fonction de la taille du cluster. (b) Taux de nucléation en fonction de la sursaturation (montrant la sursaturation critique).

La figure I.1a montre la variation de ΔG_T en fonction de r ; on voit comment la fonction atteint un maximum, ce qui représente la barrière énergétique qu'il faut franchir pour parvenir à la nucléation (ΔG^*). La valeur de r à ce maximum (r^*) est définie comme le rayon critique ou la taille du noyau [1,2]. Sa valeur est définie par :

$$r^* = \frac{2\sigma V}{kT \ln S} \quad (I.6)$$

Il a été prouvé que la valeur de r^* diminue (ainsi que celle de ΔG^*) lorsque la sursaturation augmente [6], ce qui signifie que la probabilité d'avoir une nucléation dans un système donné sera d'autant plus élevée que la sursaturation sera élevée.

I.1.4 Taux de nucléation

Le taux de nucléation (c'est-à-dire le nombre de noyaux formés par unité de temps par unité de volume) peut être exprimé par une équation de type Arrhenius [2] :

$$J = A \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{KT}\right) \quad (I.7)$$

Où A dépend aussi de la sursaturation. La variation de J en fonction de la sursaturation (S) est illustrée à la figure I.1 b. On peut voir sur ce graphe que le taux de nucléation est pratiquement nul jusqu'à ce qu'une valeur critique de sursaturation soit atteinte, après le taux augmente de façon exponentielle. Cette sursaturation critique ($\Delta\mu_c$) définit la zone dite métastable où la croissance cristalline peut se dérouler sans nucléation simultanée.

I.1.5 Nucléation hétérogène et secondaire

Les équations (I.5) et (I.6) montrent que ΔG^* et r^* dépendent fortement de l'énergie libre de surface (σ), donc tout processus qui modifie cette valeur aura un effet sur la viabilité possible du processus de nucléation. Il a été prouvé qu'en présence d'un substrat étranger la diminution de la valeur de σ diminue donc les valeurs de ΔG^* et r^* à sursaturation constante [3], c'est-à-dire rendant la nucléation plus favorable.

Une diminution de σ correspond avec une diminution de la sursaturation critique (μ_c), puisque le taux de nucléation dépend également de l'énergie de surface (Eq. (I.7)). Cela rendra la nucléation hétérogène plus viable que la nucléation homogène dans des conditions de faible sursaturation. La réduction de l'énergie de surface sera la plus élevée lorsque la meilleure correspondance entre le substrat et la substance cristallisante sera obtenue. Cette situation est bien entendu créée lorsque le substrat et la substance cristallisante sont les mêmes, ce que l'on appelle la nucléation secondaire. Ce mécanisme sera plus favorable que la nucléation à la fois hétérogène et homogène et donc produit à une sursaturation plus faible.

I.2. Les méthodes de croissance des monocristaux

I.2.1. Les méthodes à croissance rapide

I.2.1.1. La méthode de Verneuil

Méthode Verneuil le processus de fusion à la flamme est resté presque inchangé, comme décrit A. Verneuil au début du XX^e siècle.

Ses avantages sont liés à l'absence de creusets et aux possibilités l'obtention de très hautes températures ($T > 2000^\circ\text{C}$) et sa simplicité, qui lui confère une particularité développement industriel. La poudre du matériau à cristalliser fond dans la flamme torche à hydrogène et oxygène.

Son entraînement est ajusté par l'impact périodique d'un petit marteau, puis Grâce au chalumeau, la poudre fondue cristallise sur le germe. Ceci est mis dans un Support mobile inférieur et protégé par des moufles ignifuges entourant les nouveaux cristaux [4].

I.2.1.1. Le principe de la méthode Verneuil

La poudre du matériau à cristalliser fond dans la flamme torche à hydrogène et oxygène. Son entraînement est ajusté par l'impact périodique d'un petit marteau, puis grâce au chalumeau, la poudre fondue cristallise sur le germe. Ceci est mis dans un support mobile inférieur et protégé par des moufles ignifuges entourant les nouveaux cristaux [3].

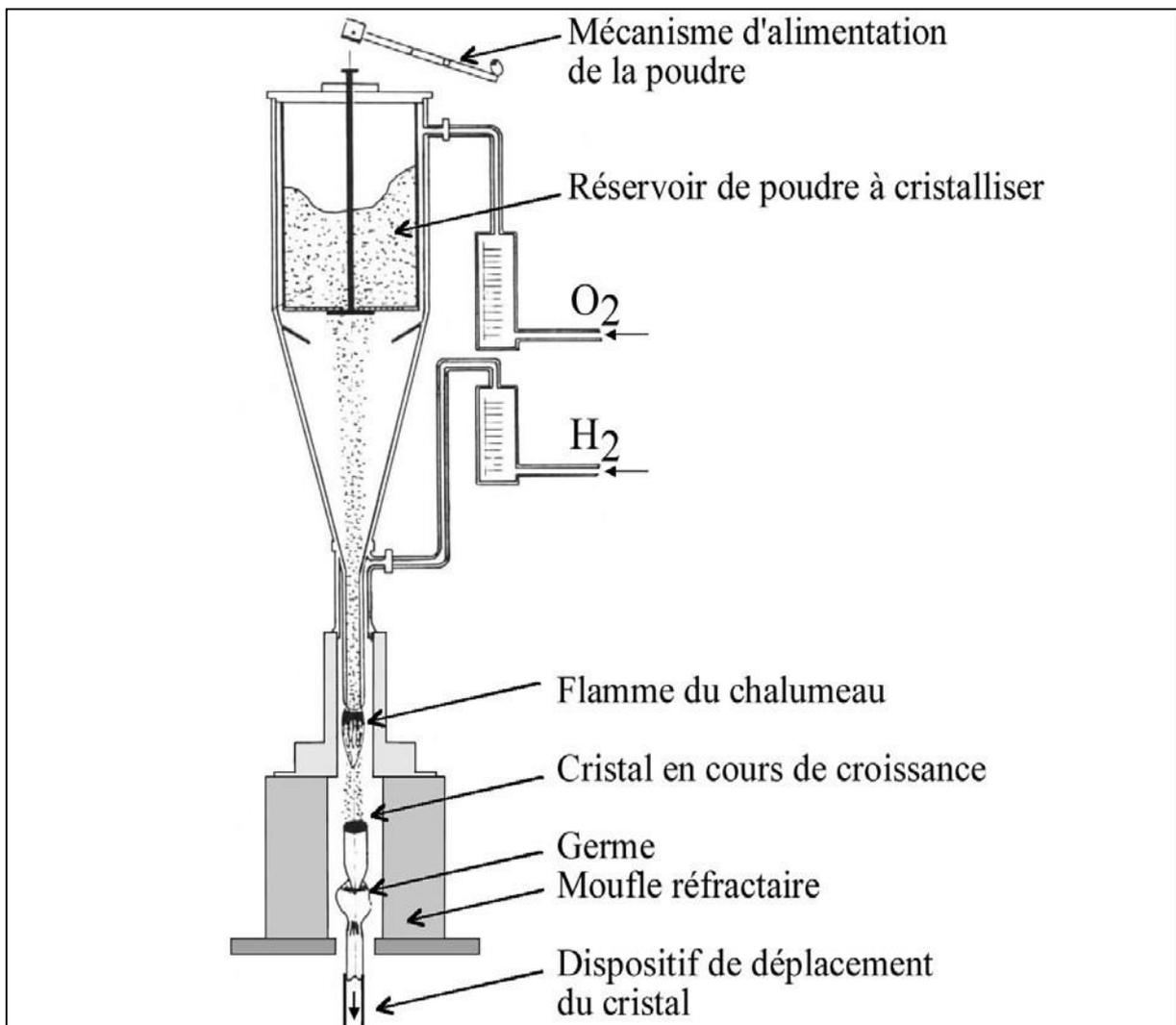


Figure I.2 : Principe de la méthode Verneuil.

I.2.1.2. La méthode Czochralski

Le procédé de Czochralski (prononcé « Tchokhralski »), développée en 1916 par le chimiste polonais Jan Czochralski, est un procédé de croissance de cristaux monocristallins de grande

dimension (plusieurs centimètres). Ces monocristaux « géants » sont utilisés dans l'industrie électronique (cristaux semi-conducteurs de silicium dopé), pour les études métallurgiques et pour des applications de pointe. On peut aussi faire croître des gemmes artificielles [3].

I.2.1.2.1. Le principe de la méthode Czochralski

La méthode consiste en une solidification dirigée à partir d'un germe monocristallin de petite taille. On part du matériau fondu à une température juste au-dessus du point de fusion, avec un gradient de température contrôlé. Le germe est placé dans une « navette » suspendue au-dessus du liquide par une tige. Le liquide se solidifie sur le germe en gardant la même organisation cristalline (épitaxie) au fur et à mesure que l'on tire le germe vers le haut tout en le faisant tourner (à vitesse très lente). L'opération se passe sous atmosphère neutre (argon ou azote) pour éviter l'oxydation [3].

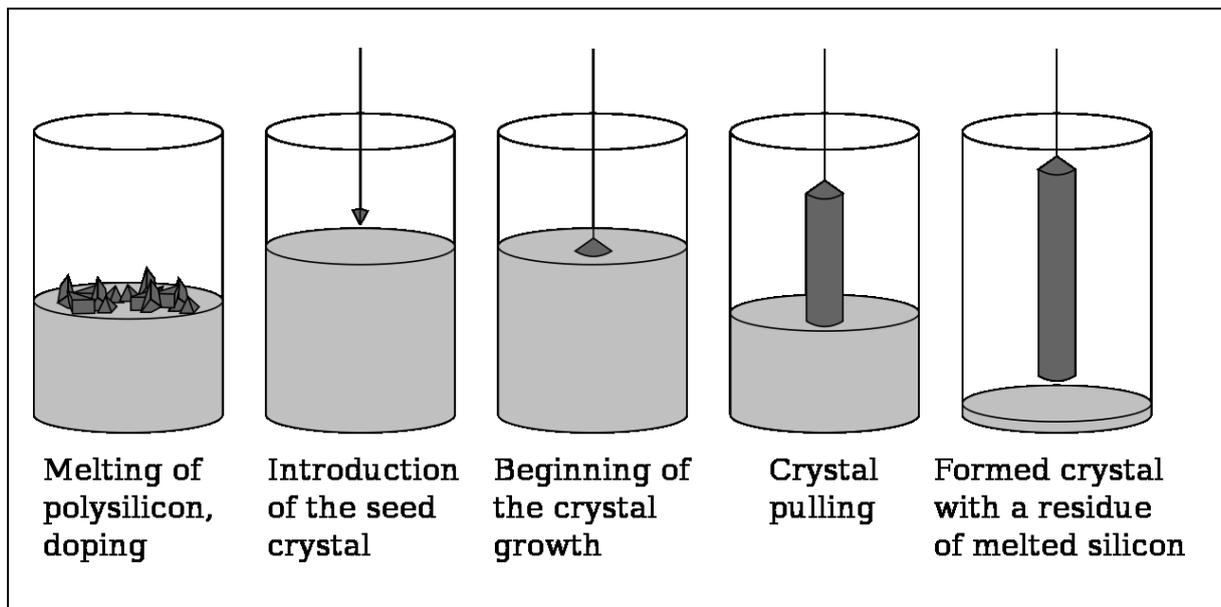


Figure I.3 : Principe de la méthode Czochralski.

I.2.1.3. La méthode Bridgman- Stockbarger

La méthode Bridgman-Stockbarger comprend la température à laquelle le fluide du bain passe de liquide à solide. La méthode Bridgman originale y compris la culture sous un tube horizontal.

Le nom Bridgman-Stockbarger a été donné à la croissance du creuset vertical, qui peut réaliser dans différentes configurations thermiques. Cette méthode a été développée principalement utilisé pour la croissance des semi-conducteurs, mais a également trouvé de nombreuses applications d'halogénures de métaux alcalins et de cristaux de fluorure [3].

I.2.1.3.1. Le principe de la méthode Bridgman- Stockbarger

Placer le matériau à cristalliser dans le creuset, et le creuset est placé dans la zone de chauffage où la température est supérieure au point de fusion (T_m). Puis le creuset se transforme lentement en passant la tige de support dans la zone froide où les cristaux se solidifient [3].

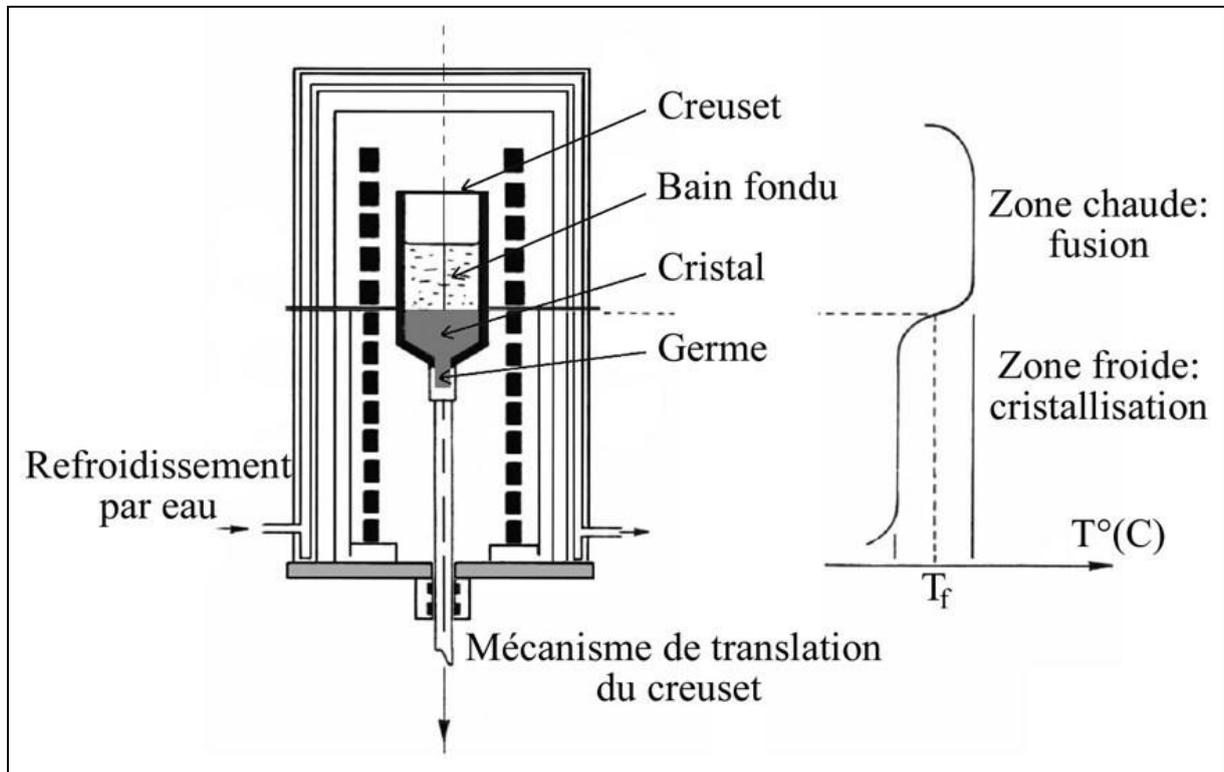


Figure I.4 : Principe de la méthode Bridgman- Stockbarger.

I.2.1.4. La méthode de la zone fondue

Dérivé de la méthode Bridgman, considèrent principalement dans la zone fondue (vertical ou horizontale) comme méthode de purification des matériaux. Mais il peut être utilisé pour la croissance des monocristaux.

I.2.1.4.1. Principe de la méthode de la zone fondue

Préparer les tiges poly-cristallines est communes à toutes ces technologies. Ensuite la zone fondue est déplacée lentement à travers la barre, et après refroidissement, des monocristaux peuvent être générés à partir de tiges non fondues ou germes en contact avec les tiges (si une extrémité a été endommagée) pot chaud.

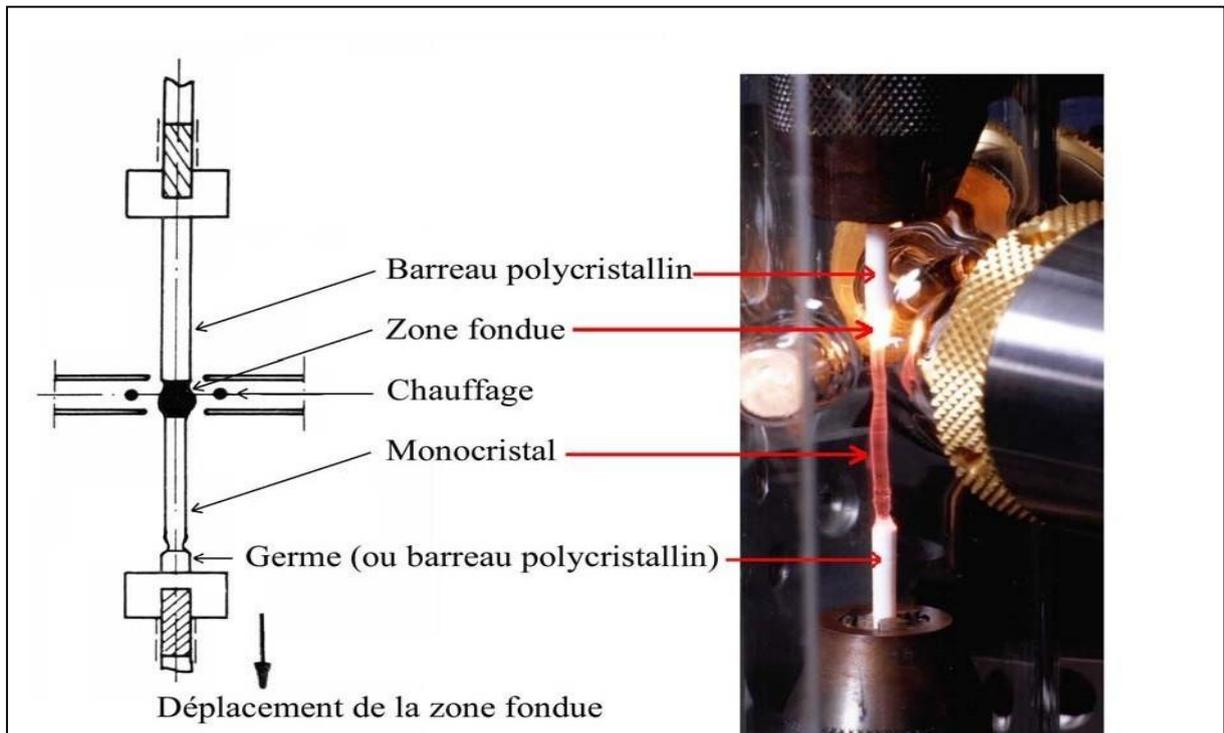


Figure I.5 : Principe de la méthode de fusion de zone.

I.2.2. Les méthodes à croissance lente

I.2.2.1. La croissance en solution aqueuse

Dans cette méthode, la cristallisation en solution aqueuse est utilisée pour tous les cristaux solubles dans l'eau. Cette la sursaturation de la solution peut être obtenue en abaissant progressivement la température ou en évaporation progressive et contrôlée de l'eau, ce qui conduit à la formation d'un monocristal.

Nous nous appuyons sur la technique de réduction de la température pour préparer l'échantillon étudié (KDP). La neutre du solvant peut être organique, ou eau, ou bien acide pour produire des cristaux en vrac, cette technique est largement de utilisation [5].

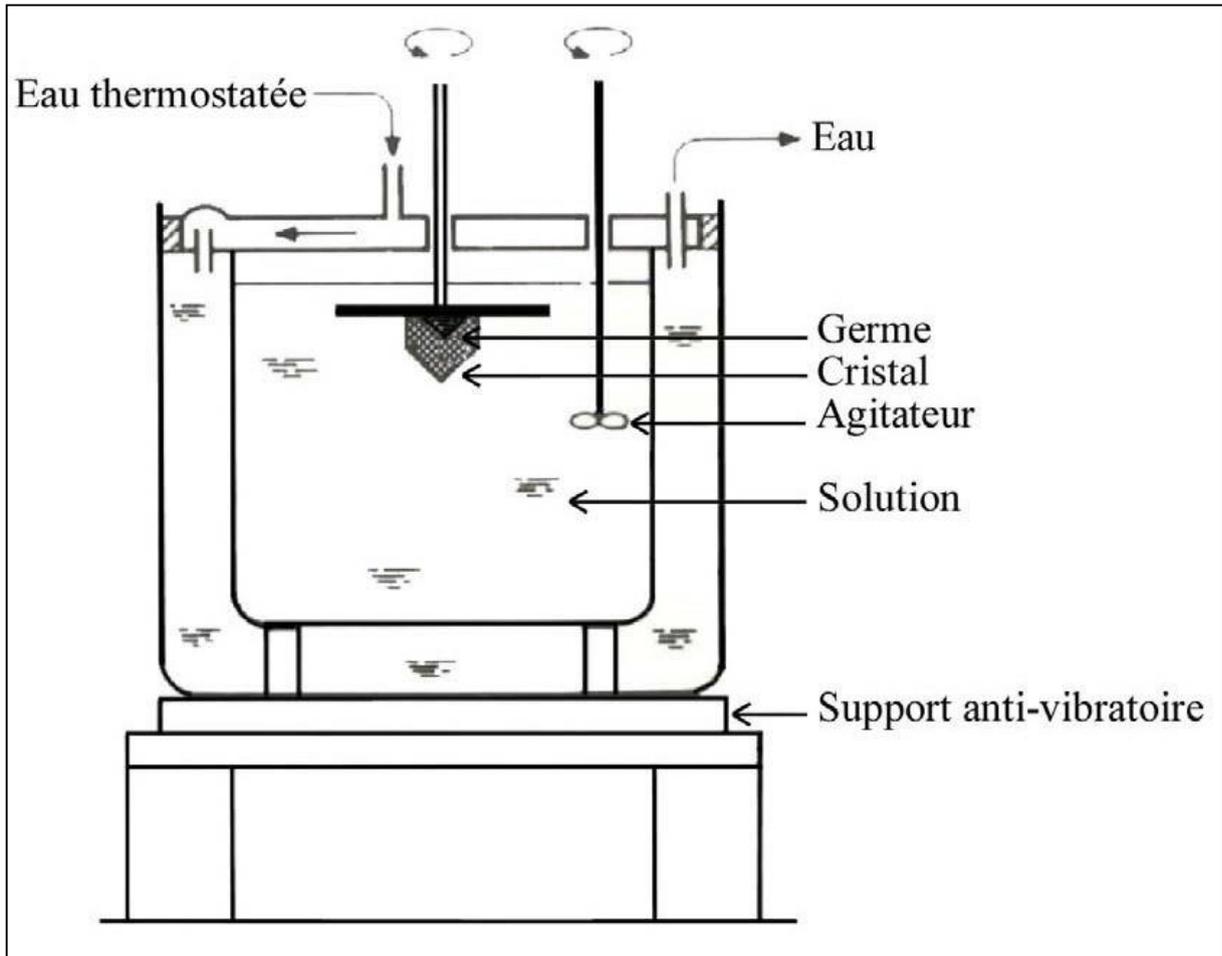


Figure I.6 : Principe de la croissance en solution aqueuse.

I.2.2.2. La croissance en solvant (flux)

Les méthodes de croissance en flux sont voisines des méthodes de croissance en solution aqueuse. Le matériau à cristalliser (soluté) est mélangé à un sel (solvant) et le mélange est porté à haute température jusqu'à le rendre liquide. Le solvant est choisi de telle sorte que la température de fusion du mélange soit inférieure à celle du soluté. C'est un des avantages de la méthode, surtout pour les matériaux fondant à très haute température. La difficulté principale de cette méthode est le choix du solvant. Celui-ci doit dissoudre une quantité importante de soluté sans réagir avec lui et de plus il ne doit pas réagir avec le creuset dans lequel a lieu la cristallisation. Les flux les plus couramment utilisés sont : l'oxyde de plomb, de baryum, de bore, de bismuth ou le fluorure de plomb, de calcium ou de sodium [5].

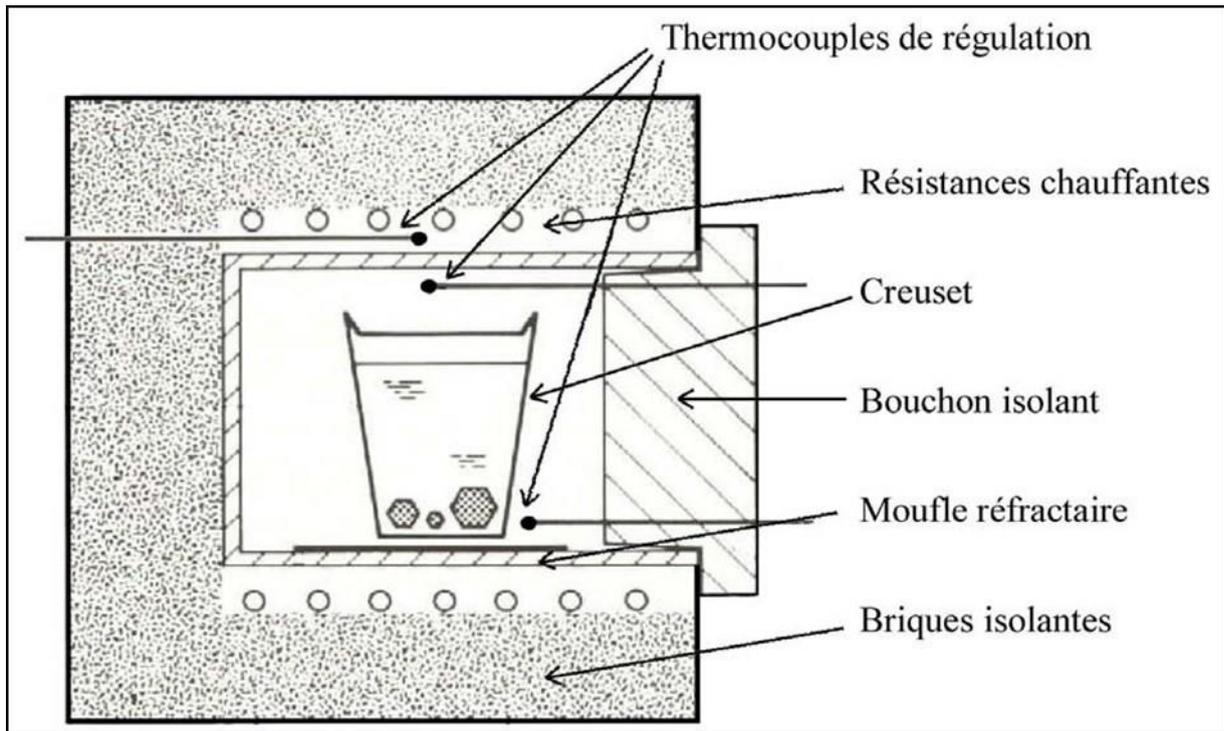


Figure I.7 : Principe de la croissance en solvant (flux).

I.2.2.3. La croissance hydrothermale

Le terme hydrothermal est utilisé pour décrire l'ensemble des méthodes dans lesquelles la cristallisation de matériaux relativement insolubles dans les conditions ordinaires est obtenue à partir d'une solution aqueuse chauffée sous haute pression. Le matériau à recristalliser (ou corps mère) et une quantité mesurée de solution sont placés dans un autoclave cylindrique en acier fermé hermétiquement. L'ensemble est porté à une température telle que la pression soit suffisante. La combinaison des deux paramètres, température et pression, entraîne une dissolution importante du corps mère. Si la solution devient sursaturée au point de l'autoclave où se trouve un germe, le matériau en excès cristallise sur le germe [6].

Un des procédés les plus utilisés pour obtenir cette sursaturation est l'établissement d'un gradient de température entre la zone où se trouve le corps mère (zone basse) et celle où se trouve le germe (zone haute). Généralement le corps mère est placé dans la partie chaude de l'autoclave et le germe dans la partie froide. Un écran convenablement percé (5 à 20 % d'ouverture) sépare les deux zones de dissolution et de cristallisation et les rend isothermes. Dans la zone de dissolution, la solution se sature en corps mère, les courants de convection

créent alors un mécanisme de transport, par différence de densité, jusqu'à la zone de croissance plus froide où la solution devient sursaturée. Le matériau corps mère cristallise alors sur le germe. L'amplitude de la sursaturation est déterminée par la différence de température entre le bas et le haut de l'autoclave. Un cycle s'établit : dissolution, transport, croissance... et il y a transport continu du corps mère de la zone de dissolution vers la zone de cristallisation.

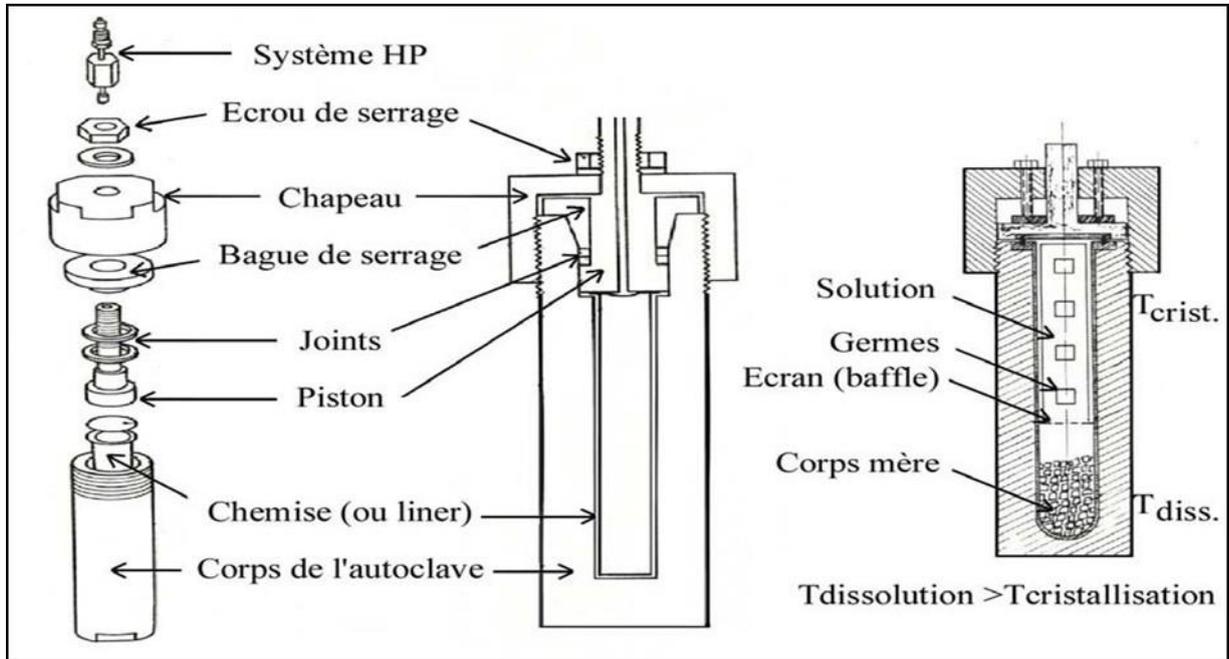


Figure I.8 : Principe de la croissance hydrothermale de monocristaux.

Références du Chapitre I :

- [1] D. Kashchiev, “Nucleation: Basic Theory with Applications”, Butterworth-Heinemann, Oxford,” 2000.
- [2] J.W. Mullin, “Crystallization”, 4th edn, Butterworth-Heinemann, Oxford,” 2001.
- [3] R.A. Laudise et al, “Hydrothermal crystal growth, Solid State Physics,” vol. 12, p. 149, 1961.
- [4] Ivan V Markov, “Crystal Growth for Beginners : Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth, and Epitaxy 3rd Edition, World Scientific,” 2016.
- [5] A. Pimpinelli, “Physics of Crystal Growth, Cambridge University Press,” 1998.
- [6] B. Ferrand, “Méthodes d’élaboration de cristaux massifs pour l’optique,” pp. 3–21, 2003.

Chapitre II

Propriétés physiques du KDP et d'Ag Cl

II.1. Introduction

Ce chapitre présente quelques propriétés physiques de la matrice hôte dihydrogéné-orthophosphate de potassium (en abrégé KDP). D'autre part, Ce chapitre mise en évidence les propriétés physiques de dopage de semi-conducteur chlorure d'argent AgCl. De plus, ce chapitre terminera par une description détaillé de notre protocole expérimentale suivi pour l'obtention des monocristaux de KDP et KDP AgCl.

II.2. Propriétés générales du KDP

Le KDP et ses isomorphes sont les représentatifs des matériaux qui ont une liaison d'hydrogène possédant des propriétés piézoélectriques, ferroélectriques, électro-optiques et optiques non linéaires importantes.

II.2.1. La structure cristalline du KDP

Le KDP cristallise dans de système quadratique ($a=b=7.497\text{Å}$, $c=7.471\text{Å}$) avec le groupe spatial $I4\bar{2}d$. Dans chaque groupe de phosphate, il y' a un atome de phosphore entouré un tétraèdre composé de quatre atomes d'oxygène et les groupements phosphate sont liés par un réseau de ponts d'hydrogène. Les ions de potassium sont situés au milieu de face supérieure et inférieure, et dans les quatre faces et au milieu des arêtes c [1] (tableau II.1).

Tableau II.1 : La structure cristalline du KDP.

Les paramètres de la maille				
$a=7.497 \text{ Å}$	$b=7.497 \text{ Å}$	$c=7.471 \text{ Å}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Volume du maille = $419,907 \text{ Å}^3$				
Les paramètres de la structure				
1K K1	x= 0,0000	y= 0,0000	z= 0,5120	Occ=1
2P P1	x= 0,0000	y= 0,0000	z= 0,0000	Occ=1
3O O1	x= 0,1160	y= 0,0345	z= 0,1310	Occ=1
4O O2	x= -0,0345	y= 0,1160	z= -0,12350	Occ=1
5H H1	x= 0,1880	y= -0,0375	z= -0,0375	Occ=1

La figure II.1 représente la maille cristalline de KDP, qui est un composé atomique contient des atomes de phosphate (P) en orange, et les atomes d'oxygène (O) en rouge, et aussi les atomes de potassium (K) en violet, et les atomes de hydrogène en blanc ; et l'axe vertical est l'axe c.

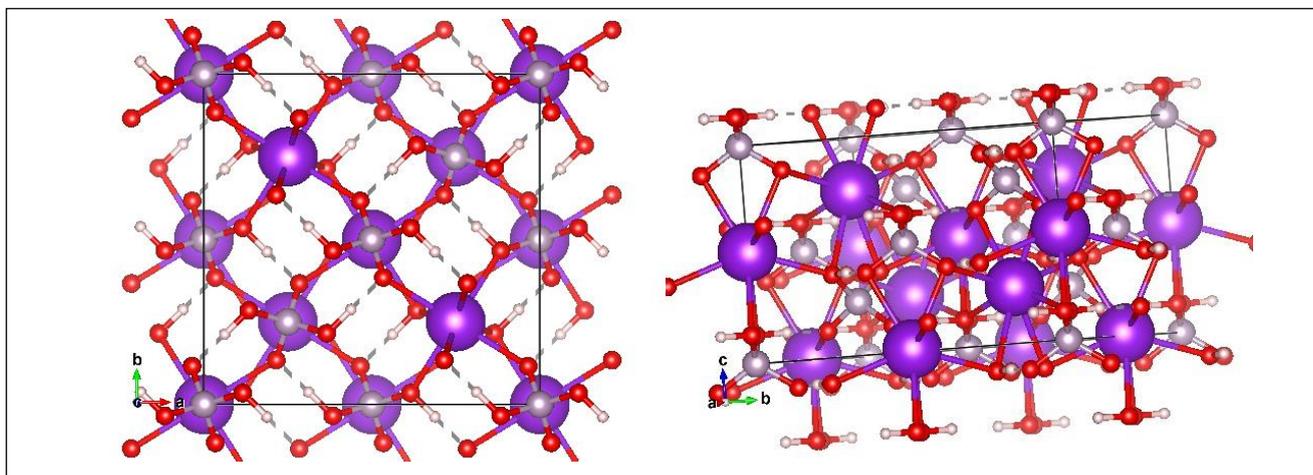


Figure II.1 : La maille cristalline du KDP

II.22 . La propriété électro-optique du KDP :

Le cristal du KDP a de nombreuses applications dans les dispositifs optiques tels que les polariseurs électro-optiques et les modulateurs dans les systèmes laser et est également utilisé comme générateur d'harmoniques efficace avec un seuil de dommage élevé.

Il est utilisé pour la génération des deuxième et troisième harmoniques dans les lasers Nd : YAG. D'autres matériaux électro-optiques importants similaires aux KDP sont les cristaux de dihydrogénophosphate d'ammonium (ADP), DKDP et DADP [2]. Les résultats expérimentaux montrent que le KDP est transparent en dessous de 0,18 μm [3]. Il existe une bonne relation entre la structure cristalline et la réponse optique des matériaux. Les propriétés optiques linéaires et non linéaires du second ordre (NLO) de tout cristal peuvent être des propriétés déterminées de toutes les liaisons chimiques constitutives. Dans les cristaux KDP et ADP, les liaisons hydrogène jouent un rôle important dans la structure moléculaire, qui affectent fortement les réponses NLO des deux cristaux [4].

Les structures de bande calculées pour le cristal du KDP sont illustrées à la figure II.2. L'échelle d'énergie dans la figure est en eV et le haut de la bande de valence est fixé à zéro (niveau de Fermi) sur l'échelle d'énergie.

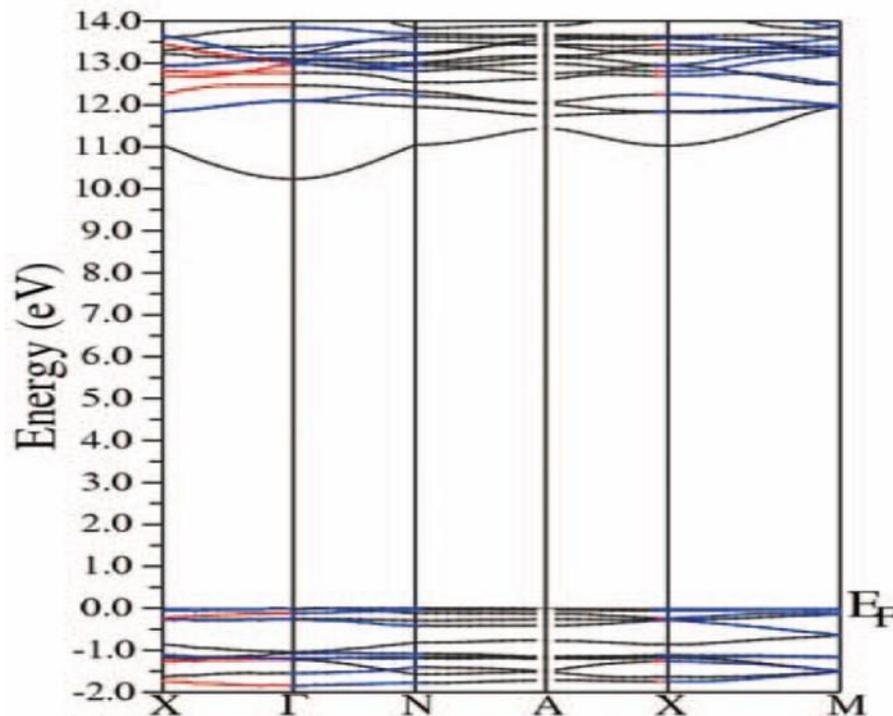


Figure II.2 : Les structures de bande calculées pour le crystal du KDP [5].

Il ressort clairement des résultats que la bande interdites fondamentales est indirecte. Les résultats calculés sont comparés aux valeurs expérimentales du tableau II.2. Le tableau montre que les bandes interdites calculées par GGA sont plus petites que les résultats expérimentaux mais sont plus grandes que les autres résultats du premier principe [5].

II.23 . Solubilité du KDP dans l'eau bidistillée :

Il existe de nombreux types de substances différentes qui produiront des cristaux issus d'une solution aqueuse : le sucre et le sel, par exemple. Les cristaux commencent à se développer lorsque la quantité de substance dissoute (le soluté) dépasse la quantité que, dans ce cas, l'eau (le solvant) est capable de dissoudre. La quantité maximale de soluté dissous dans l'eau produit une solution saturée. Si du soluté supplémentaire est ajouté, il ne se dissoudra pas. En augmentant la température de l'eau, il est possible de dissoudre plus de soluté comme le sucre dans le café chaud qu'il ne serait possible à des températures plus basses. Chaque substance aura une solubilité caractéristique qui peut être déterminée expérimentalement. La représentation typique de ces données est graphique et appelée courbe de solubilité (Figure II.3).

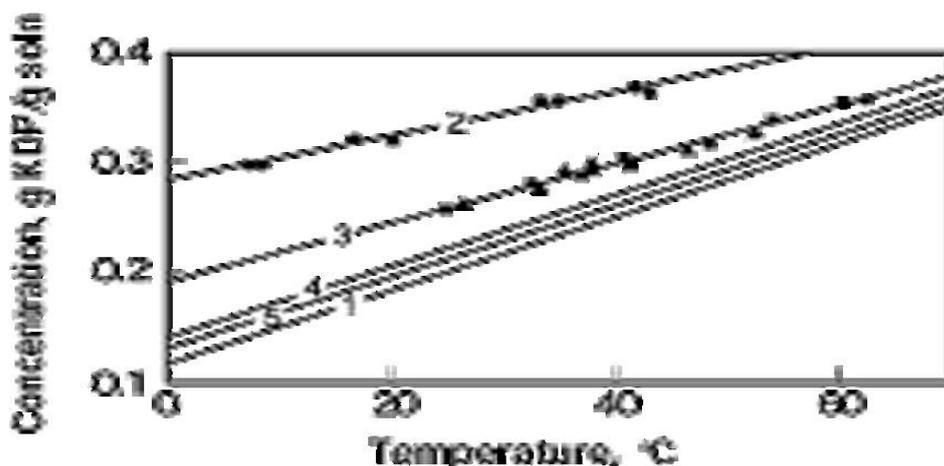


Figure II.3 : Stabilité des solutions KDP sursaturées : (1) - courbe de solubilité ; (2), (3) - limites métastables de solutions sans (*) et avec (n) un cristal en croissance, respectivement ; (s) des expériences avec la plate-forme vide ; (4), (5) niveau traditionnel de stabilité à partir des données de la littérature.

La croissance d'un monocristal tel que le cristal du KDP est un défi très exigeant et difficile. Les cristaux ont une forte tendance à se nucléer spontanément, c'est-à-dire à avoir de nombreux petits cristaux qui poussent en même temps plutôt que d'en avoir un monocristal qui grandit jusqu'à une très grande taille. Pour réussir la croissance d'un monocristal, le régime correct doit être déterminé et maintenu [6].

II.3. Propriétés générales d'AgCl :

Le chlorure d'argent est un matériau polyvalent, connu depuis longtemps pour une grande variété d'applications. C'est par exemple une électrode de référence pour les mesures électrochimiques, et dans sa phase nanostructurée, elle possède de remarquables propriétés antimicrobiennes [7, 8,9]. De plus, il a été récemment montré que les amas d'argent aux surfaces d'AgCl forment un système photocatalytique efficace [10,11]. La plus large gamme d'applications d'AgCl est liée à ses propriétés optiques : il est responsable de plusieurs teintes dans les vitraux [12], et est largement utilisé comme matériau photochromique dans les verres photosensibles [13]. En particulier, AgCl est un ingrédient crucial du papier photographique pour produire l'image latente [14,15]. Elle était déjà l'élément clé de la première photographie couleur de l'histoire réalisée par E. Becquerel en 1848 [16] :

une étude récente a montré que les couleurs de la photochromie de Becquerel les images étaient dues à des nanoparticules d'argent dans une matrice de chlorure d'argent [17, 18,19].

II.3.1 La structure cristalline d'AgCl :

Le semi-conducteur AgCl cristallise dans le system cubique ($a=b=c=5.62240 \text{ \AA}$) de type NaCl (Figure II.4) dans le groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (tableau II.2).

Tableau II.2 : La structure cristalline de semi-conducteur AgCl.

Les paramètres de la maille				
$a= 5.62240 \text{ \AA}$	$b= 5.62240 \text{ \AA}$	$c= 5.62240 \text{ \AA}$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Volume du maille = 177.731453 \AA^3				
Les paramètres de la structure				
1Ag Ag0	$x= 0,0000$	$y= 0,0000$	$z= 0,0000$	Occ=1
2Ag Ag1	$x= 0,0000$	$y= 0,5000$	$z= 0,5000$	Occ=1
3Ag Ag2	$x= 0,5000$	$y= 0,0000$	$z= 0,5000$	Occ=1
4Ag Ag3	$x= 0,5000$	$y= 0,5000$	$z= 0,0000$	Occ=1
5Cl Cl4	$x= 0,5000$	$y= 0,0000$	$z= 0,0000$	Occ=1
6Cl Cl5	$x= 0,5000$	$y= 0,5000$	$z= 0,5000$	Occ=1
7Cl Cl6	$x= 0,0000$	$y= 0,0000$	$z= 0,5000$	Occ=1
8Cl Cl7	$x= 0,0000$	$y= 0,5000$	$z= 0,0000$	Occ=1

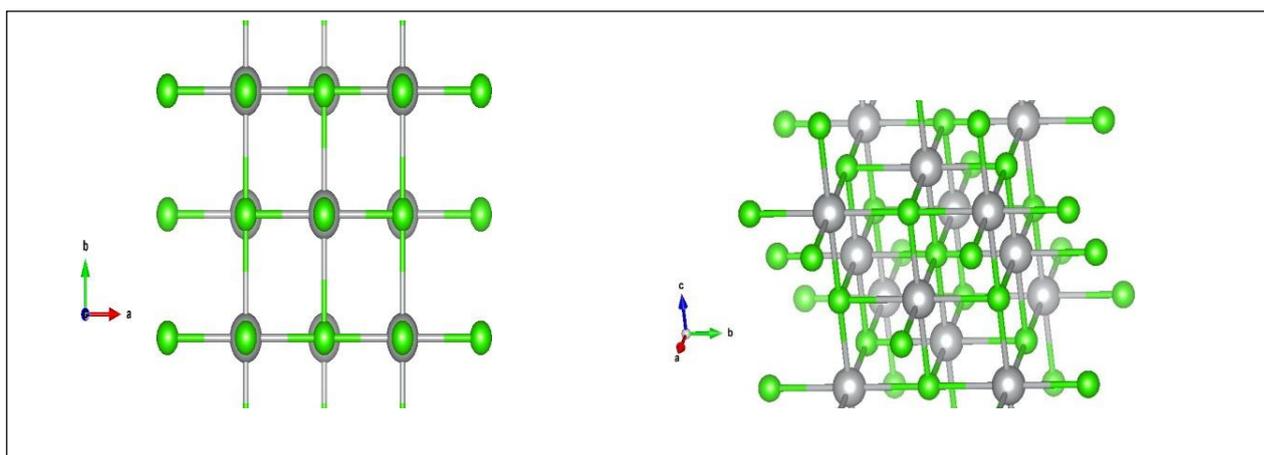


Figure II.4 : La maille cristalline d'AgCl.

II.3.2 La structure de bande d'AgCl :

Des études théoriques ont montré que les états ioniques Ag^{+4d} et Cl^{-3p} ont une énergie similaire dans le cristal, conduisant à une forte hybridation dans la bande de valence. Alors que leur mélange est nul en Γ , il est fort ailleurs, notamment en L. Cette hybridation k-dépendante et la forte répulsion p-d provoquent la courbe vers le haut des bandes de valence supérieure à (c'est-à-dire une masse effective de trou négative) et faire d'AgCl un semi-conducteur avec une bande gap indirecte où $E_{g_{massif}} = 3.28eV$ (Figure II.5). Au contraire, dans les halogénures alcalins, qui partagent la même structure cristalline de sel gemme, les niveaux d'énergie ionique sont bien séparés, ce qui conduit à un caractère ionique beaucoup plus important des composés et à une bande interdite directe.

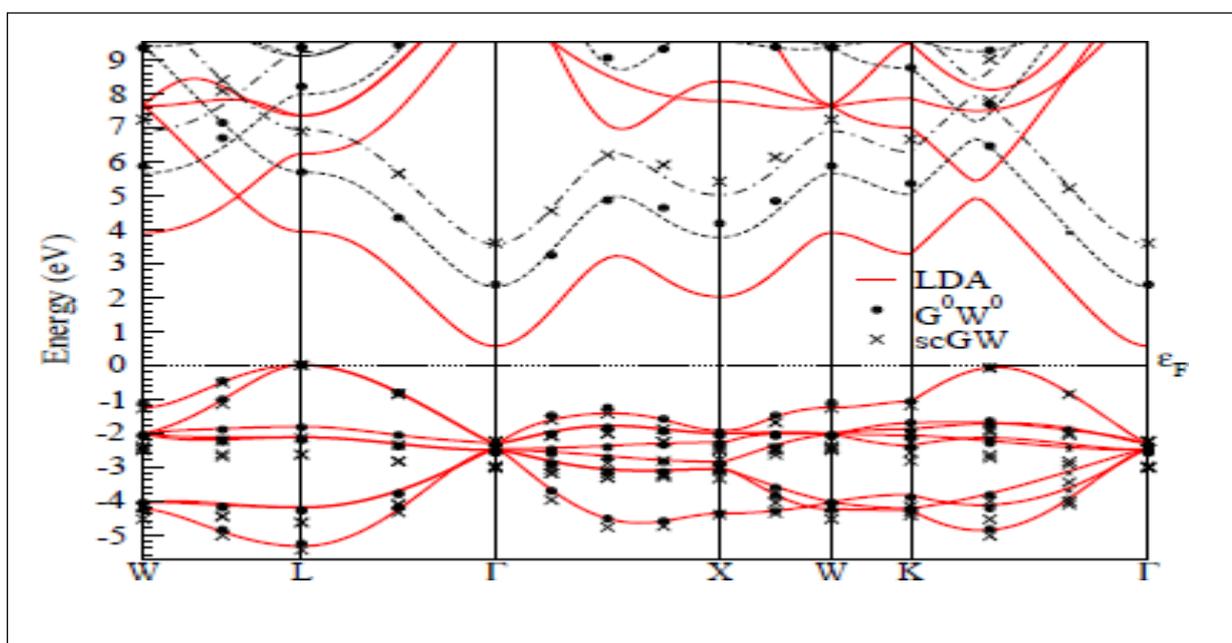


Figure II.5 : Les structures de bande calculées pour le cristal d'AgCl.

II.3.3 Solubilité d'AgCl dans l'eau bidistillée :

Il est bien établi dans la littérature pédagogique que l'AgCl est insoluble dans l'eau alors que le NaCl et le KCl sont solubles : des applications de cette différence sont faites dans des études élémentaires d'analyse à la fois qualitative et quantitative et permet également l'électrode Ag/AgCl standard. Ce qui n'est généralement pas dit, cependant, c'est pourquoi AgCl est tellement moins soluble que NaCl ou KCl [20]. En solution, il se décompose en cation argent Ag^{+} et en anion chlorure Cl^{-} . C'est un composé très peu soluble dans l'eau. Son produit de solubilité à 25 °C vaut $K_s = 10^{-9.752}$, soit $PK_s = 9,752$.

II.4. Le protocole expérimental

II.4.1 La technique de croissance par abaissement de température

La solubilité de la plupart des solutés (dans plusieurs solvants) est en fonction de la température. Le coefficient de solubilité est déterminé par les propriétés thermodynamiques, où ce coefficient peut être positif ou négatif. Donc si la solution est sursaturée le germe peut croître.

Le KH_2PO_2 est soluble dans l'eau et vu la qualité des cristaux obtenus auparavant par d'autres chercheurs. Donc il est possible d'utiliser cette méthode pour la croissance des cristaux KH_2PO_2 qui fait l'objet d'étude de ce travail.

II.4.1.1 Les étapes de la technique de la croissance à partir d'une solution aqueuse

Avant de commencer la croissance il faut préparer le germe qui doit être parfait (ne contient pas des défauts). Ce dernier est préparé à partir d'une solution sursaturée.

I.4.1.1.1 Préparation d'une solution sursaturée

La méthode utilisée est commune pour la préparation de toutes les solutions saturées utilisées. Elle est basée sur l'élaboration de la courbe de solubilité du KDP dans l'eau. Elle y compris la dissolution de la poudre de KDP dans de l'eau bi distillée chauffée à 45°C jusqu'à atteindre la saturation (Figure II.7). Ensuite la solution est filtrée dans le récipient de la croissance.



Figure II.6 : Image présente les étapes de la préparation de la solution saturée du KDP.

I.4.1.1.2 Préparation du germe

On prend une quantité de la solution sursaturée dans un bécher et on le laisse s'évaporer lentement dans la température ambiante. Lorsque il y'aura une évaporation total de la solution on remarque l'apparition de petits cristaux au fond du bécher.

Nous choisissons le plus les gros et les meilleurs comme germe (et si besoin, une loupe est nécessaire). Il est isolé de la solution et conservé dans un lieu non humide.

I.4.1.1.3 Insertion du germe dans la solution

Il existe deux techniques de lier le cristal germe au fil :

- Attachez l'extrémité du fil au cristal.
- Utilisez de la super colle pour coller l'extrémité du fil sur le cristal.

Quand le cristal est bien fixé, on accorde l'autre extrémité du fil à une tige ou à une paille. Le cristal est suspendu au milieu de la solution. (Figure II.6).



Figure II.7 : Image de croissance statique.

I.4.1.1.4 Croissance du germe cristallin

Si la solution est suffisamment sursaturée, le cristal germe va croître lentement. Il est important de contrôler la température et l'abaissement de ce dernier doit être très lent. Le germe commence à croître et quand le cristal atteint la taille désiré ; il est retiré de la solution à une température proche de la température ambiante afin d'éviter les chocs thermiques.



Figure II.8 : Image de l'un monocrystal élaboré du KDP.

II.4.1 Elaboration des monocristaux du KDP dopés par les cristallites d'AgCl

Les mêmes étapes suivies lors de la préparation de monocristaux purs de KDP sont utilisés pour préparer un monocristal du KDP dopé avec des microcristaux du semi-conducteur AgCl. Ce dernier est une poudre très fine.

Au cours du processus de la croissance, les faces du KDP adsorbent les cristallites du semi-conducteur de dopage et ainsi on obtient des monocristaux du KDP dopés.

II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu les étapes de la croissance cristalline à partir d'une solution aqueuse et les propriétés structurelles et optiques du KDP. Par conséquent, nous avons donné un aperçu sur les conditions utilisées pour obtenir le monocristal du KDP pur et dopé par le semi-conducteur AgCl.

En raison des propriétés optiques intéressantes de ce matériau et de son utilisation répandue dans la photonique, nous sommes intéressés à son étude. En fin de compte on a pu obtenir des monocristaux purs du KDP et dopés par les cristallites du semi-conducteur AgCl.

Références du chapitre II :

- [1] W. R. Cook, "Appl. Phys," *Journal*, vol. 38, p. 1637, 1967.
- [2] H. B. R. C. S. Liu, C. J. Hou, N. Kioussis, S. G. Demos, "Phys. Rev. B," vol. 72, 2005.
- [3] W. L. Smith, "Appl. Opt," vol. 16, p. 1798, 1977.
- [4] S. Z. D. Xue, "Phys. Chem. Solids," *Journal*, vol. 57, p. 1321, 1996.
- [5] I. A. H. Aliabad, M. Fathabadi, "Quantum Chemistry," *J*, p. 24258, 2012.
- [6] P. S. Raghavan, "Rntnasnmy Crystal growth Processes and Methods [KRU Publications, Kuinbakonam]," 1999.
- [7] and W. Y. Kang, J. Jung, D. Cho, O. Kwon, J. Cheon, "Park, Materials (Basel)," vol. 9, p. 215, 2016.
- [8] and T. H. N. N. D. Trinh, T. T. B. Nguyen, "Adv. Nat. Sci. : Nanosci. Nanotechnol," vol. 6, no. 045011, 2015.
- [9] and M. M. A. Adams, E. Santschi, "Veterinary Surgery," vol. 28, p. 219, 1999.
- [10] and G. C. D. Schuerch, A. Currao, S. Sarkar, G. Hodes, "Phys. Chem. B," vol. 106, no. 12764, 2002.
- [11] and M.-H. W. P. Wang, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, Y. Dai, J. Wei, "Angewandte Chemie International Edition," vol. 47, no. 7931, 2008.
- [12] J. C. D. Jembrih-Simbrger, C. Neelmeijer, O. Schalm, P. Fredrickx, M. Schreiner, K. D. Vis, M. M'ader, D. Schryvers, "Anal. At. Spectrom," *j*, vol. 17, p. 321, 2002.
- [13] W. H. Armistead and S. D. Stookey, "Science," vol. 144, p. 150, 1964.
- [14] R. S. Eachus et al, "Annual Review of Physical Chemistry," vol. 50, p. 117, 1999.
- [15] C. K. Mees, "The Theory of the Photographic Process (The MacMillan Company, New York)," 1942.
- [16] E. Becquerel, "Ann. Chim. Phys," vol. 22, p. 451, 1848.
- [17] V. de Seauve et al, "Angewandte Chemie International Edition," vol. 59, no. 9113, 2020.
- [18] V. de Seauve et al, "Journal of Cultural Heritage," no. 02.016, 2020.
- [19] V. de Seauve et al, "Edmond becquerel's colour photographic process involves a ag/agcl-based sensitized layer," 2020.
- [20] ART. A. Migdisov et al, "Geochimica et Cosmochimica Acta," vol. 63, no. 22, pp. 3817–3827, 1999.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Deux techniques ont été utilisées pour caractériser les cristaux obtenues : la diffraction des rayons X (DRX), et la spectroscopie UV-Vis. Dans cette section, nous exposons le principe de ces techniques. De plus, nous discutons des résultats obtenus.

III.2. Les méthodes de caractérisation structurale

III.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la méthode la plus ancienne et la plus puissante utilisée pour caractériser la structure des matériaux. Avec une plus grande profondeur de pénétration de 10 μm et une résolution en profondeur de 200 \AA , cette technique peut fournir de nombreuses informations sur la structure cristalline, l'orientation préférée des polycristaux, le paramètre de réseau, la cristallite et les contraintes.

La base de cette technique est l'interaction d'un faisceau de rayons X monochromatique émis par une source avec l'échantillon à analyser. La diffraction se produit lorsque le faisceau est diffusé par un réseau périodique avec un ordre à longue distance, produisant des interférences constructives à des angles spécifiques. Le facteur de diffusion est proportionnel au nombre d'électrons entourant l'atome. De plus, l'analyse DRX est effectuée par un faisceau collimaté de rayons X de longueur d'onde typiquement comprise entre 0,7 et 2 incidents sur une surface d'échantillon. La longueur d'onde des rayons X est comparable à l'espacement entre les atomes [1]. Le faisceau est diffracté par les phases cristallines dans l'échantillon selon la loi de Bragg comme indiqué dans l'équation (III.1) et illustré à la Figure III.1 :

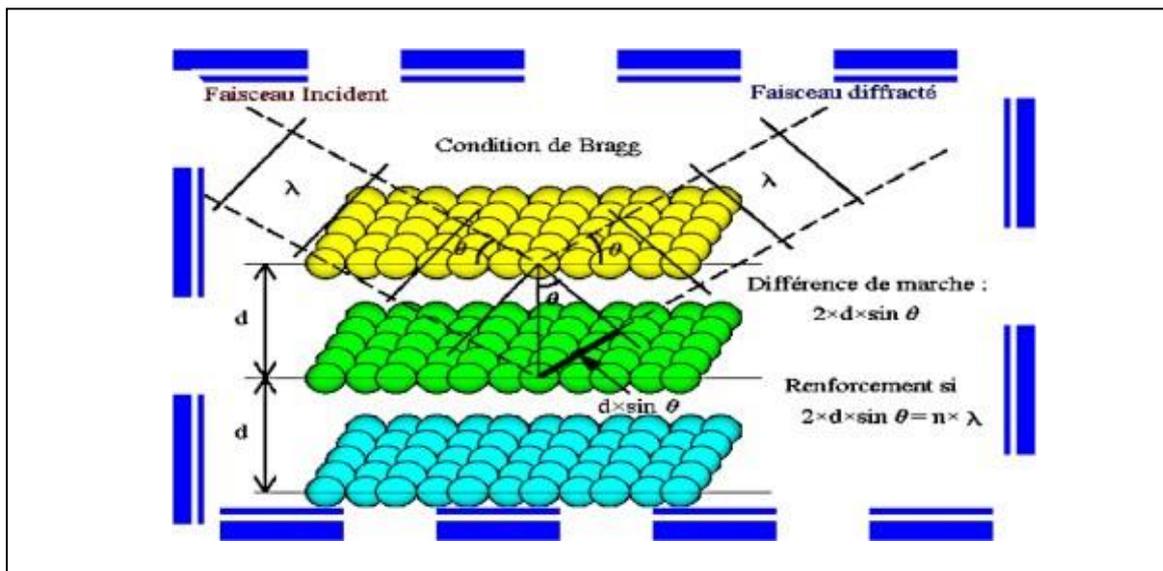


Figure III.1 : Schéma du principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires.

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

Où : n : l'ordre de la réflexion.

d_{hkl} : la distance inter – réticulaire.

λ : la longueur d'onde de l'anticathode utilisée.

Θ : l'angle de diffraction.

Les diagrammes de diffraction obtenus expérimentalement sont comparés aux diagrammes standards des tables internationales du JCPDS-ICDD. Sur la base de cette comparaison, nous pouvons établir les plans diffractés et l'orientation de l'échantillon.

Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé un diffractomètre (Figure III.2) X'Pert PHILIPS. Les rayons X sont produits à partir d'une source de rayonnement $\lambda \text{ Cu}_{K\alpha}$, d'une longueur d'onde de $1,541838 \text{ \AA}$, avec une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 40 mA. Le scan s'est fait par pas, entre 10° et 120° .



Figure III.2 : Diffractomètre X'Pert PHILIPS.

III.2.1.1. Informations obtenues à partir du diffractogramme des rayons X

Il y a beaucoup d'informations qu'on peut déduire du diffractogramme des rayons X, dont certaines sont présentées ci-dessous :

La taille des grains : A partir du diagramme de diffraction des rayons X, la largeur générée dans un pic connu sous le nom de pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) (voir la figure III.4), peut être utilisée pour calculer les tailles moyennes des cristallites du film dans une

direction perpendiculaire à les plans (hkl) respectifs, en utilisant la formule de Scherer [2,3] ,qui est donnée par l'équation (III.2):

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (III.2)$$

Où (D_{hkl}) est la taille moyenne des grains obtenue à partir du pic (hkl), (λ) est la longueur d'onde du faisceau de rayons X, (β_{hkl}) est largeur à mi-hauteur du pic (hkl) et (θ_{hkl}) est l'angle entre le rayon incident et les plans de diffusion (hkl).

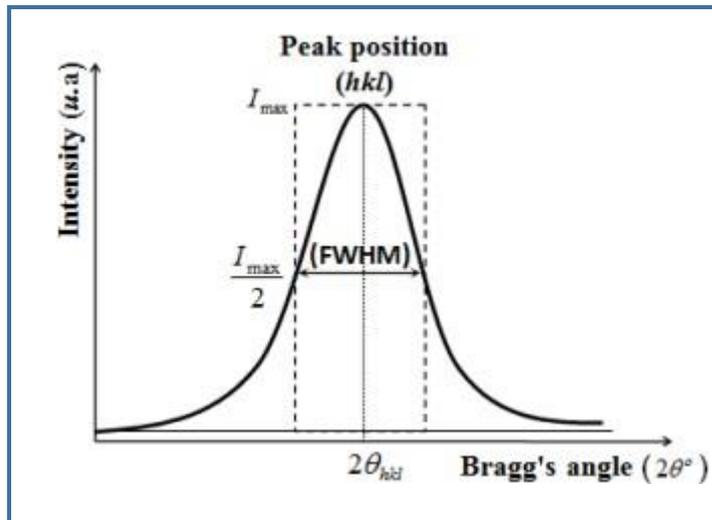


Figure III.3 : Largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic arbitraire [3].

III.2.2. Spectroscopie Ultraviolet-Visible

Il s'agit d'une technique analytique qui étudie le changement d'intensité lumineuse lors de son passage à travers une solution colorée sur une plage de 200 à 800 nm pour déterminer la concentration de matériau absorbant. Le résultat est un spectre d'absorption émission ou d'absorption qui ressemble à une courbe de variation d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Ces spectres sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre en lumière essentiellement monochromatique. Le chromophore est l'endroit où la structure de l'élément à l'étude peut absorber les photons UV ou visibles. Il se caractérise par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{max}) et la capacité maximale d'absorption des photons à cette longueur d'onde (ξ_{max}) [4] .



Figure III.4 : Spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu UV-160A).

III.2.2.1. Principe

L'absorbant d'un rayonnement électromagnétique par des molécules, d'ions ou atomes, dans le domaine énergétique de l'ultraviolet (λ : 200- 400 nm) et le visible (λ : 400- 800 nm) donne lieu à des transitions entre différents niveaux électroniques. La spectroscopie UV-Visible vise les transitions des électrons de valence, ces électrons traverser d'un état fondamental (σ , p ou π) à un état excité (antiliante σ^* ou p^*). Ces changements s'accompagnent de Modifications des niveaux de rotation et de vibration. Cela demande beaucoup d'énergie Correspond à la longueur d'onde visible ultraviolette. Lors de ce type de transition électronique, l'énergie absorbée est en fait La longueur d'onde de cette transition en fonction de la différence d'énergie entre les deux états, et donc du rapport de Bohr[3] :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h \nu$$

Où : ΔE = différence d'énergie (J).

h : constante de Planck $6,62 \cdot 10^{-34}$ J s.

c : vitesse de la lumière $3 \cdot 10^8$ m/s.

λ : longueur d'onde (m).

ν : fréquence (s^{-1}).

Par conséquent, il envoie un photon de fréquence au changement d'état.

Énergie des espèces chimiques.

III.2.2.2. La loi de Beer-Lambert

La gamme du spectre UV-visible est largement utilisée en analyse quantitative. La loi de Lambert-Beer est une loi additive qui s'applique à diverses molécules existantes. Il peut être pris en solution ou sous différentes formes pour une même molécule. Lumière monochromatique traversant l'absorbant concentré C (Fig. III.6) contenue dans un réservoir d'une épaisseur de l, la loi de Lambert-Beer est longueur d'onde l'absorbance de la solution est proportionnelle à sa concentration, La longueur du chemin lumineux (l'épaisseur de la lumière traversant la solution). Cette loi est Il est défini comme suit[5] :

$$A = \epsilon c l$$

A : absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ϵ : Coefficient d'extinction, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

C : Concentration de la substance absorbante (mol/L).

l : Epaisseur de la cuve (cm).

La loi Beer-Lambert n'est vérifiée que lorsque les conditions suivantes sont réunies : Lumière monochromatique, solution très diluée, aucune réflexion, diffusion ou la fluorescence du faisceau incident [4].

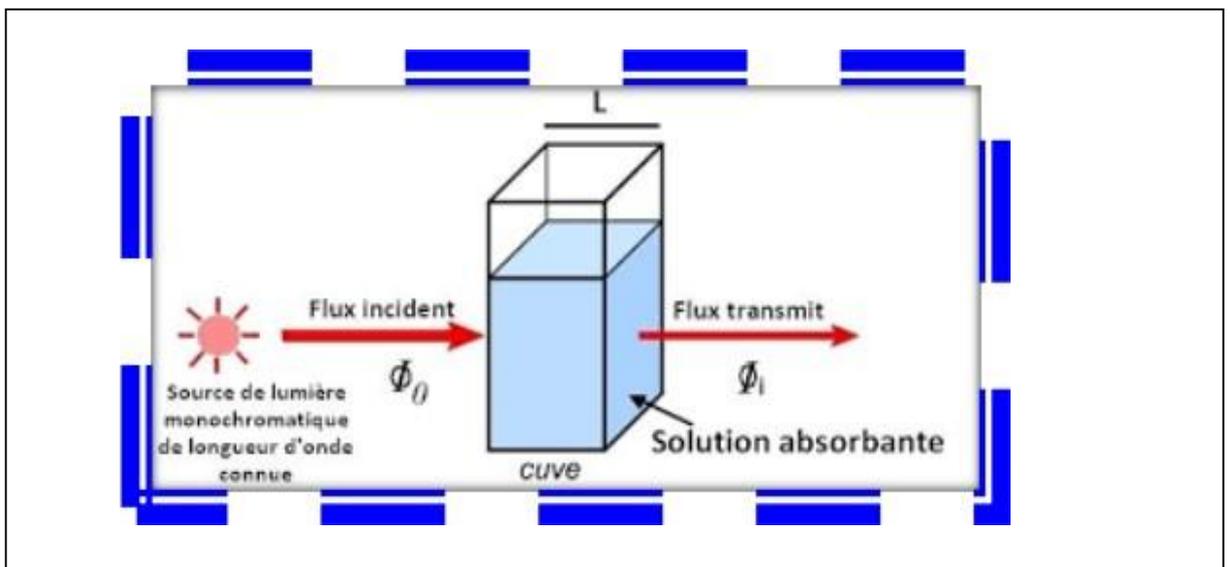


Figure III.5 : Le principe de la loi de Beer – Lambert.

III.3. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline pure de KDP

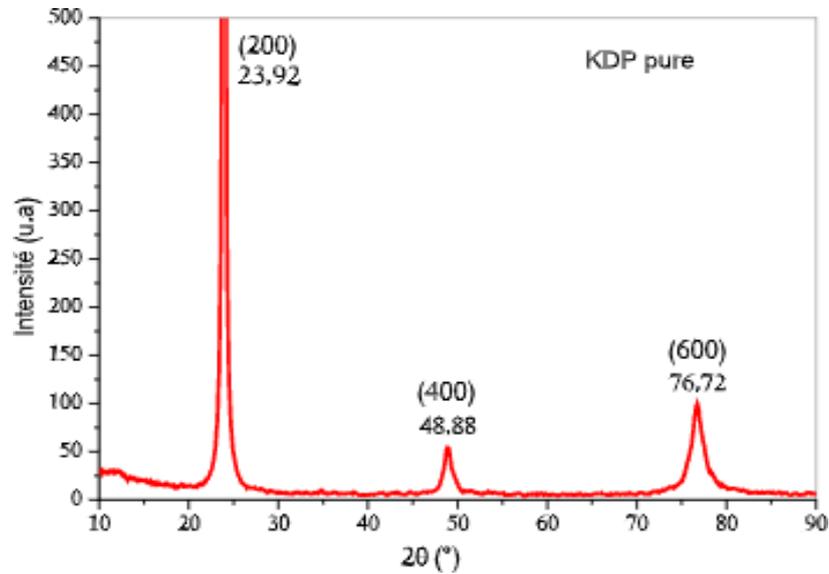


Figure III.6 : Spectre de diffraction des RX sur la face (100) d'une pastille monocristalline de KDP.

Tableau III.1 : La résultante de diffraction de rayons X du KDP pur.

Les pics	$2\theta(^{\circ})$	h k l
1	23.92	200
2	48.88	400
3	76.72	600

La Figure III.6 représente le diagramme de diffraction de rayons X d'une pastille monocristalline de KDP pure (la face exposée aux rayons X est parallèle au plan cristallographique (100) de KDP. Ce spectre présente trois pics situés à $2\theta = 23.92^{\circ}$, 48.88° et 76.72° correspondant respectivement aux plans (200), (400) et (600) de la phase tétragonale du KDP. Ces pics sont des harmoniques qui témoignent que notre pastille de KDP a conservé son caractère monocristallin.

La diminution de l'intensité des pics harmoniques est absolument causée par les défauts de structure générés lors de l'élaboration des monocristaux de KDP.

III.4. Spectre de diffraction des rayons X d'une pastille monocristalline de KDP dopé par les cristallites d'AgCl

Le diagramme de diffraction de rayons X obtenu à partir d'une matrice monocristalline

KDP dopé par le (Ag cl) est représenté sur la figure III.7.

On peut discerner sur ce spectre trois pics établi à $2\theta = 23.92^\circ$, $2\theta = 48.88^\circ$, $2\theta = 76.72^\circ$ spécial aux familles des plans (200), (400), et (600) du KDP et un seul pic relativement faible à $2\theta = 32.72^\circ$, spécial au plan (110) du Ag Cl. Ce résultat permet de déduire l'incorporation de (Ag Cl) dans la matrice cristalline de KDP et de plus ce dernier conserve son état monocristallin.

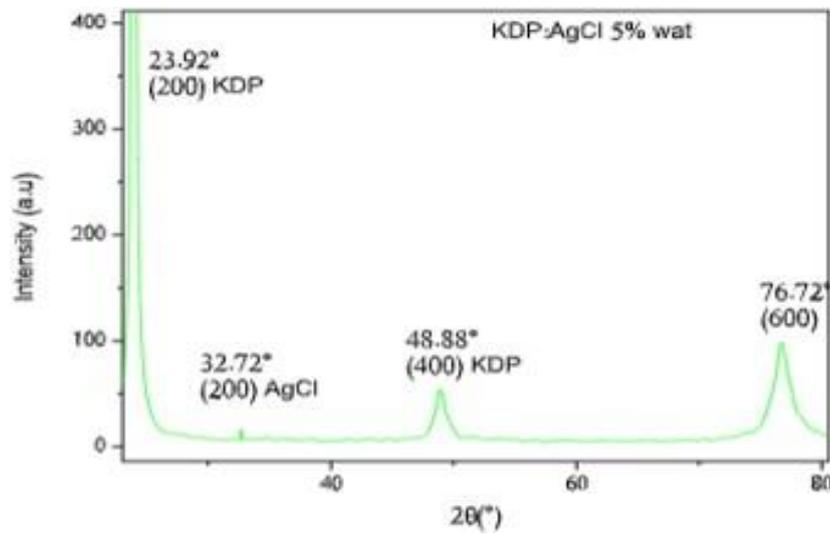


Figure III.7 : Spectre de diffraction des rayons X de KDP dopé par les cristallites d'Ag Cl.

La figure suivante illustre le spectre de diffraction des rayons X à partir d'une pastille monocristalline de la matrice hôte du KDP dopé par les cristallites d'AgCl dont la face est orientée dans la direction du plan (100). Plus des pics de diffraction de KDP on note la présence d'un pic qui correspond aux la phase AgCl en régime nanométrique (tableau suivant).

Les pics	$2\theta(^\circ)$	h k l
1	32.92	200
2	48.88	400
3	76.72	600

Tableau III.2 : La résultante de diffraction de rayons X du KDP : AgCl.

$2\theta(^\circ)$	(hkl)	FWHM ($^\circ$)	$D_{hkl}(\text{nm})$
32.72	(200)	0.3305	25

III.5. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure

La figure III.8 présente le spectre d'absorption optique, en longueur d'onde, d'une pastille

monocristalline de KDP pure.

On remarque sur ce spectre l'absence de processus d'absorption lorsque la longueur d'onde est plus grande que 400 nm. La matrice est donc transparente dans la gamme du visible. On observe aussi une légère augmentation de l'absorption vers les courtes longueurs d'onde qui est probablement due aux défauts de structure cristalline.

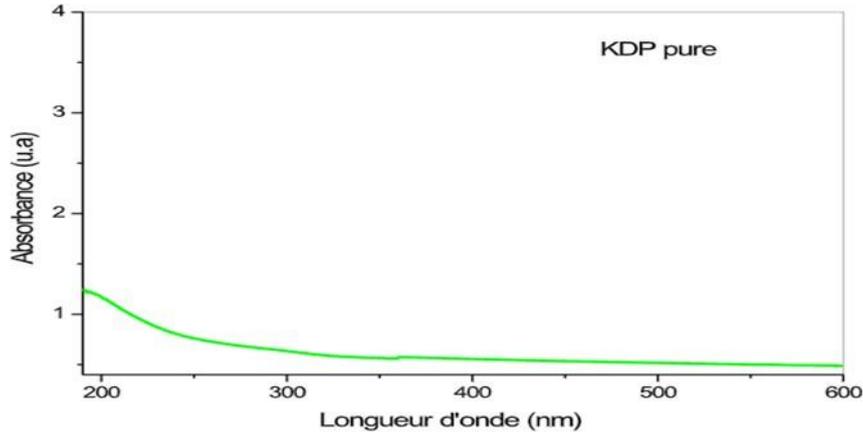


Figure III.8 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP pure.

III.6. Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP : AgCl

Figure III.9 montre le spectre d'absorption optique, en longueur d'onde, d'une pastille monocristalline de KDP dans laquelle sont dispersées les cristallites d'AgCl.

A partir de ce spectre, il est facile de déduire que la matrice hôte KDP est transparente avec les gemmes UV-visibles. De plus, cette figure III.9 montre qu'il y a une bande d'absorption de faible intensité dans la région de 354 nm relative à la transition bande-a-bande des porteurs de charges des cristallites d'AgCl.

Il est important de noter aussi que la bande gap des cristallites de dopage présente un décalage vers les hautes énergies où $\Delta E_g = 0,22 eV$, cette caractéristique est due à la taille nanométrique des cristallites de dopage, et ce résultat est cohérent avec celui obtenu par l'analyse des rayons X.

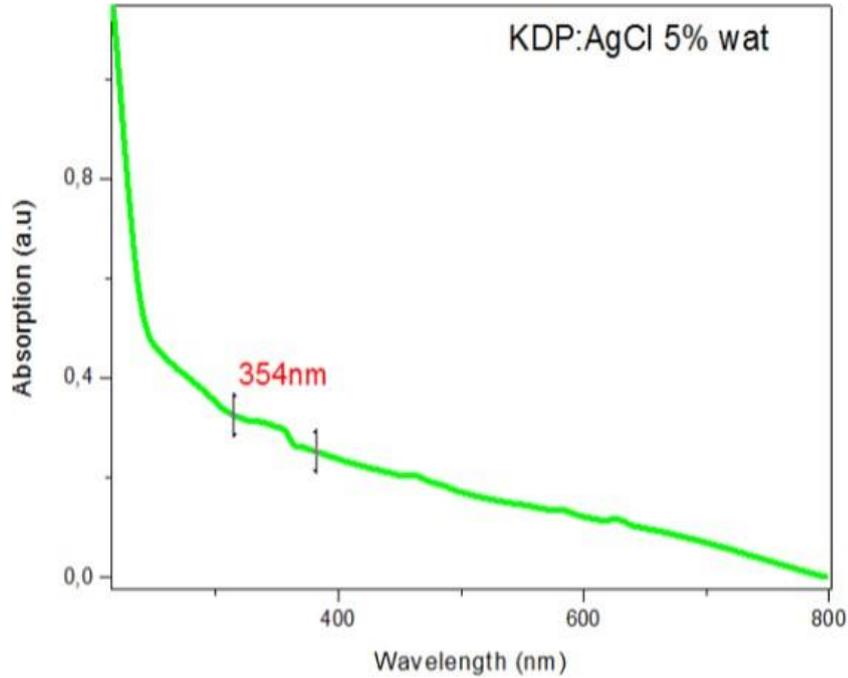


Figure III.9 : Spectre d'absorption optique d'une pastille monocristalline de KDP dopée par AgCl.

III.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les techniques de caractérisation sur la matrice KDP pure et KDP dopé par des semi-conducteurs (AgCl), en utilisant deux techniques de caractérisations comme suit : la diffraction des rayons X permet de déduire l'incorporation des nanocristallines de semi-conducteur AgCl dans la matrice cristalline du KDP.

D'absorption optique (UV - visible) a montré le changement du seuil d'absorption des semi-conducteurs AgCl aux énergies plus élevées (courtes longueurs d'ondes) par rapport au seuil d'absorption du cristal massif AgCl ($E_{g\text{ massif}}=2,28\text{eV}$). Ce décalage est dû au confinement quantique induit par l'effet de réduction de la taille.

Références du chapitre III :

- [1] H. Abdelkader, “Synthèse, caractérisation et propriétés de sels métalliques à base du ligand tungstate, Mémoire de Master,” UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT, 2011.
- [2] P. Basset, “Étude et caractérisation des propriétés d’absorption électromagnétique du silicium micro / nano-structuré,” 2012.
- [3] B. I. Meriem and N. Nourelhouda, “Synthèse et caractérisation de quelques pigments organique et inorganique,” 2020.
- [4] A. BENAÏSSA, “Etude de la dégradation photocatalytique d’un colorant synthétique et d’un tensioactif, Mémoire de Master,” université Mentouri constantine, 2011.
- [5] A. A. Diouf, “JETS MOLECULAIRES ET DÉTERMINATION Á To cite, thèse de doctorat,” CHEIKH ANTA DIOP DAKAR, 2018.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail rassemble plusieurs et différents importants résultats concernant l'élaboration ainsi que la caractérisation structurale et optique de la cristallite d'AgCl dispersés dans la matrice cristalline du composé minéral KH_2PO_4 . Cette matrice est utilisée nouvellement comme un support pour les cristallites de dopage de semi-conducteur AgCl.

On a pu utiliser la méthode de croissance en solution par abaissement de température avec succès pour l'élaboration de nos échantillons (monocristaux KDP purs et dopés par des cristallites de semi-conducteur AgCl).

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X a mis en évidence l'incorporation de ce semi-conducteur AgCl dans la matrice de KDP par l'apparition sur les spectres, en plus des pics propres à la matrice de KDP, un pic relatif au semi-conducteur d'AgCl.

Le calcul de la taille moyenne des cristallites du semi-conducteur AgCl par la relation de Scherrer a donné des valeurs de tailles d'ordre nanométriques.

Les spectres de l'absorption optique ont mis en évidence l'apparition d'un bord d'absorption décalé vers les courtes longueurs d'onde par rapport à celui du semi-conducteur AgCl de dopage à l'état massif et vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui de la matrice cristalline hôte KDP.

Les résultats confirment l'hypothèse de l'incorporation des cristallites du semi-conducteur AgCl dans la matrice cristalline hôte KDP et mettent en évidence les propriétés de l'absorption optique des échantillons élaborés.

Résumé

Le présent travail consiste à élaborer des monocristaux de KH_2PO_4 (KDP) pur et dopé par des cristallites du semi-conducteur AgCl. Les monocristaux de KH_2PO_4 sont obtenus à l'aide de la croissance en solution aqueuse par abaissement de température vu la bonne solubilité du KH_2PO_4 dans l'eau. Le dopage est réalisé lors de la croissance par addition à la solution d'une poudre des cristallites d'AgCl.

Les analyses structurales et optiques confirment l'hypothèse de l'incorporation des cristallites du semi-conducteur AgCl en régime nanométrique dans la matrice hôte KDP, et mettent en évidence les propriétés de l'absorption optique des échantillons élaborés.

Mots clefs : Croissance cristalline, KDP, AgCl, semi-conducteur, DRX, UV-Vis.

Abstract

The présent work consists in developing single Crystal of pure KH_2PO_4 (KDP) and doped with cristallites of the semi-conducteur AgCl. The single Crystal of KH_2PO_4 are obtained using growth in aqueous solution by lowering the température in view of the good solubility of KH_2PO_4 in water. Doping is carried out during growth by adding the cristallites of AgCl semi-conducteur to the solution.

The structural and Optical analyzes confirm the hypothesis of the incorporation of cristallites of the semi-conducteur AgCl in the KDP host, and highlight the properties of the optical absorption of the Product samples.

Keywords : crystal growth, KDP, AgCl, semi-conducteur, XRD, UV-Vis.

ملخص

يقدم العمل الحالي دراسة تجريبية لنمو أحادي البلور فوسفات ثنائي هيدروجين البوتاسيوم نقي ومشاب ببلورات صغيرة لنصف الناقل كلوريد الفضة، تمت عملية النمو لأحادي البلور فوسفات ثنائي هيدروجين البوتاسيوم باستعمال طريقة إذابت المادة الأولية فوسفات ثنائي هيدروجين البوتاسيوم وسط ماء منقى، نصل بعملية الإذابة إلى درجة الإشباع، تتبع هذه العملية بتخفيض متدرج لدرجة حرارة وسط النمو بوجود جنين بلوري، أما عملية الإشباع فتتم خلال نمو.

إن التحليلات البنوية والضوئية تؤكد فرضية الإشابة لبلورات نصف الناقل كلوريد الفضة داخل الوسط البلوري فوسفات ثنائي هيدروجين البوتاسيوم، كما تم إثراء ومناقشة الخصائص الضوئية للعينات المتحصل عليها.

كلمات مفتاحية: النمو البلوري، كلوريد الفضة، فوسفات ثنائي هيدروجين البوتاسيوم نصف ناقل، انعراج أشعة، المطيافية المرئية-الفوق بنفسجية.