



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

Mlle CHERFI Ikram

Sur le thème

Synthèse et caractérisation des matériaux de scintillation des nanocomposites à base des polymères

Soutenu publiquement le 11 Octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BOUCHAOUR Tewfik	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr HAMROUN Mohammed Salah Eddine	M.C-B	CRAPC Tipaza	Directeur de mémoire
Mme BENSMAIN Amel	M.C-A	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

REMERCIEMENTS

En premier lieu j'aimerais bien remercier mon dieu de m'avoir donné la patience et le courage pour réalisé ce travail.

Ce travail à été réalisé au laboratoire de recherche sur les macromolécules à la faculté des sciences de l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen.

Je tiens à exprimer mon profond respect et mes remerciements les plus sincères à mon encadreur **Mr Mohammed Salah Eddine HAMROUN** Maître de Conférences –B- au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) pour ses conseils, son aide, pour l'orientation, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être menée au bon port.

J'exprime ma profonde gratitude à **Mr. BOUCHAOUR Tewfik** professeur à l'université de Abou Bakr Belkaid TLEMCEN, qui a honoré notre travail en acceptant la présidence du jury.

Mes remerciements s'adressent également à **Madame BENSMAIN Amel** maitre de conférences A à l'université de Abou Bakr Belkaid TLEMCEN pour avoir accepté d'examiner mon travail et pour leurs remarques enrichissantes.

Je remercie également tous les membres du laboratoire de Macromolécules et tous ceux qui m'ont aidée.

Dédicase

Au nom de Dieu Le Clément et Le Miséricordieux

Louange à ALLAH Le Tout puissant

A

Mes très chers parents

A

Ma chère sœur « Souhila »

A

Mes grands pères et mes grandes mères

A

Tous les membres de ma famille

A

Mes amis (es)

A

Tous ceux qui me sont chères

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I : Notions générales sur les matériaux scintillateurs et matériaux composites.	
les matériaux scintillateurs	06
1.1 Définition	06
1.2 Les caractéristiques des matériaux scintillateurs	07
1.2.1. Le rendement lumineux ou rendement de scintillation	07
1.2.2. La densité	07
1.2.3. Le déclin de scintillation	07
1.2.4. La longueur d'onde d'émission	08
1.2.5. Dommages par radiation	08
1.2.6. La stabilité mécanique, chimique et thermique	08
1.2.7. Coût, développement	08
1.3. Les différents types de scintillateurs	09
1.4. Propriétés d'un meilleur scintillateur	10
1.5. Mécanismes de scintillation	11
1.6. Applications des matériaux scintillateurs	13
2. Les matériaux composites	14
2.1. Définition	14
2.1.1. Le renfort	14
2.1.2. La Matrice	15
2.2. Les différents types de matériaux Composites	16
2.3. Architecture des matériaux composites	16
.Les diverses applications du Composite	18
3. Les nanocomposites	19
3.1. Définition	19

3.1.1. Les Polymères	19
a) Définition	19
b) Propriétés des polymères	20
c) Classification des polymères	20
3.1.2. Les nanoparticules (les charges)	21
a) Définition	21
b) Source des nanoparticules	22
c) Classifications des nanoparticules	22
d) Propriétés des nanoparticules	23
3.2. Différentes méthodes d'obtention des nanocomposites	24
3.4. Domaine d'application des nanocomposites	26
Références	29

Chapitre II : Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation

Introduction	33
La chimie du procédé sol-gel	33
1.1. Les différentes étapes de synthèses des couches minces par sol-gel	34
a- Les précurseurs	34
b- Les solutions	34
2. Description des matériaux utilisés pour la synthèse YAG/Polymère	35
2.1. Matrice polymère	35
2.2. Nanoparticule de grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG)	36
3. Elaboration des films composites YAG/Polymère	38
3.1. Effet de la concentration de la nanoparticule YAG dans le polymère PS	38
3.2. Effet de la masse de polystyrène	41
3.3. Effet du volume du chloroforme	41
3.4. Effet du changement du polymère	43
3.4.1. La Photo-Polymérisation	43

a- Définition	43
b-.Matériels Utilisés	43
c-.Choix de monomères	45
d-Préparation des solutions réactives	46
4. Techniques de caractérisation	48
4.1. Diffraction des rayons X	48
4.1.1. Introduction	48
4.1.2. Le principe de fonctionnement	48
4.1.3. Conditions d'analyse de nos échantillons par DRX	50
4.2. Microscopie électronique à balayage	51
4.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	53
4.4. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	55
4.5. Photoluminescence Stationnaire	57
4.5.1. Définition et principe	57
4.5.2. Description du spectromètre	58
Références	60
Chapitre III : Résultats et discussions	
1. Introduction	63
2. Étude par la technique de Diffraction des rayons X (DRX)	63
3. La morphologie des échantillons	67
4. Analyse thermique (DSC)	69
5. Photoluminescence	71
Références	73
Conclusion générale	75

Liste des figures

Figure I.1. <i>Scintillateur et photo-détecteur</i>	6
Figure I.2 : <i>Chronologie de la découverte des principaux scintillateurs inorganiques</i>	7
Figure I.3 : <i>Exemple des scintillateurs organiques</i>	9
Figure I.4 : <i>Exemple des scintillateurs inorganiques monocristallins.</i>	9
Figure I.5 : <i>Exemple des scintillateurs inorganiques polycristallins</i>	10
Figure I.6: <i>Interactions rayonnement-matière</i>	11
Figure I.7 : <i>Transition de luminescence de cœur</i>	12
Figure I.8: <i>La forme générale d'un un matériau composite</i>	14
Figure I.9 : <i>Les différents types de renfort</i>	15
Figure I.10 : <i>Les différents types de matrice.</i>	15
Figure I .11 : <i>Représentation de type monocouche</i>	16
Figure I.12: <i>Représentation de type Stratifiés.</i>	17
Figure I.13 : <i>Représentation de type Sandwichs</i>	17
Figure I.14 : <i>Quelques applications des composites</i>	18
Figure I.15 : <i>Une forme générale d'un nanocomposite.</i>	19
Figure I.16 : <i>Représentation schématique de polymérisation in-situ</i>	24
Figure I.17: <i>Représentation schématique d'une polymérisation de type mélange en solution</i>	25
Figure I.18: <i>Représentation schématique d'une polymérisation à l'état fondu.</i>	26
Figure I.19 : <i>Quelques matériaux hybrides pour l'optique et l'optoélectronique.</i>	27

Figure I.20 : Deux des premières applications commerciales de nanocomposites	27
Figure I.21 : Quelques applications biomédicales	28
Figure II.1. Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie Sol-Gel.	35
Figure II.2. Réaction de polymérisation de styrène	36
Figure II.3. Illustration des composés chimiques utilisés a) Polystyrène b) Chloroforme c) Le grenat d'yttrium et d'aluminium	38
Figure II.4. Images montre les films du composite YAG/PS élaborés	39
Figure II.5. Photos des outils utilisés dans la synthèse : a) Microbalance, b) Agitateur multiple, c) Bain ultrason	40
Figure II.6. Micromètre portable pour la mesure de l'épaisseur des films	42
Figure II.7. Un moule en téflon.	44
Figure II.8. Dispositif de photo-polymérisation UV	44
Figure II.9. Agitateur de «Heidolph»	46
Figure II.10. Diffraction des rayons X	49
Figure II.11. porte échantillon en poudre	50
Figure II.12. Porte échantillon solide	50
Figure II.13. Géométrie de détection du diffractomètre	50
Figure II.14. Photo de l'appareil DRX utilisé type Miniflex600	51
Figure II.15. Ensemble des radiations émises lors de l'interaction électron-matière	52
Figure II.16. Photo du Microscope à balayage électronique (MEB) utilisé	53
Figure II.17. Représentation schématique du spectromètre à transformée de Fourier	54
Figure II.18. Spectromètre IR à TF (ATR) (Agilent Cary640)	55
Figure II. 19. Dispositif de mesure pour l'analyse DSC	56
Figure II.20. Photographie de dispositif expérimentale de la DSC	57
Figure II.21. Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B	58

Figure II.22. Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL-Winlab.	59
Figure III.1. Spectre DRX de la poudre d'YAG	64
Figure III.2. Spectre DRX du film de polystyrène vierge.	65
Figure III.3. Spectre DRX du matériau composite YAG/PS.	66
Figure III.4. Morphologie MEB du film polystyrène vierge	68
Figure III.5. Morphologie MEB ; a) polystyrène chargé 10% d'YAG, b) polystyrène chargé 40% d'YAG	70
Figure III.6: Thermogramme DSC du PS vierge, PS chargé 10% d'YAG et PS chargé 40% d'YAG.	70
Figure III.7 : Spectre d'excitation de la poudre Y3Al5O12 : Ce3+	72
Figure III.8 : Spectre d'émission de la poudre Y3Al5O12 : Ce3+	72

Liste des tableaux

<i>Tableau II.1 : cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensations</i>	33
<i>Tableau II.2: Caractéristiques physique et chimique d'YAG</i>	37
<i>Tableau II.3 : Tableau récapitulatif de solutions préparées avec différents masses des nanoparticules</i>	39
<i>Tableau II.4 : Tableau récapitulatif des solutions préparé avec différents masses de la matrice polystyrène</i>	41
<i>Tableau II.5 : Tableau récapitulatif des solutions préparé en changeant le volume du chloroforme</i>	41
<i>Tableau II.6 : Mesure des épaisseurs des films</i>	42
<i>Tableau II.7 : Structures chimiques des différents composés</i>	45
<i>Tableau II.8: Tableau récapitulatif de solutions préparées</i>	47
<i>Tableau III.1. Les températures de transition vitreuse des différentes formulations YAG/PS.</i>	69

Introduction générale

Introduction

En 1895, Röntgen découvre les rayons X grâce à la fluorescence visible de $K_2Pt(CN)_4$ sur une plaque de verre. L'utilisation de ce nouveau rayonnement, indécélable à l'œil, trouve alors son essor grâce au développement de matériaux luminescents qui absorbent efficacement les rayons X. C'est le début des scintillateurs [1].

Les rayonnements ionisants de type X ou γ sont utilisés aujourd'hui dans des domaines aussi variés que la sécurité aux frontières, la détermination de paramètres physiques de pièces en production industrielle, la recherche pétrolière, la physique des hautes énergies ou l'imagerie médicale. Au cœur du dispositif de détection de ces rayonnements ionisants, le scintillateur est le matériau qui convertit le photon X ou γ détecté en lumière visible ou proche du visible. Cette lumière émise sera alors convertie en un signal électrique, lequel sera ensuite analysé dans le cadre de l'application concernée [2].

Les enjeux géostratégiques, médicaux et scientifiques actuels font que le marché des scintillateurs est aujourd'hui en pleine expansion. Loin d'être satisfait de la poursuite Aujourd'hui, la recherche des «scintillateurs idéaux» dans le domaine des matériaux de scintillation est de considérer les caractéristiques les plus utiles pour une application donnée. L'amélioration des performances des photodétecteurs, des systèmes Informatiques pour l'analyse d'image, ainsi que la volonté de repousser les limites de tous les systèmes de détection, font une recherche basée sur le développement de nouveaux matériaux actuellement activés aux ions terres Rares[3]. L'étude des propriétés optiques, et structurales des matériaux dopés par des terres rares, y compris la spectroscopie, la luminescence et les propriétés des transitions électronique 5d – 4f.

Les scintillateurs organiques ayant un faible numéro atomique moyen (ils sont composés essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène), ils ont une faible efficacité de détection des photons gamma. Par conséquent, il est intéressant de remplir le scintillateur organique avec des nanoparticules inorganiques ou des microcristaux qui peuvent absorber efficacement le rayonnement de haute énergie. On sait que les composites polymères chargés de microcristaux inorganiques présentent une croissance substantielle du rendement lumineux comparé au scintillateur plastique pur sans les changements de paramètres de temps de décroissance de la luminescence. D'un autre côté, l'un des principaux problèmes nécessitant une attention particulière est le contrôle de la dispersion des particules dans la matrice polymère.

Les composites à matrice polymère sont des matériaux d'un grand intérêt pour les chercheurs car leurs propriétés peuvent être ajustées en contrôlant la composition, le contenu et la morphologie de la nanoparticule renfort et aussi différentes techniques de traitement ou en modifiant la matrice polymère. Les composites polymères, généralement préparés en dispersant des nanomatériaux dans une matrice polymère, ont été largement utilisés dans des applications telles que: dispositifs électroluminescents, affichages électroluminescents LED, guides de lumière, etc [4]

L'impossibilité de produire des détecteurs de grande surface de formes géométriques variées (hémisphères, anneaux, bandes flexibles, etc.) à partir de monocristaux de scintillateurs pour des applications d'enregistrement de rayonnements ionisants dans la science, l'ingénierie et la médecine nécessitent l'utilisation de matériaux composites scintillateur / polymère [3]. La demande et la croissance des plastiques polymères sont dues à leur faible coût et à leurs propriétés physiques, mécaniques et chimiques souhaitables et à leur haute résistance et à leur inertie [4].

Dans ce travail, nous avons développé des films de matériaux scintillateurs composites des nanoparticules d'YAG ($Y_3 Al_5 O_{12}$) dopés par l'ion de terre rare Cérium (Ce^{3+}) dispersés dans un polymère en variant : la masse d'YAG, la masse de polystyrène, volume de chloroforme et le type de polymère dans la synthèse. Les avantages de l'utilisation du PS résident dans son faible coût, sa bonne résistance à la détérioration thermique et lumineuse, sa non-biodégradabilité, sa flexibilité et sa grande transparence sur une large gamme de spectres.

- Le premier chapitre s'attachera à décrire les principales caractéristiques des matériaux scintillateurs, leur propriétés optiques et structurales et aussi le processus physique de scintillation et ont rappelées leur applications et les raisons qui ont motivé le choix des composés étudiés ainsi les propriétés optiques des terres rares, configuration électronique, leurs niveaux d'énergie et des processus fondamentaux nécessaires à la compréhension des phénomènes étudiés.
- Le deuxième chapitre est dédié à la description de la matrice étudiée, la méthode d'élaboration Sol-Gel de la poudres polycristallines et la synthèse des films composites YAG / PS ainsi les techniques d'analyse et d'enregistrement des spectres d'absorption, d'émission et d'excitation (photoluminescence), diffraction par rayons X

(DRX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la morphologie par microscope électronique à balayage (MEB).

- Le troisième chapitre est consacré à l'ensemble des résultats obtenus sur les échantillons de **YAG** ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) dopé 1% d'ion Cérium dans une matrice de polymère. Nous vérifions, tout d'abord, leurs structures par DRX et leurs températures de fusion et de cristallisation par DSC ainsi la morphologie par microscope électronique à balayage (MEB). Ensuite, nous entamons l'enregistrement des spectres d'absorption FTIR sur spectrophotomètre pour une complémentaire de la structure et voir les liaisons chimiques. Nous sondons ensuite la température de dégradation de nos films composites pour voir l'effet des nanocomposites fluorescents. Nous enregistrons aussi les spectres d'excitation et d'émission par la photoluminescence stationnaire (PL) de nos échantillons pour différents paramètres de synthèse utilisés.

- [1] M.B. Goldberg. Heavy scintillator for scientific and industrial applications: Proceedings of the crystal 2000 international workshop. Chamonix, France, 2000.
- [2] Olivier SELLÈS, Thèse De Doctorat, Halogénures De Lanthane Dopés Cérium Des Scintillateurs Rapides Pour L'imagerie Médicale, Sciences Des Matériaux, l'Université Pierre Et Marie Curie (Paris VI), 2006.
- [3] Mr Mohammed Salah Eddine HAMROUN, thèse doctorat, Université de Tlemcen, 2016.
- [4] M.S.E. Hamrouna,c, K. Bacharia, L. Guerbousb, A. Berrayahc, L. Mechernenec, „Structural and optical properties of LSO scintillator-polymercomposite films,. International journal for light and electron optics 187(2019)-111-116, 2019.

Chapitre I

***Notions générales sur les matériaux
scintillateurs et matériaux composites***

I. les matériaux scintillateurs :

1. Définition :

Un scintillateur est un matériau capable de convertir en lumière visible ou proche du visible, l'énergie reçue sous forme de radiations ionisantes de type rayons X ou γ par exemple. La lumière émise par le scintillateur peut ensuite être détectée par un photomultiplicateur ou des photodiodes et transformée en signal électrique. L'intensité de ce signal permet de quantifier l'énergie incidente absorbée par le scintillateur [1].

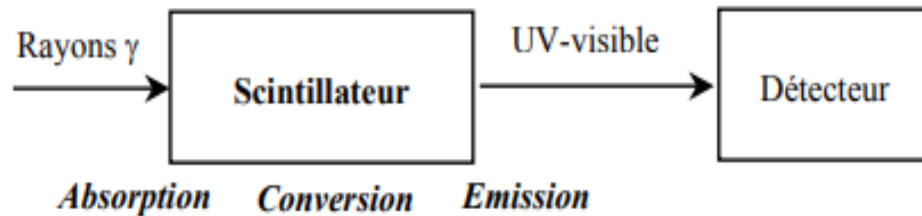


Figure I.1. Scintillateur et photo-détecteur

Il existe essentiellement cinq types de scintillateurs : les scintillateurs liquides, les plastiques, les verres, les gaz inertes et les cristaux inorganiques

La découverte de matériaux scintillateurs peut se diviser en trois phases : La première phase, avec l'utilisation de matériaux tels que CaWO_4 et ZnS , reposait sur la détection visuelle du phénomène de scintillation. Après la seconde guerre, le développement des photomultiplicateurs a mis fin à cette période [1]. Une troisième phase, correspondant aux deux dernières décennies, témoigne d'un véritable renouveau des matériaux scintillateurs, en termes de recherche et de développement. Ce renouveau est en partie lié à l'apparition de nouveaux domaines d'applications, tels que les calorimètres en physique des hautes énergies, ou à l'optimisation d'applications déjà existantes (imagerie médicale, géophysique...) [1]

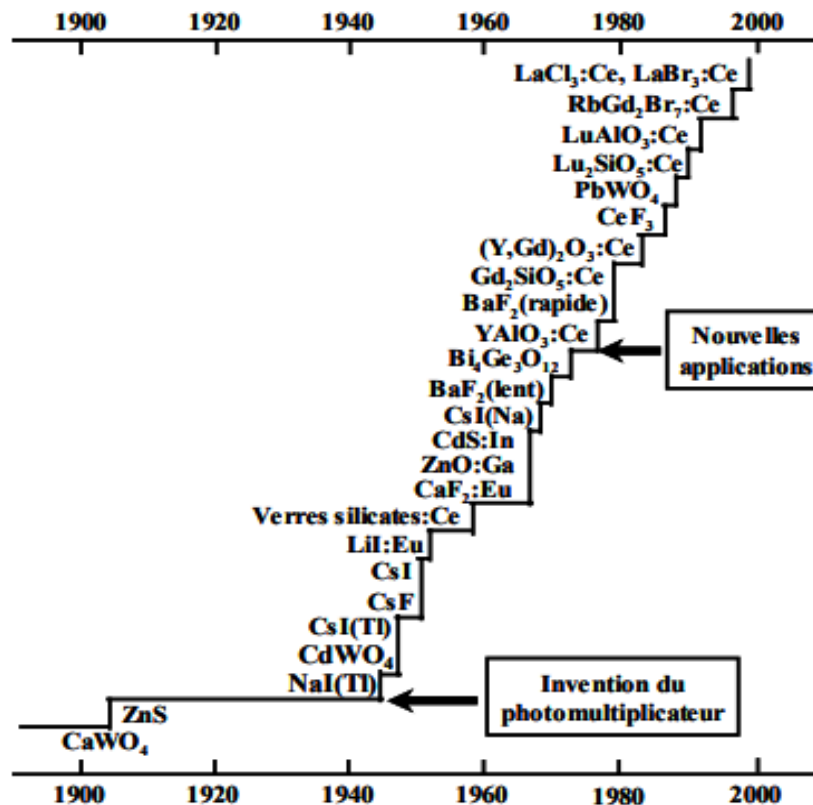


Figure I.2 : Chronologie de la découverte des principaux scintillateurs inorganiques [2]

2. Les caractéristiques des matériaux scintillateurs :

Le rendement lumineux ou rendement de scintillation : C’est à la quantité de photons de scintillation émis pour une excitation d’un photon d’énergie donnée, dont l’unité utilisée est le “nombre de photons/MeV” [3]. Sa mesure dépend fortement des conditions de détection du faisceau émis (on ne mesure que les photons qui sortent du matériau suite à une excitation par un photon γ d’une énergie donnée). Cette détection de lumière dépend de la qualité du matériau, des états de surfaces (pertes à la réflexion), de la forme et des dimensions du scintillateur.

La densité : Ce paramètre conditionne la probabilité d’interaction des photons de haute énergie par unité de longueur du matériau. On parlera ainsi de longueur d’atténuation d’un matériau à une énergie donnée. Néanmoins, à densité égale, un matériau à Z_{eff1} élevé favorisera l’effet photoélectrique par rapport à l’effet Compton [3].

Le déclin de scintillation : C’est le temps moyen d’émission lumineuse associé à l’absorption d’un photon haute énergie. Généralement, la complexité du processus de transfert

d'énergie impliqué rend la diminution de la fluorescence non exponentielle. L'unité habituellement utilisée est d'émettre un pourcentage fixe de la lumière totale émise (par exemple, 500 ns pour émettre 90% de toute la lumière). Cette amplitude est très importante Pour toutes les techniques qui utilisent le comptage, car le scintillement se désintègre trop lentement Limitez la fréquence de détection.

La longueur d'onde d'émission : Il doit correspondre à la sensibilité maximale du photodétecteur requis. Le choix est généralement économique ou technique. Par exemple, une caméra CCD sensible à la lumière ultraviolette est beaucoup plus chère qu'une caméra CCD sensible à la lumière visible.

Dommages par radiation : Ces effets correspondent aux changements de rendement lumineux observés pendant le fonctionnement avec des fortes doses de rayonnement. Ces dommages peuvent survenir sous plusieurs formes. Le plus courant est la diminution du coefficient de transmission du cristal dans le domaine de fluorescence du matériau. À fortes doses le rayonnement réduira l'efficacité de la scintillation. Ceux-ci les radiations peuvent également causer des dommages, modifiant ainsi les performances internes du Matériaux. Dans certains cas, l'irradiation préalable peut même augmenter le rendement de scintillation.

La stabilité mécanique, chimique et thermique : Le matériau doit avoir la capacité de résister aux contraintes mécaniques, qui peuvent être énormes dans les gros équipements. Ces matériaux sont hygroscopiques, ils peuvent donc être manipulés plus délicatement, s'ils sont scellés dans une enveloppe hermétique, cela réduira la compacité du système et l'angle solide de détection. Enfin, dans certains cas, l'efficacité du scintillement peut dépendre de la température. Ensuite, la température doit être soigneusement contrôlée, ce qui augmente encore le coût et la complexité du système.

Coût, développement : Un échantillon du laboratoire de quelques millimètres peut posséder les meilleures qualités de scintillation possibles, il est sans intérêt (du point de vue de l'application) s'il est impossible de le produire de taille raisonnable et de façon reproductible. C'est pourquoi, l'aperspective d'un développement industriel doit être intégrée dans les objectifs de la recherche. Si l'appareillage utilisé nécessite une grande quantité de matériaux scintillateurs, le coût de la matière première ainsi que le coût d'élaboration du scintillateur peuvent être des paramètres déterminants [4].

3. Les différents types de scintillateurs :

3.1. Organique :

Ils sont des polymères sous forme massive de faible densité, ce qui n'en fait pas de bons candidats pour la détection de particules haute énergie (rayons X, γ) que l'on retrouve sous forme de monocristaux ou en solution liquide tels que l'anthracène, le naphthalène, le stilbène et le terphényle.



Figure I.3 : Exemple des scintillateurs organiques

3.2. Inorganique :

- **Monocristallins** (matériaux massifs) : Ils sont utilisés dans l'imagerie médicale nucléaire et la physique des hautes énergies (figure I.4).



Figure I.4 : Exemple des scintillateurs inorganiques monocristallins.

- **Polycristallins** (poudres, massifs et films) : Ils sont largement utilisés dans les écrans de télévision (figure I.5).



Figure I.5 : Exemple des scintillateurs inorganiques polycristallins

Dans notre étude, on utilise YAG ($Y_3 A_5 O_{12}$: poudres luminophores pour la fabrication des matériaux scintillateur.

4. Propriétés d'un bon matériau scintillateur :

La conversion de l'énergie cinétique du rayonnement ionisant en photons détectables doit avoir une efficacité élevée, le nombre de photons émis doit être inférieur à l'énergie déposée par le rayonnement ionisant dans le milieu, le matériau doit être transparent à la longueur d'onde de sa propre lumière de scintillation.

Le temps de vie du centre de luminescence doit être nul ou au moins extrêmement faible
L'impulsion de lumière doit être aussi courte que possible, l'indice de réfraction du matériau doit être proche de celui du verre ($n \approx 1.5$) pour éviter une réflexion totale à l'interface entre le scintillateur et le photomultiplicateur dont l'enveloppe est en verre, le matériau doit être chimiquement et mécaniquement stable, facile à produire et peu cher.

5. Mécanisme de scintillation :

Lorsqu'un matériau scintillateur est soumis à des irradiations, plusieurs étapes Consécutives vont conduire à l'émission finale. Le processus de scintillation alors peut être divisé en trois parties :

5.1. Interactions rayonnement-matière : La première étape du mécanisme de scintillation est l'absorption partielle ou complète de l'énergie apportée par le rayonnement incident (figure I.6), cette interaction est essentiellement régie par : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la création de paires électron-positon [5, 6].

a. Effet photoélectrique : A l'échelle de l'atome l'énergie du photon incident ($E = hv$) absorbée provoque l'éjection d'un électron de la couche K. ce dernier possède une énergie cinétique E_c égale à la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie de liaison E_B de l'électron de la couche K. Cette énergie E_B apparaît ensuite sous la forme d'électrons Auger* ou de rayonnements X, ainsi toute l'énergie du rayonnement incident est-elle absorbée.

b. Effet Compton : Les photons interagissent avec les électrons du milieu transfèrent une partie de leur énergie (diffusion Compton) avec la création des photons d'énergie, ce processus est très important pour les faibles numéros atomiques alors que la section efficace d'absorption est proportionnelle à Z/E .

C. Création de paires électron-positon : Ce processus est efficace seulement pour des rayonnements incidents très énergétiques, ces photons de haute énergie donnent naissance à une paire électron-positon et l'énergie restante est transmise sous forme d'énergie cinétique.

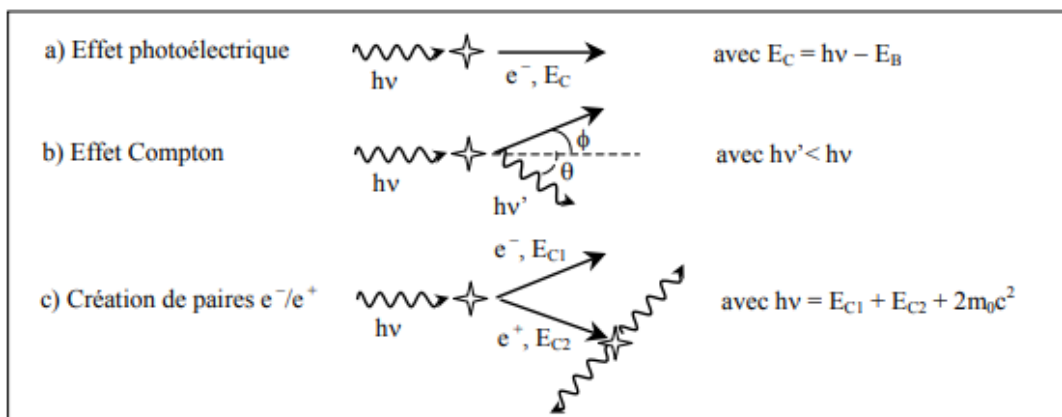


Figure I.6 : Interactions rayonnement-matière

5.2. Transfert d'énergie : Après thermalisation, les électrons doivent transférer leur énergie aux centres luminescents. Le mécanisme alors mis en jeu dépend fortement de la nature du matériau s'il est scintillateur inorganique intrinsèque (non dopé) ou bien dopé.

Ce type de processus est privilégié pour des scintillateurs inorganiques tels que ceux activés par l'ion Ce^{3+} , car la réponse du matériau sera dominée par l'émission rapide du cérium.

La probabilité d'observer ce processus dépend de nombreux facteurs, tels que la température, la distance entre les porteurs de charge et les centres luminescents, liée à leur concentration respective.

5.3. Luminescence : La dernière étape du mécanisme de scintillation est l'émission radiative ou la désexcitation non radiative du centre luminescent et Il existe plusieurs types de luminescence tels que :

Les mécanismes de transfert de charge : Le transfert de charge est observé généralement pour les complexes d'ions de transition à couche d vide ($d0$).

Un transfert de charge implique un fort décalage de Stokes et par conséquent, ce type de luminescence est souvent peu intense à température ambiante [7].

Luminescence de cœur ou "coré-valence" luminescence (CVL) :

Lorsqu'un électron est arraché d'un niveau de cœur (niveau à caractère cationique) vers la bande de conduction, le trou alors créé dans ce niveau de cœur peut se recombiner avec un électron de la bande de valence (figure I.7).

Cette transition est observée si la différence d'énergie entre le niveau de cœur et la bande de valence (E_{CVL}) est inférieure à la bande interdite (E_{VC}) du matériau, Dans le cas contraire, la matrice peut réabsorber cette émission.

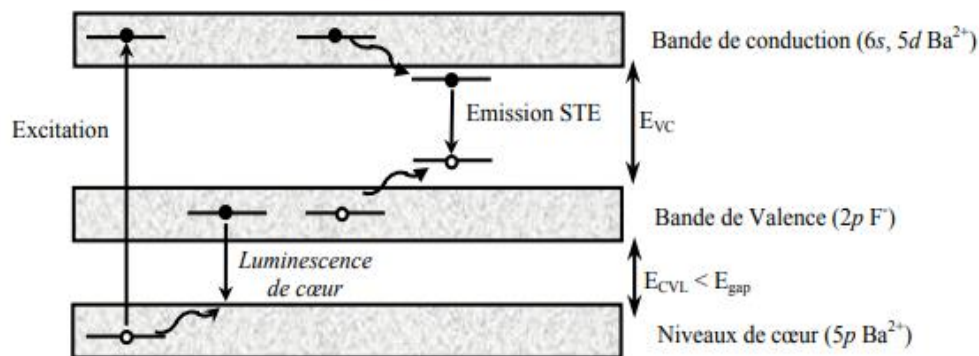


Figure I.7 : Transition de luminescence de cœur.

Transitions 5d-4f des lanthanides : on doit réaliser un dopage par l'ion Ce^{3+} qui possède 1e⁻ célibataire dans 4f¹ (à l'état fondamentale) et à l'état excité dans le niveau 5 d¹.

Le couplage spin-orbite (SO) entraîne un éclatement de l'état fondamental 4 f¹ en deux niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ et Selon la symétrie du champ cristallin (Δ), la configuration 5 d1 peut donner de deux à cinq niveaux 2D.

6. Applications des matériaux scintillateurs :

Les matériaux scintillateurs peuvent être utilisés dans plusieurs domaines tels que l'imagerie médicale, la physique des hautes énergies, l'exploration géophysique, la sécurité dans les aéroports :

L'imagerie médicale : les techniques d'imagerie médicale employant des matériaux scintillateurs sont nombreuses et peuvent se diviser en deux grandes familles [8] :

- Les mesures en continu comme par exemple la tomographie de rayons [9]
- Les techniques pulsées comme le gamma caméras [5].

L'exploration géophysique : Elle permet de localiser les couches d'hydrocarbures ou de gaz, et d'étudier la composition des planètes.

Il existe trois types de mesures dans le domaine géophysique :

- La radioactivité naturelle : qui permet d'identifier les roches
- L'irradiation par une source gamma : cette dernière réagissent avec la roche par effet Compton et effet photoélectrique pour qu'elle donne un accès de densité à la roche.
- L'irradiation par une source de neutrons : permet de déterminer les concentrations élémentaires, déduire la présence d'hydrocarbures et Il est également possible de connaître la porosité du sol et ainsi d'évaluer les conditions d'extraction des hydrocarbures.

Physique des hautes énergies : On peut citer à titre d'exemple la surveillance des activités à risque comme les centrales nucléaires, l'imagerie médicale nucléaire ou bien l'évacuation de déchets contaminés. L'exploration pétrolière, le contrôle industriel, l'exploration spatiale, la recherche d'événements rares sont également à la recherche de matériaux présentant des propriétés et performances spécifique.

II. Les matériaux composites :

Les matériaux composites suscitent un intérêt croissant de la part de nombreux secteurs industriels, et leur emploi tend à se généraliser parce qu'il est distingué par sa légèreté et sa facilité d'utilisation. Leur résistance mécanique, physique et chimique offre un large éventail de possibilités en termes d'utilisation, de conception, de géométrie et d'intégration fonctionnelle.

1. Définition :

Un composite est un matériau hétérogène, formé d'au moins deux constituants qui occupent des phases différentes, Ces constituants sont disposés selon une organisation géométrique, qui confère au composite des propriétés supérieures à celles des constituants pris séparément [10].

Pratiquement tous les composites sont constitués d'éléments discontinus appelés renforts, noyés dans une phase continue appelée matrice suivant la figure I.8 et figure 1.9.

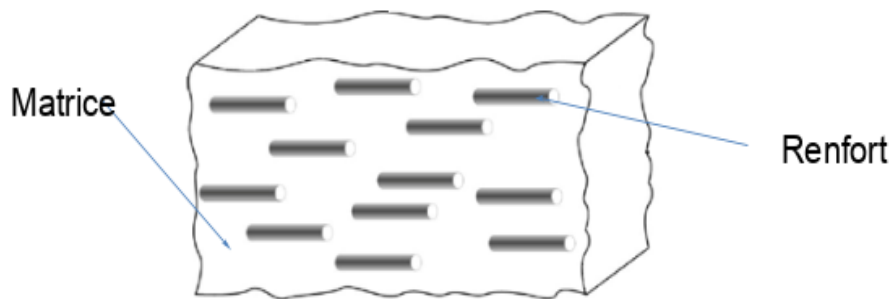


Figure I.8 : La forme générale d'un un matériau composite

- a. **Le renfort** : c'est une ossature qui assure la tenue mécanique et qui contribue à améliorer la résistance mécanique à la traction et la rigidité des matériaux composites et se présentent sous forme filamentaire (des fibres organiques ou inorganiques).

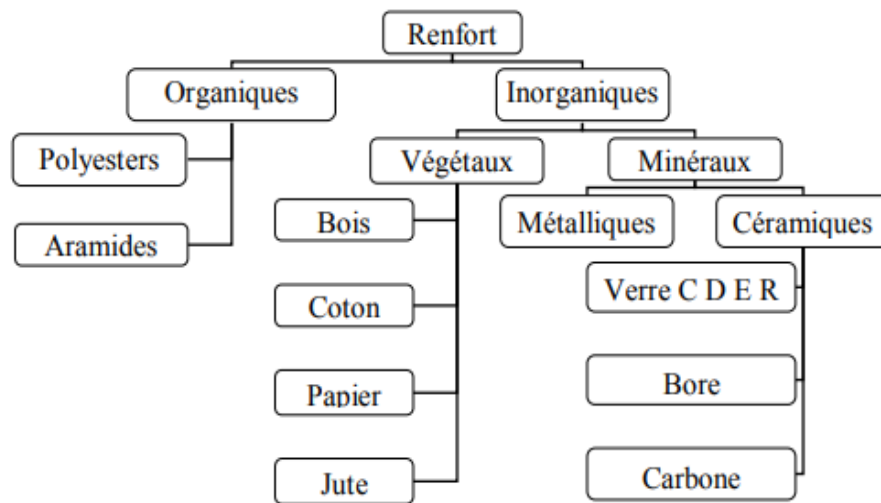


Figure I.9 : Les différents types de renfort

b. La Matrice : c'est l'élément qui lie et maintient le renfort et elle joue le rôle d'une protection qui est le plus souvent une matière plastique (résine thermoplastique ou thermodurcissable) et qui assure la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers le renfort (figure I.10).

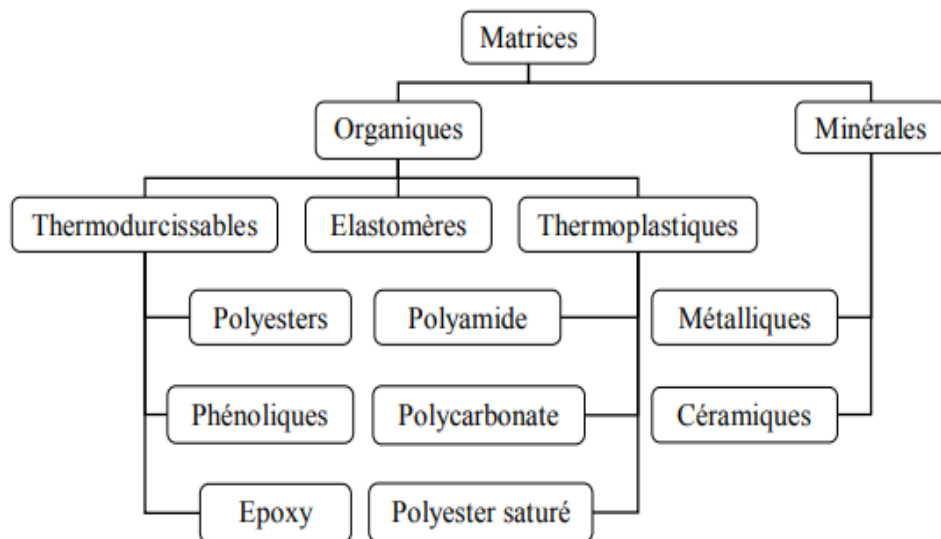


Figure I.10: Les différents types de matrice.

2. Les différents types de matériaux Composites :

Les matériaux composites sont classés le plus souvent en trois familles selon la nature de la matrice [11] :

Les composites à matrices organiques (CMO) : qui est le plus utilisé aujourd'hui à l'échelle industrielle, grâce à son coût plus bas permettant une production en série.

Les composites à matrices céramiques (CMC) : réservés pour des domaines très spécifiques à haute technicité et à température élevée : spatial, militaire ou encore nucléaire

Les composites à matrices métalliques (CMM) : qui est composé d'aluminium, zinc ou magnésium par exemple qui peut être utilisé pour diverses applications comme l'automobile, les loisirs ou encore l'électronique.

3. Architecture des matériaux composites :

3.1. Monocouche

: Les monocouches représentent l'élément de base de la structure composite (Figure I.11) Les différents types de monocouches sont caractérisés par la forme du renfort : à fibres continue, à fibres courtes, fibres tissus [12].

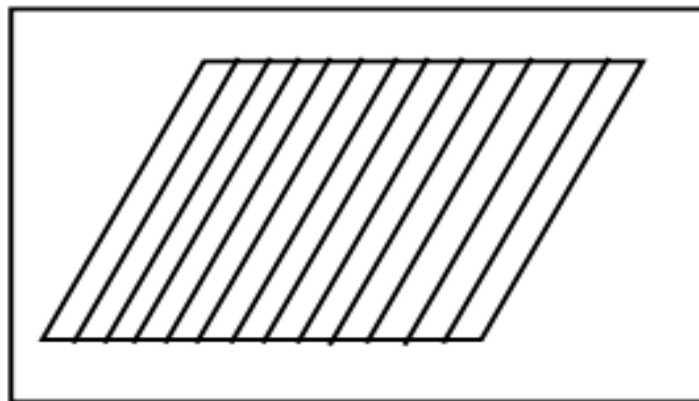


Figure I.11 : représentation de type monocouche

3.1. Stratifiés : Les stratifiés sont constitués de couches successives de renforts dans laquelle les fibres sont agencées en couches fines (quelques dixièmes de millimètre) nommées **plis**. Ces couches sont empilées les unes sur les autres. Après le moulage, ces couches se connecteront les unes aux autres par une matrice (Figure I.12)

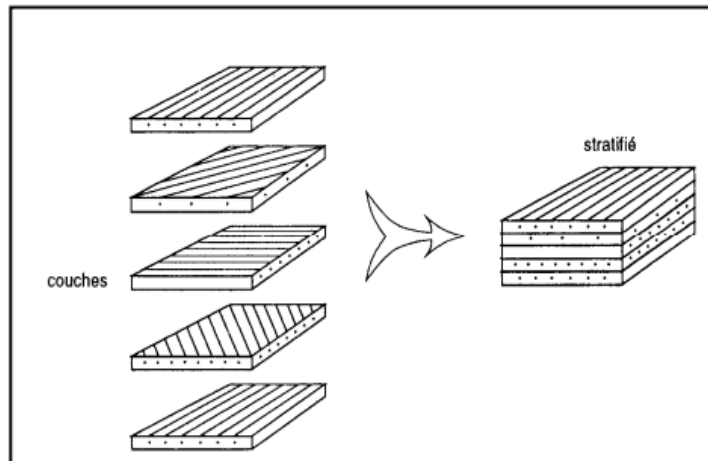


Figure I.12 : Representation de type Stratifiés.

3.3. Sandwichs : Un matériau composé de deux semelles (ou peaux) de haute rigidité et de faible épaisseur, enveloppées une âme (ou cœur) de haute épaisseur et de faible résistance. L'ensemble forme une structure légère. Le matériau sandwich a une grande rigidité en flexion et est un excellent matériau d'isolation thermique (Figure I.13).

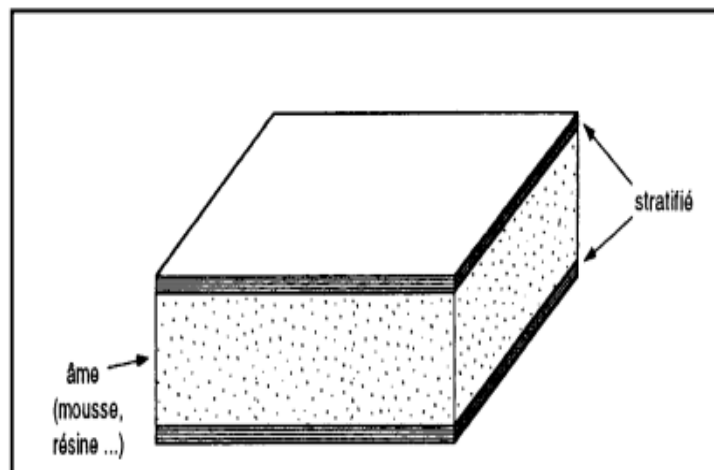


Figure I.13 : Representation de type Sandwichs.

4. Les diverses applications du Composite :

Les matériaux composites sont largement utilisés dans l'industrie en raison de leurs bonnes propriétés, telles que la rigidité, la légèreté et la résistance aux contraintes mécaniques et thermiques (figure I.13).

- **Construction aéronautique :** Pendant longtemps, les matériaux composites hautes performances ont été limités dans le domaine de l'aviation civile, utilisés pour les composants structurels secondaires (décoration intérieure, volets), rarement utilisés pour les composants primaires, et jamais utilisés pour les ailes, car cela apporte Deux difficultés
 - Coûts élevés par rapport à l'aluminium.
 - Risques de délaminage interdisant le vol sur les structures aérodynamiques chargées.
- **Construction automobile :** L'utilisation de matériaux composites dans le domaine automobile remonte à une période relativement ancienne et sont choisis pour la conception de ressorts à lames.
- **Secteur du bâtiment :** La pénétration des matériaux composites dans le secteur de la construction est relativement faible, notamment en raison :
 - d'un prix élevé comparé aux matériaux traditionnels
 - manque d'information sur le cycle de vie (recyclable, durabilité).
 - Les architectes et les bureaux d'études sont relativement ignorants des matériaux composites.
- **Loisirs et sports :** En raison de son poids léger, il a une bonne résistance et stabilité à la fatigue statique et dynamique Les matériaux composites tridimensionnels sont des matériaux idéaux pour la fabrication et la conception de nombreux produits de sports et de loisirs, tels que raquettes de tennis, bâtons de pêche et de hockey, ...



Figure I.14 : Quelques applications des composites.

III. Les nanocomposites :

Les nanocomposites présentent une nouvelle classe de matériaux qui ont attiré l'attention des chercheurs grâce à leurs excellentes propriétés telles que le facteur de forme élevé, la température de déformation à la chaleur, création de barrière de gaz, perméabilité au gaz réduite, retard de flamme et ont augmenté les propriétés mécaniques en comparaison avec le polymère pur [13] [14].

1. Définition :

Un nanocomposite est constitué de deux éléments : **des charges** (nanoparticules) de tailles nanométriques (10^{-9} m) et **un polymère** jouant le rôle de matrice (figure I.14)

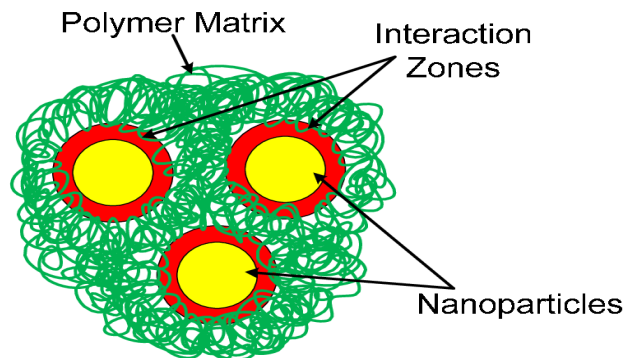


Figure I.15 : Une forme générale d'un nanocomposite.

Il existe différents types de charges et différentes catégories de polymère qui résulte l'apparition d'un très grand nombre de systèmes nanocomposite possédant un point commun c'est l'effet nano, qui lorsque la taille de la charge est du même ordre de grandeur que la taille caractéristique du polymère, fait que les propriétés macroscopiques (propriétés barrières, optiques, diélectriques, thermique et mécaniques) du polymère sont grandement modifiées.

1.1 Les Polymères :

a) Définition :

Le terme polymère d'origine Grec polus-meros est composé de deux mots polus qui signifie « nombreux, plusieurs » et meros qui signifie « unité, partie » [15] est par définition une

macromolécule organique ou inorganique constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, les monomères sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes. [16].

Les polymères peuvent être constitués d'un seul motif ou d'un seul monomère dans ce cas on parle d'un homopolymère. Dans le cas où il y'a deux monomères différents on parle d'un copolymère [17].

b) Propriétés des polymères :

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques [18]

- Propriétés physiques des polymères : l'une des caractéristiques physiques générales des polymères est la masse volumique qui peu élever et cela due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone).
- Propriétés thermiques : La température de transition vitreuse "Tg" et la température de fusion "Tf" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante : **Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.** Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents [19].

c) Classification des polymères :

Il existe plusieurs modes de classification des polymères que peuvent être classés selon divers critères :

1) Selon leur nature chimique :

- Polymères minéraux
- Polymères organiques
- Polymères mixtes

2) Selon leur origine :

- Polymères naturels : Les polysaccharides (cellulose, amidon...). Les protéines (la laine, la soie ...) Le caoutchouc naturel [20]
- Polymères artificiels : obtenu par modification des polymères naturels [21].
- Polymères synthétique : obtenu à partir de monomères qui n'existent pas dans la nature [21].

3) Selon leur domaine d'application :

- Polymères techniques : Ces polymères peuvent remplacer les matériaux traditionnels (métaux, céramiques...). Les polyamides, les polyacétales... font partie de cette famille
- Polymères spéciaux : sont des polymères de fonction Présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc. [20]

4) Selon leur structure des chaînes : (dimensionnalité)

- Polymère monodimensionnel (linéaire).
- Polymère bidimensionnel (plan).
- Polymères tridimensionnel (réseau).

5) Selon leur comportement thermique :

- Les thermoplastiques : sont des polymères qui peuvent être moulés par chauffage et durcis par refroidissement.
- Les thermodurcissables : sont durs à la chaleur, ils se transforment de façon irréversible.
- Les élastomères : ils subissent de très grandes déformations sous l'action de contrainte mécanique [22].

1.2. Les nanoparticules:

a) Définition :

Une nanoparticule est constituée de plusieurs atomes de dimension nanométrique dont le diamètre varie entre 1 et 100 nm. Les termes de colloïde et de clusters sont souvent reportés dans la littérature. Les nanoclusters présentant à l'état solide une étroite distribution de taille (1-10nm) alors que les colloïdes en solution ont un diamètre moyen supérieur à 10 nm et une distribution en taille large [23].

b) Source des nanoparticules :

Les sources des nanoparticules sont déviées en trois catégories :

- Les nanoparticules ayant une origine naturelle, retrouvées sous forme de poussières apparues dans l'environnement lors d'éruption volcanique, lors de feux de forêts, dans les sables sahariens
- Les nanoparticules non manufacturées d'origine anthropiques, également surnommées nanoparticules déchets de l'activité humaine, issues de combustions diverses, dans les moteurs diesels, lors de réaction entre composés gazeux, dans la fumée de cigarette...
- Les nanoparticules manufacturées produites ou transformées par l'homme dans un but industriel ou de recherche comme par exemple le dioxyde de titane [24] qui est présent dans les peintures et le noir de carbone qui est présent dans les pneus et semelles de chaussures. [25].

c) Classification des nanoparticules :

Les NP sont largement divisés en différentes catégories selon leur morphologie, leur taille et leurs propriétés chimiques. Sur la base des caractéristiques physiques et chimiques on peut citer les classes suivantes :

- NP à base de carbone : les fullerènes et les nanotubes de carbone (CNT) représentent deux grands types de NP à base de carbone. En raison de leur conductivité électrique, de leur haute résistance, de leur structure, de leur affinité électronique et de leur polyvalence, ainsi que de leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques uniques, ils ont suscité un intérêt commercial généralisé. Ces matériaux ne sont pas seulement utilisés sous forme vierge (pure), mais également des matériaux nanocomposites sont également utilisés. Pour de nombreuses applications commerciales, telles que les charges des adsorbants de gaz efficaces pour l'environnement, et comme support pour divers catalyseurs inorganiques et organiques.
- NPs métalliques : Les NP métalliques sont constitués uniquement de précurseurs métalliques et possèdent des propriétés optoélectriques unique et en raison de leurs propriétés optiques avancées, les NP métalliques trouvent des applications dans de nombreux domaines de recherche ils sont largement utilisés pour l'échantillonnage de SEM,

pour améliorer le flux électronique, ce qui aide à obtenir des images SEM de haute qualité.[26].

- NP céramiques : Les NP céramiques sont des solides inorganiques non métalliques, synthétisés par la chaleur et le refroidissement successifs. Ils peuvent être trouvés sous des formes amorphes, polycristallines, denses, poreuses ou creuses. Par conséquent, ces NP reçoivent une grande attention des chercheurs en raison de leur utilisation dans des applications telles que la catalyse, la photodégradation des colorants et les applications d'imagerie.[26].
- NP à base de lipides : ces NP contiennent généralement des fragments lipidiques sphériques allant de 10 à 1000 nm de diamètre et peuvent être utilisés efficacement dans de nombreuses applications biomédicales. Ces NP ont un noyau lipidique solide et la matrice contient des molécules lipophiles. Facilement soluble.
- NPs polymères : Ce sont des NP à base organique. Celles-ci se présentent principalement sous la forme de nanosphères ou de nanocapsules matricielles, dont la masse globale est généralement solide, et d'autres molécules sont adsorbées à la limite extérieure de la surface sphérique. Dans ce dernier cas, la matière solide est complètement encapsulée dans les particules.

d) Propriétés des nanoparticules :

L'intérêt des nanoparticules réside dans les propriétés uniques que leur confère leur petite taille pour cela deux types d'effet se manifestent :

- les effets de surface : Pour les nanoparticules le rapport surface/volume est très grand. Ainsi pour une nanoparticule constituée d'environ par exemple de 1000 atomes et un diamètre de 2-3 nm, la moitié des atomes sont en surface. Dans le cas des nanoparticules de métaux nobles ces effets de surfaces prennent une importance particulière grâce à l'existence d'une absorbance due au Plasmon de surface (oscillations collectives des électrons).

- Les effets quantiques de taille : Les effets quantiques de taille sont dus au confinement des électrons et de toutes les excitations élémentaires d'un solide (phonon, plasmon...) dans un volume réduit. Par exemple, si une particule métallique ayant les propriétés de l'état massif est réduite à quelques centaines ou quelques dizaines d'atomes, la densité des états dans les bandes de conduction et de valence diminue, et les propriétés électroniques (conductivité, magnétisme, Plasmon...) changent radicalement [27].

2. Différentes méthodes d'obtention des nanocomposites :

Il existe 03 différentes voies d'élaboration des nanocomposites :

- Polymérisation in-situ :** Cette technique consiste en générale à l'introduction des nanoparticules dans un monomère liquide ou en solution (figure I.15). Le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion. La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également entre les feuillets. Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets, et vont écarter ceux-ci, résultant en une augmentation de la distance interlamellaire et une certaine exfoliation à la fin de la polymérisation [28].

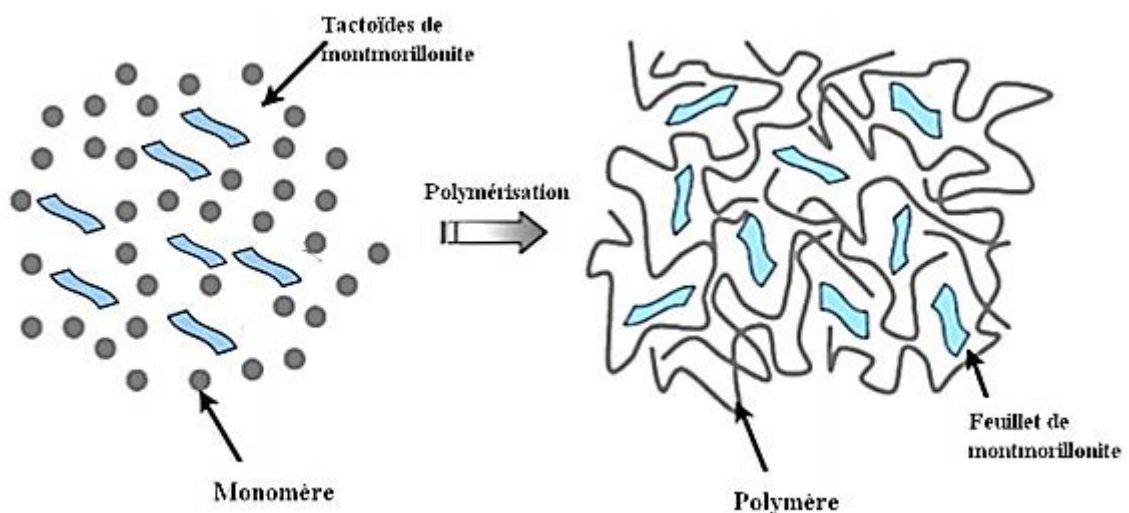


Figure I.16 : Représentation schématique de polymérisation in-situ

b) **Mélange en solution** : Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que les nanoparticules dans un solvant commun pouvant à la fois gonfler les nanoparticules et qui soit aussi un bon solvant du polymère pour ensuite l'éliminer. Le principal désavantage de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée, et qui est en totale opposition avec les défis environnementaux d'aujourd'hui et des applications industrielles (figure I.16).

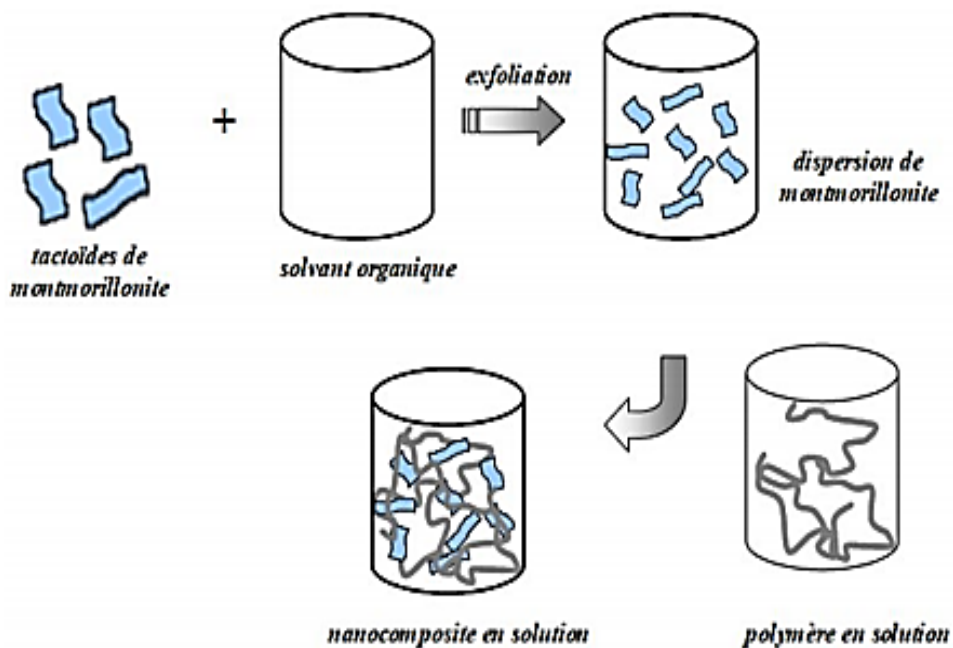


Figure I.17: Représentation schématique d'une polymérisation de type mélange en solution

c) **Préparation à l'état fondu** : Contrairement au cas précédent, ce mode de synthèse présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et développer. Le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec des nanoparticules modifiée ou non dans un mélangeur de type extrudeuse (figure I.17).

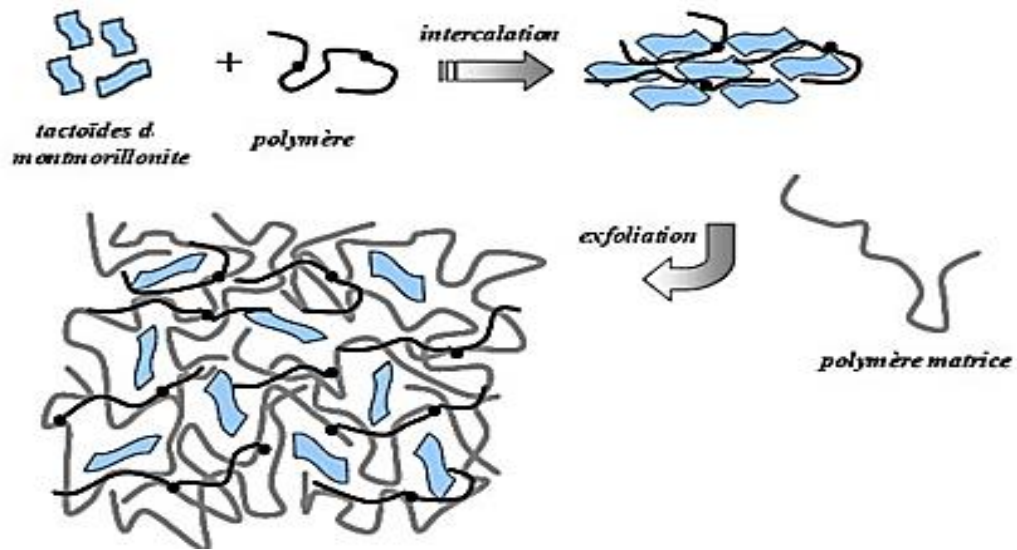


Figure I.18: Représentation schématique d'une polymérisation à l'état fondu.

3. Domaine d'application des nanocomposites :

Dans ce paragraphe, nous nous concentrerons sur certaines des utilisations actuelles des nanocomposites c'est à dire de matrices polymères chargées par des nanoparticules. Ces matériaux ont une large gamme d'applications dans des domaines très variés.

3.1. Applications industrielles :

3.1.1. Optique et optoélectronique : des matériaux polymères hybrides ont été développés à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polycarbonate (PC) [29], Cela facilite l'obtention d'un réseau de lentilles diffractives ou réfractives. Ils sont également utilisés comme diélectrique, isolant, mastic ou agent de moulage sur le marché de la microélectronique (figure I.18).

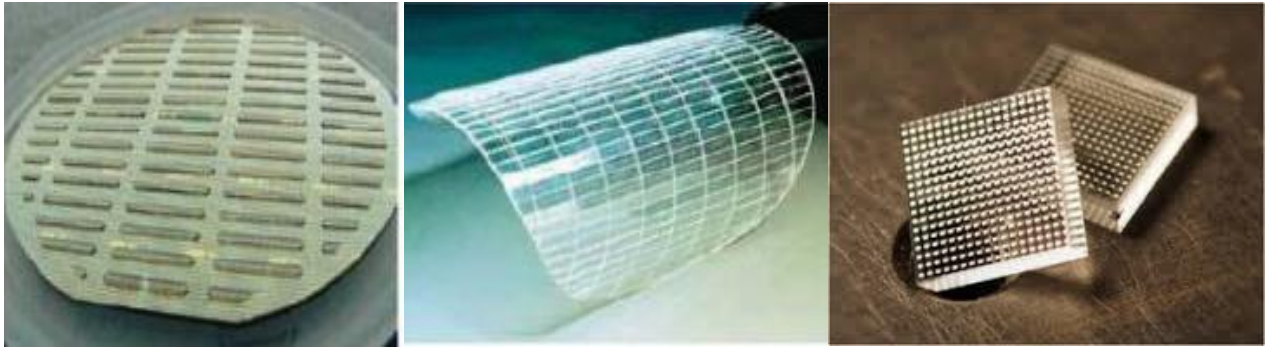


Figure I.19. Quelques matériaux hybrides pour l'optique et l'optoélectronique [30].

3.1.2. Eléments de structure : Les deux premières applications commerciales de nanocomposites dans l'automobile sont les marches-pieds de mini-vans Chevrolet et GMC et des baguettes de protection latérale (figure I.19). Le nanocomposite utilisé est à base d'argile et des oléfines thermoplastiques. Ces matériaux sont plus légers, plus résistants et moins Fragile à basse température, plus facile à recycler [31].



Figure I.20. Deux des premières applications commerciales de nanocomposites [31].

3.1.3. Propriétés de barrière chimique : L'ajout d'une petite quantité de nanoargile à la matrice polymère peut augmenter Propriétés de barrière importantes, résistant aux gaz, à l'eau et aux solvants biologique.

3.1.1. Amélioration de la conductivité électrique : L'intégration de très faibles quantités de nanotubes de carbone ($\leq 0,1$ % en poids) dans une matrice polymère peut améliorer de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique de la matrice tout en conservant ses propriétés intrinsèques telles que la transparence, une faible viscosité ainsi que ses propriétés mécaniques [32]. Diverses applications utilisent des matériaux composites à base de nanotubes de carbone, tels que la dissipation statique, la pulvérisation électrostatique et le blindage contre les interférences électromagnétiques (EMI).

3.2. Applications biomédicales :

Les bio-nanocomposites à matrice polymère sont également en plein expansion, Ces matériaux peuvent être constitués à partir d'une grande variété de bio-polymères (polysaccharides, polyesters, polypeptides, protéines, ...) et de charges minérales telles que les couches de silicates d'hydroxyapatite (HAP), de silice et d'autres oxydes métalliques [33].

Par conséquent, les bio-nanocomposites à matrices polymères sont utilisés dans des nombreux domaines telles que : l'ingénierie des tissus, la transplantation cellulaire (organes artificiels pour le traitement du diabète), les tests diagnostiques, domaine cosmétique, applications dentaires, etc (figure I.20).



Figure I.21 : *Quelques applications biomédicales*

Références

- [1] Ludivine PIDOL, Scintillateurs denses et rapides pour la détection de rayonnement gamma Monocristaux à base de silicates de lutécium dopés Ce^{3+} , Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris Vi, 2004
- [2] Weber M.J., J. Lumin., 100 (2002) 35 *Inorganic scintillators: today and tomorrow*
- [3] Mr Mohammed Salah Eddine HAMROUN, thèse doctorat, Université de Tlemcen, 2016.
- [4] Antonieta GARCIA MURILLO. Thèse doctorat Université Claude Bernard Lyon I. 2002
- [5] Blasse G. and Grabmaier B.C., Luminescent materials, Springer Verlag (1994) Ch.9.
- [6] Knoll G.F., Radiation detection and measurement, 3rd edition, J. Wiley & Sons (2000) Ch.2&10.
- [7] Annenkov A.A., Korzhik M.V. and Lecoq P., Nucl. Instr. and Meth. A, 490 (2002) 30 Lead tungstate scintillation material.
- [8] Van Eijk C.W.E., Phys. Med. Biol., 47 (2002) R85 Inorganic scintillators in medical imaging.
- [9] Blasse G. and Grabmaier B.C., Luminescent materials, Springer Verlag (1994) Ch.8.
- [10] Lionel GENDRE, 2011, Matériaux composites et structures composites, Université Paris-Saclay.
- [11] http://www.industrie.gouv.fr/biblioth/docu/dossiers/sect/pdf/rapfinal_long.pdf Dossier du ministère de l'économie des finances et de l'emploi]
- [12] <http://thesis.univ-biskra.dz/1136/3/CHAPITRE%20I.pdf>.
- [13] Nicolas Jouault, Thèse doctorat, nanocomposite silice/polymère, université de Bretagnesud, 16, (2011)
- [14] Naoki Hasegawa, Masaya Kawasumi, Makoto Kato, Arimitsu Usuki et Akane Okada, Journal of Applied Polymer Science, 67, 87–92, (1998)
- [15] Crepy L. (2010), Conception et mise en forme de nouveaux matériaux à partir de macromolécules naturelles Thèse de doctorat en chimie organique et macromolécules, Université d'ARTOIS, pp1-226.13).
- [16] J.L. West, Mol. Cryst .liq. Cryst. (1988). 157,427
- [17] P.J.Flory, principle of polymer chemistry, Cornell university press : NY ,1953

- [18] Centre d'animation régional en matériaux avancés (CARMA), Glossaire des matériaux composites, actualisation d'octobre 2006, PP 11-13
- [19] Chen H. (2014), Biotechnologie of lignocellulose and starch : Theory and practice, pp36
- [20] Belibi P.C. (2014), Elaboration des biofilms à base d'amidon de manioc renforcés par des charges minérales bi et tridimensionnelles, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'ingénieurs sud Alsace, pp113-134.8)
- [21] Zoubir Ibtissam, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2017
- [22] DALI-YOUCHEF Boumediene, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2009.
- [23] Selman Sabah ; Mémoire de Mestres, université des sciences de la technologie, la synthèse des nanoparticules de silicium dans un milieu liquide par l'ablation laser, 2012.
- [24] Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase in $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2$ and WO_3/TiO_2 catalysts, V. Keller, P. Bemhardt, F. Garin. Journal of Catalysis. 2003.215.
- [25] Macroscopic carbon nanofibres for use as photocatalyst support, N. Keller, G. Rebman, E. Barraud, O. Zahraa, V. Keller, Catal. Today, 2005,101.
- [26] Ibrahim K, Khalid S, Idrees K, 2019, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, Arabian Journal of Chemistry Volume 12, Issue 7, November 2019, Pages 908-931
- [27] Kamil RAHME, thèse de doctorat, l'université de Toulouse, Stabilisation de nanoparticules dans l'eau par des copolymères à blocs, 2008.
- [28] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Macromolecules, 30, 7990, 1997
- [29] Schulz, U., Schallenberg, U.B., Kaiser, N. Antireflection coating design for plastic optics. Applied Optics. 41(16) (2002) 3107–3110.
- [30] Sanchez, C., Julian, B., Belleville, P., Popall, M. Applications of hybrid organic - inorganic nanocomposites. Journal of Materials Chemistry. 15(35-36) (2005) 3559–3592.
- [31] Edser, C. Auto applications drive commercialization of nanocomposites. Plastics Additives and Compounding. (2002) 30–33.

[32] Moniruzzaman, M., Winey, K.I. Polymernanocompositescontainingcarbonnanotubes. *Macromolecules*. 39(16) (2006) 5194–5205

[33] Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Aranda, P. Functionalbiopolymernanocompositesbasedon layered solids. *Journal of Materials Chemistry*. 15(35 -36) (2005) 3650–3662.

Chapitre II

Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation

Introduction :

Le but du travail de ce mémoire est d'essayer d'élaborer un matériau composite à base d'une matrice polymère (polystyrène) et des nanoparticules d'YAG ($Y_3 Al_5 O_{12}$) dopés par l'ion de terre rare Cérium (Ce^{3+}), nous donnons les protocoles de synthèse détaillés adoptés à l'obtention de cette matrice puis, nous présenterons une description du procédé sol-gel utilisé pour la préparation de nos poudres luminophores.

La description des différentes techniques expérimentales de caractérisation utilisées dans le cadre de cette étude sont décrits dans ce chapitre.

1. La chimie du procédé sol-gel :

Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration des matériaux inorganiques sous forme de poudres et de films. Ce procédé qui s'est développé d'une façon importante au cours des dix dernières années, principalement pour l'obtention de films de haute qualité optique, consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solution [1]

La possibilité d'obtenir des rhéologies diverses (sols, gels ou précipités) est conditionnée par la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensations (Tableau 1), ce qui constitue un des intérêts majeurs du procédé sol-gel.

Hydrolyse	Condensation	Forme
Lente	Lente	Sol
Rapide	Rapide	Précipité gélatineux
Rapide	Lente	Gel
Lente	Rapide	Précipité

Tableau II.1 : Cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensations

1.1. Les différentes étapes de synthèses des échantillons par voie sol-gel

a- Les précurseurs :

Le précurseur est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction. Il s'agit souvent d'un alcoolate (alcoxydes de formule $M(OR)_n$: où M est un métal, par exemple Si ou Zr, et R un groupe organique alkyle C_nH_{n-1}) ou bien un sel métallique.

Les précurseurs utilisés pour la synthèse de matériaux par voie sol-gel sont de deux types : des précurseurs inorganiques et des précurseurs métal-organiques. Quelle que soit sa nature, le précurseur est dissout avant d'être hydrolysé puis subit une polymérisation pour former les liaisons M-O-M [2]. Pour les précurseurs inorganiques (les sels de type cation métallique), l'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse [2]. Les précurseurs métal-organiques les plus couramment utilisés sont les alcoxydes métalliques dispersés dans un solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alcoxydes). L'hydrolyse consiste à remplacer les ligands alcoxydes (-OR) par des ligands hydroxyles (-OH). Les réactions de condensation des ligands hydroxyles produisent des oligomères ou des polymères composés de liaisons de M-O-M ou M- μ (OH)-M. [2]

b- Les solutions :

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultraporeux) très variées peuvent être préparés (voir figure 1).

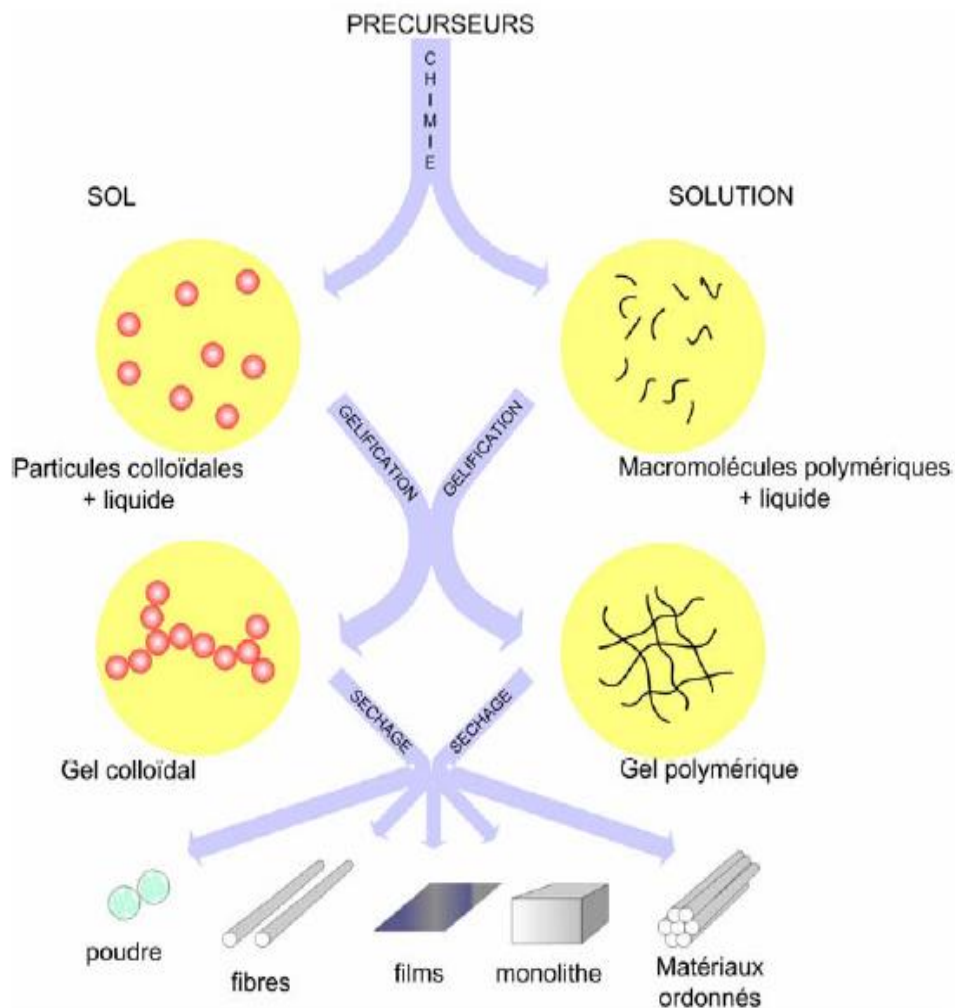


Figure II.1. Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie Sol-Gel.

[2]

2. Description des matériaux utilisés pour la synthèse YAG/Polymère :

2.1. Matrice polymère :

Nous avons choisi comme matrice polymère le Polystyrène (PS). Les avantages de l'utilisation du PS résident dans son faible coût, sa bonne résistance à la détérioration thermique et lumineuse, sa flexibilité, non-biodégradable et sa transparence élevée sur une large gamme

de spectres. Ce dernier est obtenu par polymérisation de fines gouttelettes de monomères du styrène C_8H_8 dans l'eau par une réaction qui se produit dans un autoclave.

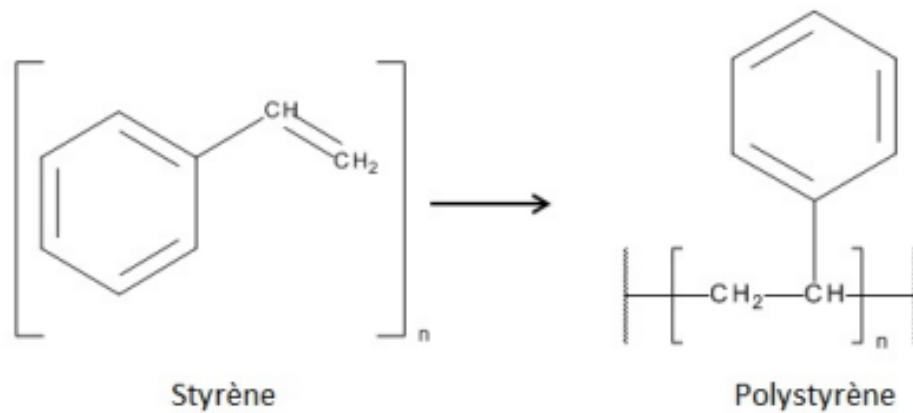


Figure II.2. Réaction de polymérisation de styrène

2.2. Nanoparticule de grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG) :

Au cours des dernières années, les dispositifs électroluminescents blancs ont reçu une attention accrue et ont été utilisés dans une large gamme d'applications en raison de leur longue durée de vie, de leur efficacité de luminescence élevée, de leur faible consommation et respect de l'environnement par rapport aux sources lumineuses conventionnelles.

Actuellement, le phosphore le plus populaire pour ces dispositifs c'est le grenat d'aluminium et d'yttrium $Y_3Al_5O_{12}$ ou YAG dopé avec ion de terre rare Cérium Ce^{3+} . Ce matériau donne une émission jaune sous excitation bleue [3].

Le YAG dopé terres rares est un matériau dense qui n'est pas facilement endommagé lorsqu'il est irradié avec un faisceau d'électrons de haute intensité et qui présente une bonne stabilité thermique et des meilleures propriétés mécaniques et optiques. Parmi ces activateurs, l'ion trivalent cérium (Ce^{3+}) qui est capable d'émettre de la lumière à une position relative de la partie visible du spectre électromagnétique [4]. Ces matériaux sont largement utilisés pour de nombreuses applications, telles que les tubes cathodiques [5], les écrans à émission de champ [6], scintillateurs et écrans électroluminescents.

L'élaboration des poudres luminophores d'aluminates d'yttrium dopées aux ions Ce^{3+} de composition $(\text{Y}_{1-x} \text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0.01$) est faite par la préparation des solutions des précurseurs : Y_2O_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La solution maintenue sous agitation pendant 3h. Le pH de la solution est ajusté à 1 par l'addition d'ammoniaque (NH_4OH). Le mélange est chauffé à 120°C pendant plusieurs heures jusqu'à l'obtention d'un gel. Après récupération du gel et qui est une poudre amorphe. Celle-ci est recuite à 1000°C dans un creuset de céramique pendant 4h.

Le Tableau 2.1 regroupe les propriétés physico-chimiques du matériau scintillateur $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Caractéristiques physiques	YAG
Formule chimique	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
Structure cristalline- groupe d'espace	Cubique-Ia3d
Paramètre de maille (Å)	12, 0017
Indice de réfraction à 1 μm	1.823
Densité (g/cm)	4,56
Point de fusion ($^\circ\text{C}$)	1970
Conductivité thermique (W/m/K)	14
Chaleur spécifique J/(kg • K)	590
Dilatation thermique (K^{-1})	$7.3 \cdot 10^{-6}$

Tableau II.2: Caractéristiques physique et chimique d'YAG [7].

3. Elaboration des films composites YAG/Polymère :

3.1. Effet de la concentration de la nanoparticule YAG dans le polymère PS :

Une procédure de préparation des solutions a été utilisée pour l'élaboration des films composites YAG / PS d'une épaisseur d'environ 200 μm , Tout d'abord, des cristaux de polystyrène (441 147 Sigma-Aldrich) ont été dissous dans du chloroforme pour préparer des solutions de concentration de 0,15 g / ml de chloroforme. Pour assurer une distribution homogène des nanoparticules dans la matrice polymère, nous avons utilisé un bain ultrason. Dans les quatre béchers nous avons les nanoparticules d'YAG avec un volume de 1 ml de chloroforme placer dans le bain-ultrason pendant 15 min et ceci pour avoir les mêmes tailles des nanoparticules de YAG : Ce^{3+} . Ensuite les béchers de nanoparticule $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ plus chloroforme ont été ajoutée à la solution PS / chloroforme avec différents rapports massiques de YAG / PS de 5, 10, 15, 20%. Le mélange a été agité pendant 40 min et placé sur des boîtes de Pétri et séchés pendant une journée pour une évaporation complète de solvant.

La figure 3 montre une image des produits utilisés lors de la synthèse. Toutes les procédures ont été effectuées à température ambiante. Les films composites formés possèdent une bonne transparence et une bonne homogénéité. La qualité de ces films composites à scintillation est montrée dans la figure 4. Les outils utilisés dans la synthèse sont montrés sur la figure 5.

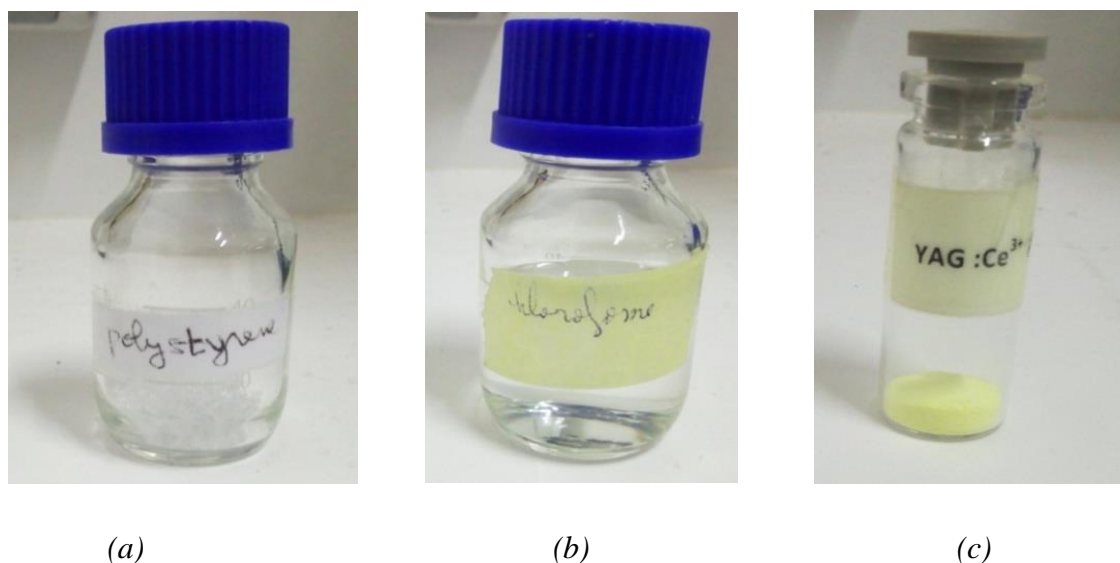


Figure II.3. Illustration des composés chimiques utilisés *a) Polystyrène b) Chloroforme c) Le grenat d'yttrium et d'aluminium*

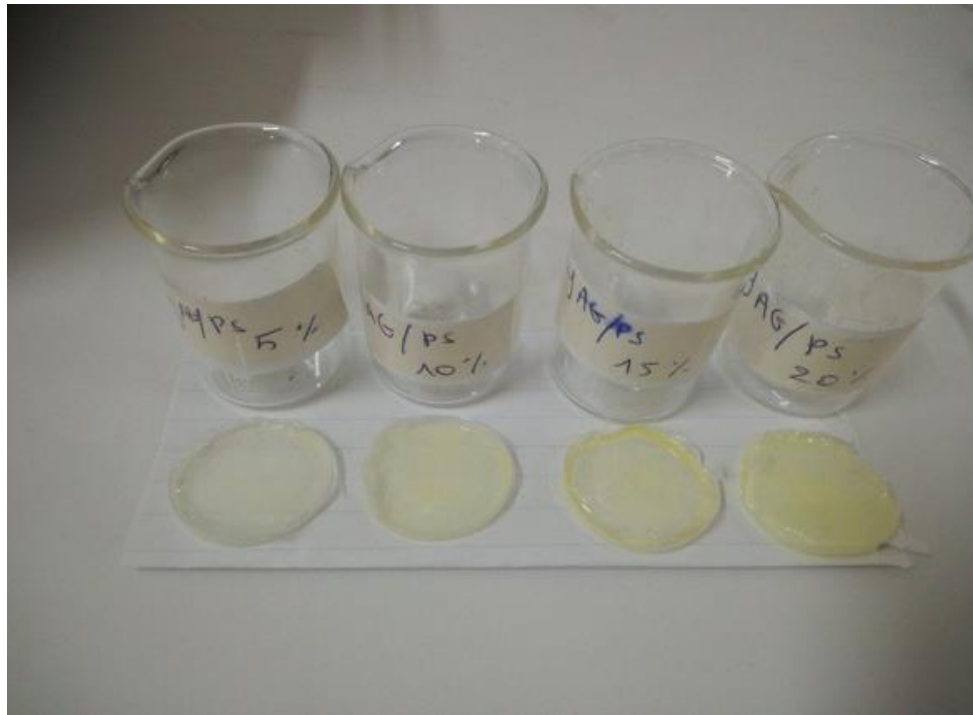


Figure II.4. Images montre les films du composite YAG/PS élaborés

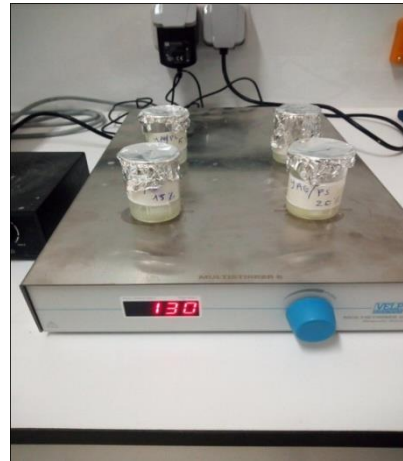
Dans cette partie nous avons changé la masse de la nanoparticule YAG : Ce en fixant le volume du chloroforme et la masse de polystyrène lors de la synthèse. Le tableau 2.2 regroupe tous les paramètres des produits utilisés dans la synthèse.

	Bécher 1	Bécher 2	Bécher 3	Bécher 4
Masse d'YAG (g)	0.01	0.02	0.03	0.04
Masse de PS (g)	0.2	0.2	0.2	0.2
Volume du chloroforme (ml)	1.33	1.33	1.33	1.33

Tableau II.3 : Tableau récapitulatif de solutions préparées avec différents masses des nanoparticules



a)



b)



c)

Figure II.5. Photos des outils utilisés dans la synthèse :

a) Microbalance, **b)** Agitateur multiple, **c)** Bain ultrason

3.2. Effet de la masse de polystyrène :

Dans cette partie nous avons changé la masse de polystyrène en fixant le volume du chloroforme et la masse de la nanoparticule YAG : Ce lors de la synthèse. Le tableau 2.3 regroupe tous les paramètres des produits utilisés dans la synthèse.

		Bécher 1	Bécher 2	Bécher 3
Effet de la masse de polystyrène	Masse d'YAG (g)	0.06	0.06	0.06
	Masse PS (g)	0.1	0.3	0.4
	V chloroforme (ml)	2	2	2

Tableau II.4 : Tableau récapitulatif des solutions préparé avec différents masses de la matrice polystyrène

3.3. Effet du volume du chloroforme :

Dans cette partie nous avons changé le volume de chloroforme en fixant la masse de polystyrène et la masse de la nanoparticule YAG : Ce lors de la synthèse. Le tableau 2.2 regroupe tous les paramètres des produits utilisés dans la synthèse.

		Bécher 1	Bécher 2	Bécher 3
Effet de volume de chloroforme	Masse d'YAG (g)	0.02	0.02	0.02
	Masse PS (g)	0.2	0.2	0..2
	V chloroforme (ml)	1	1.33	4

Tableau II.5 : Tableau récapitulatif des solutions préparé en changeant le volume du chloroforme

Pour avoir une idée sur les dimensions des films des composés YAG/PS élaborés, nous avons mesuré l'épaisseur des films en utilisant un micromètre portable (figure 6) et les résultats sont regroupés dans le tableau 2.5.



Figure II.6. Micromètre portable pour la mesure de l'épaisseur des films.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Mesure des épaisseurs des films à différents pourcentages en μm			
	5%	10%	15%
Effet de la masse d'YAG	191	194	208
Effet de la masse de polystyrène	155 ($m_{\text{ps}}=0.1\text{g}$)	215 ($m_{\text{ps}}=0.3\text{g}$)	356 ($m_{\text{ps}}=0.4\text{g}$)
Effet de volume de chloroforme	176 ($V_{\text{chl}}=1\text{ml}$)	209 ($V_{\text{chl}}=1.33\text{ml}$)	216 ($V_{\text{chl}}=4\text{ml}$)

Tableau II.6 : Mesure des épaisseurs des films

3.4. Effet du changement du polymère :

Le choix du polystyrène comme matrice hôte des nanoparticules fluorescentes réside dans sa rigidité et sa transparence à la longueur d'onde d'émission de notre nanoparticule YAG : Ce comme mentionné précédemment. Pour faire comparaison et voir l'effet des différents polymères sur les propriétés structurales et optique des films composites, nous avons arrivé à changer la matrice polymère et aussi faire la polymérisation à la place de dilué le polymère pour avoir les solutions.

3.4.1. La Photo-Polymérisation :**a) définition**

La photo-polymérisation est la transformation d'un monomère en polymère sous l'effet de l'irradiation d'une source lumineuse [8].

b) Matériel Utilisé :

Le dispositif que nous avons utilisé pour la préparation des réseaux de polymères est constitué de deux éléments principaux :

- La chambre de polymérisation (ou chambre réactionnelle) : elle est constituée d'un boîtier en verre avec deux trous percés pour permettre la circulation d'azote dans le milieu réactionnel car la polymérisation radicalaire est sensible à la présence de l'oxygène qui peut inhiber la réaction.

A l'intérieur de la chambre réactionnel on introduit un porte-échantillon en téflon (permettent l'obtention d'échantillon sous forme de pastille) dans lequel on dépose une quantité de la solution réactive pour obtenir notre échantillon de polymère (figure7).

- La source lumineuse (ou source UV) : elle est constitué d'une lampe de type Philips TL08 ayant une longueur d'onde caractéristique $\lambda=365$ nm et une intensité de $I_0=1.5\text{mW/cm}^2$.

La lampe est placée dans un boîtier en bois avec une porte coulissante permettent l'introduction de la chambre réactionnelle (Figure 8).



Figure II.7. Un moule en téflon.



Figure II.8. Dispositif de photo-polymérisation UV.

c) Choix de monomères :

La première étape dans l'élaboration d'un matériau composite est la préparation de la matrice polymère, pour cela on a préparé deux solutions réactives permettant d'obtenir par photopolymérisation UV nos échantillons.

Alors que la première solution est composée de trois réactifs : le monomère n-ABu, l'agent réticulant 1,6 hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA) et le photoamorceur 2-Hydroxy-2-méthyl-1-phényl-1-propan-1-one (Darocur 1173). et une deuxième solution qui contient les mêmes composés sauf quand on a changé n-ABu par un autre monomère qui est n-HEMA. Les formules chimiques des différents constituants sont données dans le tableau suivant :

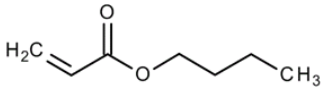
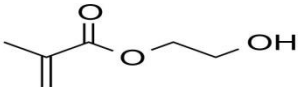
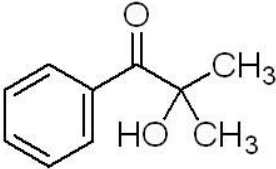
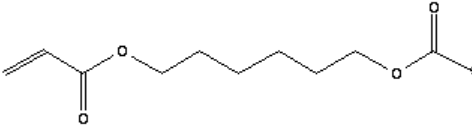
Nom	Masses (g/mol)	Formules développées
Acrylate de Butyle (ABu)	103.12	
Méthacrylate de 2-HydroxyEthyl (HEMA)	130.14	
2-Hydroxy-2-méthyl-1-phényl-1-propan-1-one (Darocur 1173).	164.20	
1,6hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)	226.27	

Tableau II.7 : Structures chimiques des différents composés

La préparation des solutions réactives se fait à partir d'une certaine composition de ces produits.

d) Préparation des solutions réactives :

Les monomères n-ABu et n-HEMA sont liquide à température ambiante, on pèse alors des faible masses de Darocur 1173 et de HDDA en premier ensuite le monomère à l'aide d'une balance.

La pesée des constituants ou les masses exactes sont données dans le tableau 2.7 est effectuée dans une salle de très faible luminosité afin d'éviter tout risque de dégradation du photoamorceur et des fonctions acryliques, une fois les solutions préparées on inverse dans les quelle les nanoparticules d'YAG qui sont par la suite mélangées à l'aide d'un agitateur (de type «Heidolph») (figure 9), durant une période suffisamment longue (12h à 24h) pour être complètement homogène, on verse alors la quantité de 1 gramme d'une solution dans le moule en téflon.

Le moule en téflon est ensuite placé dans une enceinte étanche en verre où circule un flux d'azote, cette enceinte est placée par la suite dans un dispositif contenant la lampe UV où se produit la réaction radicalaire de polymérisation et de réticulation pendant 30 min. Une fois la polymérisation est terminée on observe la transformation d'échantillon de l'état liquide à l'état solide et devenu un élastomère.



Figure II.9. Agitateur de «Heidolph»

Réactifs	Solution (1)		Solution (2)	
	m %	Masse réelle (g)	m %	Masse réelle (g)
ABu	99	1.98	/	/
HEMA	/	/	99	1.98
Darocur	0.5	0.01	0.5	0.01
HDDA	0.5	0.01	0.5	0.01

Tableau II.8: Tableau récapitulatif de solutions préparées

4. Techniques de caractérisation :

4.1. Diffraction des rayons X :

4.1.1. Introduction

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux. Elle permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins [9]. Par ailleurs, cette technique permet d'identifier les phases cristallines en présence dans le matériau et de déterminer leurs caractéristiques cristallographiques [10]. Ainsi elle permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. Elle se décline sous différents principes et techniques [2].

4.1.2. Le principe de fonctionnement :

La technique est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique où ses rayons sont les plus employés car leur longueur d'onde est proche de 1 Å, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans la matière condensée [11]. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique entre en contact avec le cristal, il y a une interaction élastique entre le rayonnement incident et le nuage électronique de chacun des atomes, Leur structure interne et donc l'énergie interne des atomes ne sont pas modifiées. Dans ce cas, le transfert d'énergie est nul ou très faible. C'est-à-dire que la longueur d'onde associée aux rayons diffusés est conservée par rapport à l'onde incidente.

Les atomes (ou molécules) d'un cristal appartiennent à des familles de plans réticulaires parallèles notées (hkl). Chaque ensemble de plans parallèles se caractérise par une distance inter-réticulaire d_{hkl} entre chacun d'entre eux. Un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X frappe les plans selon un angle d'incidence θ_{hkl} . Chaque plan réfléchissant seulement une petite fraction du rayonnement. La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est :

$$2d \sin\theta$$

Les ondes diffractées vont interférer constructivement dans certaines directions si elles sont en phase. La condition d'interférence constructive est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n \lambda$$

Avec :

d : est la distance interatomique.

λ : est la longueur d'onde des rayons X.

θ : est l'angle d'incidence.

n : est l'ordre de la réflexion (n étant entier)

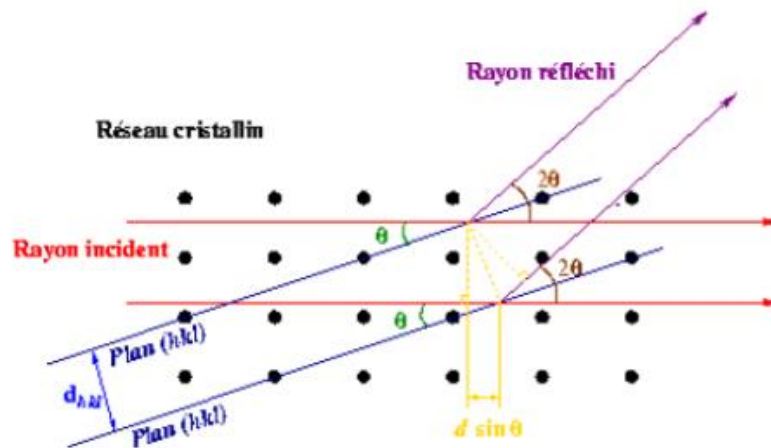


Figure II.10. Diffraction des rayons X.

Afin de ne laisser passer que les raies K_{α} moyenne, le diffractomètre est muni d'un filtre monochromateur. Un équipement électronique permet la conversion signal-spectre lors de la Saisie. Après amplification et intégration, on obtient un diagramme $I(2\theta)$ avec une surface mesurée au-dessus du fond continu est proportionnelle à l'intensité I .

Par comparaison avec une base de données (fiches JCPDS-ICDD dans lesquels sont répertoriés tous les composés connus avec leur caractéristiques), en utilisant les raies (pics) de diffraction les plus intenses, le logiciel High score plus identifie le composé concerné. En général, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue, parfois on connaît le réseau cristallin, et on peut guider le logiciel en lui indiquant les éléments ou les renseignements structuraux déjà connus [7].

4.1.3. Conditions d'analyse de nos échantillons par DRX :

Les échantillons à analyser (la poudre d'YAG, le polystyrène, le composite PS/YAG) est placé au centre du goniomètre et irradié par faisceau de rayons X monochromatique. Les enregistrements radio cristallographiques ont été effectués au niveau de laboratoire de recherche de Monsieur choukchou.Braham.Abderrahim à la faculté des sciences à l'aide d'un diffractomètre Miniflex 600 équipé d'une anode en cuivre. Les échantillons sont balayés dans la plage de $10^\circ - 90^\circ$ avec un pas de 0.02° et un Speed (Vitesse) de $3^\circ/\text{min}$.



Figure II.11. porte échantillon en poudre



Figure II.12. porte échantillon solide

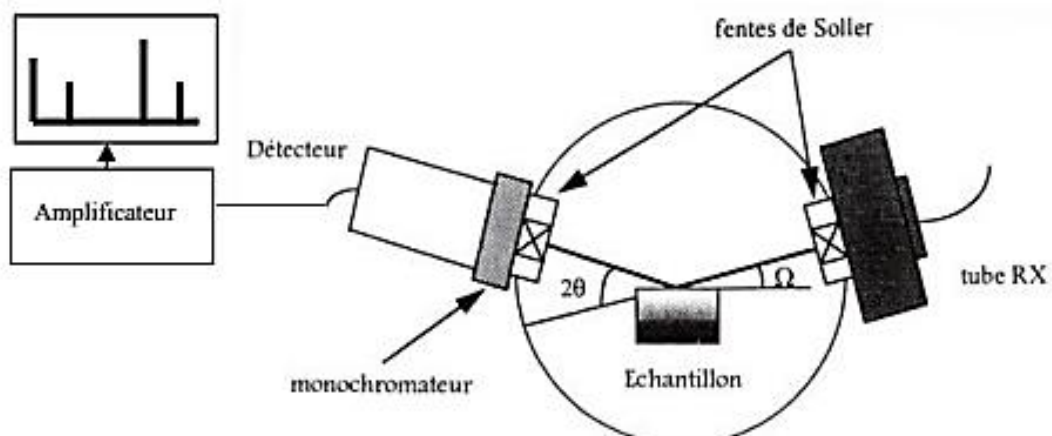


Figure II.13. Géométrie de détection du diffractomètre



Figure II.14. Photo de l'appareil DRX utilisé type Miniflex600

4.2. Microscopie électronique à balayage :

La Microscopie Electronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ [12].

Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

Les électrons secondaires : sont des électrons initialement liés à l'atome et éjectés par absorption d'une partie de l'énergie d'un électron incident. Ces électrons servent en imagerie, pour donner des informations topographiques de la surface de l'échantillon d'une profondeur moins de 10 nm. C'est aussi une très bonne technique pour repérer les défauts présents tels que les porosités ou les fissures. [12]

Les électrons rétrodiffusés : sont des électrons produits par l'interaction entre les électrons primaires et les noyaux des atomes. Ils ont une énergie élevée et sont réémis dans une zone

pouvant atteindre le micromètre de profondeur. Ce mode d'électrons permet d'obtenir des images en « contraste chimique » par le calcul de numéro atomique des éléments dans l'échantillon.

Les photons X : émis par désexcitation du cortège électronique des atomes dont un électron de cœur a été attaché sous l'impact électronique. Ce type de rayonnement X, donne des informations chimiques qualitatives et quantitatives de l'atome cible [12].

Les enregistrements d'observation morphologique ont été effectués au niveau de laboratoire de recherche de la faculté des sciences. Les figures 20 et 21 ci-dessous illustrent l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

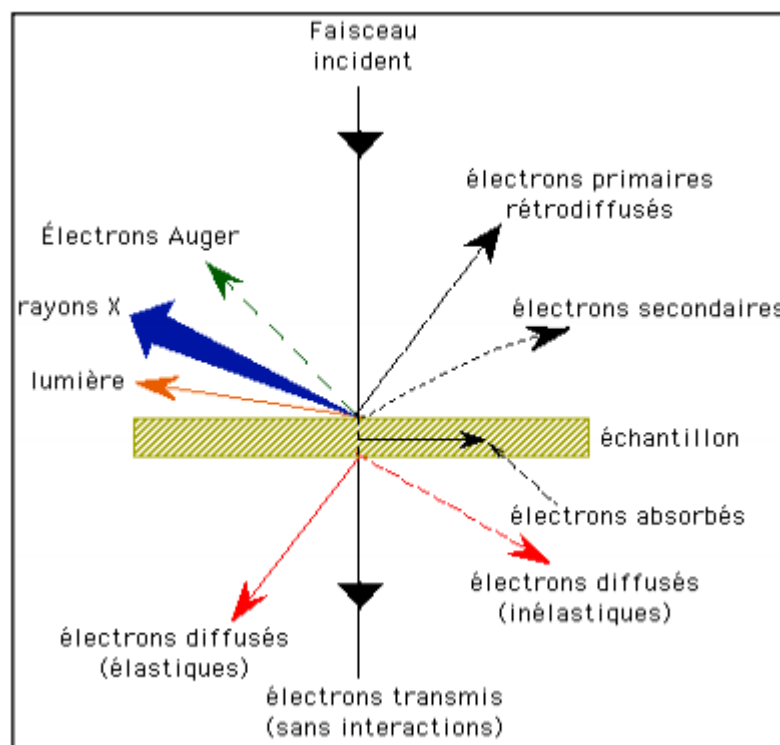


Figure II.15. Ensemble des radiations émises lors de l'interaction électron-matière [13]



Figure II.16. Photo du Microscope à balayage électronique (MEB) utilisé

4.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est une méthode d'analyse physico-chimique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet l'identification des composés à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructive. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface [14].

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. [2]

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en exposant cet échantillon à un faisceau de lumière infrarouge. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. L'ensemble des bandes observées dans un spectre infrarouge, permet l'identification des liaisons qui constituent le matériau analysé à partir des tables de référence [1].

Dans ce travail ont utilisé spécifiquement la plage infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5$ à $25\mu\text{m}$), car c'est dans cette région qu'ont lieu les vibrations fondamentales des molécules étudiées. Les liaisons chimiques absorbent le rayonnement à des longueurs d'onde spécifiques dépendant de leur nature et de leur conformation. Le rayonnement IR transmise par l'échantillon est reçu par le détecteur après avoir été codé par un interféromètre de Michelson (Figure 22).

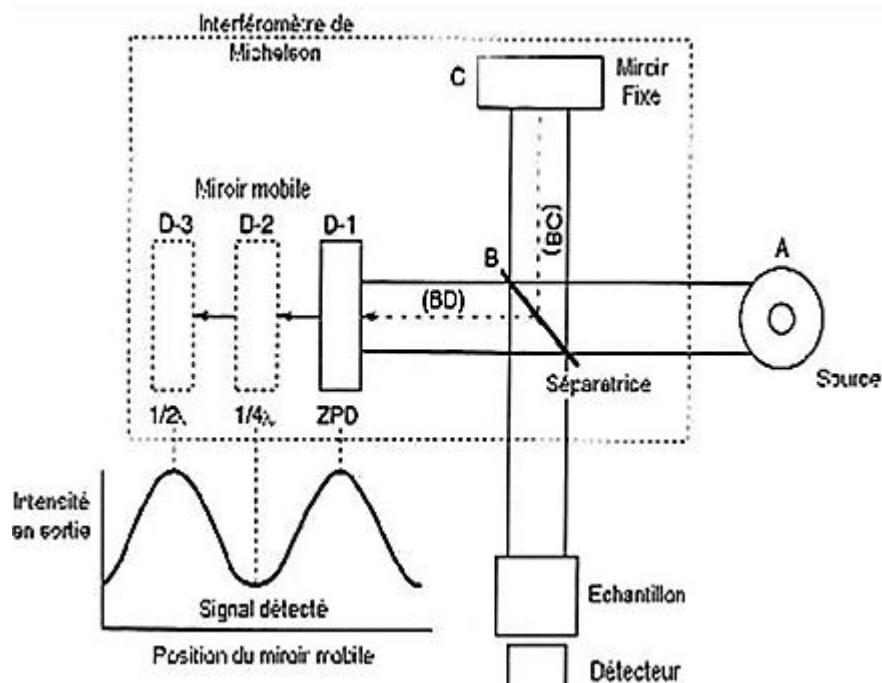


Figure II.17. Représentation schématique du spectromètre à transformée de Fourier



Figure II.18. Spectromètre IR à TF (ATR) (Agilent Cary640)

4.4. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique de caractérisation in situ qui permet de mesurer le flux de chaleur qui se produit au cours du changement d'état accompagné par un échange d'énergie (chaleur absorbée ou dégagée) pendant un temps donné [15]. Où la différence d'énergie entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset vide de référence est mesurée en fonction de la température ou du temps comme le montre la figure 24. Généralement, le programme de température pour une analyse par DSC est conçu de telle sorte que la température du support d'échantillon augmente linéairement avec le temps. L'échantillon de référence doit avoir une capacité thermique bien définie sur la gamme de températures d'analyse. La DSC est en général pilotée par un ordinateur et équipée d'un système de refroidissement à l'azote liquide [16].

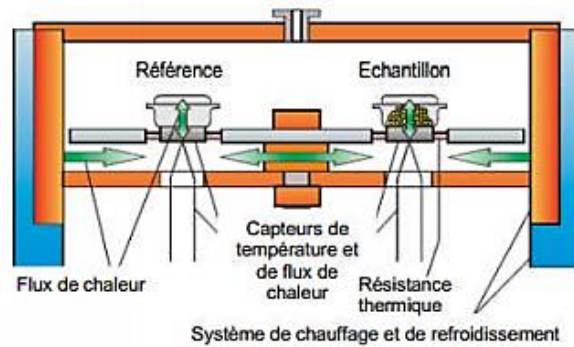


Figure II.19. Dispositif de mesure pour l'analyse DSC

L'échantillon est placé dans une capsule en aluminium puis dans une cellule de mesure en platine. Le chauffage est réalisé par un petit corps de chauffe et la température de chacune des deux cellules est contrôlée pour maintenir une pente (rampe) constante. Lorsque l'état de l'échantillon change, le corps chauffant de la cellule devra fournir un flux de chaleur différent pour maintenir la température au point de consigne. La différence entre les flux de chaleur dans les deux cellules est en principe entièrement liée aux caractéristiques thermiques de l'échantillon.

Dans le diagramme d'analyse thermique, on peut distinguer deux phénomènes :

- Les phénomènes endothermiques (fusion, transition de phase, transition vitreuse,...)
- Les phénomènes exothermiques (cristallisation, décomposition, polymérisation,...)

Parmi les applications classiques de la DSC, on peut citer :

-La détermination de la température de fusion, la température de transition vitreuse (T_g) des polymères, des verres métalliques et des liquides ioniques.

- Détermination de la variation des enthalpies de réaction, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.

-Les mesures de cristallinité.

-L'étude de la ségrégation de phase.

-Mesure de capacités calorifiques.

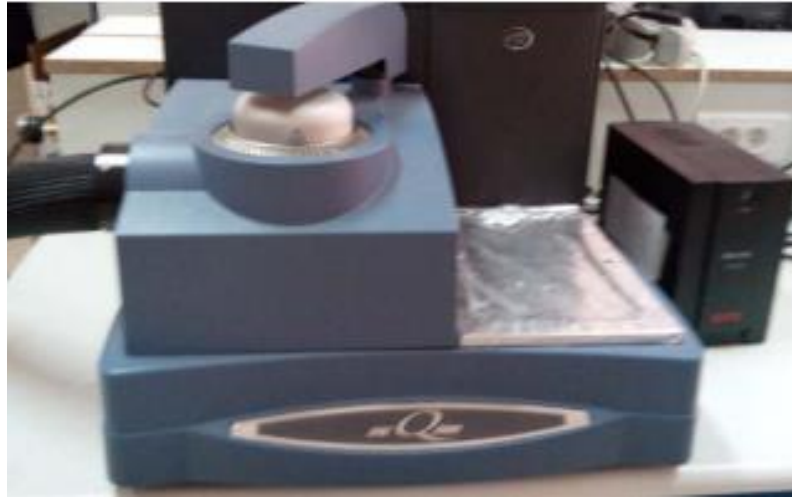


Figure II.20. Photographie de dispositif expérimentale de la DSC

4.5. Photoluminescence Stationnaire :

4.5.1. Définition et principe :

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple: on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation.

En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant. Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases : l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit.

L'excitation et l'émission peuvent être séparées par des étapes intermédiaires, ce qui conduit notamment à une différenciation deux types de luminescence: une fluorescence qui suit presque la luminescence Excitation immédiate (τ de l'ordre de 10^{-8} s) et phosphorescence à l'émission Il existe toujours après un temps plus long (τ peut aller d'une fraction de seconde à une fraction de seconde journée).

4.5.2. Description du spectromètre :

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B (Figure 26).

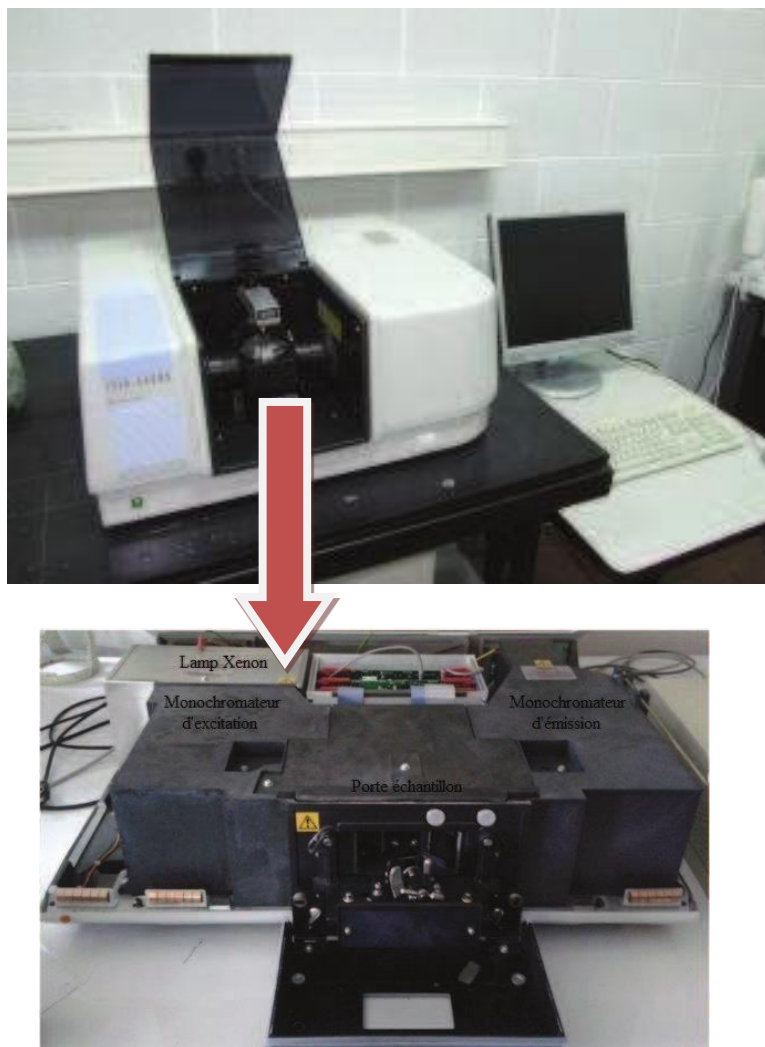


Figure II.21. Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B.

Cet appareil est un équipement de spectroscopie entièrement automatique, Se compose de deux parties interdépendantes: unité optique et unité de contrôle de mesure Et de traitement des données. La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon. Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission,

l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur. Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL-Winlab (Figure 27).

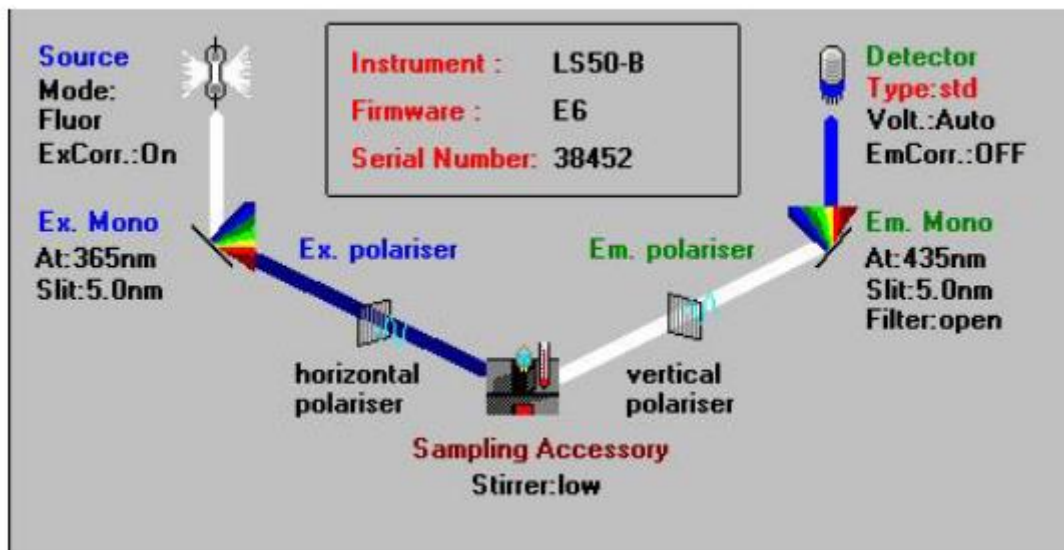


Figure II.22. Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL-Winlab.

Références

- [1] Antonieta Garcia Murillo, thèse doctorat. Université Claude Bernard Lyon I. 2002.
- [2] Mr Mohammed Salah Eddine HAMROUN, thèse doctorat, Université de Tlemcen, 2016.
- [3] R.K. Sharma, R. Ghose, *Ceram. Int.* 40 (2014) 3209–3214.
- [4] A. Boukerika a, b, L. Guerbous b, N. Brihi b ,2014, Ce-doped YAG phosphors prepared via sol–gel method: Effect of some modular parameters, *Journal of Alloys and Compounds* 614 (2014) 383-388
- [5] Y.C. Wu, S. Parol, O. Marty, M. Villanueva-Ibanez, J. Mugnier, *Opt. Mater.* 27 (2005) 1471–1479.
- [6] H.M.H. Fadlalla, C.C. Tang, S.Y. Wei, X.X. Ding, *J. Lumin.* 128 (2008) 1655–1659.
- [7] B. Allaoua. Thèse doctorat, Université de Jijel. 2014
- [8] I. Zoubir Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2017.
- [9] Méthode Spectrométriques d’analyse et de Acterisation Diffraction X, Axe « Génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne pp 7-8.
- [10] N. Bouchaala , Etude des propriétés structurale et physicochimique des systèmes nd-fe-co, Thèse de doctorat, Université de Sfax , 2017.
- [11] A. Juhin, Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimentale et théorique, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2008
- [12] M. SAHLI, Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène, Thèse de doctorat, Université des freres Mentouri de Constantine, 2015
- [13] C. Lgressus, « Microscopie électronique à balayage », *Techniques de l’ingénieur*, Ed CNRS, France, vol P1 (1995) p 865.

[14] L. Martinez, F. Agnely, J. Siepmann, B. Leclerc, M. Cotte, S. Geiger ET G. Couarraze
«Cross-linking of chitosan and chitosan /poly (ethylene oxide) beads: A theoretical treatment
» J. Contr. Release, 02 septembre (2007) -vol 67, p (339-348).

[15] Mme Gamra Tellouche, Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine, 2012

[16] Beneddine Khadîdja, Mémoire De Mastrer , Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen,
2017.

Chapitre III

Résultats et discussions

1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux ainsi qu'aux discussions relatives aux propriétés structurales et optiques du matériau composite élaboré à base d'une matrice polymère (polystyrène) et des nanoparticules d'YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) dopés par l'ion de terre rare Cérium (Ce^{3+}) synthétisées par le procédé sol-gel.

2. Étude par la technique de Diffraction des rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes DRX ont été effectuée au niveau de laboratoire de recherche de Monsieur Choukhou.Braham.Abderrahim à l'aide d'un diffractomètre de marque Miniflex600 avec un balayage de 2θ varie de 10 à 90 °, un pas de 0.02 °, et une vitesse (Speed) de 3°/min pendant 27 min. A titre de comparaison nous avons analysé trois échantillons : poudre polycristalline du YAG :Ce, film de polystyrène vierge et film composite YAG/PS.

La diffraction de rayons X sur une poudre donne accès à la phase du matériau. D'après le diffractogramme DRX montré sur la figure III.1 enregistré à température ambiante sur la poudre du YAG dopée ions cérium ($Y_3Al_5O_{12}$: 1% at Ce^{3+}) synthétisées par le procédé sol-gel et recuit à 1000 °C, on voit bien que nous avons la cristallisation de la poudre dans une structure cubique du groupe d'espace Ia3d et ses pics sont indexés conformément à la fiche JCPDS 79-1891.

La figure III.2 montre le diffractogramme DRX sur le film polystyrène pure. D'après ce résultat, on remarque que l'échantillon polymère, présence une large bande de faible intensité centrée autour de 23° (2θ) qui traduit la structure amorphe.

Sur La figure III.3 nous avons les diffractogramme DRX sur le film composite YAG/PS pour un rapport massique de 20 %. Les pics observé révèlent que le système composite YAG / PS combine entre la structure amorphe du polystyrène et la structure cristalline d'YAG par la diminution en intensité des pics par rapport au poudre YAG :Ce. Ces résultats prouve l'existence et la distribution homogène des nanoparticules de YAG : Ce au sein de la matrice polymère.

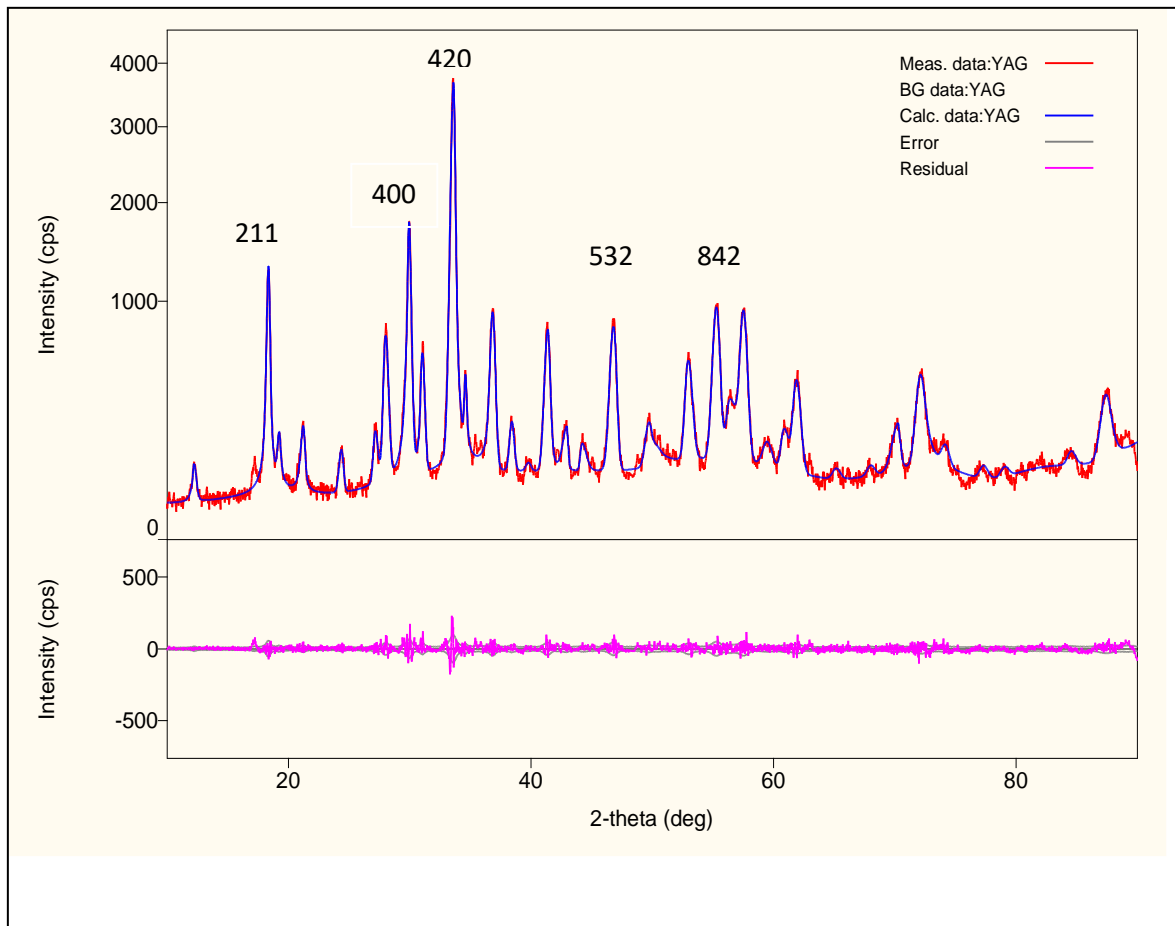


Figure III.1: Spectre DRX de la poudre d'YAG

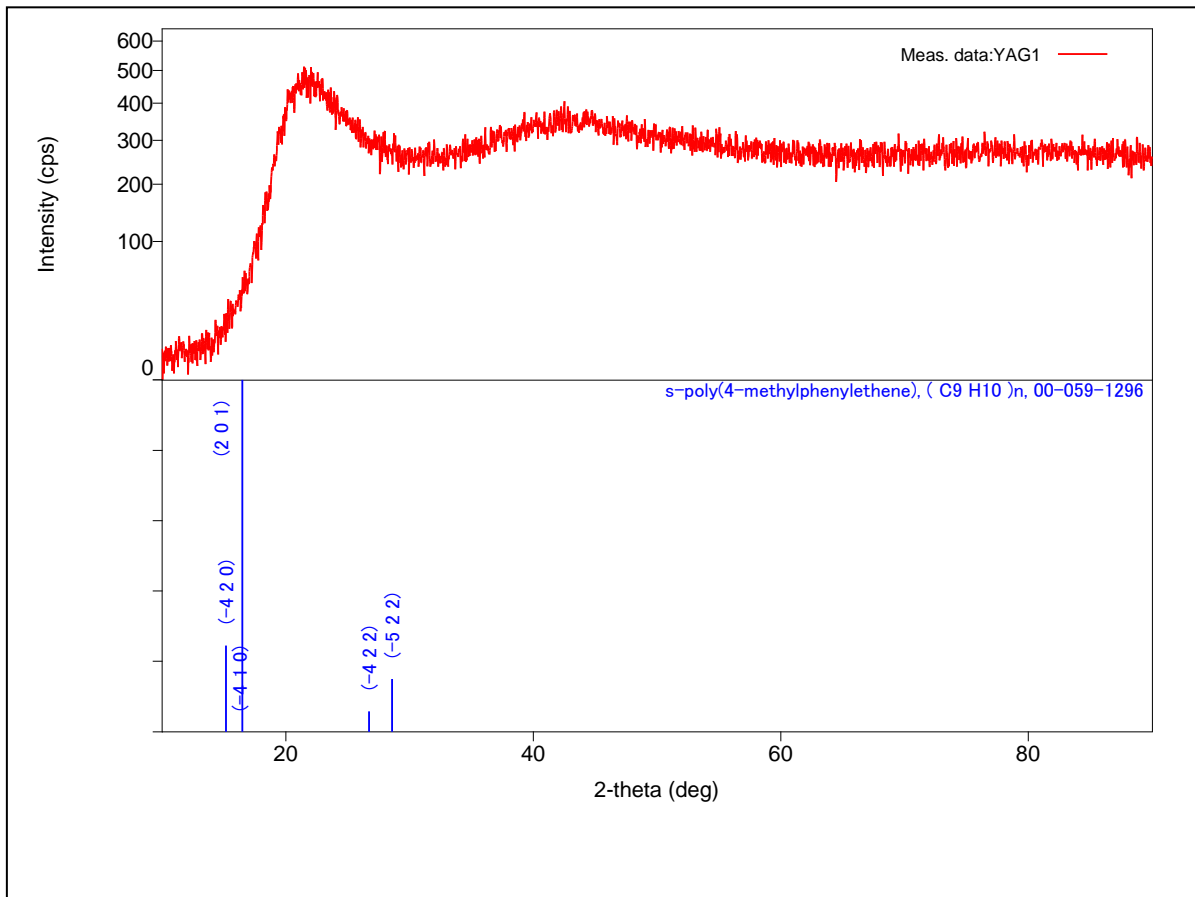


Figure III.2: Spectre DRX du film de polystyrène vierge.

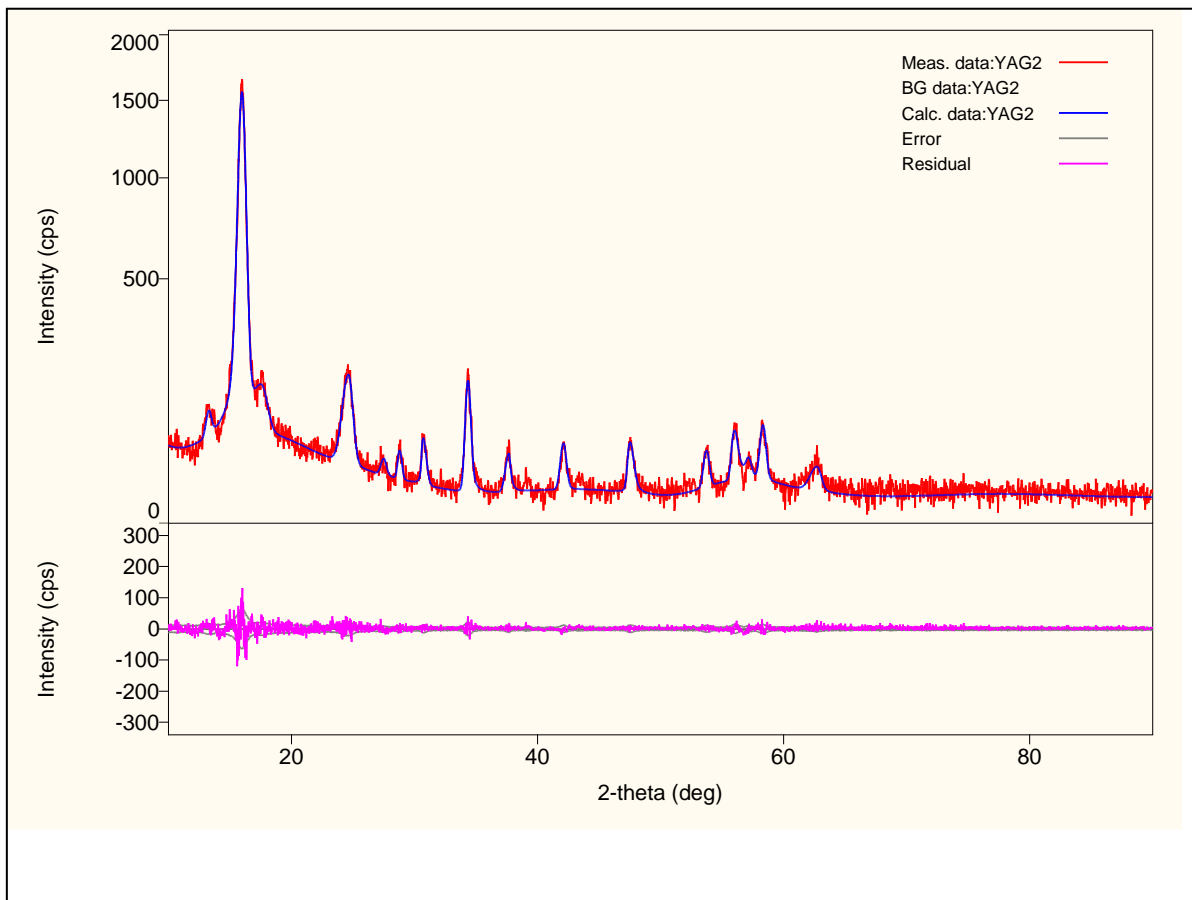


Figure III.3: Spectre DRX du matériau composite YAG/PS.

3. La morphologie des échantillons :

La dispersion et la distribution des nanoparticules dans la matrice polymère sont deux caractéristiques essentielles qui vont influencer sur les propriétés finales des composites. La dispersion traduit le niveau d'agglomération des renforts, tandis que la distribution reflète leurs homogénéités dans l'échantillon [1]

Une des contraintes fondamentales de développement des matériaux composites à matrice polymère est étroitement liée à la capacité de maîtriser une distribution homogène de la charge renforçant dans la matrice polymère ce qui nous permet de générer une interface nanoparticules /polymère importante [1]

Pour avoir la morphologie des nanoparticules noyées dans la matrice polymère, nous avons fait une analyse MEB au niveau de laboratoire URMER de marque HITACHI TM-1000 sous agrandissements 200 μm et sous vide pour éviter les interactions avec les éléments trouvant dans l'atmosphère afin d'obtenir des images de bonne qualité pour chaque type d'échantillon.

La morphologie du film de polystyrène vierge est illustrée dans la figure III.4. L'image MEB de l'échantillon polymère, ne montre aucune différence de contraste. Ce qui correspond à une surface lisse et homogène.

Les micrographes des échantillons du polystyrène chargé avec 10 et 40% d'YAG sont montrés dans la figure III.5 (a et b). La morphologie observée dans cette figure relève une bonne dispersion ainsi qu'une bonne distribution des particules d'YAG dans la matrice polystyrène, avec la formation des petits agrégats irréguliers.

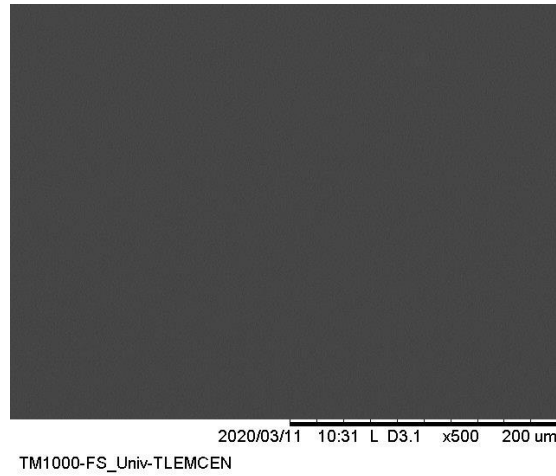
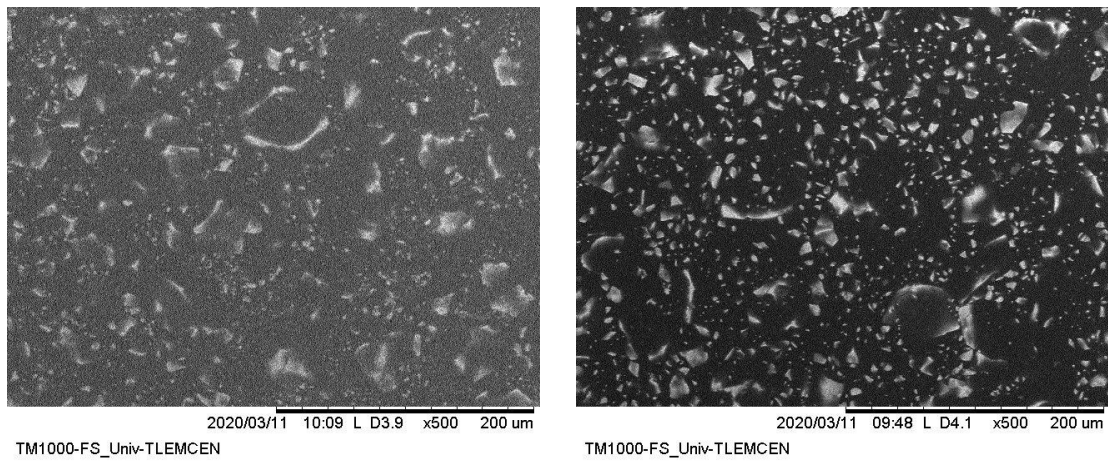


Figure III.4 : Morphologie MEB du film polystyrène vierge.



a)

b)

Figure III.5 : Morphologie MEB ; a) polystyrène chargé 10% d'YAG, b) polystyrène chargé 40% d'YAG.

4. Analyse thermique (DSC) :

Nous avons étudié le comportement thermique des films du polystyrène et ses composites chargés avec différents rapports de masse d'YAG :Ce par analyse enthalpique différentielle. Nous avons effectué un cycle de chauffage à une vitesse de 10°C/min dans une plage de température allant de 10°C à 300°C.

La figure III.8 présente les thermogrammes DSC du polystyrène vierge, polystyrène chargé 10% d'YAG:Ce et polystyrène chargé 40% d'YAG:Ce. Pour le polystyrène vierge, un comportement purement amorphe est observé sans cristallisation. La définition de la température de transition vitreuse T_g est très claire, elle se manifeste par une brusque variation de la capacité calorifique, Cette température peut être déterminée à partir de thermogramme par l'intersection du graphique et de la ligne médiane entre les deux lignes de base. La température est d'environ 75,81°C.

Il est évident que ces thermogrammes DSC présentent Presque la même allure, le seul phénomène enregistré est la différence de température de transition vitreuse pour chaque échantillon. Le tableau ci-dessous répertorie les valeurs de température de transition vitreuse des échantillons analysés :

Formulation	T_g (°C)
PS	75.81
PS/YAG (10%)	77.88
PS/YAG (40%)	97.16

Tableau III.1 : Les températures de transition vitreuse des différentes formulations YAG/PS.

Il est clair que l'introduction des nanoparticules d'YAG:Ce dans la matrice polystyrène conduit à une augmentation de la température de transition vitreuse. Cette constatation est due à l'existence des nanoparticules d'YAG:Ce entre les chaînes constitutives de la matrice

polystyrène ce qui réduit le volume libre entre les chaînes de polymère et conduits à l'augmentation de la température de transition vitreuse.

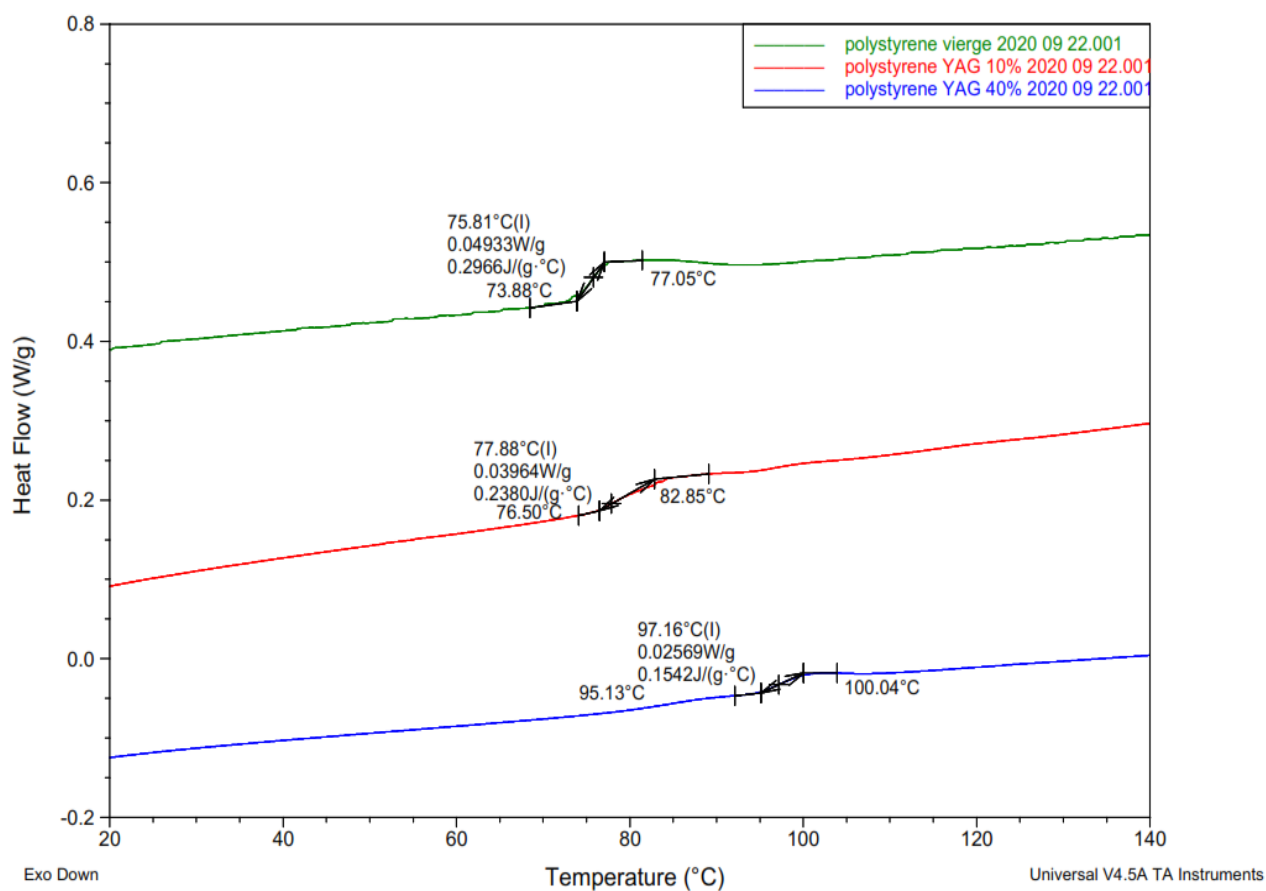


Figure III.6 : Thermogramme DSC du PS vierge, PS chargé 10% d'YAG et PS chargé 40% d'YAG.

5. Photoluminescence :

Il est important de faire la différence entre le spectre d'excitation de la luminescence et le spectre d'absorption. Ce dernier indique toutes les absorptions du cristal qui conduisent à l'atténuation du faisceau incident, alors que le premier n'enregistre que l'absorption qui mène à une émission radiative. On appelle spectre d'émission (ou spectre de luminescence) la variation de l'intensité de l'émission (contenue dans un intervalle unitaire de longueur d'onde) en fonction de la longueur d'onde de cette émission.

La figure III.6 montre le spectre d'excitation enregistré à température ambiante au niveau de centre de recherche nucléaire à Alger, obtenu pour la poudre de YAG dopée au Ce^{3+} dans le domaine 250-520 nm. On remarque l'existence de deux bandes d'absorption : une bande d'absorption très forte (intense) et très large dont l'intensité maximale est de 450 nm et l'autre bande est environ 340 nm d'intensité plus bas. Ces bandes sont attribuées aux transitions dipolaires électriques permises par le spin à partir du niveau fondamental 4f ($^2F_{5/2}$) vers les états excités 5d [5]. Sous l'influence du champ cristallin on a une levée de dégénérescence de la configuration 5d en cinq sous-niveaux et le niveau 4f vers deux niveaux 4f ($^2F_{5/2}$) et 4f ($^2F_{7/2}$).

Le spectre d'émission enregistré à température ambiante pour la poudre $Y_3Al_5O_{12}$: 1% at Ce^{3+} est présenté sur la figure III.7. Nous pouvons voir clairement une bande d'émission large et asymétrique centrée à environ de 530 nm. Cette bande est caractéristique des transitions entre le niveau excité le plus bas 5d1 vers les deux niveaux $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ de la configuration fondamentale 4f du Ce^{3+} dans la matrice YAG [2, 3].

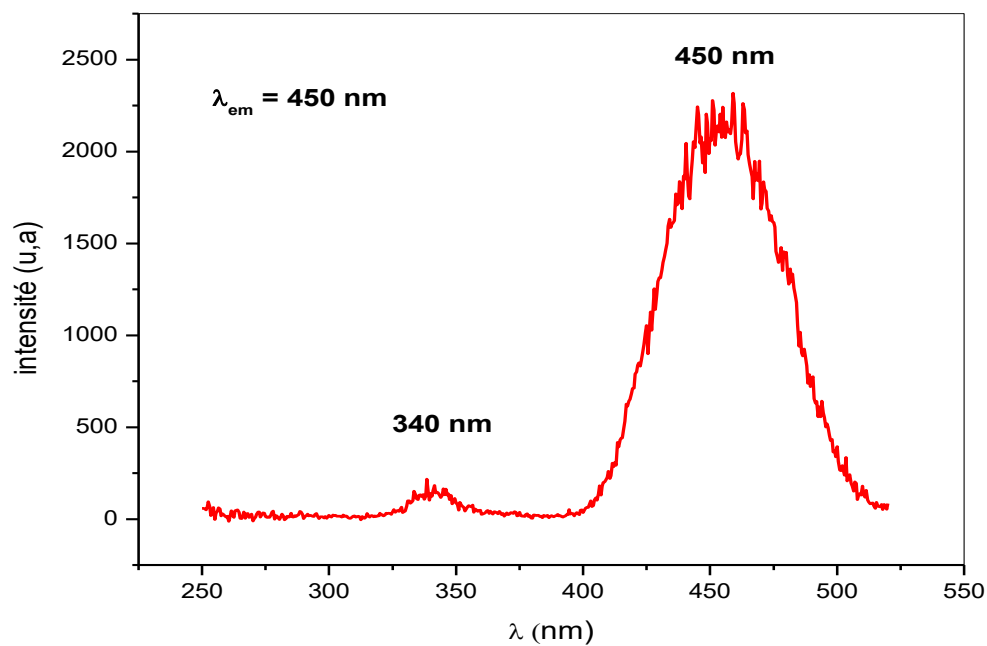


Figure III.7 : Spectre d'excitation de la poudre $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$

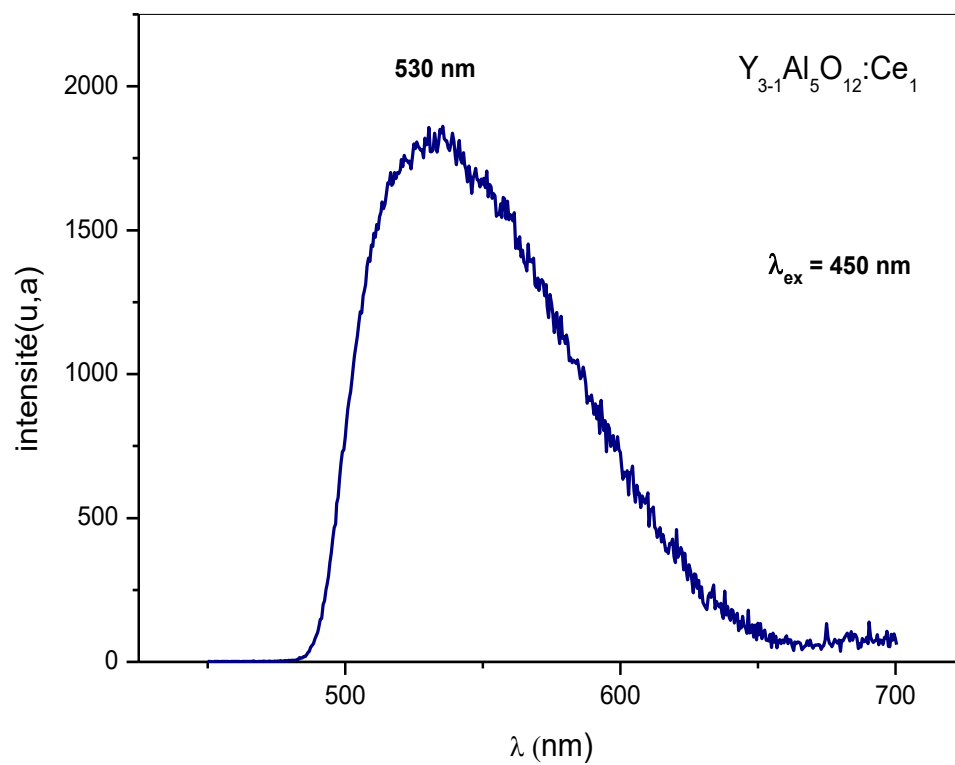


Figure III.8: Spectre d'émission de la poudre $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$

Références

- [1] M.Triaki, influence du taux d'argile sur la stabilité thermique et le comportement des mélanges polyéthylène à haute densité/polystyrène, thèse de magister, UNIVERSITE DE BOUMERDES, 2012.
- [2] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, Synthesis and luminescence properties of YAG:Ce nanopowder prepared by the Pechinimethod, Adv. Powder. Technol. 23 (2012) 324–327.
- [3] P. Rai, M-K. Song, H-M. Song, J-H. Kim, Y-S. Kim, I-H. Lee, Y-T. Yu, Synthesis, growth mechanism and photoluminescence of monodispersed cubic shape Ce doped YAG nanophosphor, Ceram. Int. 38 (2012) 235–242.

Conclusion générale

Conclusion générale

Durant ce travail, nous nous sommes attachés à une contribution scientifique consacrée à l'étude des composites à base de polystyrène. Dans laquelle nous avons essayé de trouver les bonnes conditions et les meilleurs paramètres d'élaboration d'un matériau composite à base d'une matrice polymère (polystyrène) et des nanoparticules fluorescentes d'YAG ($Y_3 Al_5 O_{12}$) dopés par l'ion de terre rare Cérium (Ce^{3+}) avec une distribution homogène.

Nous avons également étudié l'effet des nanoparticules d'YAG:Ce sur les propriétés structurales et optiques du polymère polystyrène en fonction de plusieurs paramètres de synthèse sur les films composites élaborés.

Les micrographes obtenus par microscopie MEB montrent que les particules d'YAG sont bien dispersées et distribuées au sein de la matrice polystyrène.

Les résultats de diffraction DRX montrent que les structures des différents matériaux composites obtenus sont combinées entre la structure cristalline des nanoparticules d'YAG et la structure amorphe du polystyrène.

L'incorporation des nanoparticules d'YAG:Ce augmente la température de transition vitreuse T_g de 75.81 °C à 77.88 °C pour un pourcentage de 10% d' YAG:Ce et à 97.16 °C pour un pourcentage de 40 %. L'ajout d' YAG:Ce dans ces composites a apporté une amélioration de l'allongement à la rupture et se traduit par l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques. Et ralentit la dégradation thermique de la matrice polystyrène.

La préparation des films composite par polymérisation des polymères Acrylate de Butyle (Abu) et Méthacrylate de 2-HydroxyEthyl (HEMA) relèvent une mauvaise dispersion ainsi qu'une mauvaise distribution des nanoparticules de YAG :Ce dans la matrice, avec la formation des agrégats irréguliers. Pour cela le polymère polystyrène reste le plus favorable.

Le spectre d'émission de la poudre $Y_3Al_5O_{12}$: 1% at Ce^{3+} est a montré une bande d'émission large et asymétrique centrée à environ de 530 nm. Cette bande est caractéristique des transitions entre le niveau excité le plus bas $5d_1$ vers les deux niveaux $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ de la configuration fondamentale 4f du Ce^{3+} dans la matrice YAG.

Pour une étude complète nous avons pensé de faire la photoluminescence stationnaire pour voir la variation d'émission des films composites élaborés, aussi les techniques DMA, ATG et FTIR. On n'a pas pu finaliser ce travail à cause de la crise sanitaire **COVID 19**. Pour cela on a plusieurs perspectives à réaliser dans la proche future.

Les résultats obtenus sont très encourageants et les propriétés spectroscopiques du composé peuvent être adaptées aux exigences spécifiques des applications envisagées. Nous espérons que ce premier travail sera suivi du développement nécessaire à l'optimisation et à l'implantation de cette approche dans des dispositifs réels.

في هذا العمل، قمنا بتطوير أغشية من مركبات الوامضة $Y_3Al_5O_{12}$ المطعمة بأيونات السيريوم Ce^{3+} ومبعثر في مصفوفة بوليمر بولسترين (PS) بنسب كتلة جسيمات نانوية مختلفة. تتمثل مزايا استخدام بوليمر البولسترين في تكلفته المنخفضة، ومقاومته الجيدة للتدهور الحراري والضوء، وغير القابل للتحلل الحيوي، والمرونة والشفافية العالية على نطاق واسع من الأطياف. أجريت هذه الدراسة لتحديد تأثير الجسيمات النانوية على الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية.

Abstract

In this work, we have developed films of $Y_3Al_5O_{12}$ scintillator composites doped with cerium Ce^{3+} dissolved in a polystyrene (PS) polymer matrix with different nanoparticle mass ratios. The advantages of using the polystyrene polymer lie in its low cost, its good resistance to thermal deterioration and to light, non-biodegradable, its flexibility and its high transparency over a wide range of spectra. This study is carried out in order to determine the influence of nanoparticles on the structural and optical properties of films

Résumé

Dans ce travail, nous avons développé des films de matériaux composites de scintillateur $Y_3Al_5O_{12}$ dopés ion cérium Ce^{3+} et dispersé dans une matrice polymère polystyrène (PS) avec différents rapports de masse de nanoparticules. Les avantages de l'utilisation du polymère polystyrène résident dans son faible coût, sa bonne résistance à la détérioration thermique et à la lumière, non biodégradable, sa flexibilité et sa transparence élevée sur une large gamme de spectres. Cette étude est réalisée afin de déterminer l'influence des nanoparticules sur les propriétés structurales et optiques des films.