

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR
- ANNABA-



جامعة باجي مختار - عنابة
Année / 2018

Faculté des Sciences
Département de Chimie

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences

Option : Chimie Physique des matériaux

THÈME

**Elaboration et Etude des Poudres
Nanostructurées de FeS₂ Obtenues par Broyage
Haute Energie.**

Présentée par :

Mr. GHRIEB Sifi

Directeur de Thèse :

Mr. Djekoun Abdelmalik

Prof, Université d'Annaba

Devant le jury :

Président :

Mr. Ferkous Fouad

Prof

Université d'Annaba.

Examineurs :

Mr. Amara Otmani

Prof

Université de skikda.

Mr. Djamel Omeiri

Prof

Université de skikda.

Mr. Bensouici Faycal

MCA

Université Boumerdes

Mme Bouchelaghem Wahiba

MCA

Université d'Annaba.

Membre Invité :

Mr. A. BEIABBES

Prof

Université Bouira.

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR
- ANNABA-



جامعة باجي مختار - عنابة
Année / 2018

Faculté des Sciences
Département de Chimie

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences

Option : Chimie Physique des matériaux

THÈME

**Elaboration et Etude des Poudres
Nanostructurées de FeS₂ Obtenues par Broyage
Haute Energie.**

Présentée par :

Mr. GHRIEB Sifi

Directeur de Thèse :

Mr. Djekoun Abdelmalik

Prof, Université d'Annaba

Devant le jury :

Président :

Mr. Ferkous Fouad

Prof

Université d'Annaba.

Examineurs :

Mr. Amara Otmani

Prof

Université de skikda.

Mr. Djamel Omeiri

Prof

Université de skikda.

Mr. Bensouici Faycal

MCA

Université Boumerdes

Mme Bouchelaghem Wahiba

MCA

Université d'Annaba.

Membre Invité :

Mr. A. BEIABBES

Prof

Université Bouira.

REMERCIEMENTS

Remerciant tout d'abord Dieu puissant de m'avoir donné la force de réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'élaboration des matériaux au département de Physique, sous la direction de Monsieur **Abdelamlik. DJEKOUN**, professeur à l'université d'Annaba ; Je le remercie vivement pour son soutien, son travail toujours impeccable ainsi que ses précieux conseils.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait **M^r Ferkouss Fouad**, Professeur à l'université d'Annaba, en étant le président de mon jury.

Je tiens à remercier **M^{ers} Amara Otmani et Djamel Omeiri**, Professeurs à l'université de Skikda, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse ainsi que pour le jugement de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance envers **M^{me} Bouchelaghem Wahiba**, Maître de Conférences à l'université de Annaba, d'avoir accepter examiner ce travail.

Ma sympathie s'adresse également à **M^r Bensouici Faycal**, Maître de conférence à l'université de Boumerdes, d'avoir accepté participer à cette critique.

Ma gratitude va également à Messieurs : **A. BEIABBES**, Professeur à l'université de Bouira ; Professeur **BRADAI Djamel** de l'Université des Sciences et Technologies Houari Boumédiène USTHB; **MOHAMED Benabdeslem** Professeur à l'université de Annaba ; **NAOUAM Boudinar** Maître de Conférence à l'université de Annaba ; **Hiba Azzedine** de l'université de M'Sila et Le Colonel **BOUDIAF Acheref** de l'Ecole Militaire Polytechnique Bordj-El-Bahri pour leurs nombreux conseils et leurs aide pendant tout ce temps ainsi que pour leurs grande disponibilité, leurs collaboration et leurs riches discussions, et à tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé

Ce travail consiste à l'élaboration et la caractérisation des poudres de FeS_2 obtenues par broyage mécanique à haute énergie en voie sèche (Mécanosynthèse). Plusieurs techniques d'investigation complémentaires ont été utilisées afin de mieux comprendre le processus de formation de l'alliage FeS_2 (pyrite).

Les caractérisations morphologique, structurale, microstructurale, optique et hyperfine ont été faites par microscopie électronique à balayage, diffraction de rayons X en utilisant un programme d'affinement structural Celref3, spectrométrie Mössbauer et spectrophotométrie.

L'analyse microstructurale, réalisée par l'affinement des profils de raies de diffraction montre le caractère nanocristallin des poudres obtenues. Les observations morphologiques ont montré l'existence d'une large distribution de la taille et la forme des particules de poudres broyées. Un affinement considérable est observé pour des temps plus longs.

L'analyse par spectrométrie Mössbauer a montré l'émergence d'un doublet au centre du spectre dont l'intensité croît avec le temps de broyage. Les paramètres hyperfins du doublet sont comparables à ceux de la phase FeS_2 (pyrite). Le spectre Mössbauer, correspondant à 6 h de broyage, présente sextuplet magnétique Fe- α et deux doublets paramagnétiques. Le premier, est associé à la phase FeS_2 (pyrite) et le deuxième, est attribué au sulfate de fer $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (szomolnokite).

Les valeurs du coefficient d'absorption ainsi que l'énergie du gap obtenues confirment la possibilité d'utilisation de la pyrite dans les applications photovoltaïques.

Mots clés: Nanomatériaux, Mécanosynthèse, Pyrite, diffraction de rayons X, Microscopie électronique à balayage, Spectroscopie Mössbauer.

Abstract

Nanostructured pure FeS₂ (Pyrite) powders have been prepared from metallic iron and sulphur, using high energy planetary ball-mill. Changes in structural, morphological, hyperfine and optical properties of the powders during mechanical alloying have been examined by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Fe Mössbauer spectrometry and spectrophotometry.

The SEM micrographs show a progressive refinement of the particles size with milling time. Considerable refinement is observed for longer times.

The XRD reveal the formation of FeS₂ phase and α -Fe to nanometric scale after 1 h of milling, After 12 hours, metallic iron is completely consumed, while the obtention of pure pyrite FeS₂ phase is achieved after 72 hours. After 1 h of milling, the Mössbauer spectrum shows a superposition of a paramagnetic doublet with chemical shift = 0.32 mm/s and quadrupole splitting = 0.63 mm/s which are well expected for FeS₂ with the pyrite structure and a magnetic sextet characterized by a hyperfine field of $B_{hf} = 32.96$ T attributed to unmilled α -Fe. The Mössbauer spectrum, corresponding to 6 h of milling, has a magnetic sextuplet Fe- α and two paramagnetic doublets. The first is associated with the FeS₂ phase (pyrite) and the second is attributed to iron sulphate FeSO₄H₂O (szomolnokite). The values of the absorption coefficient as well as the gap energy obtained confirm the possibility of using pyrite in photovoltaic applications.

Key words: Nanomaterials, Mechanical alloying, Pyrite, X-ray diffraction, Scanning electron microscopy, Mössbauer spectrometry.

ملخص

يتضمن هذا العمل تحضير و وصف مساحيق FeS_2 التي تم الحصول عليها بواسطة الطحن الميكانيكي ذو الطاقة العالية بطريقة جافة (الميكانوسنتاز). تم استخدام العديد من تقنيات التحقيق التكميلي لفهم أفضل لعملية تشكيل سبيكة FeS_2 (البيريت). تم إجراء التوصيفات المورفولوجية ,والبنوية ,والبنائية الدقيقة ,والبصرية ,و فائقة الدقة (الإبرينية) عن طريق مسح المجهر الإلكتروني ، إنعراج الأشعة السينية باستخدام برنامج التحسين الهيكلي Celref3 ، مطيافية Mössbauer وقياس الطيف الضوئي. يبين التحليل المجهرية ، الذي تم إجراؤه عن طريق تحسين ملامح خط الانعراج ، طبيعة البلورات النانوية للمساحيق التي تم الحصول عليها. وقد أظهرت الملاحظات المورفولوجية وجود توزيع واسع لحجم وشكل جزيئات المساحيق. صقل مهم لوحظ لأوقات طحن أطول.

أظهر التحليل الطيفي Mössbauer ظهور طبقة مزدوجة في مركز الطيف الذي تزداد شدته مع وقت الطحن. المعلومات فائقة الدقة (الإبرينية) للمزدوج يمكن مقارنتها بنظيرتها في مرحلة (البيريت). يمتلك الطيف Mössbauer ، المطابق لـ 6 ساعات من الطحن ، سداسي المغنطيسية $Fe-\alpha$ واثنين من الثنائيات البارامغناطيسية. يرتبط الأول بمرحلة FeS_2 (البيريت) والثاني يعود إلى كبريتات الحديد ($FeSO_4 \cdot H_2O$ (szomolnokite)).

تؤكد قيم معامل الامتصاص وطاقة الفجوة المتحصل عليها إمكانية استخدام البيريت في التطبيقات الضوئية.

الكلمات المفتاحية: المواد النانوية ، التركيب الميكانيكي ، البيريت ، إنعراج الأشعة السينية ، المجهر الإلكتروني الماسح ، مطيافية Mössbauer.

Table des matières

Résumé	
Introduction Générale :.....	01
CHAPITRE I : Les Nanomatériaux	03
I.1.Introduction :.....	04
I. 2 Les nanomatériaux.....	04
I. 3 Classification des nanomatériaux.....	07
I.3.1. Amas d’atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle.....	07
I.3.2. Nanocapsules.....	08
I. 3.3. Les nanostructures 1 D et 2D (Films minces, multicouches, revêtement, dépôt)	08
I. 3.4. Les nanostructures 3D (matériaux nanophasés)	09
I.4. Propriétés des nanomatériaux	10
I.5. Propriétés optiques des nanomatériaux	13
I. 6. Domaine d’application des nanomatériaux.....	13
I.6.1. Environnement	15
I.6.2. Energie	15
I.6.3. Santé	15
I.6.4. Chimie et matériaux	16
I.6.5. Aéronautique et spatial	16
I.7. Elaboration des nanomatériaux	16
I.7.1.Elaboration par voie physique	17
I.7.2.Elaboration par voie chimique	17
I.7.3.Elaboration par voie mécanique	17
I.8. Conclusion	17
I.9. La Mécanosynthèse (broyage à haute énergie)	18
I.9.1. Principe du broyage.....	18
I.9.2. Mécanismes de formation	19
I.10. Différents types de broyeurs	20
I.10. 1. Broyeur attriteur	21
I.10.2. Broyeurs planétaire.....	21
I.10.3. Broyeur vibratoire	22
I.11. Domaine d’application du broyage mécanique haute énergie	23

I.11.1. Transformations allotropiques	23
I.11.2. Eléments immiscibles.....	24
I.11.3. Amorphisation	24
I.12. Paramètres de broyage.....	25
I.12.1 Paramètres liés aux types de poudres	25
I.12.2. Paramètres liés au système broyeur.....	25
I.12.2.1.Paramètres contrôlables	26
I.12.2.2.Paramètres difficilement contrôlables	28
I.13. Conclusion	30
Références bibliographiques	31
Chapitre II. Méthodes Expérimentales et Système FeS₂	
II. 1. Introduction	35
II.2.préparation des poudres FeS ₂ et conditions expérimentales.....	35
II.3. Broyage mécanique à haute énergie (Mécanosynthèse)	37
II.3.1. Description de l'appareil	37
II.3.2. Techniques des broyeurs planétaires	39
II. 4. Techniques de caractérisation	39
II.4.1. Microscopie électronique à balayage	39
II. 4.2. Diagramme de diffraction des rayons X.....	41
II.4.2.1. Principe	41
II. 4.2.2. Taille des cristallites	42
II.4.2.3. Calcul du paramètre de maille	42
II.4.2.4. Méthodes de calcul de la taille de grain	42
II.4.2.5. Affinement des diffractogrammes X	43
II. 4.2.6. Montage expérimental	44
II.4.3. Spectrométrie Mössbauer	44
II.4.3.1. Principe	45
II.4.3.2. Déplacement isomérique δ (mm.s ⁻¹)	46
II.4.3.3. Séparation quadripolaire ΔE_Q (mm.s ⁻¹)	46

II.4.3.5. Dispositif expérimental	47
II.4.3.5.1. Enregistrements des spectres Mössbauer.....	47
II.4.3.5.2. Spectres Mössbauer et ajustement	47
II.4.4. Spectrophotométrie UV-Visible	49
II.4.4.1. Principe :.....	49
II.5. Généralités sur le Fer et le Soufre	51
II.5.1. Introduction	51
II.5.2. Les éléments purs: le fer et le soufre	51
II.5.2.1. le Fer.....	51
II.5.2.2. le Soufre	52
II.5.2.2.1. Etats du soufre	53
II.5.2.2.2. Propriétés physico-chimiques	53
II.5.3. Caractéristiques du diagramme d'équilibre Fer-Soufre	54
II.5.4. L'alliage FeS ₂	55
II.5.5. Propriétés physique de la pyrite	55
II.5.6. Structure cristallographique	57
II.5.7. Comparaison chimique, structurale et électrochimique entre Pyrite synthétique et	--
II. 4.3.4. Champ magnétique hyperfin H (Tesla)	46
naturel utilisées dans les batteries au lithium	
II.5.7.1.Composition chimique	58
II.5.7.2.Caractérisation physique	59
II.5.7.3.Caractérisation structurale	60
II.5.8. Différentes méthodes d'élaboration de la pyrite	62
II.5.8.1.Films de pyrite FeS ₂ obtenus par sulfuration de films pré-déposés en fer	62
II.5.8.2.Les Films Minces de pyrite Préparés par pulvérisation Pyrolysis	63
II.5.9. Les Propriétés optiques.....	65
Références bibliographiques	66

Chapitre III Résultats Expérimentaux et Discussions		69
Introduction.....		70
III.1. Etude morphologique des poudres broyées.....		75
III.1. 1. Analyse de la composition chimique.....		74
III.2. Etude par diffraction de rayons X.....		76
III.2.1. Paramètres cristallins		80
III.2.2. Evolution de la taille de cristallites et des microdéformations.....		81
III.3. Etude par Spectrométrie Mössbauer.....		83
III.3.1. Introduction.....		83
III.3.2. Spectres Mössbauer.....		84
III.4. Propriétés optiques.....		86
III.5. Conclusion.....		88
Références bibliographiques		90
Conclusion Générale.....		92

Liste Des Figures

Figure I. 1: Exemples d'objets fabriqués ou présents dans la nature dans une échelle de taille en nanomètres.....	06
Figure I. 2: Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques.....	07
Figure I.3 : Représentation d'une nanocapsule.....	08
Figure I.4 : les nanofils.....	09
Figure I.5 : Déformation superplastique d'un nanomatériau massif à base de Cu.....	10
Figure I.6 : Fraction d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium.....	11
Figure I.7: Spécificités des nanomatériaux (Fort rapport entre les dimensions de Surface et de volume augmente les phénomènes de surface et d'interface).....	12
Figure I.8 : Schéma d'un nanomatériau massif en transmission (image en haute résolution) d'un massif (Localisation des joints de grains et des joints triples).....	13
Figure I.9 : <i>Principe du broyage mécanique, formation d'agrégats par chocs mécaniques.....</i>	18
Figure I.10 : <i>Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage.....</i>	20
Figure I.11 : Broyeur attriteur.....	21
Figure I.12 : Broyeur planétaire P7.....	22
Figure I.13: <i>Broyeur vibrant Spex 8000.....</i>	22
Figure I.14: <i>Représentation schématique des domaines d'application du broyage mécanique haute énergie.....</i>	24
Figure I.15 : Effet du type de broyeur sur l'évolution de la taille des cristallites du fer pur en Fonction du temps de broyage.....	26
Figure I.16: Influence de l'intensité de broyage sur la variation de la taille des cristallites du fer pur en fonction du temps de broyage.....	27
Figure. II.1. : Image d'une boîte à gants.....	36
Figure II.2 : Broyeur planétaire "pulvérisette 7".....	37
Figure II.3 : Principe de fonctionnement du broyeur planétaire.....	38
Figure II.4 : Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6340F.....	40
Figure II. 5 : Microscope électronique à balayage Philips XL 30 résolution 3nm.....	40
Figure II.6 : Représentation des conditions de Bragg dans un cristal.....	41
Figure II.7 : Illustration montrant la définition de β à partir du pic de Diffraction des rayons X	43
Figure II.8 : Schéma de principe d'un diffractogramme.....	44

Figure II.9 :Principe théorique de la résonance Mössbauer.....	46
Figure II.10: Illustration simplifiée et dispositif expérimental de Spectrométrie Mössbauer en transmission.....	47
Figure II.11: Spectre Mössbauer d'un échantillon de fer pur, réalisé à température ambiante.....	48
Figure. II.12 : Diagramme d'un spectrophotomètre UV-visible.....	50
Figure II.13: Structure du fer α	52
Figure II.14: Diagramme d'équilibre de phases du système fer-soufre.....	54
Figure II.15: Solubilité du soufre dans le fer α et le fer γ	55
Figure II.16: (a) Structure cristallographique de la pyrite, (b) Coordination de l'atome Fe (configuration octaédrique déformée), (c) Coordination de l'atome S (configuration tétraédrique déformée).....	57
Figure II.17: Répartition des granulométries des échantillons FeS ₂ naturels et synthétiques mesurés par Microtrac.....	59
Figure II.18: Images SEM de FeS ₂ : (a) naturel; et (b) synthétique à $\times 500$ fois.....	59
Figure II.19: Images SEM des échantillons FeS ₂ : (a) naturel; et (b) synthétique à $\times 500$ fois.....	60
Figure II.20: diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des échantillons FeS ₂ naturels et synthétiques avec rayonnement CuK α	61
Figure II.21: Capacités spécifiques moyennes de substances naturelles et synthétiques FeS ₂ en fonction de la densité de courant.....	62
Figure II.22 : Diagramme à rayons X d'un film FeS ₂ recuit à T = 823°K pendant 6 h.....	63
Figure II.23 : Diffraction des rayons X de (a) film cultivé et (b) film sulfuré à 350 ° C.....	64
Figure II.24 : la courbe $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie de photon.....	65
Figure III.1: Micrographies de la poudre de FeS ₂ obtenues par MEB : non broyée (a), broyée 1h (b) et 3h (c) avec mise en évidence de la structure en lamelles (d).....	72
Figure III.2 : Evolution morphologique des particules de poudre du mélange FeS ₂ après différents temps de broyage: 6 h (e), 24h (f) et 72h (g).....	73
Figure III.3 : Spectres d'analyse quantitative par EDS et compositions atomiques des particules de la poudre du mélange FeS ₂ après différents temps de broyage.....	75
Figure III. 4: Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange FeS ₂ broyé en fonction du temps de broyage.....	77
Figure III.5 : Diffractogrammes du mélange des poudres de FeS ₂ obtenues par broyage haute énergie : 0h (a) et 12h (b).....	78

Figure III.6: Variation du paramètre cristallin du mélange FeS ₂ en fonction du temps de broyage.....	80
Figure III.7: Evolution de la taille des cristallites et des microdéformations de la pyrite (FeS ₂) en fonction du temps de broyage.....	82
Figure III.8 : Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, du mélange de la poudre FeS ₂ en fonction du temps de broyage.....	84
Figure III.9: Spectre Mössbauer du mélange de FeS ₂ après 1 h de broyage.....	85
Figure III.10 : <i>Coefficient d'absorption (α) en fonction de la longueur d'onde pour le film mince de FeS₂. Après 24 heures de broyage.....</i>	87
Figure III.11 : Variation de l'absorption α en fonction de l'énergie des photons $h\nu$	88
Figure III.12 : $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$	88

Liste des Tableaux

Tableau I .1:Tableau I.1 : La définition des nanomatériaux.....	05
Tableau I. 2: Domaines d'applications par type des nanomatériaux.....	14
Tableau I.3: synthèse des caractéristiques physiques de certains broyeurs.....	28
Tableau II.1: Paramètres de broyage des alliages FeS ₂	36
Tableau II.2: Les phases solides du système Fe-S.....	56
Tableau II.3: les Compositions du Fer et du Soufre dans la pyrite naturelles et synthétiques	58
Tableau II.4 : Les éléments d'impureté (en% en poids) trouvés dans les conditions naturelles et Synthétique FeS ₂	58
Tableau II.5: Le paramètre de maille et le paramètre de position du soufre de la pyrite FeS ₂ dans les échantillons naturels et synthétiques.....	61
Tableau III.1 : Composition des particules de FeS ₂ avant et après 6 h et 48 h de broyage.	74
Tableau III.2: Paramètres hyperfins et l'aires relatives déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer de la poudre de FeS ₂ en fonction du temps de broyage.....	86

Introduction Générale

Les nanomatériaux ont été largement étudiés au cours de cette dernière décennie en raison des applications potentielles extrêmement variées. Ce sont des matériaux dont la taille des cristallites, selon au moins une direction, est de l'ordre de quelques nanomètres (1 à 100 nm). Leur spécificité découle de deux caractéristiques, une très faible taille d'où l'absence de défauts, et un fort rapport entre les dimensions de surface et de volume.

Les nanomatériaux intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique, etc. Ils peuvent se présenter sous forme de métaux, des céramiques ou des composites constitués de phases cristallines, quasicristallines ou amorphes, caractérisés par la présence d'une fraction d'atomes associés à une zone inter-faciale avec un arrangement désordonné appelée communément joint de grain dans le cas des poudres nanostructurées. La particularité de ces matériaux est qu'ils présentent une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques très différentes, par comparaison à celles du matériau massif.

L'élaboration des nanomatériaux repose sur des voies d'élaboration extrêmement variées. Parmi ces modes de synthèse, nous pouvons citer, la méthode de chimie douce (sol-gel, précipitation), de consolidation des clusters d'atomes ou le traitement thermique d'une phase métastable, la dévitrification partielle d'une phase métallique amorphe, jets atomiques, dépôt de plasma, la mécanosynthèse.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration, par broyage mécanique haute énergie et la caractérisation par différentes techniques des poudres nanométriques de la pyrite (FeS_2) synthétique à très forte vocation industrielle. Cette technique permet la réalisation d'alliages de taille nanométrique et les matériaux obtenus sont des poudres homogènes facilement industrialisable. C'est une méthode de synthèse qui permet de produire de larges quantités de poudres amorphes et nanocristallines.

L'objectif de notre étude, est de comprendre l'influence du broyage sur les propriétés structurales, microstructurales, hyperfines, et optiques de la pyrite. Plusieurs et différentes techniques complémentaires ont été utilisées pour caractériser les poudres nanostructurées à savoir, la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie Mössbauer et la spectrophotométrie UV-Visible.

Ce mémoire se compose de trois chapitres. Le premier chapitre de ce travail, est consacré à des généralités sur les matériaux nanostructurés, leurs classifications, leurs propriétés, domaine d'application et une description des différents processus de fabrication notamment la voie mécanique (la mécanosynthèse ou broyage haute-énergie).

Le deuxième chapitre est constitué de deux parties, la première est consacrée aux conditions d'élaboration des poudres nanostructurées de FeS₂, ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisations utilisées (diffraction des rayons X, spectroscopie électronique à balayage MEB, analyse EDS, spectroscopie Mössbauer et spectrophotométrie UV-VISIBLE). Les propriétés physiques et chimiques de fer et du soufre, les propriétés structurales de l'alliage binaire FeS₂ sont décrites dans la deuxième partie de ce chapitre.

Le troisième chapitre, sera consacré à l'étude des résultats expérimentaux obtenus sur les poudres FeS₂ élaborées par broyage mécanique à haute-énergie dans un broyeur Planétaire (P7). Nous montrons les résultats de l'affinement des spectres de diffraction X, l'effet des conditions de broyage sur les propriétés structurales et microstructurales des poudres ultrafines obtenues. Ensuite les résultats de la spectrométrie Mössbauer, suivie d'une étude sur les propriétés optique de la pyrite, et enfin, une conclusion générale.

Chapitre I

Les nanomatériaux

CHAPITRE I

Dans ce chapitre à caractère bibliographique, nous présentons de façon générale, une synthèse concernant les matériaux nanostructurés, leur classification et leurs principales propriétés spécifiques ainsi que, leurs nombreuses applications et les grandes approches d'élaboration des nanomatériaux. Ensuite, les procédés de fabrication par différentes voies seront répertoriés notamment la voie mécanique (broyage à haute énergie). Une description détaillée des phénomènes induits lors du broyage haute énergie de poudres est également illustrée suivie d'une description des différents types de broyeurs.

I.1. Introduction

Ces dernières années, l'étude des nanomatériaux a connu un élan considérable en raison de leurs propriétés fondamentales particulières et les possibilités d'applications. En effet, cet intérêt est lié à leurs propriétés physiques originales qui diffèrent de celles des solides de tailles conventionnelles. L'étude de ces matériaux a démontré qu'il est possible de maîtriser leurs propriétés chimiques, mécaniques, électriques, magnétiques et optiques [1-3] en contrôlant la taille, la morphologie et la configuration des entités nanométriques qui les composent [4,5] en vue d'applications technologiques.

De nombreux laboratoires mènent activement des recherches à caractère pluridisciplinaires dans ce domaine. Les applications potentielles de ces "nanomatériaux" sont extrêmement variées et intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique, ... De ce fait, les termes nanomatériaux et nano chimie sont indissociables. Ainsi, les progrès enregistrés dans l'étude des nanostructures résultent à la fois, de la maîtrise des méthodes de synthèse et de la performance des moyens d'observation à l'échelle atomique.

I.2. Les nanomatériaux

Les nanomatériaux sont des solides mono ou polyphasés dont la taille des cristallites est de l'ordre de quelques nanomètres (1 à 100 nm) et un de leur paramètre au moins (composition chimique, orientation du réseau, ou densité atomique) doit varier sur une échelle nanométrique. C'est un nouveau type de matériaux qui peut être obtenu par l'incorporation de nombreux défauts tels que les lacunes, les interstices, les joints de grains, les dislocations,

etc... Les nanomatériaux peuvent être des métaux, des céramiques ou des composites constitués de phases cristallines, quasicristallines ou amorphes. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude microstructurale des nanomatériaux [1,6-8]. L'interprétation de la plupart des résultats a été basée sur la considération de deux composantes différentes :

1. la composante associée aux grains : où la structure atomique est identique pour toutes les cristallites et dont la seule différence réside dans l'orientation cristallographique des grains. Cette composante est caractérisée par un arrangement atomique d'ordre parfait à longue distance.

2. la composante associée aux joints de grains : dans cette région, la densité atomique moyenne et la coordination entre les atomes proches voisins sont différentes de celles des cristallites. La fraction volumique des atomes situés aux joints de grains peut atteindre 50%, 30% et 3% pour des tailles de cristallites de l'ordre de 5 nm, 10 nm et 100 nm, respectivement.

Type de nanomatériaux	Définition
Les nanomatériaux	Un nanomatériau est composé de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm) qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique.
Les nano-objets	Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes (on parle de charges ou renforts), de couches minces ou de constituants structurels. Ils sont utilisés soit en tant que tels soit en vue d'élaborer des matériaux. Ces matériaux peuvent être regroupés selon 3 familles de produits : <ul style="list-style-type: none"> • les matériaux nanochargés ou nano-renforcés, • les matériaux nanostructurés en surface, • les matériaux nanostructurés en volume.
Les matériaux nanorenforcés	Les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité, ou modifier des propriétés physiques. Les nanocomposites en sont un bon exemple.
Les matériaux nanostructurés en surface	Les nano-objets constituent les éléments de revêtements de surface. Les procédés de fabrication de ces revêtements de surface s'appuient sur des principes de dépôt physique (PVD, faisceau d'électrons, ablation laser...) ou chimique (CVD, épitaxie, sol-gel).
Les matériaux nanostructurés en volume	Les nano-objets peuvent également être les éléments de matériaux massifs qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin) bénéficient de propriétés physiques particulières.

Tableau I.1 : La définition des nanomatériaux [9].

La figure I.1 montre divers objets présents dans la nature, placés par rapport à une échelle nanométrique. Ces nanomatériaux sont composés de nanostructure (*matériaux nanostructurés*) qui peuvent être des nanoparticules, des nanotubes (comme les nanotubes de carbone) ou encore des nanocristaux qui présentent l'intérêt d'avoir des caractéristiques spécifiques par rapport aux mêmes matériaux à l'échelle macroscopique. L'acquisition de ces nouvelles propriétés physico-chimiques ouvre un immense champ de recherches fondamentales et appliquées regroupées sous l'appellation de « nanoscience ».

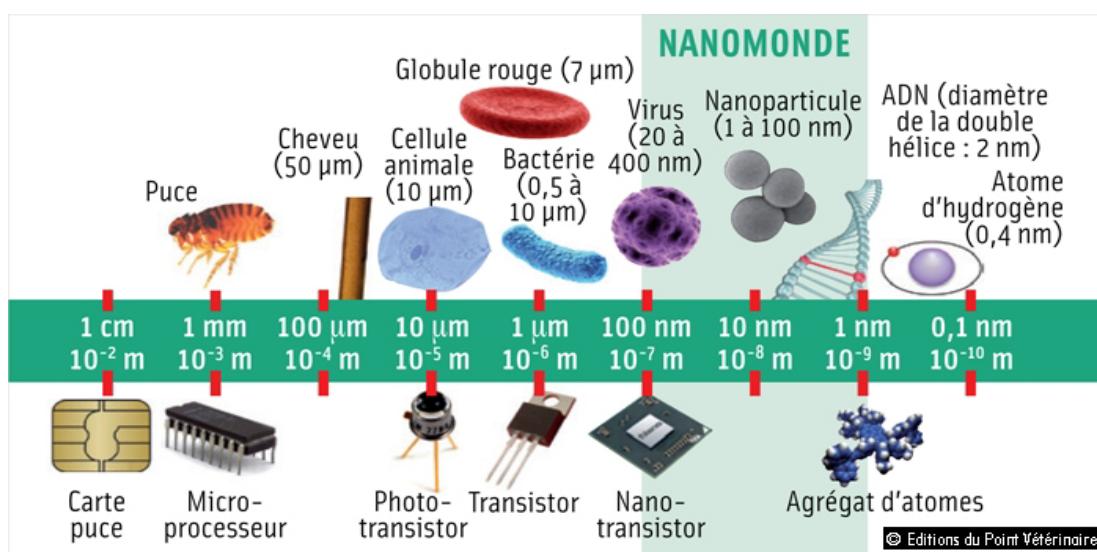


Figure I. 1: Exemples d'objets fabriqués ou présents dans la nature dans une échelle de taille en nanomètres

Les matériaux nanocristallins se distinguent par des propriétés supérieures aux matériaux ayant des tailles de grain plus grande, parmi les quelles, on peut citer :

- ✚ une dureté supérieure,
- ✚ diffusivité amplifiée,
- ✚ ductilité supérieure,
- ✚ densité réduite, module élastique réduit,
- ✚ résistivité électrique supérieure, chaleur spécifique plus grande,
- ✚ coefficient de dilatation thermique supérieur,
- ✚ conductivité thermique plus petite et propriétés magnétiques douces meilleures [10].

I.3. Classification des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation [11-14] :

- **Matériaux de dimension 0** : matériaux sous forme dispersée, aléatoire ou organisée, comme dans les cristaux colloïdaux pour l'optique ou les fluides magnétiques.
- **Matériaux de dimension 1** : matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.
- **Matériaux de dimension 2** : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.
- **Matériaux de dimension 3** : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés.

Selon leur dimension, il est possible de reprendre la classification suivante des matériaux nanocristallins (figure I.2) faite dans les références suivantes :

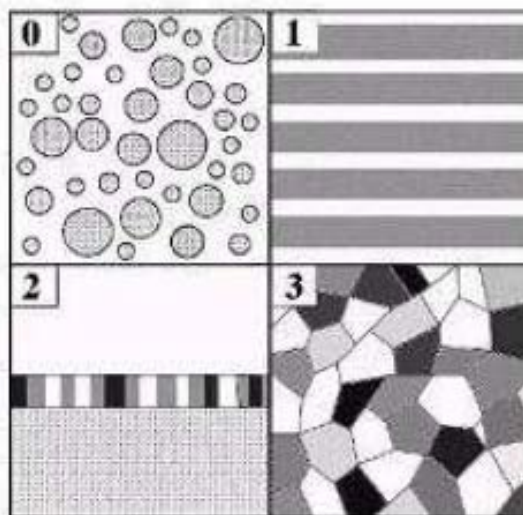


Figure I. 2: Types de nanomatériaux répertoriés en fonction de la dimension de la phase ou des phases nanométriques.

I. 3.1. Amas d'atomes ou nanoparticules de dimensionnalité nulle

Ce sont des amas d'atomes sous formes de poudres ultrafines, de particules isolées et dispersées dans une matrice solide ou en suspension dans un liquide. Le nombre d'atomes varie entre 100 et 10^4 atomes. Leur stabilité thermodynamique en plus du système unique qu'ils forment permettra la compréhension de mécanismes tels que la nucléation, l'adsorption et les transitions de phase [15].

I. 3.2. Nanocapsules

Les nanocapsules sont des nanostructures particulières généralement décrites comme des nanoparticules creuses, à l'intérieur desquelles des substances peuvent être ajoutées (fragrances, enzymes, catalyseurs, huiles, adhésifs, polymères, autres nanoparticules ou même des cellules biologiques). Les technologies de microencapsulation sont déjà utilisées depuis un certain nombre d'années, mais les nanocapsules polymériques ont été récemment créées. Les conditions de fabrication ne sont pas extrêmes au niveau chimique ou thermique, ce qui permet d'introduire du matériel biologique dans les nanocapsules à des fins de transport de médicaments [12].



Figure I.3 : Représentation d'une nanocapsule

Les nanocapsules ont des propriétés particulières : une solubilité élevée, une résistance possible aux enzymes gastriques, permettant une distribution orale de médicaments (ultrasons, diffusion, etc.), un contrôle des émissions et une capacité à diriger le médicament vers la cible par différents moyens, une taille et une forme relativement faciles à réaliser.

Les applications actuelles et futures comprennent notamment : l'administration de médicaments, l'agrochimie, les cosmétiques, le traitement des eaux usées et des produits de nettoyage, une utilisation en tant que composé adhésif, l'enregistrement magnétique, les fluides magnétiques (nanocapsules avec un noyau magnétique) et les textiles (en tant qu'additifs aromatiques).

I. 3.3. Les nanostructures 1D et 2D (Films minces, multicouches, revêtement, dépôt)

Une nanostructure 1D est une couche monocristalline d'épaisseur nanométrique, alors qu'une nanostructure 2D est une monocouche polycristalline d'épaisseur nanométrique constituée de grains dont la taille et la composition chimique varient suivant une échelle nanométrique. On parlera de super-réseaux si les multicouches, composées de couches monocristallines possédant la même structure cristalline, présentent aux interfaces un arrangement atomique parfait. A part ce cas idéal, l'épaisseur des interfaces sera variée proportionnellement avec la solubilité mutuelle des matériaux des deux couches.

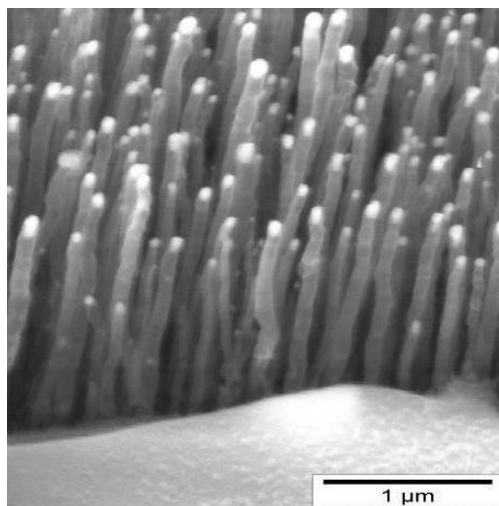


Figure I.4 : les nanofils [11,12]

I. 3.4. Les nanostructures 3D (matériaux nanophasés)

Les matériaux nanophasés sont composés de grains polyédriques, mono ou polyphasés dont la taille caractéristique est de l'ordre de 1 à 100 nm. La zone inter faciale, qui sépare les grains nanométriques, appelée joint de grains, a une forte influence sur les propriétés physiques macroscopiques des matériaux nanostructurés.

Leur obtention est réalisée grâce à une consolidation de nanoparticules, par dévitrification partielle d'une phase amorphe, par le broyage haute énergie, par la déformation à froid ou l'extrusion à chaud [16-17].

L'élaboration de ces matériaux à nano grains peut être réalisée par diverses voies à savoir :

- ✚ la méthode de chimie douce (sol-gel, précipitation),
- ✚ la consolidation des clusters d'atomes,
- ✚ le traitement thermique d'une phase métastable,
- ✚ la mécanosynthèse utilisée sur des alliages intermétalliques.

La synthèse des poudres nanostructurées de fer par compaction de nanoparticules obtenues à l'aide de la méthode de condensation dans un gaz inerte à été réalisée par Gleiter et al [18-19]. L'étude par spectrométrie Mössbauer a révélée la présence des joints de grains présentant une structure désordonnée, séparant des grains cristallins de structure cubique centrée (CC).

De part, la composition chimique, de la taille et de la forme des grains, les propriétés et la structure des nano grains dépendent aussi du mode d'élaboration [20-21]. Par exemple, l'utilisation de la mécanosynthèse (broyage) ou irradiation à très haute énergie entraîne

l'introduction par des déformations d'une très grande densité de défauts (dislocations, impuretés ou lacunes) dans les grains microcristallins, conduisant à des nano grains cristallins séparés par des joints de grains.

✚ I.4. Propriétés des nanomatériaux

Les propriétés d'un solide cristallin dépendent de la taille des régions cristallines et de la structure atomique caractérisée par la densité atomique moyenne et la coordination entre plus proches voisins. Ces deux paramètres varient d'un monocristal de dimensions macroscopiques à un matériau nanostructuré de même composition chimique. La réduction de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique associée à la présence d'une fraction importante des atomes dans les joints de grains confèrent aux nanomatériaux des propriétés physiques, mécaniques et magnétiques modifiées par rapport à celles des matériaux de taille de grains conventionnelle. De plus, l'augmentation de la densité de défauts tels que les joints de grains et les dislocations, offre à ces matériaux une diffusivité à celle des monocristaux et polycristaux de même composition chimique avec une taille de grains micronique. Par exemple, la diffusivité du cuivre nanocristallin est multipliée par un facteur de 14 à 20 pour la diffusion en volume et de 2 à 4 pour la diffusion intergranulaire [22]. L'augmentation du coefficient de diffusion peut avoir un effet important sur les propriétés mécaniques telles que la superplasticité, la capacité de dopage avec des impuretés à des températures relativement basses et l'extension des limites de solubilité qui offre la possibilité de synthèse d'alliages à partir d'éléments immiscibles à basses températures. Tel est le cas du système Fe-Cu [23].

Les métaux nanocristallins possèdent des propriétés mécaniques meilleures que celles des métaux de taille de grains conventionnelle, telles que l'élongation, la dureté, la superplasticité et la résistance à l'usure [24-26]. Il a été montré que la dureté des métaux et alliages métalliques nanocristallins préparés par broyage mécanique est dépendante de la taille des cristallites et du taux de micro déformations.

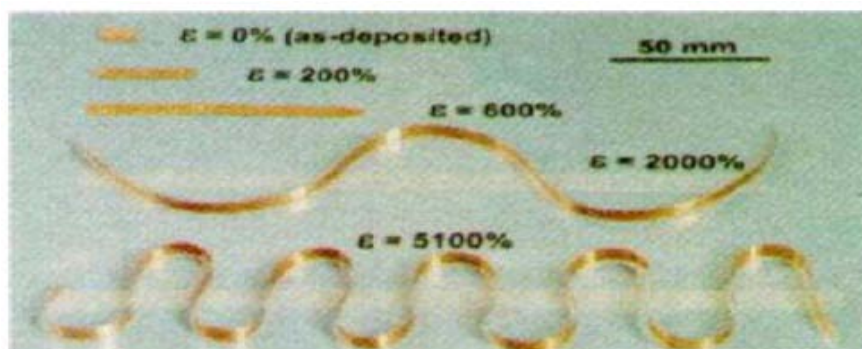


Figure 1.5 : Déformation superplastique d'un nanomatériau massif à base de Cu [28,29].

En effet, pour une taille de cristallites donnée, la dureté du matériau augmente avec l'augmentation du taux de microdéformations [27]. L'effet de la nanostructure se traduit par un phénomène de superplasticité.

L'exemple ci-dessus présente un allongement extrêmement important (de plus de 5.000 %) pour un matériau de cuivre nanocristallin obtenu par laminage à froid [figure I.5](#). Des nano céramiques nanostructurées peuvent également être mises en forme par déformation superplastique. Les industriels japonais (Mitsubishi Gas et NGK) et américains (Lockheed) s'appuient sur cet effet pour un certain nombre de leurs applications. Les nanomatériaux permettent d'améliorer la résistance des matériaux sans compromettre leur ductilité car la taille des nanoparticules limite les concentrations de contraintes.

Les propriétés magnétiques des nanomatériaux sont également influencées par l'état nanocristallin [30-32]. Ainsi, l'aimantation à saturation, M_s , et la température de transition ferromagnétique diminuent considérablement. En effet, dans le cas du fer pur, l'aimantation à saturation est de l'ordre de 130 emu/g pour une taille de cristallites de 6 nm alors qu'elle atteint 220 emu/g pour le fer polycristallin [33]. De même, la température de Curie (T_c) du nickel nanocristallin dont la taille des cristallites est de l'ordre de 70 nm, est réduite de 40°C [34]. La diminution des valeurs de M_s et de T_c a été attribuée à la modification des espaces interatomiques dans les régions interfaciales en comparaison avec la composante cristalline [35]. La diminution de la taille des particules implique l'augmentation du rapport surface – volume, d'où l'augmentation à l'échelle nanométrique de la fraction d'atomes se trouvant à la surface. Sur la [figure I.6](#) qui représente le pourcentage d'atomes de surface d'une particule de palladium en fonction du diamètre de la particule (supposée sphérique), la proportion d'atomes se trouvant sur la surface augmente d'une façon considérable en dessous de 10 nm.

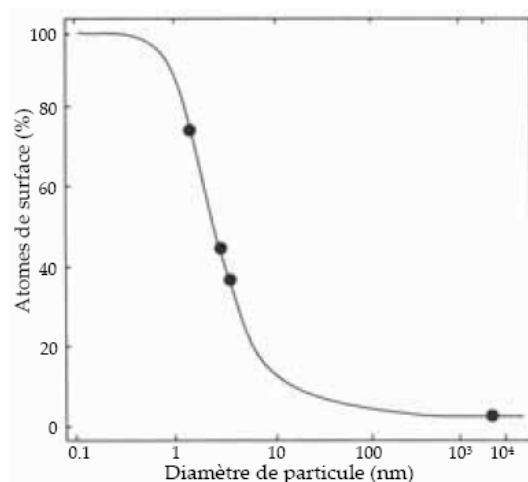


Figure I.6 : Fraction d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium [36].





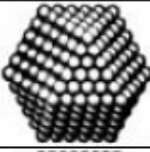

		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

Figure I.7: Spécificités des nanomatériaux (Fort rapport entre les dimensions de Surface et de volume augmente les phénomènes de surface et d'interface) [37].

La diminution de la taille d'une particule, augmente le nombre de particules par gramme. Ce nombre est multiplié par 1.000.000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm. Parallèlement, à quantité de matière équivalente (soit un gramme de matière présentant une densité de 10 g/cm^3), la surface particules/ est environ multipliée par un facteur 100. Il a été constaté aussi que la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5 % des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, contre 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm) (figure I.7). Dans la figure I.8, les points noirs représentent les atomes des grains et les points blancs les atomes des zones intergranulaires (zone de transition entre deux grains adjacents). Les atomes intergranulaires sont de deux types : les atomes situés entre deux grains (cette zone est appelée joint de grains) et les atomes situés entre au moins trois grains (cette zone est appelée joint multiples).

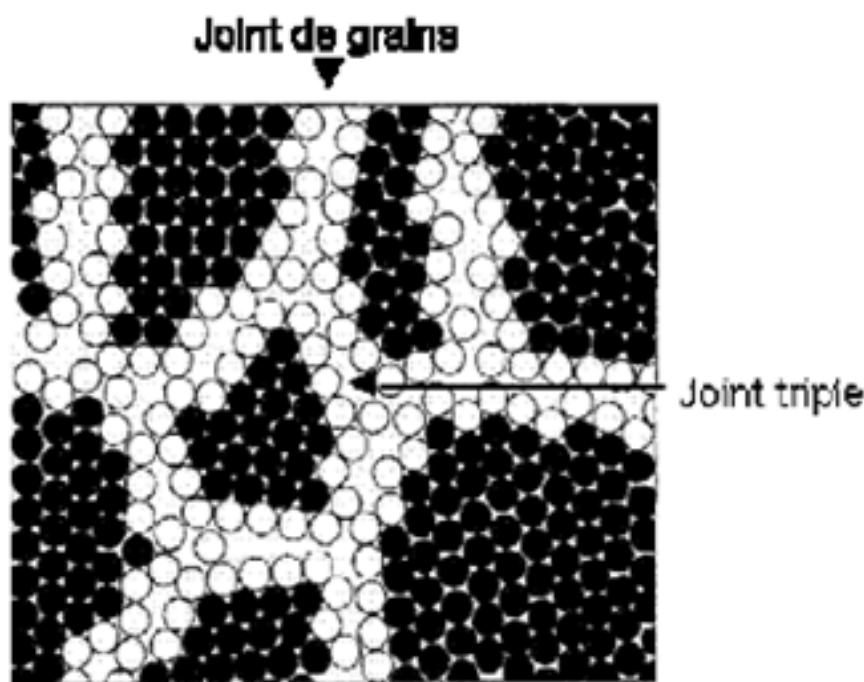


Figure I.8 : Schéma d'un nanomatériau massif en transmission (image en haute résolution) d'un massif (Localisation des joints de grains et des joints triples).

I.5. Propriétés optiques des nanomatériaux

Les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380– 780 nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques du matériau. Les nanomatériaux sont étudiés à l'aide de diverses techniques de spectroscopie optique.

Les propriétés optiques sont intimement liées à d'autres propriétés et fonctionnalités (par exemple, électronique, magnétique et thermique) qui sont d'une importance fondamentale pour de nombreuses applications technologiques, telles que la conversion d'énergie, l'analyse chimique, la biomédecine, de l'optoélectronique, et de communication.

I.6. Domaine d'application des nanomatériaux

Vu la diversité de leur propriétés physico-chimiques, les nanomatériaux ont connus des multiples applications dans différents domaines scientifiques. Les nanomatériaux pourront être largement utilisés à court, moyen et long terme dans de nombreux secteurs industriels et faire partie de notre quotidien. Certains sont d'ores et déjà en phase de production industrielle. Nous citerons quelques exemples de domaine où les nanostructures jouent un rôle très important. Le [tableau I.2](#) résume les principales applications des nanoparticules dans différents secteurs.

Nanoparticules	Propriétés	Applications	Secteurs
C60	Conductivité	Fil conducteur, Transistor, diode	Électronique
Nanotube de carbone	Résistance	Amélioration performance des raquettes	Sport
	Résistance	Résistance mécanique et imperméabilité	Textile
	Adsorption	Traitement eau potable/pollution	Environnement
Noire de carbone	Résistance	Élastomère	Matériaux
Silice	Isolant	Électronique	Électronique
	Antiagglomérant	Additif	Alimentation
	Poreux	Nanovecteur-délivrance ciblée de médicaments	Santé, pharmacie
	Adhérence	Pneu	Automobile
Argent	Antibactérien	Vêtement	Textile
		Pansements	Santé, pharmacie
Dioxyde de titane	Pigment	Dentifrice	Cosmétique
	Anti UV	Crème solaire	
	Pigment	Peinture	Matériaux
	Photocatalytique	Vitrage /béton Autonettoyant	
Oxyde d'aluminium	Adsorption	Traitement eau potable/pollution	Environnement
	Catalyse	Traitement eau potable/pollution	Environnement
Oxyde de fer	Adsorption/ Magnétique	Traitement eau potable/pollution	Environnement
Oxyde de zinc	Anti UV	Crème solaire	Cosmétique
	Antivieillessement	Soin pour la peau	

Tableau I.2: Domaine d'application des nanomatériaux

I.6.1. Environnement

En matière d'environnement, l'utilisation des nanomatériaux est envisagée pour la réduction des émissions de polluants, le traitement des effluents notamment par photocatalyse et la purification des gaz, la production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer, une meilleure utilisation, récupération et un meilleur recyclage des ressources existantes, des analyseurs chimiques spécifiques et multi-substances en temps réel, etc. Les nanomatériaux pourront être développés notamment sous la forme de membranes organiques nano-fonctionnelles, de catalyseurs, de filtres et de céramiques nano poreuses.

I.6.2. Energie

Les enjeux en matière d'énergie portent plutôt sur l'amélioration des performances des systèmes énergétiques, le développement d'énergies propres et les économies d'énergie. Des recherches portent sur le développement de matériaux pour le stockage de l'hydrogène (notamment les nanotubes de carbone), une utilisation en tant que barrière thermique nanostructurée (comme les aérogels), une nouvelle génération de cellules photovoltaïques, un éclairage plus économique, des accumulateurs électriques et des cellules de combustion compactes avec de larges surfaces internes, des lasers à puits quantique, des fenêtres intelligentes, des matériaux isolants plus efficaces, etc. Les nanoparticules sont utilisées en tant que supports de catalyse dans l'industrie automobile, membranes céramiques, piles à combustibles, photocatalyse, propulseurs et explosifs, revêtements anti-rayures, céramiques structurales et revêtement par vaporisation thermique.

I.6.3. Santé

Il s'agit du marché des particules inorganiques utilisées pour produire des agents antimicrobiens, des marqueurs biologiques pour la recherche et le diagnostic, des procédés de séparation biomagnétiques, des vecteurs d'administration de médicaments, des milieux de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique, des dispositifs orthopédiques et des écrans de protection solaire.

Les nanomatériaux peuvent notamment permettre d'améliorer les médicaments actuels, de délivrer des médicaments sur-mesure uniquement à des organes précis, d'obtenir des surfaces biocompatibles pour implants et des vaccins oraux à partir de nanoparticules, de produire des nanoparticules magnétiques à partir de supports biologiques ainsi que des matériaux biocompatibles. En ce qui concerne les soins de santé, les nanomatériaux permettront de réaliser des moyens de diagnostic miniaturisés implantés afin d'obtenir des diagnostics précoces, en chirurgie d'améliorer l'ingénierie tissulaire et des implants avec des revêtements améliorant la biocompatibilité et la bio-activité, l'analyse d'ADN, la construction

d'appareils d'ultra précision, des systèmes d'analyse et de positionnement, de meilleurs systèmes l'élargissement des domaines d'application des polymères et l'amélioration de certaines optiques, des bio-puces à haute densité, la bio-détection de pathogènes, la détection de protéines, etc.

I.6.4. Chimie et matériaux

Les enjeux de l'industrie chimique portent essentiellement sur le développement de nanocomposites à matrice polymère propriétés (allègement et renforcement des structures, amélioration des propriétés optiques, augmentation de la durabilité, mais également résistance au feu, aux températures élevées et aux chocs thermiques). Il s'agit notamment d'obtenir des céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels et plus efficaces, des technologies de collage sans colle, de nouvelles technologies de soudage, des couches fonctionnelles (antiadhésif, antistatique, etc.), des peintures, vitres et vêtements photo-actifs et autonettoyants, etc.

I.6.5. Aéronautique et spatial

Les nanomatériaux font aussi l'objet de nombreuses recherches dans le secteur aéronautique et spatial afin, notamment, d'améliorer la performance et de diminuer le poids des matériaux, d'augmenter la durée de vie, de diminuer la consommation et d'améliorer la performance des moteurs. Pour atteindre ces objectifs, des recherches sont menées notamment pour améliorer les procédés de dépôt de surface sur pièces mécaniques et réaliser des revêtements permettant une protection mécanique, contre la corrosion, contre les agressions chimiques et constituant une barrière thermique.

I.7. Elaboration des nanomatériaux

L'élaboration des nanomatériaux est, aujourd'hui, en fort développement et fait l'objet d'une recherche intensive depuis déjà trois décennies. Elle permet, la plupart du temps, d'améliorer certaines propriétés mais également d'apporter des propriétés nouvelles. En affinant leur structure (en volume et/ou en surface) ou en incorporant des objets de taille nanométrique, on arrive, par exemple, à augmenter les surfaces d'échanges et la réactivité des matériaux classiques. Les procédés actuels d'élaboration de nanomatériaux sont nombreux et on distingue principalement élaboration par :

I.7. 1.Elaboration par voie physique

- l'évaporation/condensation,
- l'ablation laser,
- les flammes de combustion,
- la pyrolyse laser,
- les micro-ondes,
- l'irradiation ionique ou électronique,
- la décomposition catalytique,
- les dépôts physiques en phase vapeur regroupés sous le terme de PVD (Physical Vapor Desposition), etc.

I.7. 2.Elaboration par voie chimique

- les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Desposition),
- les réactions en milieu liquide : co-précipitation, chimique, hydrolyse, etc.
- les réactions en milieu solide,
- les fluides supercritiques avec réaction chimique,
- les techniques sol-gel : sol-gel à base de silice, alkoxyde de métal, etc.

I.7. 3.Elaboration par voie mécanique

- le broyage à haute énergie ou mécanosynthèse,
- la consolidation et la densification,
- les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc.

I.8. Conclusion

Il existe actuellement une grande variété de procédés de fabrication de nanomatériaux. Certains d'entre eux permettent déjà une production industrielle.

Comme les propriétés des nanomatériaux sont déterminées par la combinaison des trois paramètres dimensions des cristallites, composition chimique et nature des interfaces, il est évident que l'utilisateur devra choisir le procédé de fabrication qui lui permettra le meilleur contrôle du paramètre pertinent pour l'application qu'il envisage.

I.9. La Mécanosynthèse (broyage à haute énergie)

Le broyage mécanique à haute énergie est un procédé en général à sec, de mélange de poudres d'éléments purs ou alliés dans un broyeur à haute énergie. C'est aussi une méthode puissante, capable de réaliser des mélanges à l'échelle atomique.

Ce processus a été décrit comme étant une succession de phénomène de fracture et de ressoudage répétitifs responsables du produit final qui se présente sous forme de poudres constituées de particules micrométriques à grains nanométriques. L'effet de la réduction de la taille des grains jusqu'à l'échelle nanométrique et la proportion importante de défauts induits au sein des poudres broyées confèrent à ces dernières des propriétés physico-chimiques originales [38,39].

I.9.1. Principe du broyage

Le broyage mécanique haute énergie est, principalement, une technique de déformation des matériaux. Dans la préparation de ces matériaux, on introduit la poudre dans une ou deux jarres avec des billes qui serviront au transfert d'énergie. Une fois scellé et maintenu en place dans un système mécanique capable de conférer aux jarres un mouvement selon les trois directions de l'espace, le système est mis en marche pour des périodes de temps variables. Le déplacement des jarres, selon chacune des directions de l'espace, va donner aux billes une énergie qui, lors des collisions, sera absorbée par la poudre. Sous l'effet des collisions répétées des billes entre elles, mais aussi des billes avec la paroi de la jarre, les grains de poudre sont écrasés (figure I.9). Ils sont alors alternativement déformés plastiquement, fracturés et soudés ce qui conduit à la formation d'agrégats, ou particules, dont la taille dépend de la compétition entre les phénomènes de soudure et de fracture.

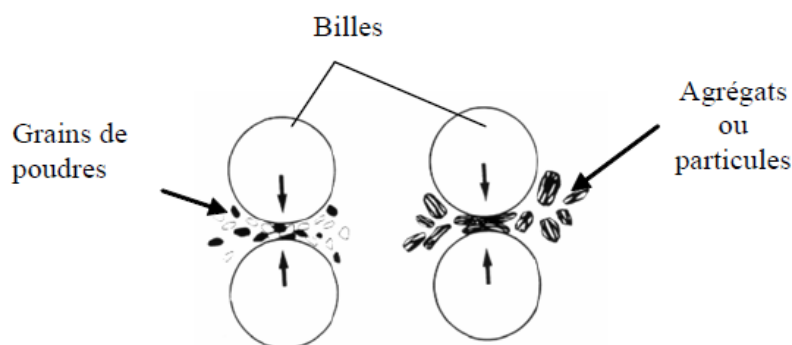


Figure I.9 : Principe du broyage mécanique, formation d'agrégats par chocs mécaniques

Ceci va entraîner des modifications importantes dans la composition et la structure même de la poudre. De façon générale, les phénomènes de transformation qui produisent dans le mélange de poudres peuvent être classés en cinq catégories :

1. Soudure à froid de la poudre ;
2. Formation d'une structure lamellaire ;
3. Diffusion des éléments d'une phase dans l'autre ;
4. Homogénéisation ;
5. Réduction de la taille des cristallites.

Le broyage mécanique haute-énergie conduit sans difficulté à l'obtention de poudres nanostructurées constituées de grains orientés différemment et d'une forte proportion de joints de grains due à la taille finale des grains. Cette dernière dépend beaucoup plus des constantes mécaniques caractéristiques du matériau que des conditions de broyage (énergie, rapport masse billes/poudre...). Ces paramètres influencent généralement la cinétique et éventuellement l'épaisseur des joints de grains qui est typiquement de une à quelques couches atomiques.

I.9.2. Mécanismes de formation

D'une manière générale, on peut classer les phénomènes de transformation qui surviennent dans la poudre en 4 stades (figure I.10).

a)-stade primaire

Pendant les premières heures de broyage, on observe des lamelles alternées des éléments de départ. La taille des particules peut varier de quelques microns à ~~100~~. Les éléments de départ peuvent être identifiés dans le composé formé grâce à la dominance du phénomène de fracture.

b)-stade intermédiaire

Au fur et à mesure que le temps de broyage augmente, la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage devient plus importante et les particules de poudre sont de plus en plus fines. Les éléments solutés commencent à se dissoudre dans la matrice. L'augmentation de la densité de défauts dans le réseau cristallin et de la température locale favorise la formation des régions de la solution solide.

c)-stade final

Durant ce stade, la structure lamellaire disparaît définitivement et la microstructure des particules est plus ou moins homogène à l'échelle macroscopique. Le mélange final possède alors une composition proche de celle de départ et ceci grâce à l'homogénéité de la composition chimique des particules. En outre, la dureté des particules de poudre atteint un état de saturation.

d)-stade complet

Les particules de poudre formées durant ce stade présentent une structure métastable extrêmement déformée et la composition de l'alliage est similaire à celle du mélange de départ.

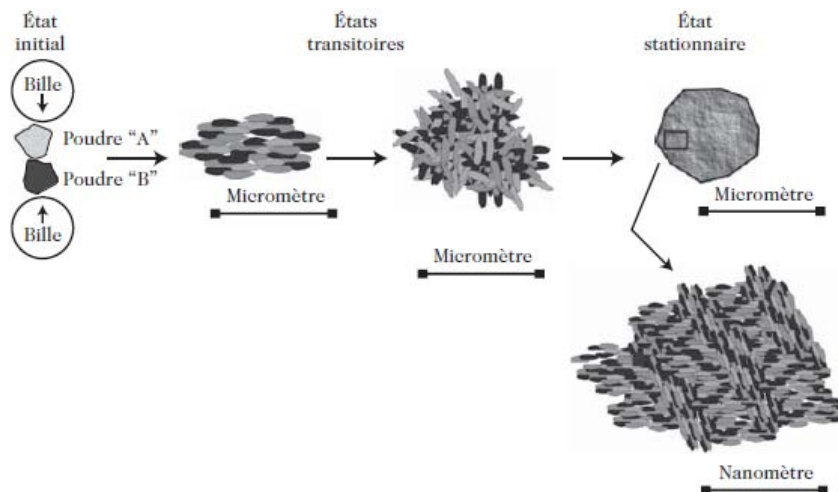


Figure I.10 : Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage [40].

I.10. Différents types de broyeurs

Si le principe de la mécanosynthèse permettant l'élaboration de matériaux sous forme de poudre monophasées ou polyphasée, est succession de chocs mécaniques sur des particules à l'intérieur des jarres (ou une jarre), différents moyens de créer ces chocs ont été développés. Tout d'abord, les broyeurs à applications industrielles de type «attriteur» permettent de traiter une grande quantité de poudre (une tonne). Cependant, ces broyeurs, bien adaptés à la production industrielle, **ne le sont pas pour les études de recherches et de développement**. Pour ces raisons, des broyeurs de faible capacité ($\approx 10\text{cm}^3$) sont utilisés tels que les broyeurs planétaires et les broyeurs vibratoires. Il faut noter que les développements récents

permettent une optimisation de l'homogénéisation et de l'efficacité des chocs mécaniques. Les broyeurs planétaires et les broyeurs vibratoires sont les broyeurs ayant connu ces dernières années les développements les plus importants.

I.10. 1. Broyeur attriteur

Le broyeur attriteur est constitué d'une enceinte dans laquelle un pilon vertical, sur lequel sont fixées perpendiculairement des barres à 90° les unes par rapport aux autres, entraîne en mouvement des billes [41-46]. Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la [figure I.11](#).

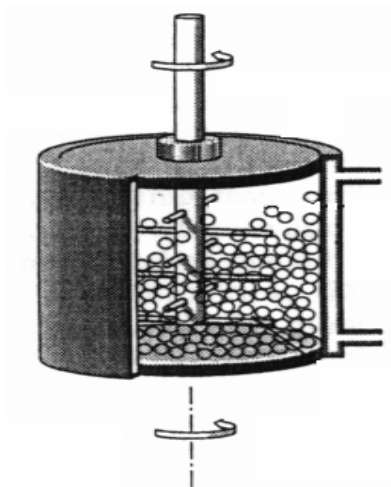


Figure I.11 : Broyeur attriteur

La capacité d'un attriteur est comprise entre 0.5 et 40 Kg de poudre, mais l'énergie fournie à cette poudre est faible ; l'attriteur est un broyeur de faible énergie.

I.10.2. Broyeur planétaire

Le broyeur planétaire est composé d'un disque sur lequel sont fixées les jarres ; le disque tourne dans une direction et les jarres dans la direction opposée [41, 42, 46, 47]. Un schéma de ce type de broyeur est montré dans la [figure I.12](#).

Comme la jarre et le disque tourne dans des directions opposées, la force centrifuge générée par le disque et la jarre une fois s'ajoute et une autre fois se retranche, (forces opposées en direction). Ceci fait qu'à la fois les billes restent sur la paroi (effet de friction sur la poudre) et après elles volent vers l'autre côté de la jarre frappant la poudre (effet d'impact) [41,46]. La capacité typique des broyeurs planétaires est de l'ordre des 10^2 g de poudre par jarre. L'énergie fournie est beaucoup plus grande que dans le cas d'un attriteur, le broyeur planétaire est un broyeur à haute énergie.

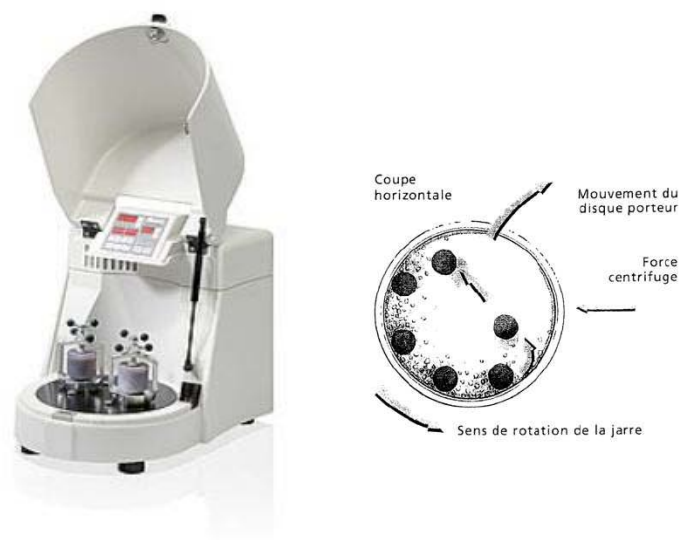


Figure I.12 : Broyeur planétaire P7.

I.10.3. Broyeur vibratoire

Le broyeur vibrant est composé d'une jarre dans laquelle sont contenues des billes. La jarre est déplacée horizontalement en avant, en arrière et latéralement avec une fréquence d'environ 20 Hz (modèle Spex 8000) [41, 42,47]. Une représentation schématique de ce type de broyeur est montrée dans la [figure I.13](#).



Figure I.13: Broyeur vibrant Spex 8000

La capacité de ce type de broyeur est de quelques dizaines de grammes de poudre, mais la vitesse d'impact des billes est de l'ordre du m/s et la fréquence de choc de l'ordre de cents de Hz [41, 42, 47]. Le broyeur vibrant a la plus haute énergie parmi les broyeurs utilisés dans la mécanosynthèse.

I.11. Domaine d'application du broyage mécanique haute énergie

Depuis sa découverte, les domaines d'application du broyage mécanique haute énergie n'ont cessé d'augmenter. Cette technique est capable de synthétiser une grande variété d'alliages en équilibre et hors équilibre thermodynamique à partir de poudres élémentaires purs ou pré alliées [figure I.14](#). La synthèse des phases hors équilibre inclut les solutions solides sursaturées, les phases métastables cristallines et quasicristallines et les alliages nanostructures et amorphes.

I.11.1. Transformations allotropiques

Durant le broyage mécanique haute-énergie, les particules de poudre subissent, d'une façon générale, une réduction de la taille des cristallites et une augmentation du taux de microdéformations sans changement de structure des phases en présence. Cependant, dans des conditions expérimentales bien particulières, le broyage mécanique haute énergie peut engendrer des transformations allotropiques.

Aussi, sous l'effet des sollicitations mécaniques, des phases métastables peuvent être générées, par exemple des formes hautes températures ou hautes pressions à partir de phases cristallines stables dans les conditions normales de température et de pression. Le cobalt est l'un des éléments qui subit ce type de transformations au cours du broyage mécanique haute énergie. Il présente deux variétés allotropiques : la structure cubique à faces centrée, CFC, ou phase alpha (α) et la structure hexagonale compacte, HCP, **ou phase epsilon (ϵ)**. Il a été montré que selon les conditions de broyage, différentes phases du cobalt pouvaient être obtenues (HCP, CFC ou HCP + CFC). Les transformations de phases, dans le cobalt, qui dépendent essentiellement de l'intensité de broyage, sont induites par l'accumulation de défauts de structure causés par les déformations plastiques sévères. De ce fait, la vitesse et le taux de défauts accumulés et par conséquent la nature du produit final, peuvent être ajustés par l'utilisation de différentes intensités de broyage [\[48-49\]](#).

Stockage d'hydrogène, matériaux
magnétiques, catalyse, etc.

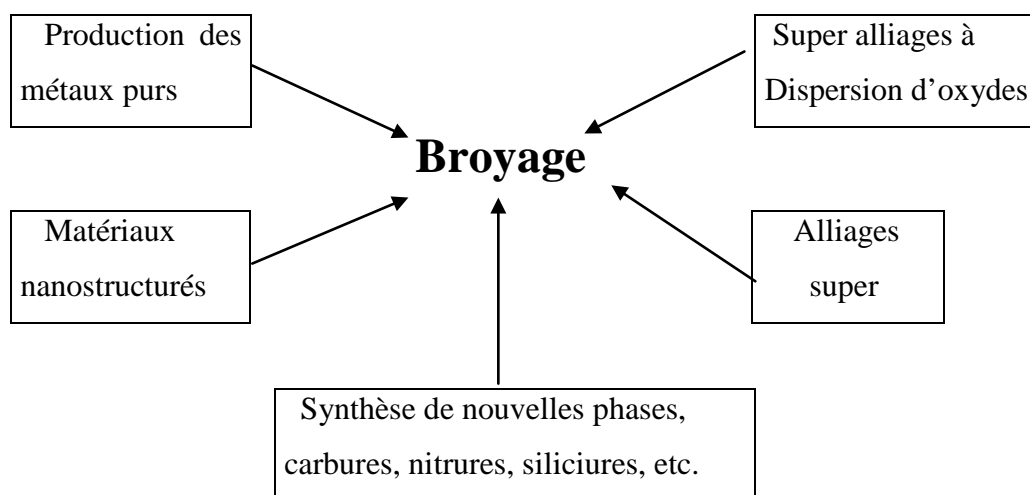


Figure I.14: Représentation schématique des domaines d'application du broyage Mécanique haute énergie.

I.11.2. Eléments immiscibles

Le broyage a été utilisé pour la synthèse, à température ambiante, d'alliages à partir d'éléments non miscibles ou à enthalpie de mélange positive [50,51]. Pour expliquer la possibilité de formation de ces alliages, différentes hypothèses ont été émises :

- l'augmentation de la diffusivité due à la présence de défauts de structure et des contraintes locales dans les nanocristaux, est responsable de la formation de solutions solides sursaturées dans les systèmes Co-Cu et Fe-Cu [50-53];
- l'énergie emmagasinée dans les joints de grains des matériaux nanocristallins sert de force motrice pour la formation de ces solutions solides [54];
- sous l'effet de la déformation, des fragments élémentaires se forment et une faible fraction du matériau présente des cristallites dont la taille est inférieure à 2 nm. Dans ce cas, les forces de capillarité entraînent la dissolution des atomes au bout des fragments [55].

I.11.3. Amorphisation

Le mécanisme de l'amorphisation par broyage mécanique haute énergie reste encore un sujet à controverse [56-59]. Les premières investigations assument que les grandes vitesses de déformations plastiques subies par les particules de poudres engendrent l'augmentation de leur température locale et par conséquent la fusion [56]. Le liquide ainsi obtenu, se refroidit rapidement conduisant à la formation d'une phase amorphe. Comme les effets répétés de fracture et de soudage conduisent à l'augmentation de la densité de défauts tels que les joints de grains, la nucléation de la phase amorphe, qui se produit généralement aux joints de grains,

est alors favorisée. Cependant, les calculs de l'énergie introduite durant le broyage et les mesures de la température montrent que l'augmentation de cette dernière n'est pas suffisante pour produire la fusion des particules de poudre. Pour cela une autre hypothèse a été émise. Elle consiste à supposer que l'amorphisation par broyage mécanique se produit à travers l'accumulation de défauts de structure tels que les lacunes, les dislocations et les joints de grains. La diminution continue de la taille des cristallites et par conséquent la croissance de la surface des joints de grains et l'expansion du réseau cristallin contribuent à l'augmentation de l'énergie libre du système. En effet, l'énergie emmagasinée durant le processus de broyage peut atteindre une valeur de l'ordre de 50% de son enthalpie de fusion [58].

I.12. Paramètres de broyage

I.12.1 Paramètres liés aux types de poudres

a)-Mélange de poudres ductiles-ductiles

H.J. Fetch et al [60] ont montré que le broyage de ce type de mélange donne une structure lamellaire aux premiers temps de broyage. Les lamelles s'affinent avec le broyage jusqu'à ce qu'elles disparaissent, et l'augmentation du temps de broyage homogénéise la taille des grains.

b)-Mélange de poudres ductiles –fragiles

Pour que la synthèse aboutisse à sa fin les fragments formés au cours du broyage doivent devenir suffisamment petits pour favoriser la diffusion à courte distance, et l'élément fragile doit avoir une certaine solubilité dans la matrice. Si cette solubilité n'est pas atteinte, on constate une fine dispersion de la phase fragile dans la matrice ductile. C'est le cas des superalliages de Nickel.

c)-Mélange de poudres fragiles-fragiles

Le mélange de telles poudres dans ce cas, ne conduit qu'à la réduction de la taille des particules sans mélange réel des éléments. Cependant, des solutions solides d'éléments fragiles ont pu être réalisées [61].

I.12.2. Paramètres liés au système broyeur

Dans le cas des paramètres liés au système broyeur, on distingue: les paramètres contrôlables tels que les types de broyeurs, le rapport massique billes/ poudre, et l'intensité du broyage, et les paramètres difficiles à contrôler tels que la température, l'atmosphère de broyage et la contamination.

I.12.2.1.Paramètres contrôlables

Ces paramètres sont :

- Type de broyeurs** : Selon le type de broyeur, la différence de la capacité de broyage et son efficacité ainsi que les arrangements additionnels pour la diminution et l'augmentation de la température de broyage influe nettement sur le produit final du broyage que se soit sur le plan quantitative ou qualitative, et temps de réalisation du produit voulu. A travers l'étude réalisée par Bôrner sur le fer pur à fin de savoir l'effet du type de broyeur sur l'évolution de la taille des cristallites [Figure I.15](#), Il a été constaté que la diminution de la taille des cristallites était plus rapide dans le cas du broyeur vibratoire. En effet, l'état stationnaire atteint après 4 h et 32 h de broyage, respectivement, pour les broyeurs vibratoire et planétaire, correspond à des tailles moyennes des cristallites respectives de l'ordre de 20 et 32 nm.

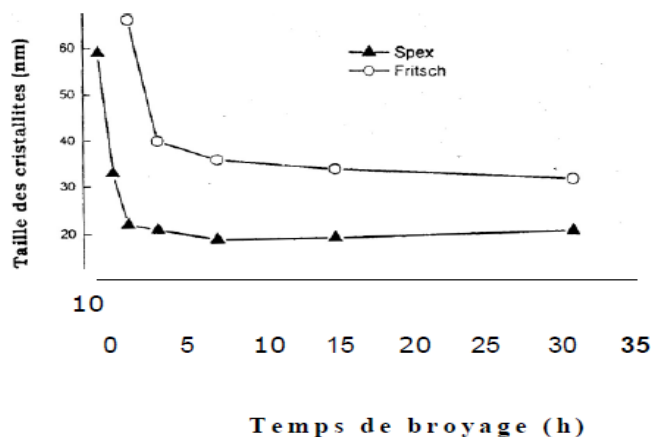


Figure I.15 : Effet du type de broyeur sur l'évolution de la taille des cristallites du fer pur en fonction du temps de broyage [62].

- Temps de broyage**

Le temps de broyage est un paramètre très important. Il est choisi de façon qu'un état stationnaire entre les phénomènes de fracture et de soudage des particules de poudre soit atteint particule de poudre est proche de celle du mélange des poudres de départ à la fin du processus. L'état stationnaire signifie que la composition de chaque.

- Rapport massique billes/poudre**

Le rapport massique billes/poudre, RBP, est lié au nombre de collisions par unité de temps qui augmente avec l'augmentation du nombre de billes. Le processus de diffusion est favorisé par l'augmentation de la température locale liée à l'augmentation

de la fréquence de collisions. Généralement, le rapport massique billes/poudre est compris entre 10:1 et 20:1 [63]. Dans le cas du broyeur planétaire, la valeur 20:1 est la plus utilisée. Le rapport massique bille/poudre est lié directement au temps nécessaire pour atteindre une phase particulière dans la poudre broyée. Il est d'autant plus court que le rapport massique billes/poudre est grand.

Intensité de broyage

C'est un paramètre qui permet la mesure de l'énergie du choc subi par les particules de poudre durant le processus du broyage. Il est proportionnel à la densité de défauts et le taux du désordre cristallins, induits par les déformations sévères durant le broyage, qui peuvent déstabiliser la structure cristalline. Selon l'intensité de broyage on peut aboutir à une variété de transition de phase, entre amorphe, cristalline et quasi cristalline, Bôrner et al, ont suivi l'évolution de la taille des cristallites du fer pur broyé, dans un broyeur planétaire, en fonction du temps et de la vitesse de broyage figure I.16. La taille des cristallites est d'autant plus faible que la vitesse de broyage est grande.

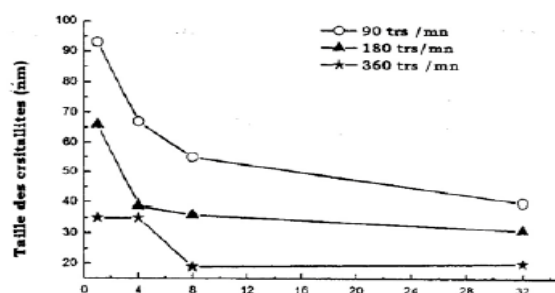


Figure I.16: Influence de l'intensité de broyage sur la variation de la taille des cristallites du fer pur en fonction du temps de broyage [62].

- **Atmosphère de broyage**

L'atmosphère qui règne dans les jarres a un effet très remarquable sur la nature du produit obtenu. Le broyage du mélange Ni-43at%Mo réalisés sous atmosphère d'argon et à l'air libre a révélé deux comportements complètement différents. Broyage sous atmosphère d'argon a engendré la formation d'une poudre constituée de nanocristallin de molybdène de taille moyenne égale à 12 nm dispersés dans une matrice amorphe. Cependant, le broyage à l'air libre, a révélé l'existence de réactions entre la poudre broyée et l'azote de l'air présent dans les jarres surtout pour des broyages de longues durées où une quantité non négligeable des atomes d'azote a été absorbée par les particules poudres [64].

Pour échapper au problème de contamination par l'atmosphère régnant dans les jarres, les poudres sont généralement broyées sous gaz inerte tels que l'hélium ; l'argon de haute pureté

est le gaz le plus utilisé pour prévenir les phénomènes d'oxydation de contamination des poudres par l'atmosphère du broyage.

I.12.2.2. Paramètres difficilement contrôlables

- **La température**

C'est un paramètre très difficile à mesurer. Au cours de broyage, il y a une élévation de température due aux importantes contraintes de cisaillement. Schwarz et al ont montré que l'élévation de la température peut être estimée.

Elle favorise certaines transformations thermiquement activées, tout en restant inférieur à la température de fusion. Sans oublier l'augmentation de la température des outils de broyage qui dépendent du broyeur utilisé et des paramètres de broyage.

Dans certains cas, on observe la cristallisation de certains amorphes [65] sous l'action conjuguée de ces deux effets. Dans le [tableau I.3](#) Chen et al [66,67] ont fait la synthèse de plusieurs travaux, pour regrouper les élévations de température estimée (AT), les températures moyennes dans les 3 broyeurs les plus répandus, ainsi que les principales caractéristiques physiques associées au broyage. En ce qui concerne la température atteinte dans la zone affectée par le choc, les avis divergent, et les températures trouvées mesurées ou calculées varient de ~8 °C à 600°C.

	Planétaire	Vibratoire	Attriteur
Nombre de billes	5-12	2-10	<1000
Diamètre des billes (mm)	10-20	10	2-10
Mouvement des billes	Roulement + chocs	chocs	roulement
Vitesse des billes (m/s)	2.5-4	<3.9	0-0.8
Energie cinétique 10 ⁻² J/bille	1-40	<12	<1
Fréquence de chocs (Hz)	100	200	>1000
Puissance W « bille »	0.01-0.8	<0.24	<0.001
Température moyenne de la jarre °C	50-120	60	150
Pic de température OT °C	287	170	<1
T _{max} (°C)	150	300	230
Atmosphère	Gaz	gaz	az

Tableau I.3: synthèse des caractéristiques physiques de certains broyeurs d'après Chen et al [68].

A fin d'évaluer l'augmentation de la température au cours du broyage, Schwartz et al. [69] ont proposés leur modèle dans lequel l'augmentation de la température, T, est attribuée à la déformation locale des grains de poudre, soit :

$$\Delta T = \frac{\varphi_f}{2} \frac{\sqrt{\Delta T}}{\pi K_0 P_p C_p}$$

φ_f : Flux d'énergie dissipée

T : durée de vie d'un état de déformation

P_p : densité des particules de poudre

K_0 : conductivité thermique des articles

C_p : chaleur spécifique de la poudre

I.13. Conclusion

La mécanosynthèse est un terme général pour définir un procédé à l'état solide d'alliages pulvérulents par chocs mécaniques qui induit des réactions chimiques entre les éléments des poudres, elle est basée sur la répétition d'événements de soudures et de fractures et de ressoudages sous des degrés de températures modérées.

- La mécanosynthèse consiste à mélanger des poudres à grande vitesse (broyage à haute énergie) dans la plupart des cas sous atmosphère neutre pour éviter l'oxydation.

- Les chocs produisent l'énergie nécessaire au processus ce qui permet d'obtenir des transformations de phases.
- Il n'existe pas encore de modèle mathématique qui permet l'explication ce qui se passe au cours d'une mécanosynthèse.
- La mécanosynthèse est un moyen pour provoquer le processus de diffusion.
- Les facteurs qui ont un rôle important sur le résultat final d'une mécanosynthèse sont :
 - 1- Le temps de broyage,
 - 2- L'énergie de broyage c'est-à-dire :
 - vitesse de rotation des jarres
 - le type de broyeur utilisé

L'amélioration du procédé de mécanosynthèse passe par une meilleure compréhension de l'influence des paramètres de broyage sur l'état des poudres finales. Ces dernières années plusieurs études ont contribué à améliorer les connaissances sur le procédé de mécanosynthèse, mais on est encore loin de maîtriser l'ensemble des paramètres.

Références bibliographiques

- [1] H. Gleiter, *Progress in Materials Science* 33 4-233 (1989).
- [2] R.W. Siegel, *Encycl. App. Phys, Vol 11, Trigg G.L. edit 173 (1994).*
- [3] R.W. Siegel, *Materials Science Forum, Vol.235-238 -851 (1997).*
- [4] G.C. Hadjipanayis, R.W. Siegel. Eds, *Nanophase Materials: Synthesis, Properties and Applications, Kluwer Academic Publishers (1994).*
- [5] A.A. Edlestein, R.C. Cammarata "Nanomaterials : Synthesis Publishing, Brisol and

Philadelphia.

- [6] H.E. Schaefer, R. Würschum, R. Birringer, and H. Gleiter, *J. Less-Common. Metall* 140-161(1988)
- [7] R. Birringer, *Materials Science and Eng.*, A117 33 (1989).
- [8] H. Ouyang, B. Fultz, H. Kuwanon, in nanophases and nanocrystalline structures, ed Shull Warendale, PA: TMS 95(1993).
- [9] Etude prospective sur les nanomatériaux Dominique Carlac'H, Yves Hemery mai 2004.
- [10] C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials, *International Mater. Reviews*, vol. 40, 41-64 (1995).
- [11] M. Marchand- (Page consultée le 3 janvier 2008).- Mickaël Marchand.- [en ligne]
<http://lpmcn.univ-lyon1.fr/~marchand/>
- [12] AFSSET, Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail- Les nanomatériaux. Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement : Avis de l'AFSSET et rapport du groupe d'experts .- Saisine Afsset n° 2005/010.- 248 p.- Juillet (2006).
- [13] R. Moret- Nanomonde. Des nanosciences aux nanotechnologies .- Paris : CNRS éditions, 95 p (2006).
- [14] T.Sargent- Bienvenue dans le nanomonde .- Paris : Dunod, 201 p (2006).
- [15] M.L. Mandich, W.D. Reents, *Atomic and molecular Clusters*, ed. E.D.Bernstein, Elsevier 69(1990).
- [16] G. Le Caër, *Delcroix, Nanostructured materials*, 7, 127-135 (1996).
- [17] U. Herr, J. Jing, R. Birringer, U. Gonser and H. Gleiter, *Appl. Phys. Lett.* 50, 472 (1987).
- [18] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* 32, 223 (1989).
- [19] S. J. Campbell and H. Gleiter, *Mössbauer Spectrometry applied to Magnetism and Materials Science*, Vol 1, 24-303. Ed G. Long Année.
- [20] E. A. Stern, R W Siegel, M. Newville, P. G. Sandres et D. Haskel, *Phys. Rev. Lett.*, 75 3874 (1995).
- [21] H. J. Flecht, *Nanostructured Materials*, 6, 33 (1995).
- [22] S. Schumacher, R. Birringer, R. Strauss, and H. Gleiter, *Acta Mater.* 25 -2485(1989).
- [23] Y.Z. Yang, X.M. Ma. and Y.D. Dong, *Acta Metall. Sinica* 28 A 399(1992).
- [24] C.C. Koch, DG. Narris, K. Lu and A. Inoue, *MRS Bull* 24 (2) 54(1999).
- [25] A. Inoue, *Mate. Sci. Eng. A* 286 (1) 1(2000).
- [26] Y.M. Wang, MW. Chen, and F. Zhou, E. Ma. *Nature* 419 (31) 912(2002).

- [27] L. Shaw, H. Luo, J. Villegas. and D. Miracle, *Scripta Meter.* 51 -449(2004).
- [28] <http://www.nanoconsulting.de/englisch/properties.html>
- [29] Lu L., Sui M. L., Lu K. *Science*, 287(5457) 1463-1466 (2000) .
- [30] C. Kuhrt, *J. Magn. Magn. Mater.* 157-158 -235(1996).
- [31] E.N. Fenineche, O. El Kedim, and E. Gaffet, *J. Met. Nano. Mat.* 7 41(2000).
- [32] B.Z. Cui, X.K. Sun, L.Y. Xiong, W. Liu, D.Y. Geng, Z.Q. Yang, and Z.D. Zhang, *J. Alloys. Comp.* 340 242(2002).
- [33] R. Birringer, U. Herr, and H. Gleiter, *Suppl. Trans. Jpn. Inst. Metals* 27 43(1986).
- [34] R. Z. Valiev, K. Y. Mulyukov, V.I. Novikov, and L.I. Trusov, *Pisma Szurnal Teckhnicheskoi Fiz* 15 78(1989).
- [35] S. Ramasamy, J. Jiang, H. Gleiter, R. Birringer, and U. Gonser. *Soli. State Comm.* 74 851(1990).
- [36] S.Hansen, B. Larsen, S. Olsen, A. Baun. Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials. *Nanotoxicology*; 1(3): 243-50 (2007).
- [37] (Schmidt, 2001). Schmidt G. In: K.J. Klabunde (Ed.), *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, pp. 23– 24(2001).
- [38] J.S. Benjamin, *Metall. Trans*, 1- 2943(1970).
- [39] J. Barabadilio, *J. Key Engineering Materials*, 77-78- 187(1993).
- [40] E. Gaffet, G. Le Caër: Mechanical processing for nanomaterials, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers (2003).
- [41] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying milling*, Marcel Dekker, USA(2004).
- [42] E. Gaffet, G. Le Caër, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Edited by H.S.Nalwa, Vol.X, 1-39(2004).
- [43] N. Karnatak, S. Dubois, M F. Beanfort, L. Bourdarias et D, UMR URP, Vrel (2002).
- [44] E. Gaffet, A. Kohler *Matériaux Rouen*(2002).
- [45] C.C. Koch, D. Pathak and K. Yamada, J. J. De Bardadillo et al. Editors *Mechanical Alloying for Structural Applications. Materials park, OH: ASM International* 205 (1993).
- [46] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying milling*, *Progress Mater. Sci.* 46- 1-184. (2001).
- [47] E. Gaffet, F. Bernard, J.C. Neipce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caer, J.L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, O. Tillement, Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis, *J. Mater. Chem.* 9-305-314(1999).
- [48] J.Y.Huang, Y.K.Wu, A.Q.Ye, and K.Lu, *Nanostruct. Mater.* 6 -723(1995).

- [49] J. Sort, N.M. Mateescu, J. Nogués, S. Surinach, M.D. Baro, *J. Metast. and Nanocryst. Mater.* 12-126(2002).
- [50] C. Gente, M. Oehring, R. Bormann, *Phys. Rev.* 48 (18)- 13244(1993).
- [51] J.Y. Huang, Y.K. Wu, A.Q. Ye, and K. Lu, *Nanostruct. Mater.*4-723(1994).
- [52] J.Y.Huang, Y.K.Wu, A.Q.Ye, and K.Lu, *Nanostruct. Mater. Res.* 12-936(1997).
- [53] J.Z. Jiang, C. Gente, and R. Bormann, *Mater. Sci. and Eng. A* 242-268. (1998)
- [54] G. Veltl, B. Scholz, and H.D. Kunze, *Mater. Sci. and Eng. A* 134-1410(1991).
- [55] A.R.Yavari, P.J.Desré. and T.Benameur, *Physi. Rev. Lett.* 68 -2235(1992).
- [56] A.Y.Yermakov, Y.Y.Ymrchikov, and A.V.Barinov, *Phys. Met. Metall.* 52-65(1996).
- [57] T. Benameur, A.R. Yavari, *J. Mater. Res.* 7 -2971(1992).
- [58] H. Bakker, L.M. Di,D.M.R. *Lo Casci, Solid State Phenom.* 23-24 -253(1992).
- [59] N. Bensebaa, S. Alleg, F.Z. Bentayeb, L. Bessais, and J.M. Grenèche, *J. Alloy. Comp.* 388- 41(2005).
- [60] H. J. Fecht, *Nanostruct. Mater.*, 1-125(1992).
- [61]. M. Davis, B.T. Mc Dermott, C.C.Koch, *Metall. Trans.*, 19A- 2867(1988).
- [62] I. Börner et J. Eckert, *Mat. Sci. Eng.*, A226-228, 541-545 (1997).
- [63] C.C. Koch, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, I9-121(1988).
- [64] Oleszak, D. and Shingu, P. (1996) Nanocrystalline metals prepared by low energy ball milling.*Journal of Applied Physics* 79, 2975–2980. Oleszak(1999).
- [65] J. Eckert, L.Schultz, K.Urban, *J. Mater. Sci.* 76- 44(1991).
- [66] Y. Chen, M.Bibole, R. Le Hazif, G. Martin, *Phys. Rev.B* 48 (1993)14.
- [67] E.Gaffet, C.Louison, M.Harmelin, F.Faudot, *Mater. Sci.Eng. A*134 -1380(1992).
- [68] Y. Chen, R. Le Hazif, G. Martin, *Sol.Stat.Phen.*) 23-271(1992).
- [69] Schwarz, H. A. Über einige Abbildungsaufgaben. *Ges. Math. Abh.* 11, 65-83 (1969).

Chapitre II

Méthodes expérimentales

ET

Systeme FeS_2

CHAPITRE II

II. 1. Introduction

Ce chapitre est constitué de deux parties, la première est consacrée aux conditions d'élaboration des poudres nanostructurées de FeS_2 et aux différentes techniques de caractérisations utilisées. Dans la seconde partie nous présenterons les propriétés physiques et chimiques de fer et du soufre, ainsi que les propriétés structurales de l'alliage binaire FeS_2 .

II.2.Préparation des poudres FeS_2

Conditions expérimentales

Les échantillons de poudres étudiés dans ce travail ont été toutes élaborés au Laboratoire de magnétisme et de spectroscopie des solides (LM2S), à partir des poudres élémentaires (classiques) chimiquement purs de fer (99,9%) et de soufre (99,8%) de granulométrie variable, mélangées dans les proportions visées, utilisant un broyeur planétaire à haute énergie de type Fritsch (Pulvérisette P7),

Par la suite, les poudres de Fe et S, ont été introduites dans les deux jarres, chacune contenant six billes en acier inoxydable, scellées par un couvercle muni d'un joint circulaire en téflon qui permet de maintenir l'étanchéité de la jarre pendant le broyage et évite le contact entre l'atmosphère extérieure et la poudre, lors du traitement mécanique. Il est important de signaler que cette opération s'est produite dans une boîte à gants et a nécessité un pompage primaire initial et une injection de gaz neutre (argon), dont le flux est maintenu constant et continu jusqu'à ce qu'on soit sûr que l'atmosphère régnant dans les jarres est inerte et ce n'est qu'à la fin de ce processus que ces dernières sont soigneusement fermées, et par la suite, transférées de la boîte à gants vers le broyeur pour être bien fixé sur le support de rotation. La [figure. II.1](#) représente une image caractérisant la boîte à gants.



Figure. II.1. : Image d'une boîte à gants.

Paramètres	Choix effectué	Conséquences
Type de broyeur	Planétaire P7 (haute énergie)	Choc + frottement ; Durée de broyage raisonnable de 0h à 72 heures
Vitesse de rotation	400 tours/minute (plateau)	
Nombre des billes	6 ($\Phi = 12$ mm, masse = 7 g)	
Rapport masse poudre /masse billes	$\approx 1/20$	Broyage efficace et poudre en quantité suffisante.
Atmosphère de travail	Argon	Milieu inerte chimiquement
Outils de broyage	Acier inoxydable (bonne dureté)	Usure faible et très peu de contamination
Milieu de broyage	Sans ajout d'aditif	Sans réaction de l'aditif
Cycle de broyage	30 min de broyage et 15 min de pause	Prévenir les inconvénients dus à l'augmentation de la température au cours du broyage
Capacité de la jarre en acier chromé (ml)	45	/

Tableau. II.1 : Paramètres de broyage des alliages FeS_2 .

La vitesse de rotation du plateau est de l'ordre de 400 tours par minute, le rapport masse poudres/masse billes est de l'ordre de 1/20. Les poudres sont scellées sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants afin d'éviter l'oxydation lors de l'élaboration. Et afin de minimiser l'augmentation successive de la température à l'intérieur de la jarre le broyage est interrompu pendant 15 mn après chaque 30 mn de broyage (voir [tableau II.1](#) récapitulatif des conditions d'élaborations).

II.3. Broyage mécanique à haute énergie (Mécanosynthèse)

Le broyage mécanique à haute énergie est parmi les techniques expérimentales les plus recommandé pour obtenir des nanomatériaux, pour plusieurs avantages conséquents vis à vis d'autres techniques d'élaboration. Pendant le broyage, une contamination par les moyens de broyage est souvent constatée, et elle est plus ou moins importante selon le type de broyeur utilisé [1-3].

II.3.1. Description de l'appareil

Le broyeur planétaire P7 [figure II.2](#) est un broyeur constitué d'un plateau animé d'un mouvement de rotation sur lequel on dispose deux jarres qui tourne autour de son axe dans le sens opposé au mouvement du plateau. Les forces centrifuges résultantes de ces mouvements agissent sur le contenu de la jarre en produisant des effets à très haute énergie de chocs, de frottements des billes sur les parois des jarres ([figure II.2](#)). Ce procédé particulièrement efficace permet ainsi d'obtenir des poudres nanostructurées métastables.



Figure II.2 : Broyeur planétaire "Pulvérisette 7"

En effet, l'énergie d'impact des billes lors du broyage dépend des paramètres d'opérations, spécialement de la vitesse de rotation des jarres et du plateau. Il faut noter que parmi ces paramètres, la vitesse du disque exerce la plus significative influence sur la force radiale qui accentue la déformation.

Ce modèle de broyeur est muni de touches permettant de contrôler la vitesse de rotation. Plusieurs études ont été effectuées pour modéliser la fréquence de chocs, le type de choc ainsi que la quantité d'énergie associée, afin de définir les conditions opératoires sur le résultat final. Les études effectuées par Abdellaoui et Gaffet [4,5] sur la mécanique de ce système ont conduit à la détermination des paramètres physiques tels que la fréquence de choc, la puissance ou encore le taux d'énergie de choc.

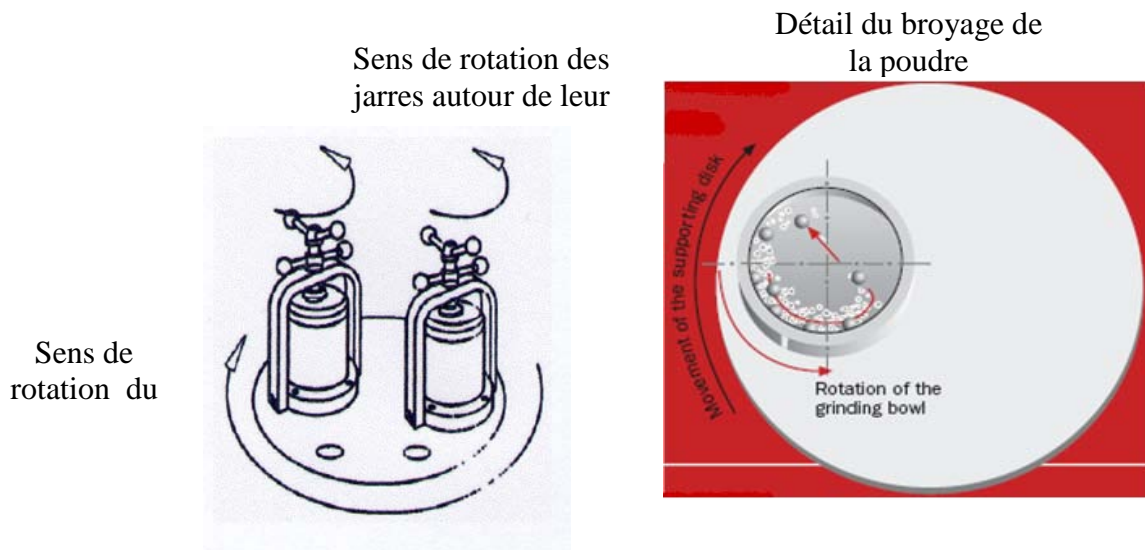


Figure II.3 : Principe de fonctionnement du broyeur planétaire

II.3.2. Techniques des broyeurs planétaires

Les mouvements de rotation superposés (en sens contraire) effectués par rapport à la roue solidaire engendrent des mouvements des billes de broyage qui libèrent des énergies de broyage élevées, les billes de broyage sont d'abord entraînées dans le sens de la jarre et se détachent de la paroi de celui-ci sous l'effet des forces centrifuges, ceci entraîne des différences de vitesse entre les billes et la paroi de la jarre.

Si bien que l'importance des forces de friction agissent sur le mélange, sous l'effet des forces de Coriolis qui agissent sur les billes lors de la progression du mouvement relatif, celles-ci se détachent de la paroi de la jarre, elles décrivent une trajectoire à travers la jarre et viennent frapper la poudre de la paroi opposée de la jarre en libérant des forces d'impact extrêmement dynamiques, c'est le broyage par effet de choc [6, 7]. L'interaction des forces d'impact et de friction se traduit par le degré de broyage élevé des broyeurs planétaires

II. 4. Techniques de caractérisation

Les techniques utilisées pour analyser les poudres ultra-fines obtenues par mécanosynthèse doivent être adaptées à la taille des particules et/ou à la taille des grains constituant ces particules (quelque dizaines de nanomètres). On distingue les techniques permettant d'étudier la structure des poudres et leur composition chimique, des techniques permettant d'étudier les propriétés magnétiques, ainsi que les propriétés optiques.

II.4.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.



Figure II.4 : Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6340F

Il est maintenant considéré comme un outil standard en sciences des matériaux. C'est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Les changements de la morphologie des particules de poudres, en fonction du temps de broyage ont été suivis, par un microscope électronique à balayage (PHILIPS (XL 30) avec un détecteur d'électrons secondaires sous une tension maximale de 25 KV.

L'étude des changements de la morphologie des particules de poudres assujetties aux effets répétés de fracture et de soudage permet de rendre compte de la progression du processus de mélange entre les poudres de départ d'une part, et des différents stades mis en jeu au cours du broyage, d'autre part. Ces derniers sont caractérisés par les modifications de la taille, de la forme des particules de poudres et de leur distribution.



Figure II. 5 : Microscope électronique à balayage Philips XL 30 résolution 3nm

II. 4.2. Diagramme de diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés.

II.4.2.1. Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau solide, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certaines cristallites. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la [figure II.6](#).

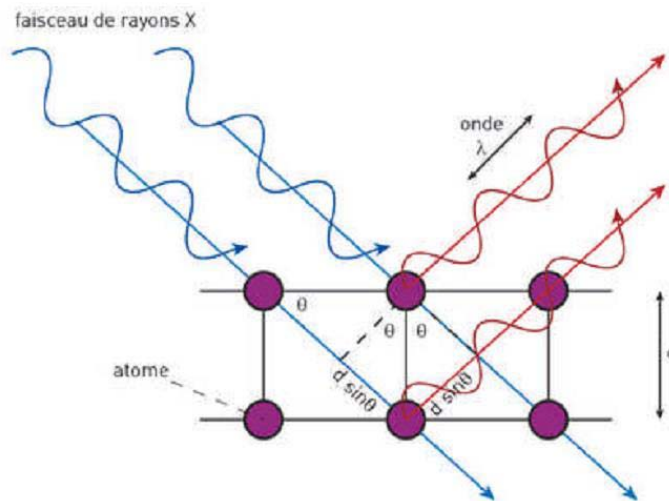


Figure II.6 : Représentation des conditions de Bragg dans un cristal.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

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

Avec :

θ_{hkl} : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl).

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire entre les plans diffractant.

λ : la longueur d'onde du faisceau incident.

n : l'ordre de la diffraction.

II. 4.2.2. Taille des cristallites

La détermination de la taille des grains (cristallites) dans les matériaux nanocristallins se fait généralement soit par microscopie électronique en transmission soit par diffraction des rayons X. Dans notre travail, la taille des grains (cristallites) constitutifs de poudre a été estimée par diffractions des rayons X.

II.4.2.3. Calcul du paramètre de maille

A chaque pic correspond un angle de diffraction, donc une distance inter-plans d dans l'espace réciproque. Ces plans parallèles sont indexés par trois coordonnées (h, k, l) dans l'espace défini par les axes cristallographiques.

Pour les symétries cubiques, on peut ainsi calculer le paramètre de maille par:

$$a = d \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$$

II.4.2.4. Méthodes de calcul de la taille de grain

L'analyse de diffraction des rayons X est un outil très important qui nous permet de calculer la taille moyenne des grains qui peut jouer un rôle important dans les propriétés physique (électrique, optique,) des matériaux. La détermination de la taille moyenne des grains (cristallites) "D" est déduite à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction de rayon X suivant la formule de Scherrer. Plus les pics sont larges, plus les grains sont petits et inversement.

Formule de Scherrer

La taille de grain peut être calculée simplement à partir de β

$$D = \frac{0.9 \lambda_x}{\beta \cos \theta} = \frac{0.9}{\beta^*}$$

Où :

$\lambda_{\text{Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$ dans notre cas,

θ : est l'angle de Bragg du pic,

β : est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction qui s'exprime en radians.

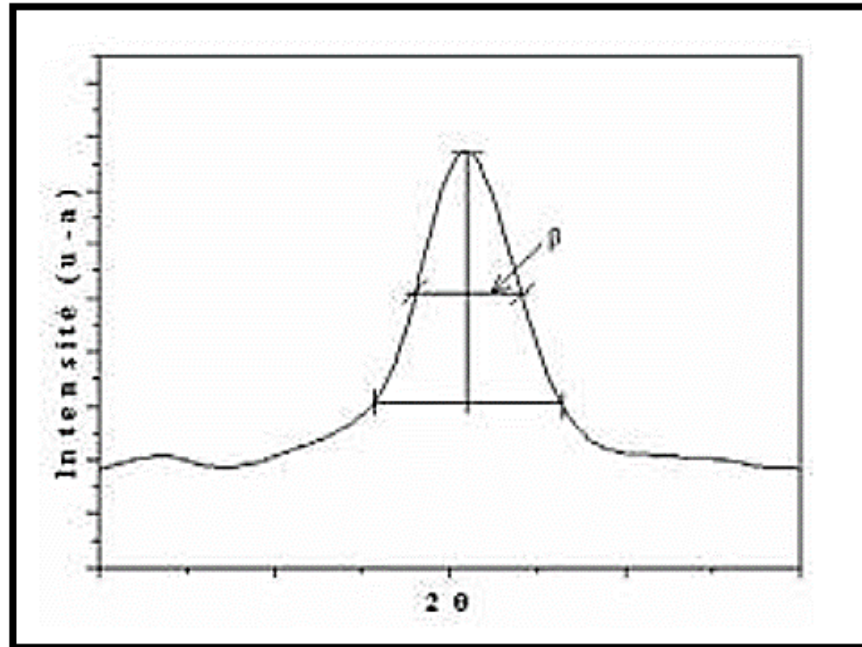


Figure II.7 : Illustration montrant la définition de β à partir du pic de Diffraction des rayons X

II.4.2.5. Affinement des diffractogrammes X

Par broyage mécanique on obtient généralement des particules dont la taille est de l'ordre de quelques nanomètres qui résulte en un élargissement important des pics de diffraction. Pour contourner ces problèmes expérimentaux, il est possible de simuler les diagrammes de manière globale à l'aide d'un affinement structural par la méthode de Rietveld [8]. La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractomètre de rayons X sur poudre. Elle fût développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld.

Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètre à affiner, le logiciel peut être plus ou moins complexe.

L'identification des différentes phases cristallines présentes dans les échantillons a été effectuée à l'aide du logiciel X'Pert HighScore associé à la base de données ICDD-PDF2. L'affinement des paramètres de maille a été réalisée au moyen du logiciel Celref3 par la méthode des moindres carrés entre les positions calculées et observées des pics indexés; les positions mesurées des pics de diffraction ont été obtenues par l'option de fit incorporée au logiciel Rietica.

II. 4.2.6. Montage expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour les analyses radiocristallographiques est un montage de type Debye-scherrer en transmission. Le montage utilisé est un diffractomètre XPERT PRO MPD de chez PANalytical équipé d'un tube avec une anode en Cuivre et d'un monochromateur courbé en graphite dans le faisceau secondaire qui sépare les composantes $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du faisceau de départ. Le logiciel relié au diffractomètre trace alors la courbe donnant l'intensité en fonction de 2θ . Un temps d'acquisition de 3s par pas angulaire de 0.04° dans la gamme angulaire 20° – 120° en 2θ a été choisi.

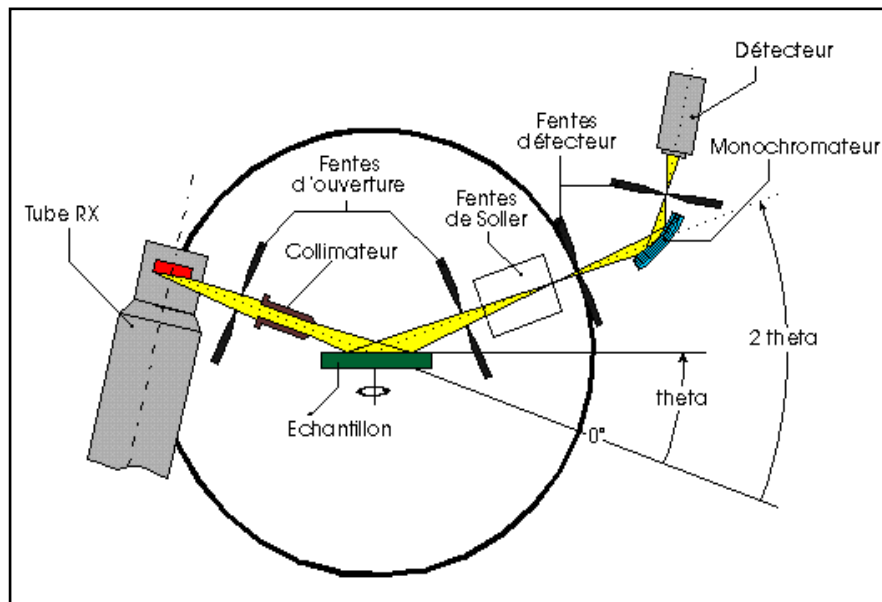


Figure II.8: Schéma de principe d'un diffractogramme.

(L'analyse structurale utilise un affinement basé sur la méthode de Rietveld et l'analyse microstructurale est basée sur les séries de Fourier) [9].

II.4.3. Spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique fondée sur le phénomène de résonance γ nucléaire entre un noyau émetteur et un noyau absorbeur. Cet effet de résonance nucléaire n'est possible que lorsque l'émission ou l'absorption des photons γ par les noyaux a lieu sans effet de recul et sans élargissement thermique.

La spectrométrie Mössbauer est une technique d'observation locale, non destructive, qui permet d'étudier l'environnement local de l'élément sélectionné. C'est une technique de caractérisation structurale et magnétique. C'est une technique particulièrement adaptée à la caractérisation des produits élaborés par mécanosynthèse et par évaporation-condensation, du fait qu'elle permet une analyse à la fois statistique et locale d'échantillons nanocristallins dont les grains ont une taille de l'ordre de quelques nanomètres et dans lesquels une fraction importante de l'ensemble des atomes est influencée par les joints de grains. L'effet Mössbauer permet d'étudier les phases et les changements de phases dans les alliages de fer, et de mieux connaître ainsi les phénomènes métallurgiques fondamentaux que sont la précipitation et les transitions ordre-désordre atomique. Nous avons utilisé cette technique pour étudier la cinétique du mélange entre le Fer et le soufre.

II.4.3.1. Principe

Considérons deux noyaux atomiques d'un même isotope, l'un à l'état excité (atome source), l'autre à l'état fondamental (atome cible). La désexcitation du noyau source génère un photon γ , qui sera absorbé par le noyau cible. Pour certains isotopes particuliers (le plus utilisé est le ^{57}Fe), le noyau cible passe alors dans un état excité en gagnant autant d'énergie que le noyau source en a perdu. C'est ce que l'on appelle la résonance gamma nucléaire [10]. On peut appliquer ce phénomène à l'échelle macroscopique en fabriquant une source constituée de suffisamment d'atomes excités pour caractériser le matériau contenant les atomes cibles. Il y a dans le fer naturel 0.2 % de ^{57}Fe , ce qui permet de caractériser par la présente méthode le fer contenu dans tout alliage ou composite, en utilisant une source radioactive de ^{57}Fe . Les énergies correspondant aux résonances dépendent de la structure des atomes cible. Il faut donc faire varier l'énergie d'émission de la source pour caractériser les différentes résonances, ce que l'on obtient par effet Doppler en déplaçant la source par rapport à la cible [11,12]. Les spectres Mössbauer sont ainsi indexés en vitesse (de l'ordre du $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$).

En balayant le spectre d'émission de la source, la cible se comporte comme un filtre absorbant. La sélectivité de ce filtre, associée à la résolution de la mesure permet de caractériser la structure hyperfine, c'est-à-dire l'influence de l'environnement d'un noyau sur ses propriétés. Les interactions entre le noyau et les électrons atomiques dépendent de l'état électronique, chimique et magnétique de l'atome.

Ces interactions hyperfines sont données principalement par trois paramètres, qui peuvent être déterminés expérimentalement d'après les positions des raies d'un spectre Mössbauer, comme l'indique la [figure II.9](#).

II.4.3.2. Déplacement isomérique δ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)

Ce déplacement correspond à la différence d'énergie entre les noyaux émetteurs et absorbeurs résultant d'effets incluant des différences dans l'état de valence, l'état de spin et la coordination des atomes absorbeurs. Expérimentalement, une seule raie est observée décalée par rapport à l'origine par le déplacement isomérique et l'effet Doppler relativiste de second ordre. Cet effet se traduit par un déplacement global des raies Mössbauer dépendant de la température. Il est de l'ordre de $4 \times 10^{-4} \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le fer.

II.4.3.3. Séparation quadripolaire ΔE_Q (mms^{-1})

La séparation des niveaux d'énergie est causée par l'interaction entre le moment quadripolaire et le gradient de champ électrique, elle dépend de la valence et de l'état de spin de l'atome absorbeur ainsi que de la coordination et du degré de distorsion du site cristallographique. Le spectre expérimental présente un doublet.

II. 4.3.4. Champ magnétique hyperfin H (Tesla)

L'interaction dipolaire magnétique est due à l'interaction du moment magnétique avec l'induction magnétique créée au noyau par son environnement électronique.

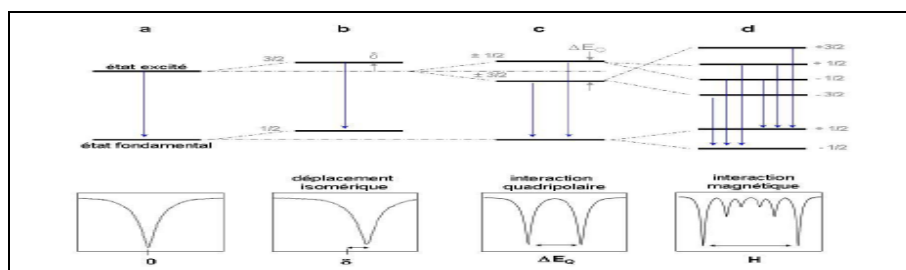


Figure II. 9 : Principe théorique de la résonance Mössbauer [8].

Six raies sont observées. L'éclatement de ces raies spectrales est directement proportionnel à l'induction magnétique au noyau.

II.4.3.5. Dispositif expérimental

II.4.3.5.1. Enregistrements des spectres Mössbauer

Afin de caractériser les matériaux qui font l'objet de notre étude, nous avons utilisé la spectrométrie Mössbauer dans une géométrie de transmission. La figure II.10 présente le principe du montage. Le dispositif comprend : la source, l'échantillon absorbeur et un détecteur qui permet le comptage des photons non absorbés par l'échantillon. La source utilisée est composée du parent radioactif ^{57}Co dans une matrice de rhodium, de durée de demi-vie $T^{1/2} = 270$ j. Le noyau de ^{57}Co se transforme en un noyau de ^{57}Fe par capture K. L'émission de photons Mössbauer s'effectue entre le premier niveau nucléaire excité ($I = 3/2$) et le niveau fondamental ($I = 1/2$) du ^{57}Fe avec une énergie de transition de 14.4 keV. Un balayage en énergie du rayonnement incident est réalisé par effet Doppler afin d'explorer les différentes transitions de l'absorbeur : la source se déplace avec une vitesse qui dépend linéairement du temps, décrivant une courbe triangulaire.

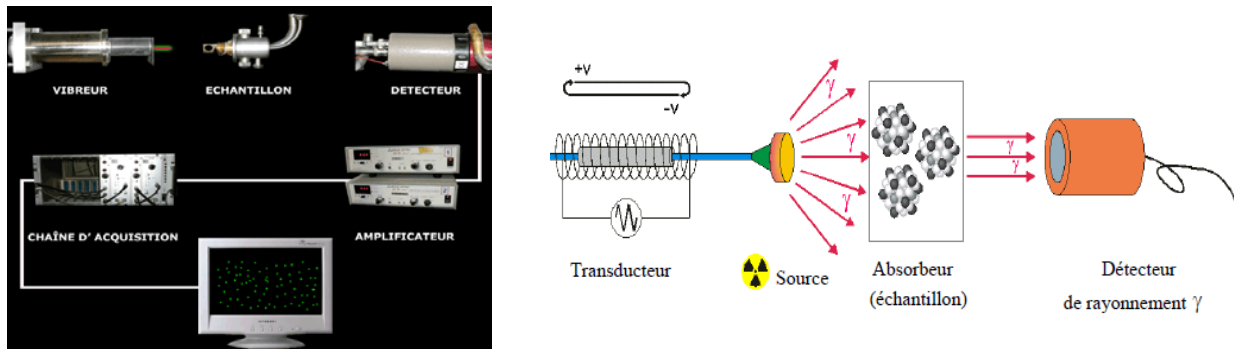


Figure II.10: Illustration simplifiée et dispositif expérimental de Spectrométrie Mössbauer en transmission.

II.4.3.5.2. Spectres Mössbauer et ajustement

Un spectre Mössbauer expérimental résulte de l'absorption de photons γ . Il présente donc un certain nombre de raies d'absorption positionnées aux énergies de transitions résonnantes. En pratique, la position des raies est donnée, non pas en fonction de l'énergie du rayonnement γ ,

mais plutôt en fonction de la vitesse de la source qui lui correspond. A titre d'exemple, la [figure II.11](#) présente un spectre Mössbauer d'un échantillon de fer pur.

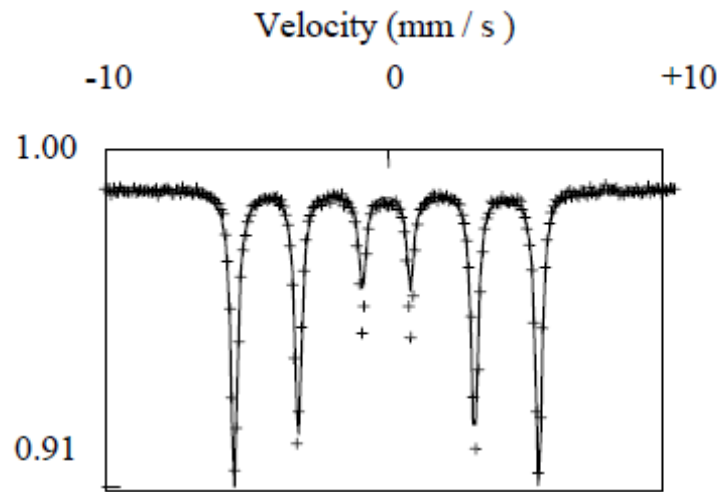


Figure II.11: Spectre Mössbauer d'un échantillon de fer pur, réalisé à température ambiante ($\delta = 0,0 \text{ mm/s}$, $2\varepsilon = 0,0 \text{ mm/s}$, $B_{\text{hf}} = 33,0 \text{ T}$).

Dans un matériau, les sites porteurs d'un atome de Fe possèdent un environnement particulier. Celui-ci est caractérisé par un jeu de paramètres hyperfins, qui se traduit par une contribution Mössbauer spécifique. Un spectre Mössbauer résulte donc de la superposition de l'ensemble des contributions des sites de Fe contenus dans l'échantillon. L'ajustement du spectre expérimental est effectué à l'aide logiciel Mosfit [13]. Ce programme ajuste, à partir d'un ensemble de spectres théoriques, les paramètres hyperfins de chacune des contributions au spectre global, par minimisation de la différence d'aires des spectres théoriques avec le spectre expérimental, grâce à une méthode de moindres carrés. Après ajustement, chaque contribution se caractérise par un jeu de paramètres expérimentaux qui sont :

- le champ hyperfin B_{hf} (T),
- le déplacement isomérique δ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$),
- la séparation quadripolaire Δ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) ou l'écart quadripolaire ε ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$),
- la demi-largeur de raie Γ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$),
- l'intensité relative (%).

En plus des paramètres hyperfins présentés ci-dessus, le programme d'ajustement fournit la proportion relative de chaque contribution au spectre expérimental. Cette proportion est

proportionnelle au nombre de noyaux absorbeurs associés à cette contribution (les facteurs Lamb-Mössbauer associés à chaque contribution sont supposés égaux).

II.4.4. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu des photons incidents dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm), du visible (400-750 nm) ou du proche infrarouge. Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition(s) électronique(s). Le spectre électronique obtenu est une courbe qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Il est le plus souvent présenté comme étant l'évolution d'un paramètre appelé absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde, le spectre est alors indépendant de la longueur d'onde du soluté qui absorbe.

II.4.4.1. Principe

L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique.

Le rapport, appelé transmittance T , est habituellement exprimé en pourcentage (%). L'absorbance, A quant à elle, est déterminée à partir de la transmittance par la relation :

$$A = -\text{Log } T$$

La transmittance, est donnée par :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Tel que :

I : Intensité transmise,

I_0 : Intensité incidente

Les éléments de base du spectrophotomètre sont une source lumineuse, un support pour l'échantillon, un monochromateur (généralement équipé d'un réseau de diffraction) afin de séparer les différentes longueurs d'ondes de la lumière, et un détecteur.

La source de radiation est parfois un filament de tungstène (émettant dans la zone 350-1700 nm), une lampe à arc au deutérium qui émet un spectre continu dans la région ultraviolette (190-400 nm), et plus récemment des lampes à arc au xénon utilisables dans toute la région UV-visible et des diodes électroluminescentes (DEL) pour les longueurs d'onde du visible [8].

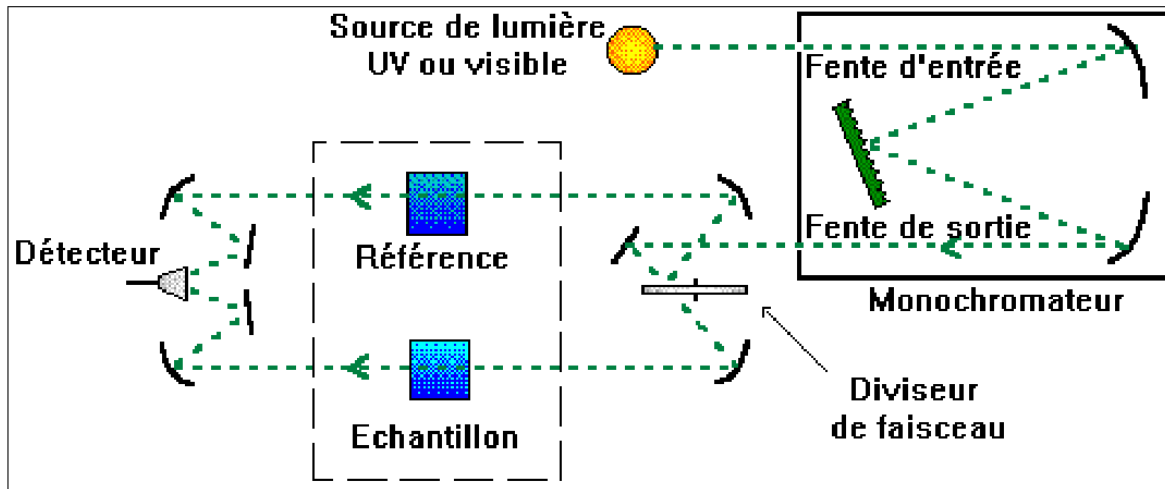


Figure. II.12 : Diagramme d'un spectrophotomètre UV-visible.

Un spectrophotomètre est le plus souvent à double faisceau. Cependant, certains instruments bon marché ou anciens peuvent être à simple faisceau. Dans un instrument à simple faisceau, toute la lumière passe par la cellule contenant l'échantillon.

L'intensité de référence I_0 est mesurée en remplaçant l'échantillon par une référence. Ce dispositif est le premier qui fut utilisé. Il se rencontre encore dans les spectrophotomètres conçus pour l'enseignement ou pour des mesures dans l'industrie.

Dans un instrument à double faisceau, la lumière est séparée en deux faisceaux avant d'atteindre l'échantillon. Certains instruments à double faisceau ont deux détecteurs (photodiodes ou photomultiplicateurs), et les faisceaux de référence et d'échantillonnage sont mesurés en même temps. Dans d'autres instruments équipés d'un seul détecteur, les deux faisceaux passent par un séparateur optique, qui bloque l'un des faisceaux à la fois. Le détecteur alterne entre la mesure du faisceau échantillon et celui du blanc. Les échantillons pour la spectrophotométrie UV-visible sont la plupart du temps des solutions, bien que l'absorbance de gaz ou de solides puisse également être mesurée. Les échantillons sont typiquement placés dans des cellules transparentes,

connues parfois sous le nom de cuvettes. Ces cuvettes sont typiquement de forme parallélépipédique, avec un trajet optique souvent de l'ordre du 1cm (correspondant à la longueur l dans la loi de Beer-Lambert). Les cuvettes les plus utilisées sont en général en silice fondue de haute qualité ou en quartz car elles sont transparentes dans les régions UV-VIS et proche-infrarouge.

II.5. Généralités sur le fer et le soufre

II.5.1. Introduction

La pyrite (FeS_2 , disulfure de fer, l'or des fous) est le minéral le plus abondant sur terre [14] peu coûteux et non toxiques. Les propriétés semi-conductrices de ce matériau ont été connues depuis un certain temps [15]. Au cours des dernières années, en tant que matériau semi-conducteur, elle a attiré une grande attention en tant que candidat potentiel pour le photovoltaïque et les applications photo-électrochimiques. Le FeS_2 de structure cubique a une excellente mobilité électronique, un coefficient d'absorption de lumière élevé $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$, et une énergie de gap ($E_g = 0.95 \text{ eV}$) [16].

Ces caractéristiques font de la pyrite un candidat prometteur comme matériau absorbeur dans des cellules solaires à couches minces avec une épaisseur d'absorbeur convenablement faible, puisque la pyrite se décompose à 743° C en $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$ [17].

II.5.2. Les éléments purs: le fer et le soufre

II.5.2.1. le Fer

- Dimensions de Cellules : $a = 2.874$, $Z = 2$; $V = 23.74$ Den (Calc) = 7.81
- Système de cristal : Isométrique – Hexoctahedral du symbole de H-M ($4/m \bar{3} 2/m$), Groupe de l'espace: $\text{Im}\bar{3}m$.
- Les phases du fer sont :
 - α (pour $T < 1223 \text{ K}$) : cc ($\text{Im}\bar{3}m$), $a = 2,8665 \text{ \AA}$ à 293 K .
 - γ (entre 1223 K et 1634 K) : cfc ($\text{Fm}\bar{3}m$), $a = 3,6660 \text{ \AA}$ à 1440 K .
 - δ (pour $T > 1634 \text{ K}$) : cc ($\text{Im}\bar{3}m$) $a = 2,9378 \text{ \AA}$ à 1753 K .

Très réactif : si le fer est en poudre. Le fer est pyrophorique (réduction de l'oxyde par H_2) brûlent spontanément à l'air.

Moins réactif : à l'état massif.

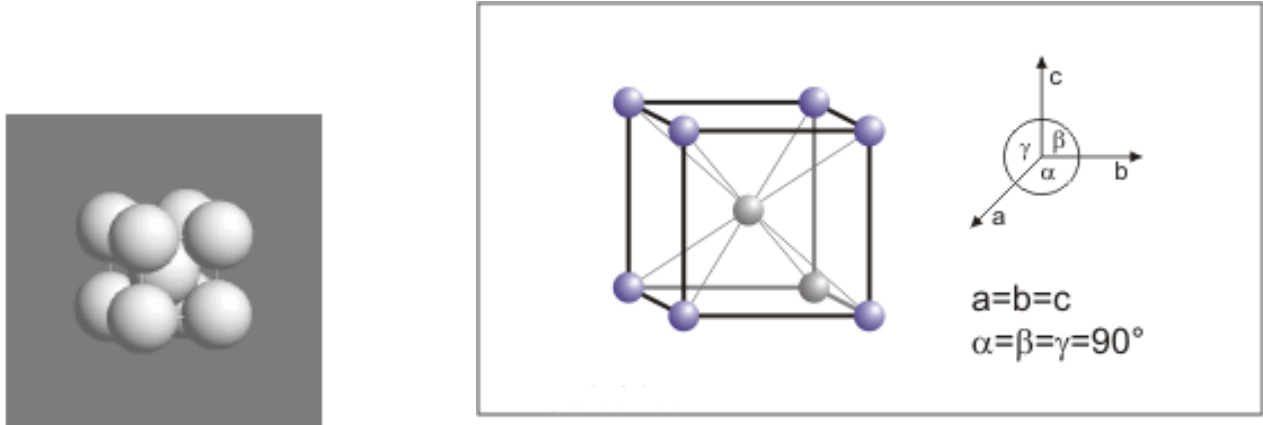


Figure II.13: Structure du fer α [18].

Le fer est l'élément de transition le plus abondant, constituant 4,7 % en masse de la croûte terrestre. On ne le trouve pas sous l'état métallique à la surface terrestre. Par contre, on trouve les minerais principaux Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . Dans l'industrie, l'extraction du fer consiste à séparer le fer de l'oxygène, et est réalisée selon un procédé utilisé dès la fin du XVIII^{ème} siècle. Il est effectué à température élevée par un traitement de réduction par le carbone (ou coke) dans un haut fourneau. Le fer est recueilli à l'état liquide, formant en refroidissant la fonte. La fonte contient 4 à 5 % de carbone et en moindre quantité d'autres éléments (Si, Mn, Pet S). La fonte est cassante, difficile à souder et peu résistante. Pour être utilisée, elle doit donc être transformée en acier.

- Propriétés
 - Couleur : le fer pur est un métal blanc argenté.
 - Malléabilité et plasticité : le fer est un métal très ductile et malléable.
- Degré d'oxydation et de réactivité : Le fer se limite aux degrés d'oxydation +2 et +3.

II.5.2.2. le Soufre

Le soufre existe sous forme solide, liquide et gazeuse et se trouve dans la nature en grande quantité, rattaché à d'autres éléments sous forme de sulfures (par exemple la pyrite) et de sulfates (par exemple le gypse). Il est présent également sous forme libre, au niveau des sources d'eau

chaudes, des fumerolles et plus généralement dans les gaz volcaniques. Sa forme libre est par ailleurs présente dans des minerais.

II.5.2.2.1. Etats du soufre

- **Soufre solide**

Les différentes formes allotropiques de soufre cristallisé se distinguent notamment par leurs systèmes cristallins, leur densité et leur coloration.

Les deux variétés cristallisées stables sont le soufre orthorhombique (soufre α) et le soufre monoclinique (soufre β). Le soufre α se présente sous forme de cristaux jaunes verdâtres, alors que le soufre β est constitué par de longues aiguilles prismatiques de couleur jaune ambré. A 95,5 °C, on observe la transition réversible du S α en S β , de chaleur de réaction - 11,5 J/g. Cette réaction s'accompagne d'une augmentation de volume. Deux autres variétés allotropiques existent :

Le soufre amorphe (transparent et élastique) obtenu par refroidissement brutal du soufre liquide dans l'eau et le soufre sublimé (fine poudre jaune citron également appelée fleur de soufre) obtenu par condensation brusque des vapeurs de soufre sur des parois froides.

- **Soufre liquide**

Le soufre liquide se présente sous différents états, en fonction de la température: liquide jaune fluide (119,5 °C), état visqueux rouge (160 °C), nouvel état fluide (250 °C), puis ébullition avec vapeurs jaunes (445 °C).

- **Soufre gazeux**

Le soufre liquide présente une tension de vapeur encore très faible au dessous de 200 °C qui croit rapidement au-delà. La température d'ébullition à pression atmosphérique est de 444,6°C. La coloration des vapeurs est jaune puis se modifie progressivement avec la température de chauffe. A l'état vapeur, comme à l'état liquide, le soufre est constitué de plusieurs molécules en équilibre mobile dépendant de nombreux facteurs, en particulier la température et la pression. Des études montrent que le soufre se trouve en majorité sous forme de molécules de type S₈, S₆, S₂ et S.

II.5.2.2.2. Propriétés physico-chimiques

Le soufre est un élément non métallique de numéro atomique 16 et de masse atomique 32,064. Ce produit est inodore et insipide, toutefois, une légère odeur de sulfure d'hydrogène

(H₂S), due à la présence d'impuretés, est parfois perceptible dans certaines formes commerciales. Le soufre est insoluble dans l'eau, peu soluble dans la plupart des solvants organiques et soluble dans le disulfure de carbone (CS₂). Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

II.5.3. Caractéristiques du diagramme d'équilibre Fer-Soufre

La figure II.14 représente une partie du diagramme d'équilibre fer-soufre. Le soufre est totalement miscible au fer liquide. La phase S dissout 0,18 % de soufre à 1365°C, ce qui constitue la plus forte solubilité de cet élément dans le fer solide. Sa solubilité dans le fer γ n'est que de 0,055 % à 1365°C. Elle diminue avec la température pour atteindre 0,005% à 913°C, qui

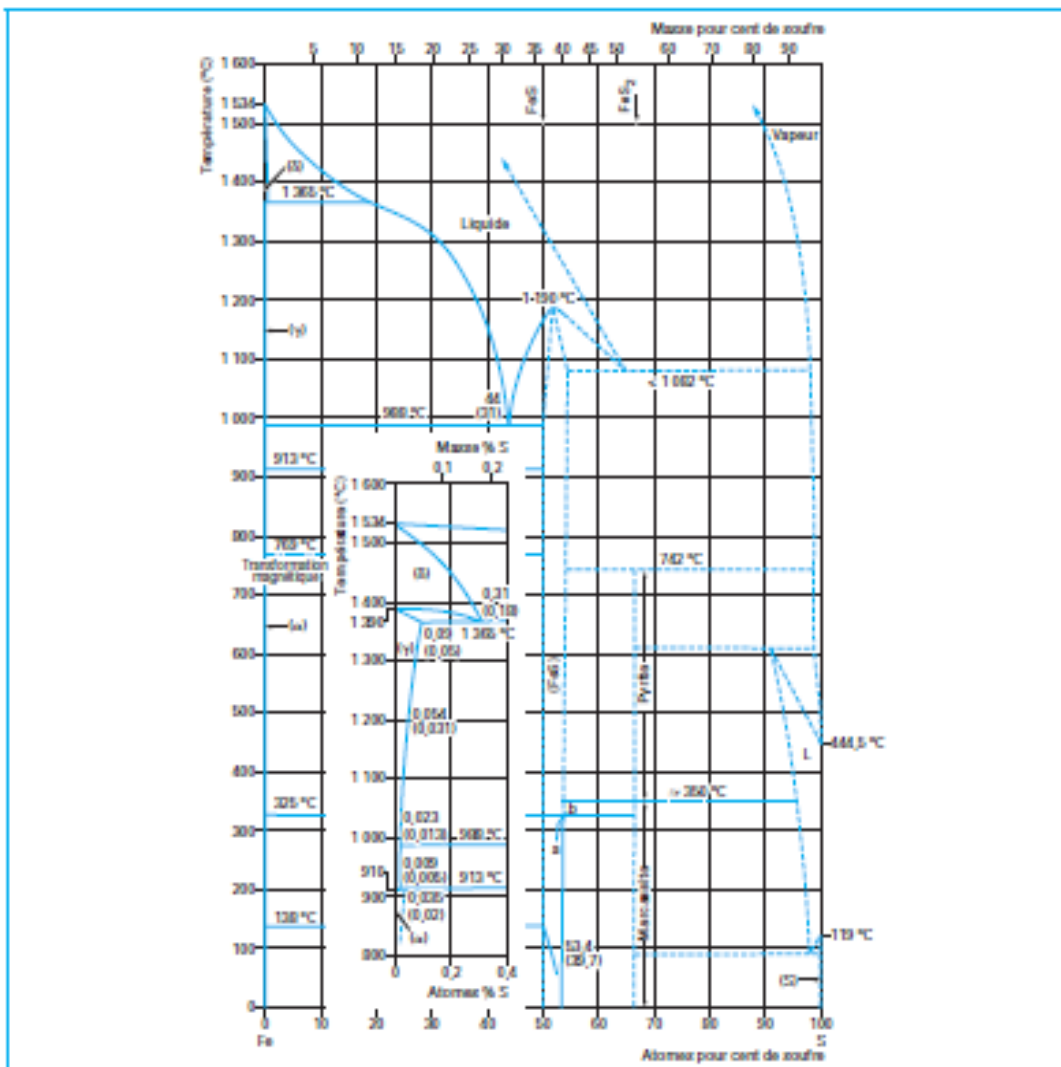


Figure II.14: Diagramme d'équilibre de phases du système fer-soufre [19].

est la température de transformation γ - α . La solubilité du soufre dans le fer a décroît de 0,02 % à 913°C, à une valeur pratiquement nulle à l'ambiante.

Le liquidus du système partiel Fe-FeS est connu avec une précision de 10 à 20 °C. La solubilité du soufre à l'état solide dans le fer γ (gamma) est bien déterminée (voir encart). Mais dans le fer α (alpha) la détermination est plus difficile car le soufre en excès se rassemble aux joints de grains (0,001 2 % en masse de soufre à 650 °C). FeS présente deux transformations allotropiques.

La plus basse (138 °C) est liée au changement d'ordre pour les plus faibles teneurs en soufre et à la variation discontinue du rapport c/a pour les teneurs les plus élevées (ce qui explique, à partir du palier à 138 °C, la ligne oblique interrompue).

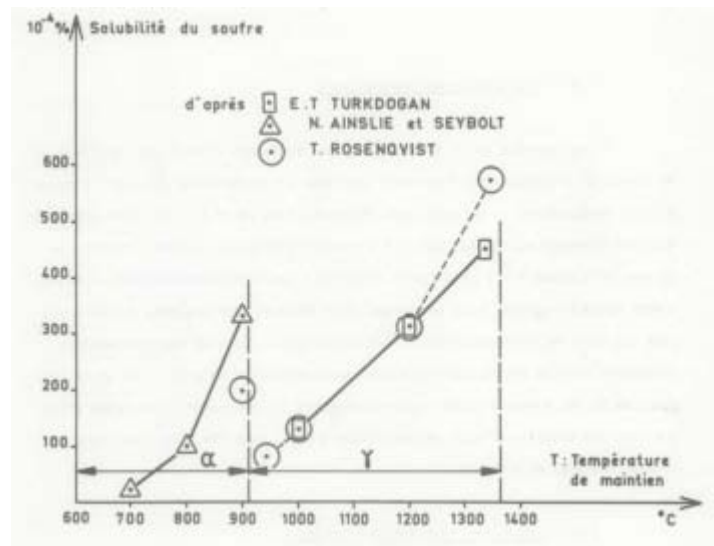


Figure II.15: Solubilité du soufre dans le fer α et le fer γ [20].

II.5.4. L'alliage FeS₂

Le tableau II.2 regroupe l'ensemble des sulfures de fer, chaque minéral étant décrit par sa composition, sa structure cristallographique, ses propriétés ainsi que sa localisation géologique [21].

II.5.5. Propriétés physique de la pyrite

Système : cubique

Densité : $d = 4,95-5,10$

Couleur: jaune parfois avec des reflets multi couleurs.

Eclat : métallique, brillant.

Utilisation : principale minerai de fer [22].

Matériaux		Structure	Propriétés	Abondance naturelle
Mackinawite	FeSm	Tetragonale P4/nmm	Composé métastable; constituant principal des solides précipités en solution aqueuse.	Le plus répandu dans les environnements aqueux à basse température
FeS cubique	FeSc	Cubique F43m	Fortement instable; se formant avant FeSm	Pas observé naturellement
Troilite	FeSt	Hexagonale P62c	Composé stœchiométrique de la fin du groupe des pyrrhotites Fe _{1-x} S	Principalement retrouvé dans les météorites
Pyrrhotite	Fe _{1-x} S	Monoclinique (A2/a par exemple) ; hexagonale P6/mmc	Composés non stœchiométrique x>0.2; la structure monoclinique est approximativement Fe ₇ S ₈ , la structure hexagonale est approximativement Fe ₁₀ S ₁₁	Sulfure de fer le plus abondant sur terre et dans le système solaire ; rare en milieu marin
Smythite	Fe ₉ S ₁₁ S	Hexagonale R3m	Phase métastable du groupe des Fe _{1-x} S	Composé rare principalement retrouvé dans les systèmes hydrothermaux, souvent associé à des carbonates
Greigite	Fe ₃ S ₄ g	Cubique Fd3m	Sulfure de FeIIetFeIII métastable ; thiospinelle du fer	Minéral répandu particulièrement dans les systèmes d'eau douce
Pyrite	FeS ₂ p	Cubique Pa3	Disulfure de Fe(II) stable	Minéral le plus abondant à la surface de la terre
Marcasite	FeS ₂ m	Orthorhombique Pnnm	Disulfure de Fe(II) métastable	Souvent retrouvé dans les systèmes hydrothermaux et les roches sédimentaires

Tableau II.2 : Les phases solides du système Fe-S.

II.5.6. Structure cristallographique

La pyrite cristallise dans le système cubique (groupe d'espace Pa3, de type NaCl), et présente une hémiedrie (Symétrie d'un cristal qui ne possède que la moitié des éléments de symétrie de son réseau cristallin.) centrée [figure II.16.\(a\)](#). La maille élémentaire, de paramètre $a_0 = 5,407 \text{ \AA}$ et de volume $V = 159.10^{-24} \text{ cm}^3$, est formée de quatre entités FeS_2 . Les atomes de fer occupent les sommets du cube et le centre des six faces (Cubique Faces Centrées). Les atomes de soufre sont associés en doublets disulfures (S_2) et sont situés au milieu des arêtes. La liaison S-S (2,177 Å, Brostigen, 1969) est une liaison covalente (Vaughan, 1978) alors que la liaison S-Fe, légèrement plus longue (2,262 Å), possède un léger caractère ionique. Chaque atome de fer est entouré de six dimères de soufre dans une configuration octaédrique déformée [figure II.16. \(b\)](#) Chaque atome de soufre possède comme plus proches voisins trois atomes de fer et un atome de soufre, dans une configuration tétraédrique déformée [figure II.1 \(c\)](#) [23-25].

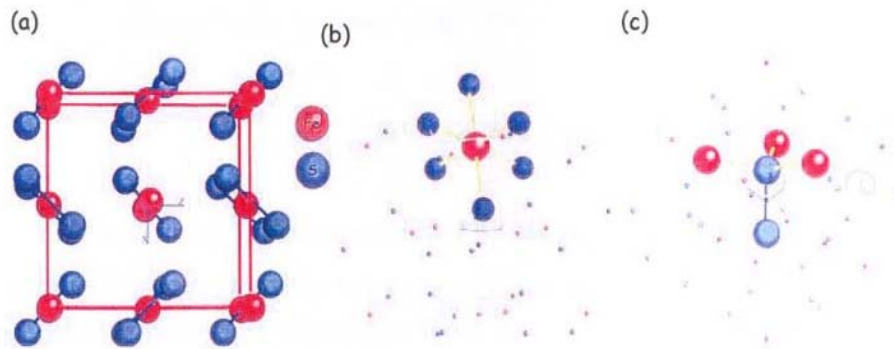


Figure II.16: (a) Structure cristallographique de la pyrite, (b) Coordination de l'atome Fe (configuration octaédrique déformée), (c) Coordination de l'atome S (configuration tétraédrique déformée).

II.5.7. Comparaison chimique, structurale et électrochimique entre Pyrite synthétique et naturel utilisées dans les batteries au lithium

À l'heure actuelle, FeS_2 est utilisée dans les batteries commerciales Energizer volume AA à base de Li/FeS_2 à température ambiante [26,27]. Elle est également étudiée comme un matériau d'électrode positive prometteur dans les batteries au lithium-polymère pour les applications de véhicules électriques par le groupe de recherche de Peled [28-29]. La différence entre la pyrite naturel et synthétique, qui diffère souvent dans la composition chimique et les propriétés

physique, affecte les performances électrochimiques des cellules Li / FeS₂. Les échantillons en poudre de FeS₂ naturel normalement contiennent des impuretés notables soit en solution solide de pyrite ou comme seconde phase, alors que des échantillons FeS₂ synthétiques ont une haute pureté chimique. En outre, les échantillons FeS₂ provenant de diverses sources ont des particules de différente taille et granulométrie [30].

II.5.7.1. Composition chimique

La composition en fer et soufre dans les échantillons naturels et synthétiques de pyrite FeS₂ sont présentés dans le [tableau II.4](#) [30].

Eléments majeure	FeS ₂ naturelle	FeS ₂ synthétique	FeS ₂ Théorique
S (wt%)	49.7	51.7	53.5
Fe (wt%)	44.2	47.6	46.5
X dans FeS _x	2.0	1.9	2.0

Tableau II.3: les Compositions du fer et du soufre dans la pyrite naturelles et synthétiques.

Eléments d'impureté	FeS ₂ Naturelle	FeS ₂ Synthétique
O	4.0	0.7
Si	1.7	-
Mn	0.4	-
Al	0.1	-
Ca	0.1	-
Cu	0.1	0.02
Zn	0.09	-
As	0.05	-
Co	0.02	0.02
Cr	0.004	0.01

Tableau II.4: Les éléments d'impureté (en% en poids) trouvés dans les conditions naturelles et Synthétique FeS₂.

Il convient de noter que le rapport atomique S/Fe dans l'échantillon naturel était conforme à la valeur théorique, mais supérieure à celle de l'échantillon synthétique. Les éléments

d'impureté en vrac dans les deux échantillons naturels et synthétiques de pyrite (FeS_2) sont listés dans le [tableau II.5](#). [30].

II.5.7.2. Caractérisation physique

La distribution granulométrique du FeS_2 dans l'échantillon naturel est beaucoup plus serrée que celle dans l'échantillon synthétique, comme le montre la [figure II.17](#) [30].

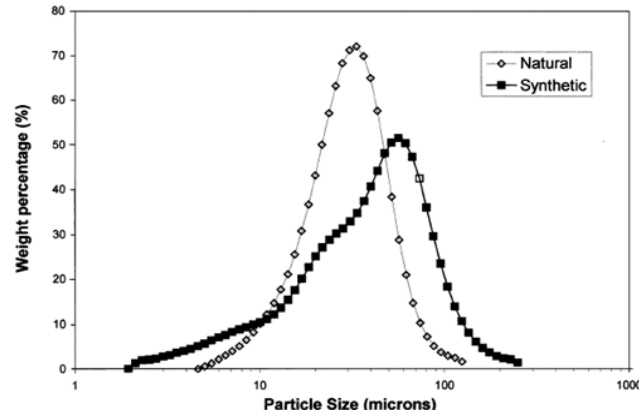


Figure II.17: Répartition des granulométries des échantillons FeS_2 naturels et synthétiques mesurés par Microtrac.

Une taille moyenne de particule de 30 micromètres a été obtenue pour l'échantillon naturel alors que l'échantillon synthétique semblait avoir un mélange de deux distributions granulométriques avec des moyens de 20 et 60 micromètres [30]. La microscopie électronique a clairement révélé la différence dans les tailles de particules et les morphologies de ces deux échantillons sur les [figures II.18 a. et 18 b.](#)

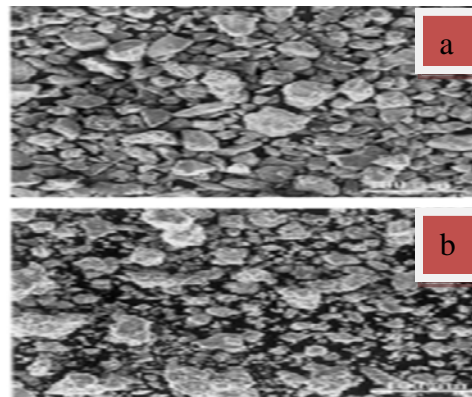


Figure II.18: Images SEM de FeS_2 : (a) naturel; et (b) synthétique à $\times 500$ fois.

Une quantité importante des particules de FeS_2 relativement petites ont été trouvées dans l'échantillon synthétique par rapport au FeS_2 naturel. En outre, les structures granulométriques des particules dans les échantillons de FeS_2 naturels et synthétiques sont représentés sur les figures II.19 a et 19 b.

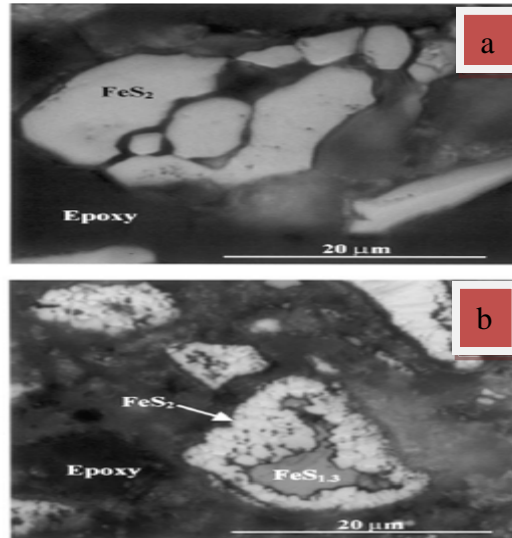


Figure II.19: Images SEM des échantillons FeS_2 : (a) naturel; et (b) synthétique à $\times 500$ fois [30].

II.5.7.3. Caractérisation structurale

Les échantillons FeS_2 de type naturel et synthétique sont présentés dans la figure II.20. L'échantillon naturel avait du quartz SiO_2 comme principale phase d'impuretés (marquée par les étoiles). En revanche, l'échantillon de FeS_2 synthétique semblait être en phase pure [30]. Les résultats de raffinement ont montré que la structure de pyrite était presque idéale dans les échantillons FeS_2 naturels et synthétiques, tels qu'ils figurent dans le tableau II.5. Cela a confirmé que les traces d'impuretés des éléments en solution solide n'avaient aucun effet significatif sur la structure de pyrite FeS_2 . Il convient de noter que les intensités de pics de ces deux échantillons sont considérablement différentes. Les différences les plus notables entre les particules de FeS_2 naturel et synthétiques sont : les tailles de grains, la distribution des tailles de particules et la présence de sulfure déficient $\text{FeS}_{1.3}$ la pyrrhotite. Les capacités spécifiques moyennes des cellules FeS_2 synthétiques étaient significativement plus élevées que les cellules FeS_2 naturelles, comme indiqué dans la figure II.21. Ces résultats ont montré que les électrodes de FeS_2 synthétique avaient une meilleure capacité tarifaire que le naturel FeS_2 dans les cellules au lithium.

Le taux supérieur de capacité des cellules FeS_2 synthétiques a été attribué principalement aux plus petites tailles des particules de grain dans le FeS_2 synthétique par rapport à l'échantillon naturel de FeS_2 [30].

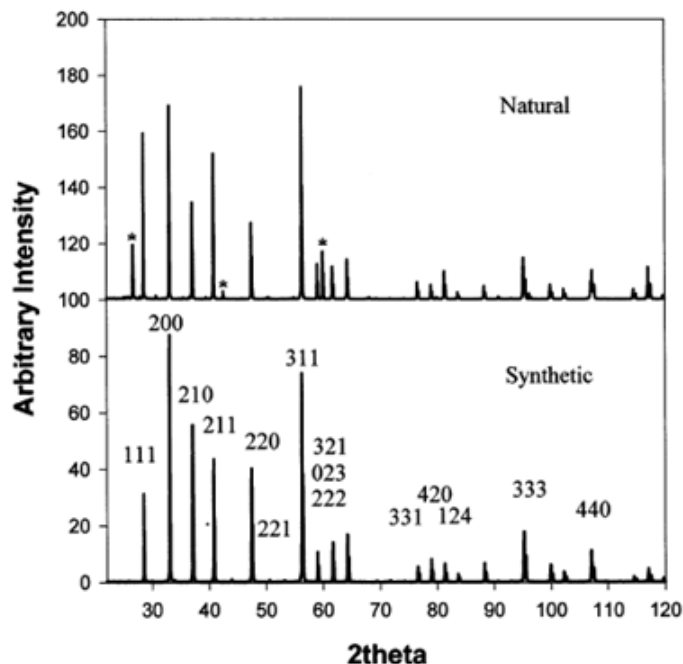


Figure II.20: diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des échantillons FeS_2 naturels et synthétiques avec rayonnement CuK_α .

Paramètres Structural	FeS_2 Naturelle	FeS_2 Synthtique
Lattice parameter	0.5419(1)	0.54182(3)
Sulfur positional	0.385(2)	0.385(1)

Tableau II.5: Le paramètre de maille et le paramètre de position du soufre de la pyrite FeS_2 dans les échantillons naturels et synthétiques [30].

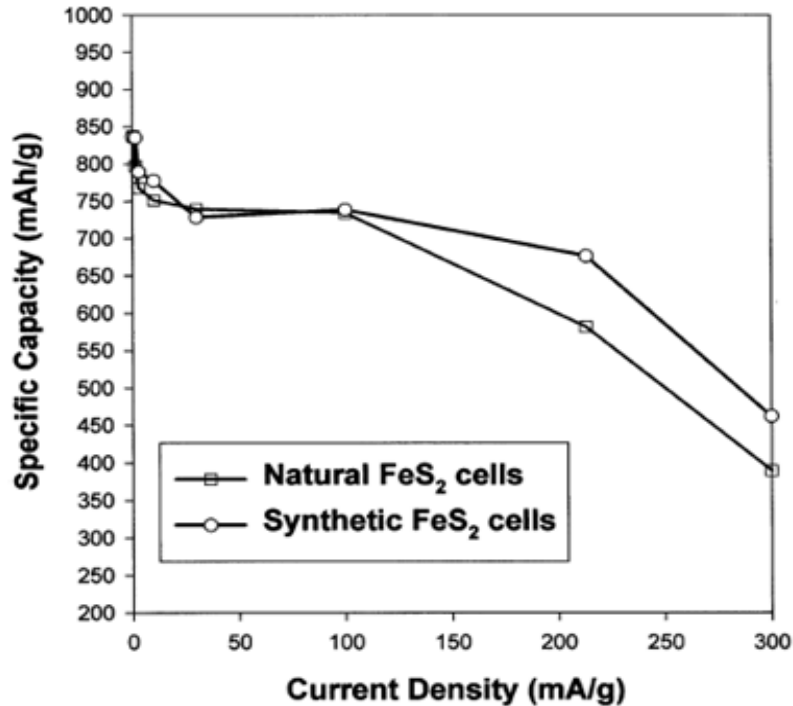


Figure II.21: Capacités spécifiques moyennes de substances naturelles et synthétiques FeS₂ en fonction de la densité de courant. [30].



II.5.8. Différentes méthodes d'élaboration de la pyrite

La pyrite a été préparée par une variété de méthodes: sulfatation électro-déposés ou évaporé des couches de fer, rayonnement ionique, pyrolyse par pulvérisation, électrodéposition, et le dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un précurseur métalorganiques MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [31-38].

II.5.8.1. Films de pyrite FeS₂ obtenus par sulfuration de films pré-déposés en fer

Il a été montré dans la littérature que la sulfuration des films de fer ne sont réalisés que lorsque la température de recuit T est au moins T = 620K [39].

Les échantillons ont été recuits dans une atmosphère de soufre À T = 823K pendant 6 heures. Au cours du recuit, l'atmosphère du soufre dans le tube Pyrex a été estimée à environ 10⁻³ Pa. Les propriétés cristallines des échantillons ont été vérifiées par diffraction des rayons X (DRX). Les films de fer étaient très désordonnés avant le recuit (pas de pic de diffraction visible), après recuit dans une atmosphère de soufre, les films ont été cristallisés (figure II.22), les

films sont cristallisés dans la structure de pyrite attendue de FeS_2 . Tous les sommets principaux du diagramme sont visibles, de plus, l'intensité relative des différents pics est plus ou moins respecté, ce qui signifie que les cristallites des films sont principalement orientés aléatoirement. Les films sont cristallisés dans le système cubique. La constante de réseau (a) déduite du diagramme DRX est de $5,42 \text{ \AA}$, avec une taille du grain ($\geq 100 \text{ nm}$) [40].

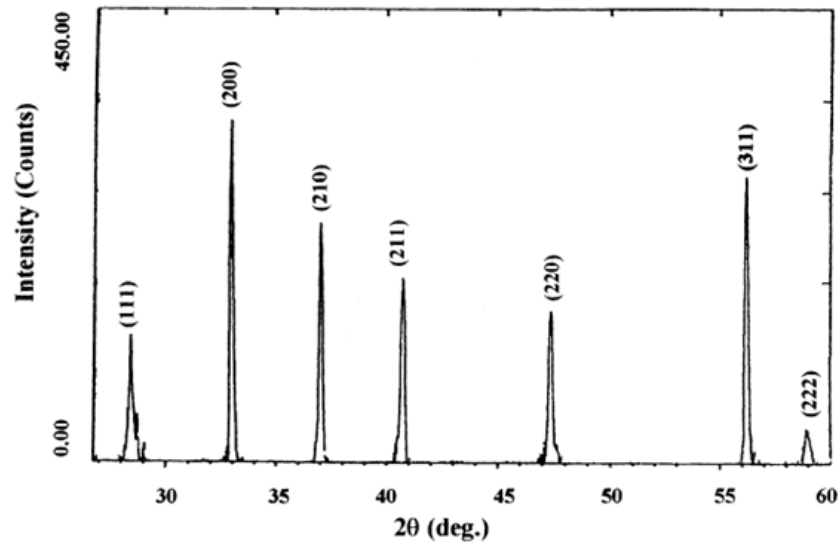


Figure II.22 : Diagramme à rayons X d'un film FeS_2 recuit à $T = 823^\circ\text{K}$ pendant 6 h.

II.5.8.2. Les films minces de pyrite préparés par pulvérisation Pyrolysis

Les substrats (lames de verre $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$) qui ont été dégraissées dans de l'acétone et l'alcool isopropylique, puis nettoyé dans une solution d'hydroxyde de sodium. Les lames de verre nettoyées ont été rincées dans de l'eau désionisée et séchées dans un four, puis placés immédiatement sur une assiette chaude. Les substrats ont été chauffés progressivement jusqu'à la température requise avant d'être Pulvérisé. Des solutions stockées de FeCl_3 , et de thiourée [$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$], de concentrations entre 10^{-2} M et 1 M ont été préparés à partir de produits chimiques de qualité réactive.

Le mélange de pulvérisation a été obtenu en mélangeant ces solutions avec de l'eau distillée dans des rapports de volume donnés. La température a été surveillée au moyen d'un thermocouple en cuivre-nichrome attaché à un thermomètre numérique Fluke, modèle 2100A. La pulvérisation

a été effectuée de façon intermittente [41]. Il a constaté que les paramètres de dépôt suivants donnent des films à haute transparence et surface uniforme:

- ❖ Vitesse de pulvérisation $24 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$
- ❖ Distance entre pulvérisateur et substrat 35-40 cm.
- ❖ Température du substrat entre 450°C et 550°C
- ❖ Teneur en mélange FeCl_3 : thiourée: H_2O dans le rapport 0,07: 0,15: 0,78 si la molarité est dans la gamme 0,1-1 et FeCl_3 : thiourée dans le rapport 1: 2 pour la molarité $<10^{-1}$.

Les films étaient de couleur jaune brunâtre avec de très bonnes propriétés adhésives. Généralement, à des températures de substrat inférieures ($<350^\circ \text{C}$), les films obtenus étaient de couleur noirs. Cette coloration noire s'est révélée être due à la formation de FeS . Karguppikar et Vedeshwar [42] ont également signalé une conclusion similaire. La sulfuration thermique a été effectuée dans un récipient en verre de silice hermétiquement scellé. Les films ont été recuits pendant 2-3 h à des températures entre 200°C et 350°C sous une atmosphère de soufre. La vitesse de chauffage et la vitesse de refroidissement ont été optimisées à $5-8^\circ \text{C}$ par minute; sinon, le film s'efface. L'épaisseur du film a été mesurée à l'aide de la méthode de pesée. Une balance analytique Mettler H 10 a été utilisée pour mesurer le poids avant et après le revêtement. La figure II.23 montre des diagrammes de rayons X de films (a) et (b) recuits dans une vapeur de soufre. Le diffractogramme de film recuit dans une atmosphère de soufre montre un dominant pic (200) indiquant l'existence d'une orientation préférée.

Le pic (200) est le deuxième plus haut dans un échantillon aléatoire poly-cristallin FeS_2 (selon l'indice ASTM). Ferrer et Sanchez [43], et Smestad et al. [44] ont également signalés respectivement un pic dominant (200) pour la sulfuration des films de fer et films d'oxyde de fer.

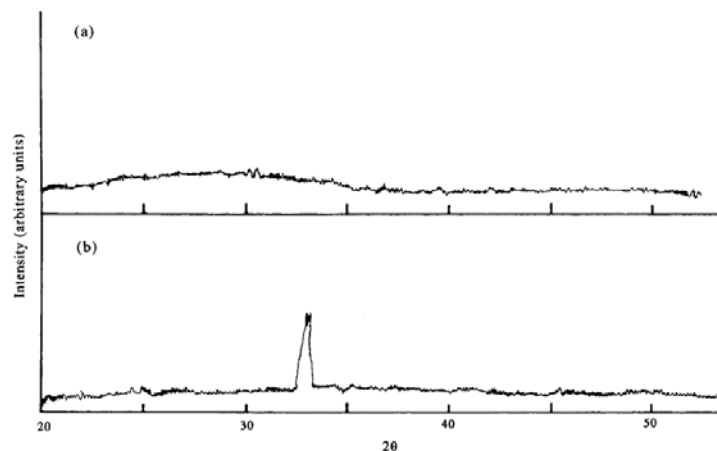


Figure II.23 : Diffraction des rayons X de (a) film cultivé et (b) film sulfuré à 350°C .

II.5.9. Les propriétés optiques

Les données de transmission optique ont été utilisées pour estimer l'écart de bande des films. Les précédentes études sur la pyrite naturelle ont révélé FeS_2 comme un matériau de bande interdite [45]. L'écart de la bande indirecte des échantillons a donc été obtenue à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ tel que α est le coefficient d'absorption, t est l'épaisseur et $h\nu$ est l'énergie des photons. Une valeur de $E_g = 1,17$ eV a été obtenu (voir figure II.24). Divers auteurs ont rapporté E_g variant entre 0,95 et 1,2 eV pour un film cristallin ou mince de la pyrite de fer [46].

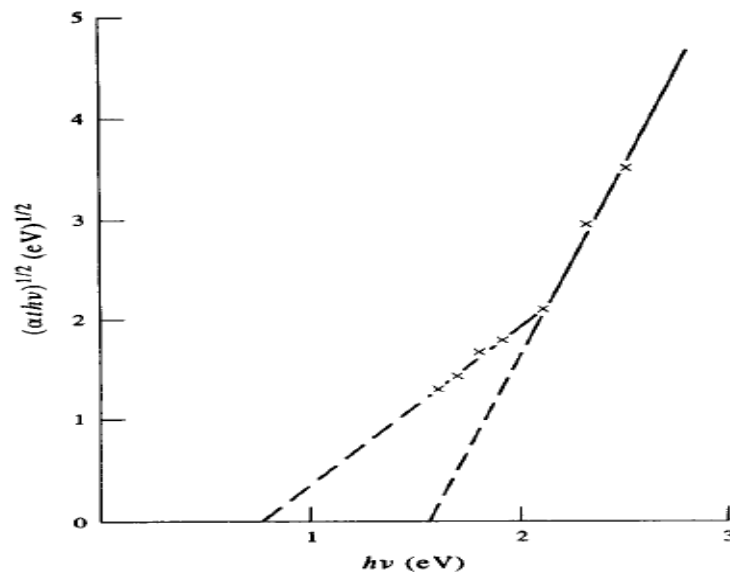


Figure II.24 : la courbe $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie de photon [41].

Références bibliographiques

- [1] Y. Chen, "Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse", Thèse de l'Université d'Orsay : rapport CEA R-5620 (1992).
- [2] Y. Chen, M. Bibole, R. Le Hazif and G. Martin, "Ball-milling-induced amorphisation in NixZry compounds: a parametric study", *Phys. Rev. B* 48 (1), 14-21 (1993).
- [3] A.Y. Yermakov, M.A. Uimin, A.V. Shangurov, A.V. Zarubin, Y.V. Chechetkin, A.K. Shtolz, V.V. Kondratyev, G.N. Konygin, Y.P. Yelsukov, S. Enzo, P.P. Macri, R. Frattini and N. Cowlam, "Magnetoresistance and structural state of Cu-Co, Cu-Fe compounds obtained by mechanical alloying", *Mat. Sci. For.* 225-227, 147-156 (1996).
- [4] M. Abdellaoui et E. Gaffet, *J. Alloys and compound*, 209-351-361 (1994).
- [5] M. Abdellaoui et E. Gaffet *Acta Metallurgica et Materialia*, 43-1087-1098 (1995).
- [6] C. Suryanarayana, *Progress Mater. Sci.* 46 1-184 (2001).
- [7] Le Caër, *pour la science*, 6(3), p. 22-23 (1992).
- [8] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2, 65 (1969).
- [9] L. Lutterotti. *MAUD CSD Newsletter (IUCR)* 24 (2000).
- [10] R. L. Mössbauer, *Naturwissenschaften* 45, 538 (1958).
- [11] A. Abragam, "L'Effet Mössbauer et ses Applications à l'Etude des Champs Internes".
Gordon & Breach, London (1964).
- [12] V. Schünemann, H. Winkler, *Rep. Prog. Phys* 63, 263 (2000).
- [13] F. Varret and J. Teillet, Unpublished Mosfit Program, Université du Maine, France (1986).
- [14] P.A. Albertsson, *Partition of Cell Particles and Macromolecules*, 3rd. edn. Wiley- Interscience, New York (1986).
- [15] J. C. Marinace, *Phys. Rev. 2 nd Series*, 96, 593 (1954).
- [16] A. Ennaoui, S. Fiechter, C. Pettenkofer, N. Alonso-Vante, K. Bqker, M. Bronold, C. Hfpfner, H. Tributsch, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 29 289 (1993).
- [17] A. Ennaoui, H. Tributsch, *Sol. Cells* 13 197 (1984).
- [18] Enciclopedic dictionary on solid state physics, in 2 parts, *Naukova Dumka*, Kiev, in 2 parts, (in Russian) (1998).

- [19] Recueils de diagrammes. © Techniques de l'Ingénieur.5/12/(2008).
- [20] B. Yuan, W. Luan, S.-t. Tu, and J. Wu, "One-step synthesis of pure pyrite FeS₂ with different morphologies in water," *New Journal of Chemistry* (2015).
- [21] D. Rickard, G.W. Luther III, *Chemical Review* 107 .514-562. (2007).
- [22] Vaughan et Lennie, 1991.
- [23] D.J. Vaughan, J.R. Craig, *Mineral Chemistry of Metal Sulfide*, Cambridge Univ. Press, London (1978).
- [24] D. Siebert, W. Stocker, *Phys. Status Solids A* 134 K17–K21 (1992).
- [25] Guanzhou Qiu, , Qi Xiao, Yuehua Hu, Wenqing Qin, and Dianzuo Wang School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, People's Republic of China *Journal of Colloid and Interface Science* 270--127–132. (2004).
- [26] L. Meng, Y.H. Liu, W. Huang, *Mater. Sci. Eng.* B90 – 84 (2002).
- [27] G. Willeke, R. Dasbach, B. Sailer, E. Bucher, *Thin Solid Films* 213 – 271 (1992).
- [28] M. Birkholz, S. Fiechter, A. Hartmann, H. Tributsch, *Phys. Rev. B* 43 -11926 (1991).
- [29] D.Y. Wan, Y.T. Wang, B.Y. Wang, C.X. Ma, H. Sun, L. Wei, *J. Crystal Growth* 253 - 230 (2003)
- [30] A Yang Shao-Horn, Quinn C. Horn. Energizer Inc., 25225 Detroit Road, Westlake, OH 44145, USA. *Electrochimica Acta* 46 - 2613–2621(2001).
- [31] A. Ennaoui, H. Tributsch, *Sol. Cells* 13 -197 (1984).
- [32] G. Pimenta, V. Schr. oder, W. Kautek, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 95 -1470 (1991).
- [33] B. Rezig, H. Dahman, M. Kenzari, *Renewable Energy* 2 -125 (1992).
- [34] M. Birkholz, D. Lichtenberger, C. H.opfner, S. Fiechter, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 27- 243 (1992).
- [35] C. H.opfner, A. Ennaoui, D. Lichtenberger, M. Birkholz, G. Smestad, S. Fiechter, H. Tributsch, *Proceedings of the Tenth European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 8–12, Lisbon, Portugal, p. 594, April (1991).

- [36] A.S. Arico, V. Antonucci, P.L. Anntonucci, D.L. Cocco, N. Giordano, *Electrochim. Acta.* 36 -581 (1991).
- [37] S. Nakamura, A. Yamamoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 65 -79 (2001).
- [38] A. Yamamotoa, M. Nakamura, A. Sekia, E.L. Lia, A. Hashimotoa, S. Nakamurab Faculty of Engineering, Fukui University, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 75 -451–456 (2003).
- [39] J.R. Ares, M. Leon, N.M. Arozamena, J. Sanchez-Paramo, P. Celis, I.J. Ferrer, C. Sanchez, *J. Phys.* 10 -4281–4289 (1998).
- [40] N. Hamdadoua, A. Khelil, J.C. Bernède . Laboratoire de Physique des Matériaux et Composants pour l'Electronique, Université d'Oran, BP 92208 El Mnaouer Oran, Algeria. *Materials Chemistry and Physics* 78 -591–601. (2003).
- [41] A. K. RATURI, L. NDJELI and K. RABAH University of Nairobi, Physics Department, P.O. Box 30197 Nairobi, Kenya. *Renewable Energy*, Vol. 11, No. 2, pp. 191 195 (1997).
- [42] A. M. Karguppikar,. and A. G.Vedeshwar, , *Phys. Stat. Solidi*, A95, 717(1986).
- [43] I. J. Ferrer, and C. J. Sanchez, *Appl. Phys.* 70, 2641 (1991).
- [44] G.Smestad, A.Ennaoui, , S.Fiechter, , H.Tributsch, W. K. Hofmann,.Birkholz And W. Kautek, , *Solar Energy Mater*, 20, 149 (1990).
- [45] T.A.Bither, R.J.Bouchard.,W.H. Cloud, P.C.Donohue, and W.J.Siemons, *Inor 9. Chem.*, 1968, 7, 2208. *Solar Energy Mater*, 20, 149 (1990).
- [46] D.W.Bullet, , *J. Phys. C: SolidState Phys.*, 15, 6163., 149 (1980).

Chapitre III

Résultats Expérimentaux Et Discussions

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus sur les poudres de FeS₂ élaborées par broyage mécanique à haute énergie en voie sèche dans un broyeur planétaire (Pulverisette 7). Les poudres micrométriques élémentaires de fer et de soufre ont été broyées à différents temps de broyage, de manière à réduire la taille des grains. Les conditions générales de broyage sont décrites dans le chapitre II.

En particulier, sont reportés les résultats structuraux, microstructuraux, les propriétés hyperfins et optiques des nanopoudres réalisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et une analyse des profils de raies de diffraction de rayons X (DRX) des poudres broyées, en utilisant le programme Celref3 basé sur la méthode des moindres carrées. Ensuite, nous montrerons l'évolution des paramètres microstructuraux en fonction du temps de broyage.

Une partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux obtenus sur les couches minces de FeS₂ préparées par évaporation flash utilisant le dispositif expérimental décrit dans le deuxième chapitre.

Des mesures de transmission et de réflexion ont permis de caractériser les valeurs expérimentales, le gap optique (E_g) d'une part et le coefficient d'absorption optique du matériau photovoltaïque d'autre part. Enfin nous utiliserons la spectrométrie Mössbauer pour suivre, à l'échelle atomique, le processus de formation de l'alliage binaire FeS₂.

III.1. Etude morphologique des poudres broyées

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces. Elle permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides, lors du broyage mécanique haute énergie, à travers l'évolution progressive de la taille et la forme des particules broyées.

L'évolution générale de la morphologie des particules de la poudre FeS₂ élaborées dans le broyeur planétaire, en fonction du temps de broyage est donnée par les micrographies des [figures III.1](#) et [III. 2](#) obtenues par MEB.

Avant broyage, les particules de la poudre du sulfure apparaissent sous forme de particules allongées et fines tandis que celles du fer ont généralement des formes sphériques et arrondies, ont une bonne distribution de taille avec une taille moyenne de l'ordre de $2\mu\text{m}$, collées sur les agglomérats de particules de soufre qui ont une morphologie irrégulière (fig.III.1.a).

Au début du broyage (1 h) figure III.1.b , on constate l'existence de différentes tailles (fines et grosses) des particules de poudres qui résultent de la compétition entre les phénomènes de fracture et de soudage. Les particules ductiles sont aplaties par les collisions bille-poudre- bille et bille-poudre-paroi de la jarre par un processus de micro-forgeage. Ce dernier entraîne un changement de la forme des particules individuelles. Comme les particules sont encore tendres durant les premiers stades de broyage, leur tendance à se souder et former de grosses particules est forte (figure.III.1.c).

Au cours du processus de broyage mécanique, les particules de poudres sont sujettes à des phénomènes répétés de fracture, soudage à froid et ressoudage. Les poudres sont soumises, de façon continue, aux effets répétés de fracture et de soudage ce qui conduit à la formation d'agrégats dont la taille des particules résulte de la compétition entre ces deux phénomènes, les sévères déformations plastiques engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels et linéaires, conduisent à un échange permanent de matières entre les particules de Fe et de S par le processus de diffusion.

Pour les trois premières heures de broyage, les particules se transforment sous forme de plaquettes irrégulières, certaines particules ont une structure multicouche ou lamellaire, ces lamellaires constituées de couches de Fe et de S alternées (figure. III.1.d), typique de poudres préparées par broyage mécanique pour les éléments fragiles ou ductiles.

Après 6 h de broyage (figure.III.2.e), les particules sont de forme et de taille irrégulières et nous observons l'apparition de grosses particules, due à la dominance du phénomène de soudage, peut être expliquée par le fait que les poudres sont très plastiques, souples, tendres (fragile/ductile) et cèdent à de très basses contraintes, par conséquent, leur tendance à se souder ensemble et à former de grosses particules est élevée. A ce stade, le processus de soudage est prédominant par rapport au processus de fracture.

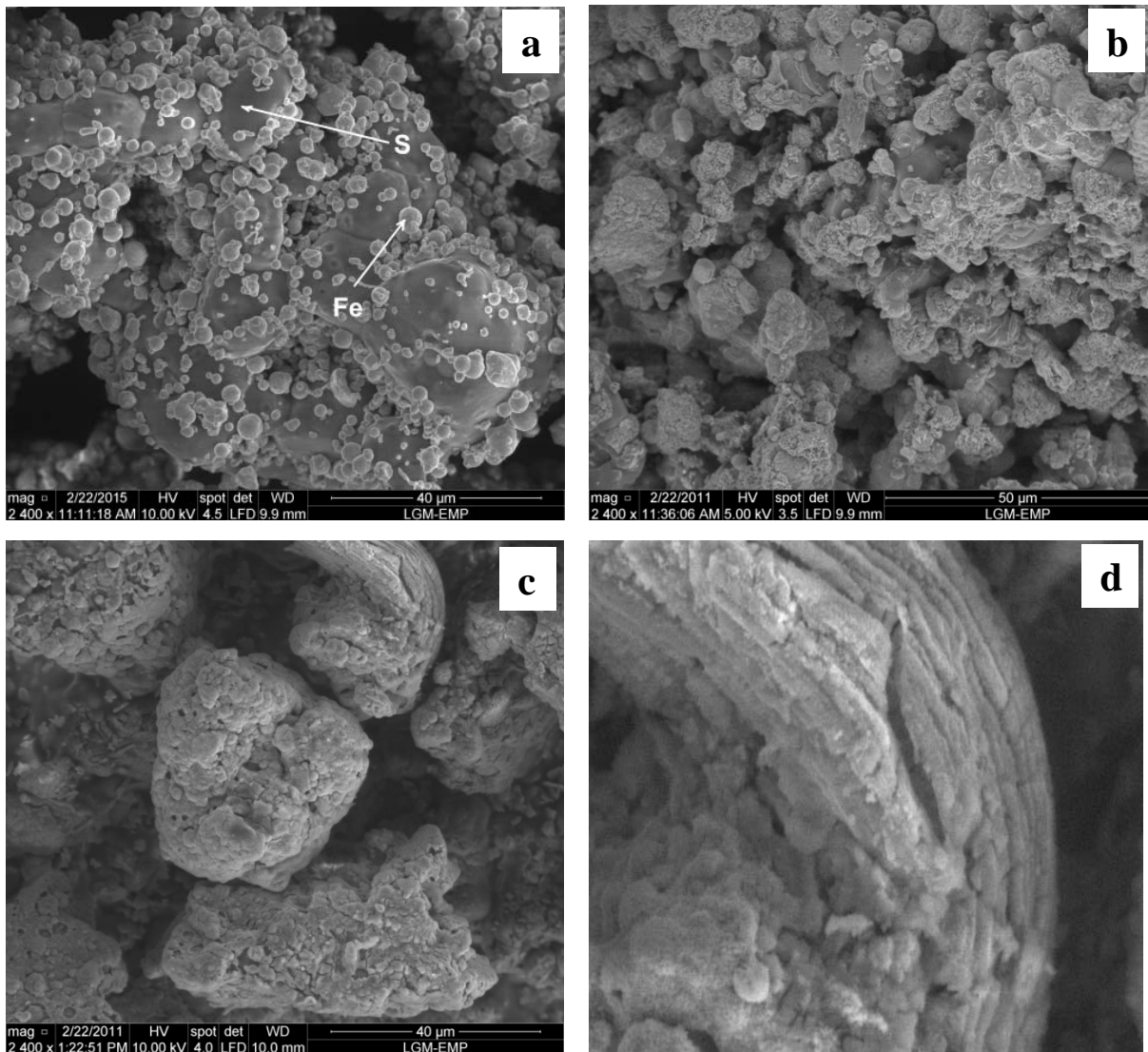


Figure III.1: Micrographies de la poudre de FeS_2 obtenues par MEB : non broyée (a), broyée 1h (b) et 3h (c) avec mise en évidence de la structure en lamelles (d).

La grande énergie d'impact et la fréquence d'impact élevée dues à la vitesse de broyage élevée entraînent l'augmentation de la température locale qui facilite le soudage.

L'affinement structural à des temps de broyages plus longs s'accompagne de la disparition des lamelles par des actions répétées d'aplatissement, de fracture et de soudage [1]. Pendant les chocs, la fracture et le soudage sont deux événements de base qui produisent un échange permanent de matière entre les particules de poudre. Lors des collisions, les particules de poudre sont soumises à des contraintes élevées, qui sont de l'ordre de 200 MPa pour des billes en acier dans un broyeur vibratoire (Spex) [2] à quelques GPa dans un broyeur planétaire [3], pour des durées de l'ordre de quelques millisecondes [2-4].

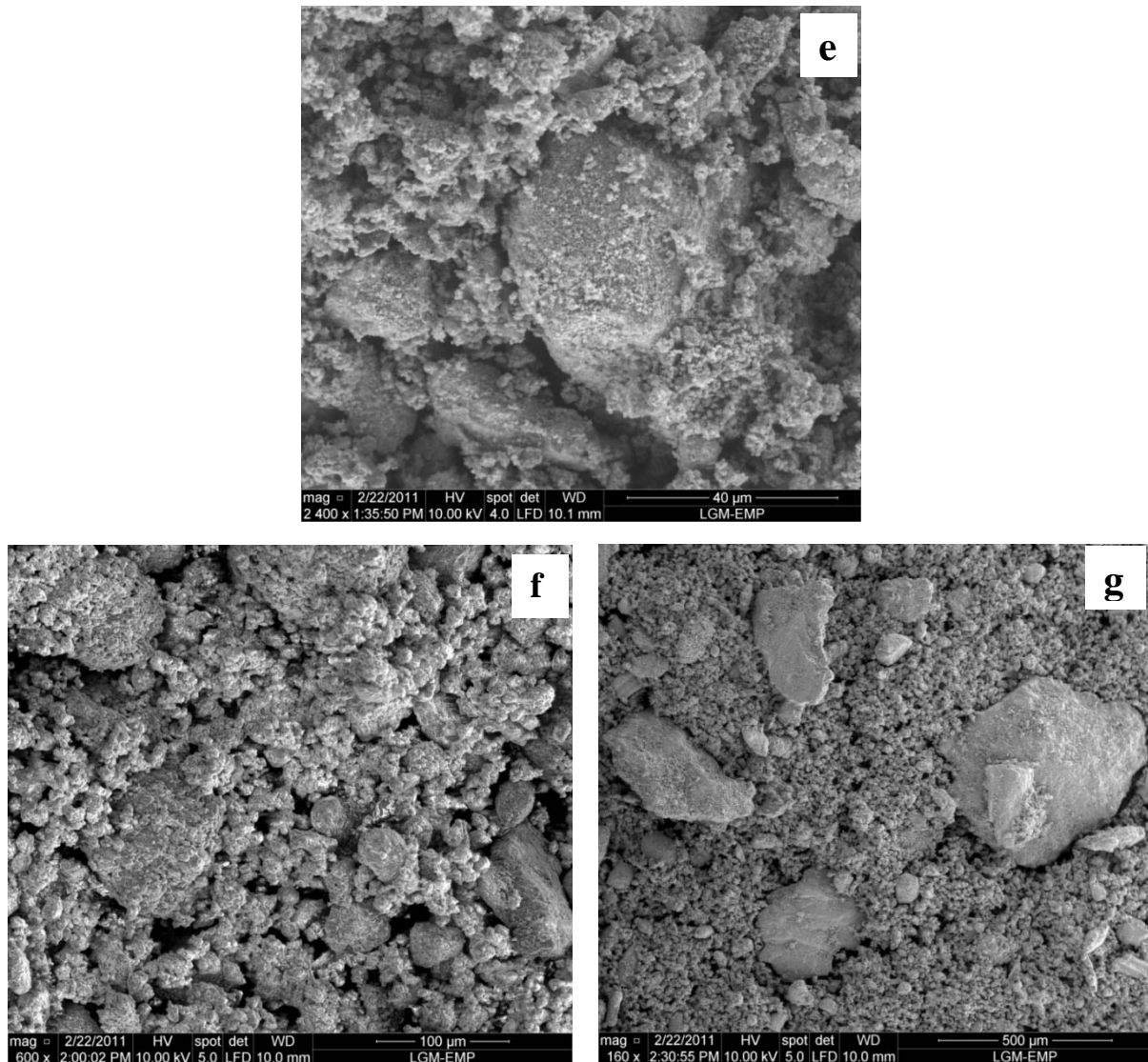


Figure III.2 : Evolution morphologique des particules de poudre du mélange FeS₂ après différents temps de broyage: 6 h (e), 24h (f) et 72h (g).

Des changements importants se sont produits, les particules ont une forme isotrope, on n'observe plus ces "lamelles" comme au début du broyage. La morphologie des particules s'homogénéise progressivement, et à 24 h de broyage, l'image (MEB) montre une large distribution de la taille et de la forme des particules en raison de la compétition entre la fracture et le soudage à froid (Figure. III.2.f).

Après 72 h de broyage (Figure. III.2. g) l'existence de fines particules, avec une distribution plus ou moins homogène, qui sont majoritaires et de quelques une plus ou moins grosses, cela indique que l'équilibre entre les processus de fracture et de soudage est difficile à atteindre même après un long temps de broyage.

En mécanosynthèse un sérieux problème qu'on peut rencontrer est le potentiel de contamination significative des moyens de broyage (billes et jarres) ou de l'atmosphère ainsi que la formation de phases non désirées telles que les oxydes et les carbures. L'autre problème associé au procédé de la mécanosynthèse est l'homogénéité des alliages obtenus.

III.1. 1. Analyse de la composition chimique

Les mesures de la composition des poudres pour les différents temps de broyage ont été déterminées par spectroscopie en énergie dispersive (EDS) à 20 kV, utilisant un microscope électronique à balayage JEOL 6360 équipé d'un analyseur EDS. La figure III.3 montre les spectres (EDS) et la composition chimique globale correspondante des poudres nanocristallines de FeS₂ après plusieurs temps de broyage.

Par cette analyse, nous avons pu vérifier que la composition chimique des particules de poudre varie d'un échantillon à un autre.

Le tableau III.1 montre la composition atomique et massique moyenne des différents échantillons sondés. L'analyse élémentaire (EDS) a révélé une légère déficience en soufre (sous-stœchiométrie) du soufre dans la phase pyrite. On constate que les rapports des concentrations atomiques S/Fe contenus dans les échantillons broyés 6 h et 48 h, sont de l'ordre de 1.34 et 1.41, respectivement, et sont peu différent de celui de la concentration nominale (1,14). Ce résultat est en bon accord avec les travaux d'autres groupes [5,6] montrant une déficience en soufre dans les monocristaux de pyrite naturels et synthétiques.

Eléments	FeS ₂ (0 h)		FeS ₂ (6 h)		FeS ₂ (48 h)	
	Masse (%)	Atom. (%)	Masse (%)	Atom. (%)	Masse (%)	Atom. (%)
Fe	74.89	63.13	50.83	33.77	48.61	30.61
S	25.11	36.87	41.13	47.59	37.52	41.14
O	-	-	8.04	18.64	12.47	27.41
Ni	-	-	-	-	1.40	0.84

Tableau III.1 : Composition des particules de FeS₂ avant et après 6 h et 48 h de broyage.

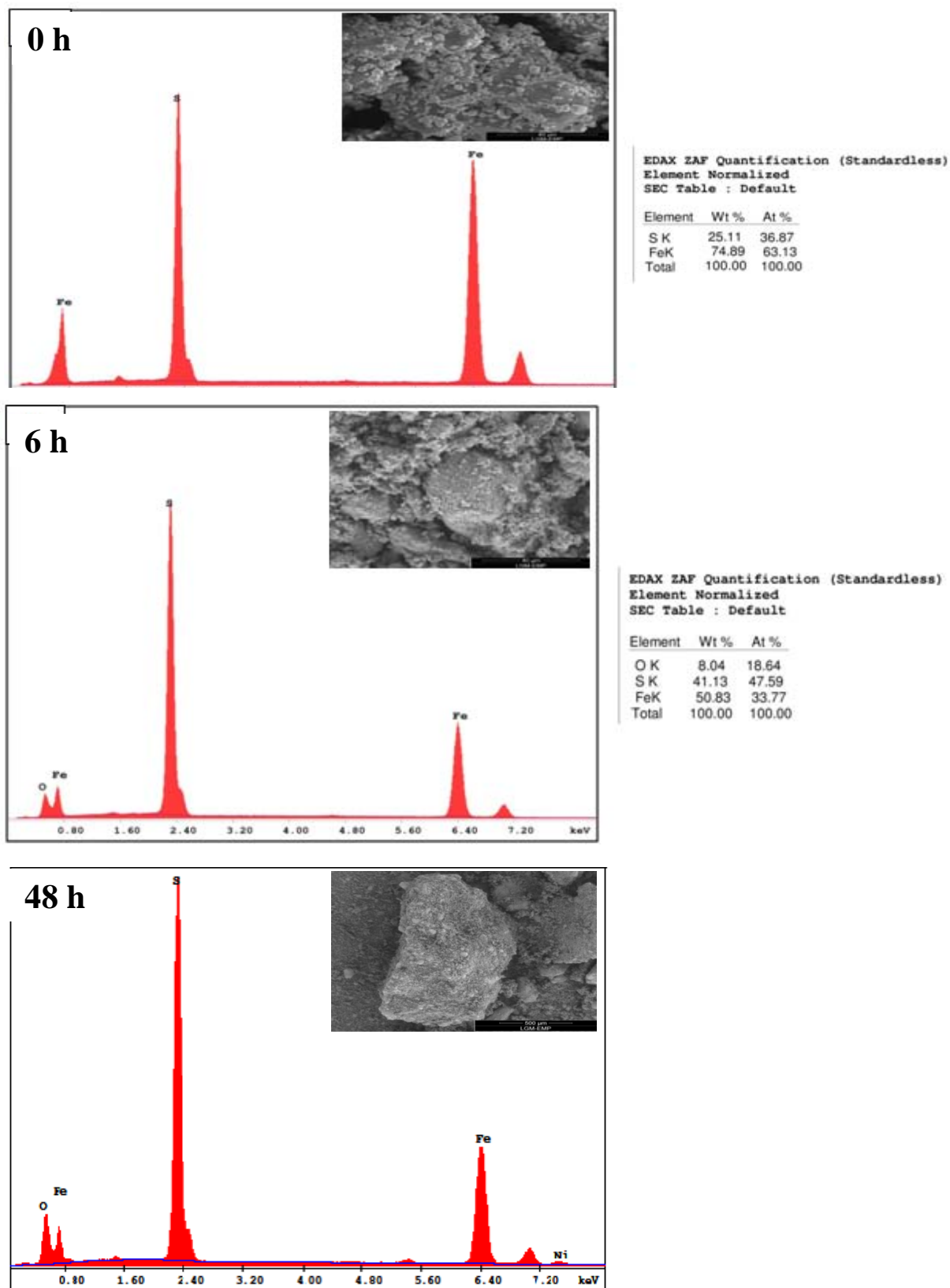


Figure III.3 : Spectres d'analyse quantitative par EDS et compositions atomiques des particules de la poudre du mélange FeS₂ après différents temps de broyage.

De même, un autre groupe travaillant sur les couches minces de pyrite, a signalé de la pyrite de fer en phase pure avec un rapport S / Fe d'environ 1,4 [7]. Cependant, après 6 et 48 h de broyage, les spectres (EDS) représentés dans la [figure III.3](#) ont permis de mettre en évidence la présence d'un pic d'oxygène en quantités très faibles, ceci est probablement dû à la forte réactivité du soufre à l'égard de l'oxygène présent dans l'air. D'autre part, à 48 h de broyage, un pic additionnel de nickel est également présent mais avec une quantité négligeable, ceci est probablement attribué à une contamination par les outils de broyage des billes ou des jarres en acier. Cette observation est également mise en évidence par la présence de la phase FeS₂ dans le système.

III.2. Etude par diffraction de rayons X

La technique de diffraction des rayons X (DRX) est une des méthodes de caractérisation la plus simple, utilisée pour déterminer la structure atomique d'un état solide et d'effectuer des analyses de phase. Cette caractérisation est principalement basée sur l'analyse de la position et du profil des pics de diffraction du diagramme. En effet, dans le cadre des poudres broyées, les pics de Bragg deviennent larges, ce qui indique que les phases sont mal cristallisées. Ceci est dû à l'affinement de la taille des cristallites et à l'augmentation du taux de microdéformations. Généralement, les déformations plastiques accélèrent la diffusion des éléments formant ainsi des solutions solides d'insertion ou de substitution ce que traduit le décalage des pics de Bragg. La nature des phases constituant nos échantillons a été identifiée par la méthode de diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre X'PERT PRO MPD de chez PANalytical équipé d'un tube avec une anode en Cuivre et d'un monochromateur en graphite, en utilisant la géométrie Bragg Brentano ($\theta - 2\theta$), le rayonnement utilisé est celui du Cuivre K _{α} de longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 0.154056$ nm.

L'analyse des profils de pics de diffraction permet de caractériser les imperfections structurales et microstructurales induites par le processus de broyage. En effet, il existe deux catégories d'imperfections structurales ou effet susceptibles de modifier de façon significative le profil du pic de diffraction : l'effet de taille et l'effet de distorsion. L'élargissement des raies est dû à un effet de taille finie des domaines de diffraction cohérente (ou taille de cristallite) à l'intérieur des particules. L'effet de distorsion a plusieurs origines: la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement, etc.), dilatations ou contractions thermiques, etc. Ainsi, leur présence se traduit, quelle que soit son origine, par une distribution des distances réticulaires autour de la distance moyenne $\langle d \rangle$ entraînant un

élargissement des pics de diffraction. En général, les effets de taille et de microdéformations provoquent un élargissement symétrique.

L'identification des différentes phases cristallines présentes dans les échantillons a été effectuée à l'aide du logiciel X'Pert High-Score [8] associé à la base de données ICDD-PDF2, l'identification des phases est jugée complète lorsque tous les pics même ceux d'intensité très réduites sont indexés et associés aux phases correspondantes. On s'est intéressé à la détermination des paramètres cristallins de la phase Pyrite FeS_2 et à l'étude de leur variation avec l'évolution du processus de broyage. Etant donné la complexité des diffractogrammes X du mélange étudié et afin de tenir compte des effets des microcontraintes, l'affinement des paramètres de maille a été réalisé au moyen du logiciel Celref3 [9] basé sur la méthode des moindres carrés entre les positions calculées et observées des pics indexés, les positions mesurées des pics de diffraction ont été obtenues par le logiciel Rietica [10].

L'évolution des diagrammes de diffraction de rayons X du composé FeS_2 après différents temps de broyage est représenté dans les figures III.4 et III.5. Chaque diffractogramme est arbitrairement décalé verticalement pour permettre une bonne observation.

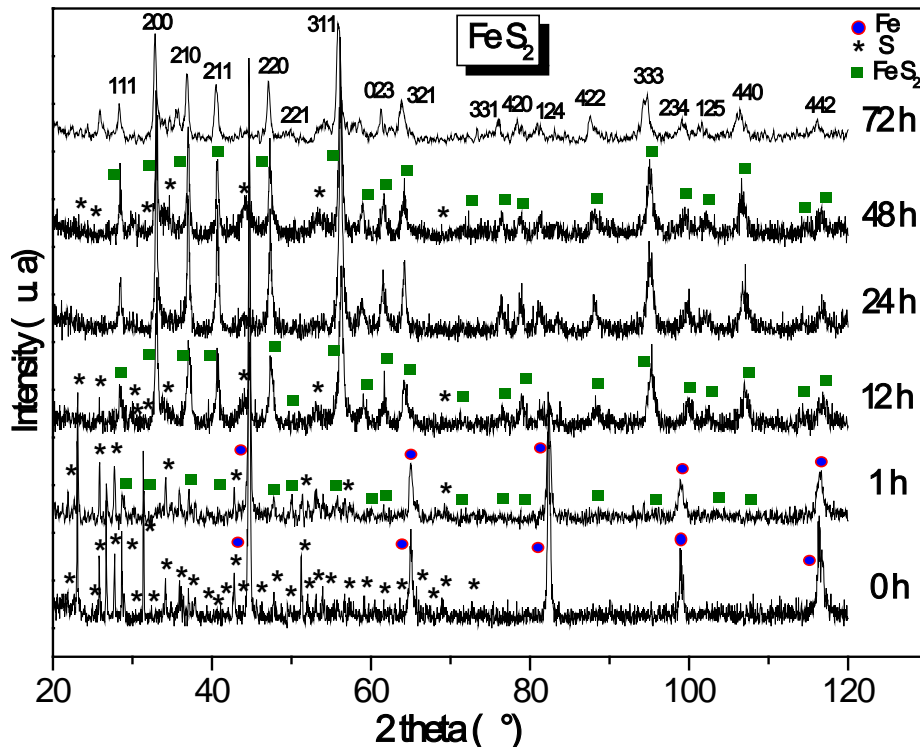


Figure III. 4: Evolution des diffractogrammes de rayons X du mélange FeS_2 broyé en fonction du temps de broyage

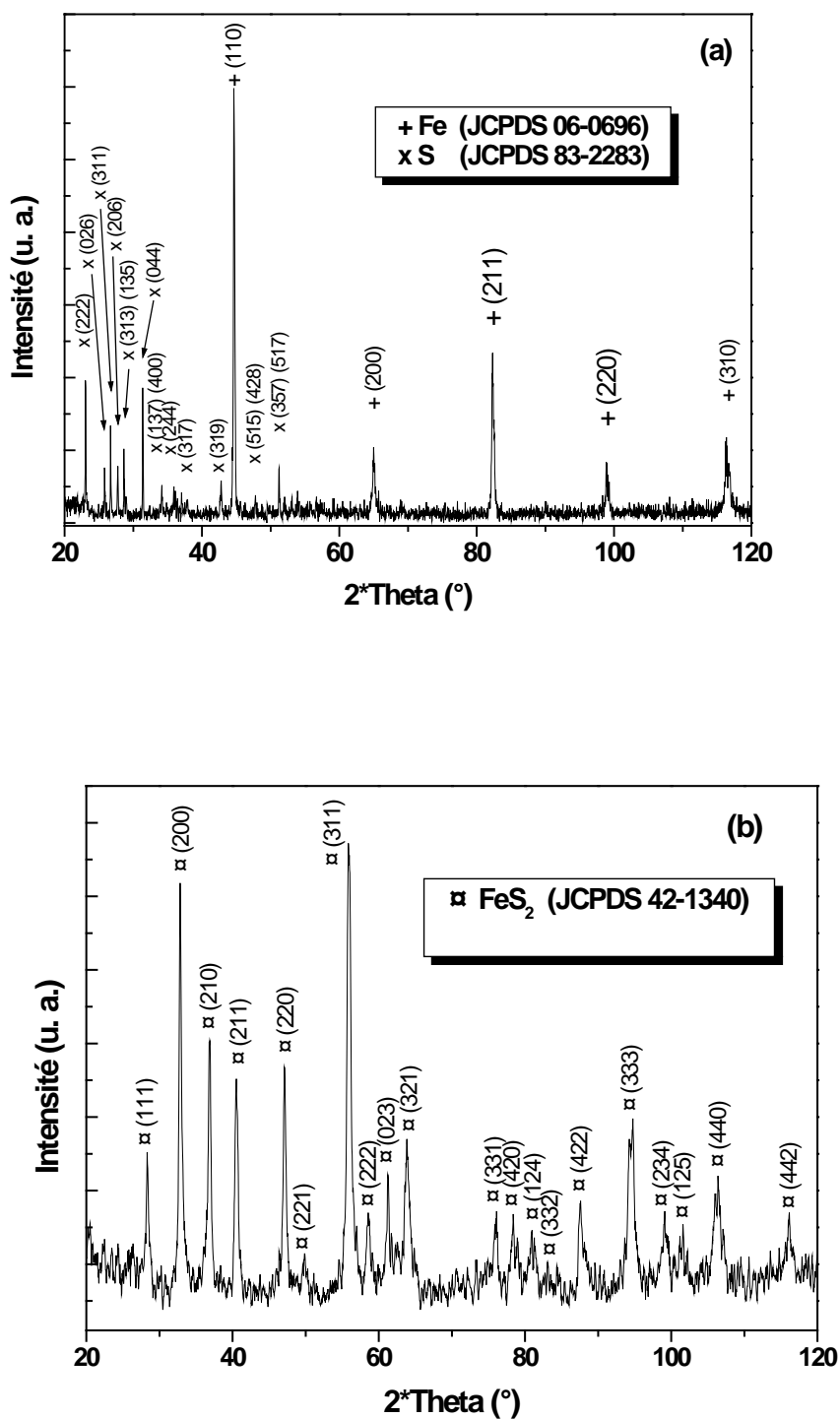


Figure III.5 : Diffractogrammes du mélange des poudres de FeS₂ obtenues par broyage haute énergie : 0h (a) et 12h (b)

On constate une augmentation graduelle de l'élargissement des raies en fonction du temps de broyage, une diminution progressive de l'intensité des différentes raies illustrant l'impact du broyage sur les poudres broyées, attribués aux effets conjugués des contraintes et de la diminution de taille des domaines cohérents de diffraction, et une conservation des pics du soufre de structure orthorhombique.

Avant broyage, on peut distinguer, comme prévu, la présence des pics caractéristiques du Fer alpha de structure cubique centrée (cc) (JCPDS n° 06-0696) et du Soufre de structure orthorhombique (JCPDS n° 83-2283). Après 1h de broyage, on remarque la disparition partielle des pics de diffraction du Soufre et l'émergence d'une nouvelle phase FeS₂ (la pyrite) cubique (JCPDS n° 42-1340), et aussi une fraction de Fe métallique toujours présente avec des raies de diffractions élargies non encore engagé dans la réaction. L'élargissement des pics de diffraction de Fe est lié à la diminution de la taille des cristallites et l'augmentation des microdéformations.

Une disparition totale, après 12 heures de broyage (figure III.5), des pics de diffraction correspondant à la phase Fe- α et la phase (orthorhombique) du S est toujours observée, accompagnée des pics de diffractions des plans (111), (200), (210), (220) , (221) implique l'inter-diffusion du Fe et du S, qui conduit à la formation d'une phase cubique FeS₂ (Pyrite) de groupe d'espace (Pa3.). Pour le broyage ultérieur, i.e. 24 h, 48 h et 72 h, les diagrammes de DRX sont presque identiques, nous remarquons clairement sur les spectres qu'il y a formation de la phase (FeS₂) cubique (la pyrite) en présence du soufre. Les raies caractéristiques du Fe- α ne sont plus observées. Cependant, il est difficile d'affirmer à ce stade que tout le Fe- α est allié au soufre de façon homogène.

Il est connu que les effets de l'augmentation des microcontraintes et de la diminution de la taille des cristallites agissent dans le même sens sur la largeur des pics de diffraction. Néanmoins, leurs différentes variations selon l'angle de diffraction rend possible la séparation de leurs contribution individuelles. Ces deux effets ont respectivement un caractère Gaussien et Lorentzien dans le profile de raie. Avant d'aborder l'analyse par rayons X, il est important de signaler que dans les procédures d'affinements de profile de raie, il est préférable d'utiliser des fonctions analytiques qui sont approximatives à la fonction pseudo-Voigt, bien adaptée pour décrire le profil de diffraction. Le fit des pics selon la fonction de Voigt va permettre d'extraire les paramètres (U, V, W) et correspondants γ . De plus, la contribution instrumentale dénommée (U_i, V_i, W_i) et γ_i doit être tenue en compte.

La taille des cristallites D est donnée par la relation :

$$D = \frac{180 \lambda}{\pi(\gamma - \gamma_{\text{ins}})} \quad (1)$$

Vu la qualité des diffractogrammes obtenus dans notre étude, seul le paramètre U a été affiné et par conséquent, la moyenne quadratique effective e_{rms} des microcontraintes (exprimé en %) peut être approximativement donnée par la relation :

$$e_{\text{rms}} = \frac{100\pi\sqrt{U-U_{\text{ins}}}}{720\sqrt{2}\ln 2} \quad (2)$$

$(U-U_{\text{ins}})$: estimation de l'élargissement isotrope, $(\gamma - \gamma_{\text{ins}})$: mesure de l'effet de taille isotrope [11].

III.2.1. Paramètres cristallins

La variation du paramètre cristallin de la phase FeS_2 (pyrite), dans le mélange Fe-S pendant le processus de broyage, est illustrée sur la figure. III.6. On remarque l'existence de deux stades : une augmentation rapide jusqu'à 40 h (stade i), atteignant une valeur d'environ $a = 5.4440 \text{ \AA}$, suivie d'un état stationnaire au-delà de 48h de broyage (stade ii).

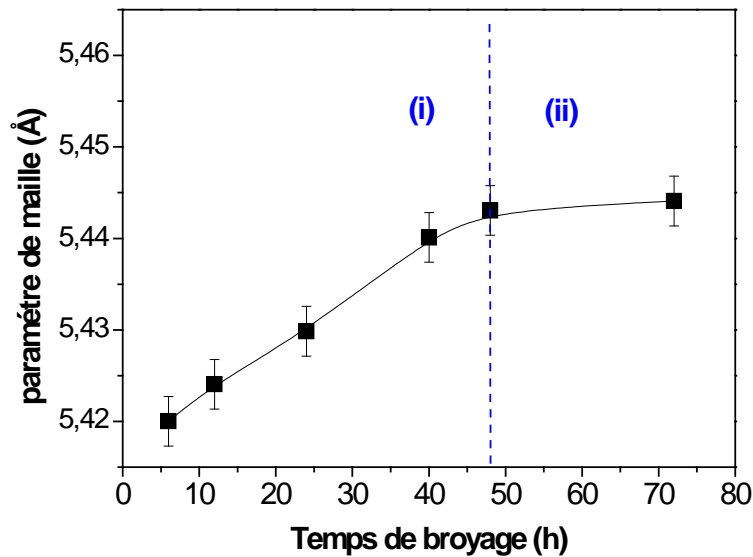


Figure III.6: Variation du paramètre cristallin du mélange FeS_2 en fonction du temps de broyage.

Aux premiers stades de formation de la phase Pyrite FeS_2 , son paramètre cristallin est de l'ordre de $5.421(4) \text{ \AA}$ (symétrie cubique), cette valeur est très proche aux valeurs obtenues dans d'autres travaux [12]. Ce dernier continue à croître au fur et à mesure que le temps de

broyage augmente pour atteindre une valeur $a = 5,4400 \text{ \AA}$, après 72h de broyage. Le prolongement du temps de broyage n'induit aucune décomposition de la phase Pyrite et cette stabilité est en accord avec les observations de Chin et al. [13].

En ce qui concerne la cinétique de la variation du paramètre de maille en fonction du temps de broyage, plusieurs auteurs [14-16] ont reporté le même comportement que celui décrit précédemment. L'augmentation du paramètre cristallin peut être liée aux distorsions du réseau cristallin suite aux déformations plastiques sévères. Ce comportement est caractéristique des poudres ductiles broyées. Elle peut être aussi expliquée par la mise en solution du Fe dans le S et de l'accroissement de la densité de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement), dilatations ou contractions thermiques, On note que le rayon atomique du fer-alpha ($r_{\text{Fe}} = 0.1241 \text{ nm}$) est supérieur à celui du Soufre ($r_{\text{S}} = 0,100 \text{ nm}$). La création de défauts dans les structures ioniques [17-19] et particulièrement dans la phase Pyrite [20] est considérée comme responsable de l'expansion de la maille élémentaire. La stabilité du paramètre cristallin entre 48 et 72 h de broyage peut être liée au fait que la solubilité limite du Fe dans le S est atteinte.

III.2.2. Evolution de la taille de cristallites et des microdéformations

Dans le cas des matériaux nanostructurés, les élargissements de raies de diffraction proviennent surtout de la taille et des microdéformations des cristallites. La première cause d'élargissement provient de la dimension finie des domaines de diffraction cohérente. La deuxième cause provient des contraintes susceptibles de distordre le réseau cristallin et d'entraîner une variation des distances inter-réticulaires, a pour effet de répartir les intensités diffractées autour de chaque point du réseau réciproque et contribue à l'élargissement de la raie. La déconvolution des contributions de taille et de microdéformation constitue une analyse microstructurale du matériau élaboré. Les caractéristiques des poudres influencées par le mécanisme du broyage comme la taille des cristallites et les micro-contraintes résiduelles ont été étudiées. Pour cela, une approche basée sur la méthode d'affinement Rietveld a été utilisée; cette méthodologie est incorporée et décrite dans le logiciel Fullprof [11].

En résumé, la valeur ($U-U_{\text{ins}}$) est une estimation de l'élargissement isotrope et le paramètre ($\gamma - \gamma_{\text{ins}}$) est une mesure de l'effet de taille isotrope. L'application de cette approche pour la phase Pyrite FeS_2 de nos échantillons est illustrée sur la figure III-7. On constate que la taille des cristallites diminue rapidement jusqu'à une valeur de l'ordre de 90 nm, après 12 heures de broyage et tend vers une valeur stationnaire d'environ 60 nm pour la phase FeS_2 , après 72h de broyage.

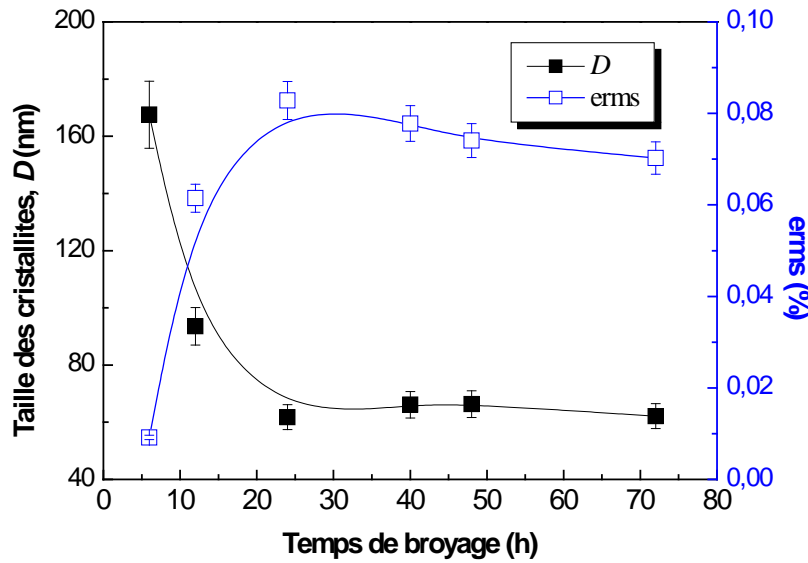


Figure III.7: Evolution de la taille des cristallites et des microdéformations de la pyrite (FeS_2) en fonction du temps de broyage.

Avec l'augmentation du temps de broyage, une forte densité de défauts est générée entraînant une augmentation de la microdureté des particules de poudre. A cause de la déformation plastique importante et les phénomènes répétés de fractures et de soudage, les tailles des cristallites sont réduites à l'échelle nanométrique.

Par contre, les microdéformations varient de la même façon que la taille des cristallites mais inversement, elles augmentent rapidement au cours des premières heures de broyage et tendent vers une valeur de l'ordre de 0,07 %, après 72 h de broyage. Ces variations sont typiques et souvent mises en évidence dans ce genre de traitements mécaniques [21,22].

Elles sont dues aux phénomènes cycliques globaux et antagonistes qui sont : les couples croissance-fragmentation et contrainte-relaxation des nanoparticules. Dans des travaux antérieurs [23-25], les auteurs ont constaté la même évolution dans les poudres Fe_xNi_{100-x} , avec une forte variation au cours des premiers stades de broyage suivie d'une cinétique très lente et une stabilisation. Pour les microdéformations, ces auteurs trouvent une valeur maximale de 0,47 %, 0,66 % et 0,50 % pour différente concentration.

Zhao et al. [26] ont observé une évolution de la taille des cristallites identique à celle des autres auteurs, une diminution rapide suivie d'une stabilisation au voisinage de 8 nm au-

delà de 60 h de broyage. Ils relient cette évolution à un changement des propriétés des joints de grains vis-à-vis des dislocations.

Nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature concernant le fer pur nanostructuré préparé par broyage mécanique [27-29]. M. Grafoute a obtenu un état stationnaire, à partir de 16 h de broyage, pour lequel la taille des cristallites et le taux de microdéformations étaient de l'ordre de 12 nm et 1.16%, respectivement [30].

✚ III.3. Etude par Spectrométrie Mössbauer

III.3.1. Introduction

La spectrométrie Mössbauer est une technique d'investigation locale appropriée. Son principe est basé sur le phénomène de résonance nucléaire et s'applique à des matériaux solides cristallins, amorphes et nanostructurés. La spectrométrie Mössbauer permet d'étudier la nature des interactions hyperfines des noyaux résonnants dans leurs environnements (grains, surfaces et joints de grains) et donne des informations sur le voisinage immédiat du noyau sonde. Elle complète les techniques de diffraction usuelles et apporte d'importantes informations plus particulièrement quand les structures cristallographiques complexes donnent lieu à des diffractogrammes avec des pics larges qui se chevauchent fortement. Par conséquent, cette technique prend en compte les joints de grains alors qu'ils contribuent au bruit de fond pour la diffraction de rayons X.

Les matériaux nanostructurés sont caractérisés par la présence d'une fraction importante d'atomes associés aux zones interfaciales (joints de grain et surfaces des particules). Ces zones interfaciales présentent une faible densité atomique moyenne

De ce fait, elle a été utilisée pour suivre le mélange des poudres élémentaires Fe et S, à l'échelle atomique, durant le processus de broyage. En effet, la forme des spectres Mössbauer et les paramètres hyperfins des alliages à base de fer peuvent être affectés non seulement par la présence d'impuretés locales mais, également, par le changement du réseau cristallin à cause de ces impuretés.

Pour un nanomatériau multiphasés, le spectre expérimental est constitué d'un certain nombre de sous spectres associés aux différentes phases en présence. L'identification des phases, par spectrométrie Mössbauer, se fait par la comparaison des valeurs des paramètres hyperfins (champ hyperfin, B_{hf} , et déplacement isomérique, DI) obtenues, à des valeurs tabulées que l'on peut retrouver dans la littérature.

III.3.2. Spectres Mössbauer

La figure III.8 présente les spectres Mössbauer, pris à 300 K, du mélange de poudre FeS_2 après différents temps de broyage. Le changement significatif de l'allure des spectres Mössbauer avec l'augmentation du temps de broyage, renseigne sur l'état d'avancement du mélange de poudres élémentaires Fe et S à l'échelle atomique. Il est observé l'apparition et la disparition de certaines raies liées aux phases métastables intermédiaires.

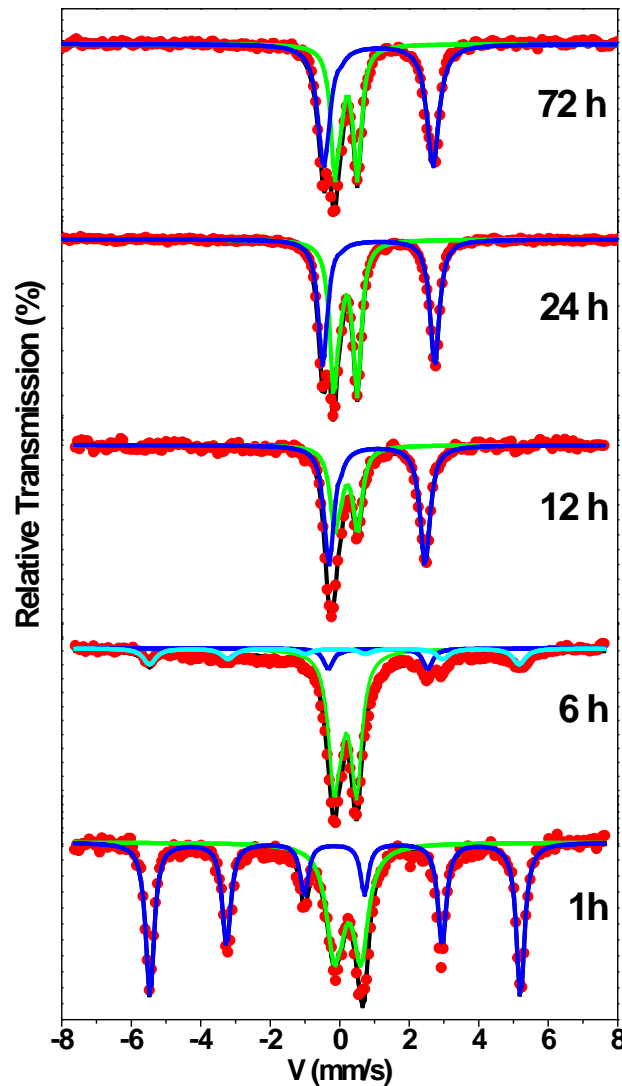


Figure III.8 : Evolution des spectres Mössbauer, pris à 300 K, du mélange de la poudre FeSe_2 en fonction du temps de broyage.

On observe l'émergence d'un doublet au centre du spectre Mössbauer dont l'intensité croît avec le temps de broyage. Ce doublet caractérise la transition vers un état paramagnétique.

Le spectre Mössbauer de la poudre broyée pendant 1h (Figure III.9) a été ajusté à l'aide de deux composantes: un sextuplet magnétique caractérisé par un champ hyperfin $B_{hf} = 32,96$ T attribué au Fe- α et un doublet paramagnétique, qui représente 39.55 % de l'aire totale

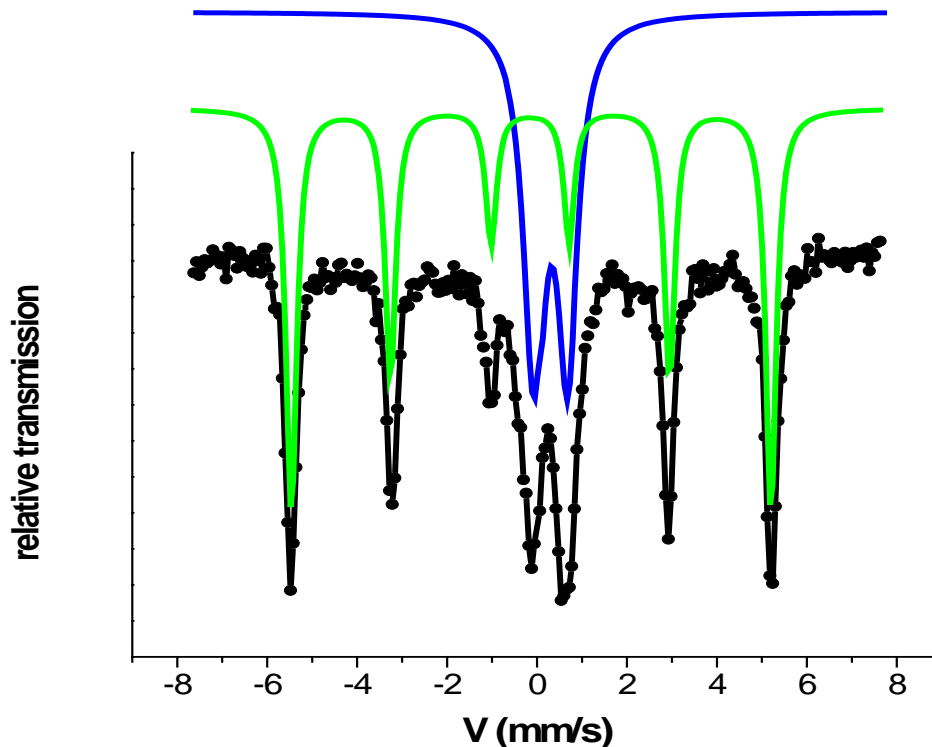


Figure III.9: Spectre Mössbauer du mélange de FeS_2 après 1 h de broyage.

caractérisé par un déplacement isomérique $DI = 0,32$ mm/s et un écart quadripolaire $SQ = 0,63$ mm/s, les paramètres hyperfins du doublet sont comparables à ceux de la phase FeS_2 la pyrite (tableau III.2) [31-33]. On peut également noter que le spectre Mössbauer correspondant à 6 h de broyage présente un mélange de : sextuplet magnétique Fe- α et deux doublets paramagnétiques. Le premier, ayant un écart quadripolaire d'environ 0,610 mm/s et un déplacement isomérique de 0,31 mm/s est associé à la phase FeS_2 (pyrite), ces paramètres sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature sur la pyrite naturelle [20]. Le deuxième, ayant un écart quadripolaire SQ d'environ 2,81mm /s, un déplacement isomérique de l'ordre de 1,25 mm / s et une superficie relative d'environ 8%, peut être attribué au sulfate de fer $FeSO_4 \cdot H_2O$ (szomolnokite), ces résultats sont en accord avec ceux précédemment rapportés sur les matériaux synthétisés par le traitement mécano-chimique [34, 35,13]. La formation de $FeSO_4 \cdot H_2O$ peut être due à l'oxydation pendant le broyage haute

énergie ou probablement pendant le temps d'attente avant les mesures de la spectrométrie Mössbauer.

Temps de broyage (h)	Phases	Paramètres Hyperfins			Aire (%)
		DI (mm/s)	SQ (mm/s)	B _{hf} (T)	
1	FeS ₂	0.320	0.630	0.00	39.55
	Fe	0.000	0.021	32.96	60.45
6	FeS ₂	0.306	0.600	0.00	56.40
	FeSO ₄ .H ₂ O	1.284	2.805	0.00	38.33
	Fe	-	-	32.82	
12	FeS ₂	0.320	0.600	0.00	39.92
	FeSO ₄ .H ₂ O			0.00	60.08
24	FeS ₂	0.312	0.603	0.00	51.81
	FeSO ₄ .H ₂ O	1.270	3.080	0.00	48.19
72	FeS ₂	0.312	.0606	0.00	42.26
	FeSO ₄ .H ₂ O	1.260	3.070	0.00	57.74

Tableau III.2: Paramètres hyperfins et l'aires relatives déduits de l'ajustement des spectres Mössbauer de la poudre de FeS₂ en fonction du temps de broyage.

Pour les échantillons 12, 24 et 72 h de broyage, les spectres Mössbauer sont presque identiques, ils illustrent clairement le caractère paramagnétique des poudres avec la présence seulement des doublets cités ci-dessus. À part la formation ultérieure de FeSO₄.H₂O, les résultats Mössbauer confirment les observations XRD concernant la pureté de la phase de pyrite dans les échantillons broyés.

III.4. Propriétés optiques

Pour étudier les caractéristiques optiques du FeS₂ préparé, les couches minces ont été cultivées sur des substrats thermiquement en verre sous un vide de 10⁻⁶ Torr, dans une unité de revêtement par BALZERS. L'évaporateur est une nacelle en tungstène chauffé par un courant électrique.. La température du substrat est maintenue à 250 ° C tout au long de dépôt.

Les surfaces de condensation sont, préalablement nettoyées dans une cuve à ultrasons pendant 15 min puis rincés avec de l'acétone. Les couches minces de FeS₂ obtenues

présentent une épaisseur de 0.5 μm mesurée à l'aide d'un quartz vibrant situé à l'intérieur de l'unité d'évaporation. Les propriétés optiques des couches déposées au moyen d'absorption optique ont été étudiées en utilisant un spectrophotomètre Perkin-Elmer $\lambda 9$ (UV-VIS-NIR) dans la plage de longueurs d'onde 300-2000 nm à température ambiante.

La figure III.10 illustre les spectres d'absorption UV-vis-NIR. Comme on le voit, la pyrite des échantillons ont présenté une forte absorption à 450 nm.

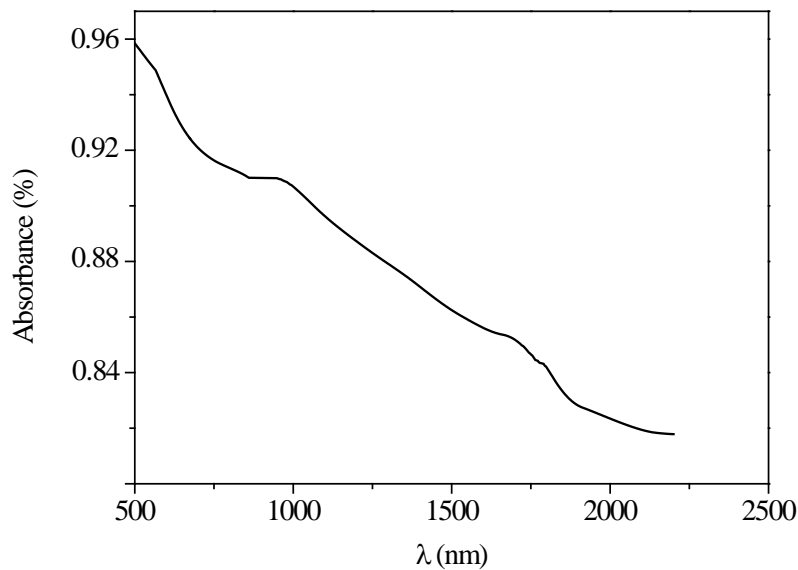


Figure III.10 : Coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour des films minces de FeS₂.

Le coefficient d'absorption (α) des films peut être déterminé à partir des données de transmission expérimentales (T) en utilisant la relation suivante:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$$

Tel que d représente l'épaisseur du film

Comme le montre la **Figure III.11**, la valeur du coefficient d'absorption est relativement élevée de 10^4 cm^{-1} pour $h\nu > 2.5 \text{ eV}$, qui est approprié pour des applications photovoltaïques.

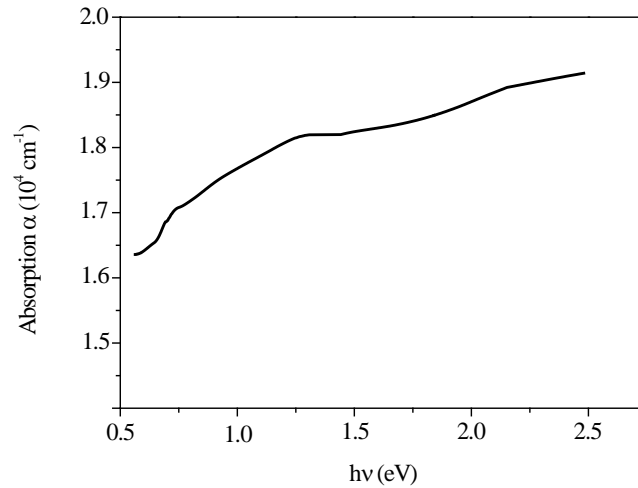


Figure III.11 : Variation de l'absorption α en fonction de l'énergie des photons $h\nu$.

En tant que matériau de bande interdite **indirecte**, le film à l'étude présente un coefficient d'absorption (α) obéissant à la relation suivante pour des énergies de photons élevée ($h\nu$) et peut être exprimée sous la forme

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

Où E_g est la largeur de bande interdite des couches de FeS_2 et A est une constante. L'énergie de la bande interdite des échantillons ont été estimées par la relation Tauc, qui est, en traçant la ligne tangente de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ **en fonction de** $h\nu$, la largeur de bande est la valeur de x dans laquelle $(\alpha h\nu)^2$ est égal à 0. L'intervalle d'énergie (par exemple,) a été calculé à 0,986 eV qui conviennent bien à la valeur déclarée 0,95 eV dans la littérature [52-53].

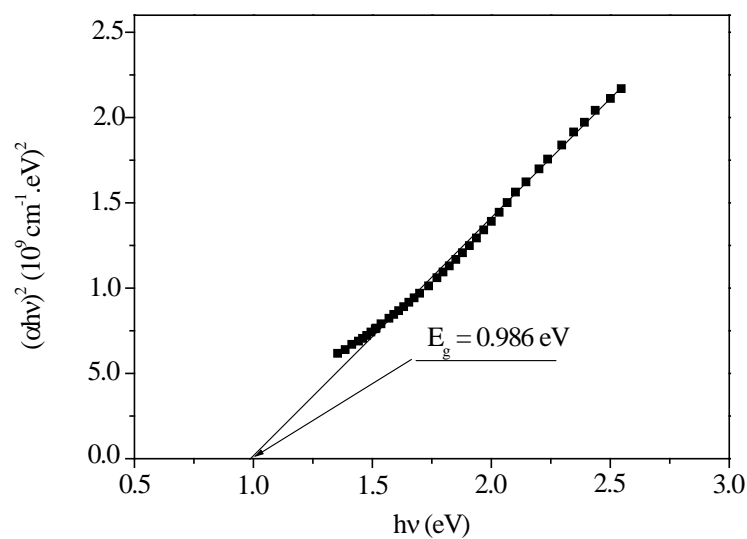


Figure III.12 : $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$.

III.5. Conclusion

Le mécanisme de formation du composé FeS_2 de broyage a été suivi par microscopie électronique à balayage, par diffraction des rayons X et par spectrométrie Mössbauer.

L'observation au microscope électronique à balayage a montré qu'au cours du broyage les poudres sont respectivement aplaties, soudées, fracturées et ressoudées entre elles, et pratiquement sont sous forme de plaquettes de dimensions irrégulières puis s'affinent progressivement avec l'augmentation du temps de broyage.

Après 1h de broyage, on remarque la disparition partielle des pics de diffraction du Soufre et l'émergence d'une nouvelle phase FeS_2 (la pyrite) dont le paramètre cristallin est de l'ordre de $5.421(4) \text{ \AA}$, et aussi une fraction de Fe métallique toujours présente avec des raies de diffractions élargies. Une disparition totale, après 12 heures de broyage des pics de diffraction correspondant à la phase Fe- α et le Soufre est toujours observé.

Le spectre Mössbauer correspondant à 6 h de broyage présente un mélange de : sextuplet magnétique Fe- α et deux doublets paramagnétiques. Le premier, ayant un écart quadripolaire d'environ $0,610 \text{ mm/s}$ et un déplacement isomérique de $0,31 \text{ mm/s}$ est associé à la phase FeS_2 (pyrite), le deuxième, ayant une superficie relative d'environ 8%, est attribué au sulfate de fer $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (szomolnokite).

Références bibliographiques

- [1] J.S. Benjamin, Metall. Trans. **1**, 2943 (1970).
- [2] R.B. Schwarz, Mater. Sci. Eng. **97** (1988) 71; Mater. Sci. Forum **269–272** -665 (1998).
- [3] G.B. Schaffer, J.S. Forester, J. Mater. Sci. **32**-3157 (1997).
- [4] T.H. Courtney, D. Maurice, Scripta Mat. **34**-5.(1996).
- [5] J. Luck, A. Hartmann, S. Fiechter, J. Anal. Chem. **334**- 441(1989).
- [6] M. Birkholz, S. Fiechter, A. Hartmann, H. Tributsch, Phys. Rev.B **43** -11926 (1991).
- [7] A.M. Karguppikar, A.G. Vedeshwar, Phys. State Solid. (a) **95**- 717(1986).
- [8] Philips Koninklijke Electronics N.V., X'PertHighscore, Philips Analytical B.V., Almelo, The Netherlands, 2001.
- [9] J. Laugier, B. Bochu. Celref version 3 Cell Parameter Refinement Program from Powder Diffraction Diagram, Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG), France.2002.
- [10] C.J. Howar, B.A. Hunter, Swinkels D.A.J. Rietica version v4.2: *IUCR Powder Diffr.* Vol. **22**, pp. 21-26 (1997).
- [11] http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/doc/fp_frame.htm.
- [12] G. Brostigen, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*; Vol. **23**:2186-2188(1969).
- [13] P.P. Chin, J. Ding, J.B. Yi, B.H. J. Liu, *J. Alloys and Compounds*; Vol. **390**; 255-260 (2005).
- [14] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, K. Chattopadhyay, N. Ponpandian, *Materials Science Nanostructured Materials*, **12**, 951-954 (1999).
- [15] E. Jartych, J. K. Żurawicz, D. Oleszak, M. Pękala, J. Magn. Mater. **208**, 221-230 (2000).
- [16] J. Eckert, J. C. Holzer, C.E. Krill, W. L. Johnson, J. Appl. Phys. **73**-2794-2802(1993).
- [17] Tsunekawa, K. Ishikawa, Li ZQ, Y. Kawazoe, Kasuya. *Phys. Rev. Lett.*; Vol. **85**:3440-3443.A (2000).
- [18] G. Li, J.B. Goates, B. Woodfield. *Appl Phys Lett.*; Vol. **85**: 2059-2061 (2004).
- [19] T.F. Marinca, I. Chicinaş, O. Isnard, V. Pop, F. J. Popa. *Alloys and Compounds*; Vol. **509**: 7931-7936 (2011).
- [20] P. Pourghahramani, B.N. Akhgar, *International Journal of Mineral Processing*; Vol. **134**: 23-28 (2015).
- [21] A. Djekoun, B. Bouzabata, A. Otmani, J.M. Greneche, *Catalysis Today*; Vol. **89** (3) 319-323(2006).

- [22] H. Abdoli, M. Ghanbari, S Baghshahi. *Materials Science and Engineering A* Vol. 528 6702-6707(2011)
- [23] TP. Yadav, R.M. Yadav, DP Singh, *Nanoscience and Nanotechnology*; Vol.2 (3). 22-48 (2012)
- [24] M. Pękala, D. Oleszak, E. Jartych, J. K. Żurawicz, *Nanostructured Materials*, 11 789-796 (1999).
- [25] E. Jartych, J. K. Żurawicz, D. Oleszak, M. Pękala, *Nanostructured Materials*, 12 927-930 (1999).
- [26] Y.H. Zhao, H.W. Sheng, and K. Lu, *Acta Mater.* 49 365 (2001.)
- [27] T.R. Malow, and C.C. Koch, *Metall. Inc.* 45 -2177 (1997).
- [28] I. Borner, and Eckert, *J. Mater. Sci. Engin. A* 226-228- 541(1997).
- [29] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu, and Johson *Metall. Trans.* 21 A- 2333(1990).
- [30] M. Grafoute, *Thèse de Doctorat, Université du Maine, France*(2004).
- [31] Y. Nishihara, S .J.Ogawa. *Chem. Phys.*; Vol. 71: 3796-3801 (1979).
- [32] JP. Eymery. *Eur. Phys. J.*; Vol. 5: 115-21(1999).
- [33] NN. Greenwood, TC Gibb; *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London, (1971).
- [34] JZ.Jiang, RK. Larsen, R Lin, S.Mørup, I.Chorkendor,K. Nielsen, K.Hansen, KJ. West. *Solid State Chem.*; Vol. 138: 114-125 (1998).
- [35] D. Paneva, D Mitova, E Manova,H Kolev, B Kunev,I.J Mitov. *of Mining and Metallurgy B*; Vol. 43: 57-70(2007).
- [36] C. de las Herasa, G. J. Lifante, *Appl. Phys.*; 82:5132-5137 (1997).
- [37] I.J. Ferrer, DM. Nevskaia, C. de las Heras, C. Sánchez, *Solid State Communications* ; 74: 913-916 (1990).

Conclusion générale

Les matériaux nanostructurés constituent une nouvelle classe de matériaux qui présente non seulement des défis sur le plan fondamental mais qui offre également la perspective de réaliser des matériaux aux propriétés contrôlables et très souvent extrêmement attrayantes. Ces matériaux peuvent ainsi se présenter sous diverses formes selon la dimensionnalité du caractère nanostructuré : nanoparticules, films minces et multicouches, poudres nanostructurées (particules microniques constituées de grains nanométriques), alliages nanocristallins (nanograins cristallins au sein d'une matrice métallique amorphe), clusters dispersés dans une matrice.

Le travail expérimental présenté dans le cadre de cette thèse porte sur l'élaboration, de l'alliage FeS_2 (pyrite) par broyage mécanique haute énergie à partir de poudres élémentaires pures de Fe et S dans un broyeur planétaire type P7. Plusieurs techniques d'investigation complémentaires ont été utilisées afin de mieux comprendre le processus de formation de l'alliage FeS_2 (pyrite) à l'état solide et à température ambiante. Les caractérisations morphologique, structurale, microstructurale, optique et hyperfine ont été faites par microscopie électronique à balayage, diffraction de rayons X en utilisant un programme d'affinement structural Celref3 basé sur la méthode des moindres carrées, spectrométrie Mössbauer et spectrophotométrie.

Les particules de poudre sont soumises à de sévères déformations plastiques accompagnées par l'introduction d'un nombre important de défauts structuraux (lacunes, interstices, dislocations, joints de grains, etc.), d'où une distribution de la taille et la forme des particules de poudres en plus des distorsions des réseaux cristallins des différentes phases présentes. Avec l'augmentation du temps de broyage, il est observé par MEB une distribution de la taille et de la forme des particules de poudres broyées, attribuée à la compétition entre les deux phénomènes de fracture et de soudage. L'élévation de la température locale à l'intérieur des jarres et l'augmentation de l'énergie libre du système favorisent la réaction à l'état solide du mélange entraînant ainsi : la formation de la pyrite FeS_2 , après 1 h de broyage, en présence du fer et du soufre.

L'affinement des diffractogrammes de DRX montre une réduction de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique et le taux des microdéformations varie de la même façon que la taille des cristallites mais inversement.

L'analyse par spectrométrie Mössbauer a permis d'étudier la cinétique de mélange à l'échelle atomique entre le fer et le soufre. Elle a montré l'émergence d'un doublet au centre du spectre dont l'intensité croît avec le temps de broyage. Ce doublet caractérise la transition vers un état paramagnétique. Le spectre de la poudre broyée pendant 1 h a été ajusté à l'aide de deux composantes: un sextuplet magnétique caractérisé par un champ hyperfin $B_{hf} = 32,96$ T attribué au Fe- α et un doublet paramagnétique, qui représente 39.55 % de l'aire totale. Les paramètres hyperfins du doublet sont comparables à ceux de la phase FeS₂ (pyrite). Le spectre Mössbauer, correspondant à 6 h de broyage, présente un mélange de : sextuplet magnétique Fe- α et deux doublets paramagnétiques. Le premier, est associé à la phase FeS₂ (pyrite) et le deuxième, peut être attribué au sulfate de fer FeSO₄.H₂O (szomolnokite). Les paramètres optiques à savoir le coefficient d'absorption α et le gap E_g des poudres broyées de la pyrite FeS₂ synthétisées, des mesures de transmission (T) et de réflexion (R) ont été effectuées.