

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'Université de Montpellier II

Préparée au sein de l'école doctorale **Sciences Chimiques** et de
l'unité de recherche **Institut de Chimie Séparative de Marcoule**

Spécialité : **Physico-chimie des matériaux**

Présentée par **Moustapha COULIBALY**

**Carbures Nanocomposites issus de Précurseurs
Sol-Gel et Impacts sur la Sélectivité Optique**



Soutenue le 17 décembre 2015 devant le jury composé de



M. Alexandre **MAITRE**, Pr., Université de Limoges (SPCTS)
Mme. Bérengère **TOURY-PIERRE**, Dr., UCB Lyon 1 (LMI)
M. Xavier **DESCHANELS**, Dr., CEA (Marcoule)
M. Guilhem **ARRACHART**, Dr., UM 2/ICSM (Marcoule)
M. Stéphane **PELLET-ROSTAING**, Dr., ICSM (Marcoule)
Mme. Audrey **SOUM-GLAUDE**, IR, CNRS (PROMES)
M. Samuel **BERNARD**, Dr., Université Montpellier 2 (IEM)

Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Co-encadrant
Président du jury
Examineur
Invité

Tout obstacle renforce la détermination. Celui qui s'est fixé un but n'en change pas!

Léonard De Vinci

Remerciements

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire des Nanomatériaux pour l'Energie et le Recyclage ainsi qu'au Laboratoire de Tri ionique par les Systèmes Moléculaires Auto-assemblés de l'Institut de Chimie Séparative du CEA Marcoule. Je tiens donc avant tout à remercier mon directeur et mon encadrant de thèse monsieur Xavier DESCHANELS et monsieur Guilhem ARRACHART. Je vous témoigne toute ma reconnaissance pour d'une part m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce travail de recherche à votre contact et d'autre part pour la qualité de votre encadrement reposant sur la rigueur, la confiance et le respect mutuel.

Je remercie les rapporteurs : monsieur Alexandre Maitre et madame Bérandère Toury d'avoir accepté d'évaluer ce travail de recherche et pour leurs remarques constructives qui m'ont permis d'envisager certains points de cette thèse sous de nouveaux angles.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont sus témoigner envers ce travail et ainsi que pour leurs commentaires et critiques qui auront conféré davantage de relief à cette thèse : monsieur Stéphane Pellet-Rostaing, madame Audrey Soum-Glaude et monsieur Samuel Bernard.

Je souhaite exprimer ma gratitude à l'ensemble des personnes ayant contribué à ce que ce parcours qu'est le mien puisse en partie se tracer au CEA Marcoule : monsieur Frédéric Goettmann (ancien chef du Laboratoire de Chimie des Fluides Complexes et d'Irradiation) pour ses conseils et sa culture scientifique, monsieur Arnaud Poulesquin (Ingénieur CEA Marcoule) de m'avoir donné la possibilité d'effectuer mes premiers pas au CEA lors de mon stage de fin d'étude d'ingénieur et pour finir madame Agnès Grandjean (ancienne chef du LNER/ICSM) pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et soutenu mes démarches visant à établir des contrats de collaboration avec d'autres instituts tels que PROMES.

Je remercie sincèrement l'ensemble des personnes ayant contribué à l'obtention des différents résultats scientifiques ayant permis la rédaction de ce manuscrit :

- Alban Jonchère et Bertrand Siboulet pour les analyses et traitements des données optiques*
- Cyrielle Rey et Nicolas Clavier pour les traitements et analyses thermiques*
- Adel Mesbah, Bruno Corso et Xavier Le Goff pour les analyses et traitements des données DRX*
- Johann Ravaux et Renaud Podor pour les analyses MEB*
- Hélène Martin, Vainina Russello, Alice Vidal et Aurelie Menasria pour leur soutien et leur efficacité dans les démarches administratives.*

J'adresse un remerciement particulier aux différents laboratoires avec qui j'ai eu plaisir de collaborer dans le cadre de cette thèse cela pour leurs expertises, leurs conseils ainsi que leur efficacité :

- *Alexandre Maitre, Nicolas Pradeilles, Marion Vandenhende et Benoit Nait Ali du SPCTS Limoges pour les frittages SPS et les mesures de diffusivité thermique par méthode flash laser*
- *Dominique Gosset du CEA Saclay/DMN/SRMA pour les frittages HP*
- *Gabriel Olalde et toute son équipe du laboratoire PROMES pour nous avoir ouvert leur porte et pour leurs éclaircissements dans le domaine du solaire à concentration*
- *Samuel Bernard et Vanessa Proust de l'IEM de Montpellier pour les discussions ayant permis d'envisager de nouvelles pistes de recherche pour cette thèse.*

Je ne saurais effectuer une liste exhaustive de l'ensemble des personnes à qui je souhaite témoigner mon amitié. Je vais toutefois prendre le risque d'en nommer quelques-uns et pour les autres sachez que ce n'est pas un oubli de ma part. Je salue donc l'ensemble des membres de mes laboratoires d'accueil LNER et LTSM.

Je remercie plus particulièrement : Clémentine Mansas, Yu Lou, Tamir Sukhbaatar, Antoine Leydier, Alban Gossard, Guillaume Toquer, Arnaud Villard, Magali Duwail, Rachel Pflieger, Bertrand Siboulet, Clemence Gausse, Galy Ingrid Nkou Bouala, Florent Tocino, Carlos Arrambide Cruz, Julien Rey, Témim Ouerhani, Moussa Touré, Moheddine Wehbi, Sarah Hocine-Met et Najat Talha. Merci à vous pour votre présence durant ces 3 ans, pour ces moments partager autour d'un thé accompagné de chocolats ou encore pour ces instants sportifs à dévaler les chemins de randonnée en VTT entre Bagnols et Marcoule.

Tout le long de ma vie j'ai fait des rencontres merveilleuses. Celles-ci qui m'ont permis d'évoluer pour devenir ce que je suis aujourd'hui (sans laisser entendre que je pense avoir atteint l'accomplissement suprême, le sommet de mon être). Je n'ai pas souvent eu l'occasion de leur exprimer à quel point ils comptent tous à mes yeux. Je voudrais donc saisir l'occasion à travers ce manuscrit pour vous témoigner tout mon amour.

Loin de moi l'idée de vouloir vous classer, mais malheureusement l'écriture se fait de façon linéaire. Sachez cependant que l'ordre n'a aucune importance et vous faites tous partie de ma famille sentimentale. J'ai voulu vous consacrer un paragraphe à chacun mais je me suis vite aperçu que bon nombre de qualificatifs élogieux se répétaient sans cesse. Merci donc à vous : Morgane Bisel, Romain Castellani, Fabien Frances (haaa mon ancien co-bureau, celui grâce à qui les journées d'été au 438 passaient à la vitesse de la lumière, ponctuées de blagues dont j'étais très friand, je retiens que je n'ai jamais gagné à la pétanque contre toi, bravo pour le coup de la FLS), Marie Guillot (mia madré, heureusement que tu étais là, sinon je ne sais pas comment je m'en serai sorti au milieu de tous ces étrangers, tu as le plus grand

cœur qui soit), Imène Boughattas (même si l'on s'est connu assez tard, j'ai pu voir la personne sincère en toi, et je dois avouer que j'aime bien ton délire), Aurélie Merceille (tu as sans doute une patience incroyable au vu de la qualité des faire-parts, le scrapbooking voilà un mot que tu m'auras permis d'apprendre, mon frère te trouve bonne danseuse, je lui demanderai des précisions à ce sujet), Sébastien Rosier, Alexandre Charlot, Audrey Hertz, Emilie Sarrobert (j'ai envie de dire lol, non mais tu as été une rencontre formidable, une chose est sûre on ne s'ennuie jamais avec toi), Guillaume Serve (on n'aura jamais réussi à faire ce tour à vélo, tu es un mélange équilibré de sérieux et de délire, mais il faut te fréquenter pour entrevoir le second aspect), Julien Augias (ta simplicité et ton calme m'auront frappé, j'avais sous-estimé ton talent de stratège), John Milione (alors toi, tu es le "waouh effect" tellement de rigueur que tout ne peut que te réussir, en plus tu es très bon public, je me réjouis de t'avoir connu), Caroline Michel (si on m'avait dit qu'un jour je ferai des chorégraphies sur du Beyoncé, je n'aurais jamais cru, mais ta générosité couplée à ton dynamisme font que tout le monde est embarqué), Kamal Rekab (il est là mon gars sûr, celui qui m'a réconcilié le temps d'un été avec le foot, avec toi tout semble tellement naturel, j'étais loin de me douter que tu étais si bon à la pétanque, des défaites que je n'ai une fois de plus pas digérées, mais tu restes l'arabe 2.0), Frédéric Chupin (tu es une personne tellement attachante, ta sensibilité et ta franchise font que si l'on ne t'apprécie pas, c'est qu'on a quelque chose à se reprocher, je n'ai jamais été fermé d'esprit mais tu m'as permis de porter encore une autre vision sur la chose). Je vous remercie et j'espère du fond de cœur qu'on ne se perdra jamais de vue. Restez comme vous êtes.

La nature humaine est complexe et la mienne ne fait pas exception (non, je ne vais pas faire de coming-out), simplement une façon d'introduire un autre groupe d'amis. Ceux rencontrés à travers la capoeira peu de temps après mon arrivée en France. Vous avez été pour moi des frères et sœurs. Vous avoir rencontré a été certainement une des plus belles choses qui me soient arrivées dans la vie. Un remerciement chaleureux donc à vous : Jalil Naciri (mon père spirituel, je ne te remercierai jamais assez de nous avoir pris sous tes ailes, enseigné la capoeira, offert tellement d'opportunités allant jusqu'à gagner mes premiers salaires, chapeau l'artiste), Pera Milosavljev (tu es tellement doué dans tout ce que tu entreprends qu'on ne peut que te prendre en exemple, comme si cela ne suffisait pas tu es en plus une personne entière et fiable, merci pour tous les moments que tu m'as permis de partager), Isabelle Giovanni (haaa magingeira, tellement de beaux moments partagés, je suis très content pour toi et ta petite famille et vous souhaite tout le bonheur du monde) et Bahaddin Aydın (merci pour la rédaction frero, tu as toujours été là et j'espère que tu continueras, lol, tu es officiellement le plus ancien et ça ne nous rajeunit pas tous ça).

A présent, mes salutations iront naturellement vers ma famille. Beaucoup s'accordent à dire qu'on ne la choisit pas mais moi je vous aurais choisi parmi des milliards. Vous avez su me transmettre toutes les valeurs qui constituent ma personnalité que je brandis fièrement à chaque instant de ma vie : dignité, combativité, humilité, respect et j'en passe. Bien sûr la famille est large mais certains sont plus proches,

je souhaite donc remercier : mon père Bakary Coulibaly, ma mère Haoua Diallo (tu as toujours su nous préserver, même dans les moments les plus difficiles, tu es le courage incarné et sache que tout ce que j'entreprends dans ma vie vise à ce que tu puisse être père, je prie dieu pour qu'il me donne la force et les moyens de faire de toi la plus heureuse des mères), mes frères Amadou (mon psychologue personnel, tu as passé des moments très difficiles, inchallah le vent tournera et tu auras le bonheur que tu mérites) et Cheick Oumar Coulibaly (à l'image de ta qualité de vie, tu es quelqu'un de très organisé, on peut dire ce qu'on veut, mais je sais que tu as un grand cœur, au même titre, puisse dieu t'accorder ce que tu recherches), ma sœur et sa petite famille Maimouna Coulibaly (c'est toi ma véritable mère, merci pour l'éducation que tu nous as inculquée, merci pour tous tes sacrifices pour prendre soin de nous, merci d'avoir mis ta vie entre parenthèses au profit de la nôtre et je prie pour que jamais dans ta vie tu ne connaisses l'austérité, je serai toujours là inchallah), Hassen Chehibi (tu es quelqu'un d'extrêmement généreux, merci pour tous les moments que tu m'as permis de vivre et merci d'aimer ma sœur, puisse dieu te le rendre) ainsi que leur fille Helia Chehibi (tu es l'amour de toute la famille et tu as illuminé nos vies, je te souhaite longue et heureuse existence, puisse dieu te permettre d'être à l'image de ta mère).

Et pour finir, je remercie celle qui partage ma vie depuis maintenant plus de 6 ans, Angélique Canton (tu as su t'intégrer dans ma famille et m'as beaucoup aimé, merci pour tous les moments qu'on a pu partager et j'espère que la vie nous réserve encore de belles surprises).

Résumés

Résumé

Les carbures de métaux de transition (*MC*) sont des matériaux réfractaires et présentant une sélectivité optique intrinsèque qui se caractérise par une grande absorbance dans l'UV-visible tout en ayant une faible émittance dans l'infrarouge. Cette particularité leur vaut de faire l'objet de nombreuses études où ils sont envisagés comme matériau absorbeur dans les centrales solaires à concentration (*CSP*). Cependant, compte tenu des températures de fonctionnement de ces dispositifs (au-delà de 1000°C), les carbures de métaux de transition présentent une limitation majeure liée à leur relative tenue à l'oxydation. L'idée de la présente étude est donc d'associer ce type de matériau au carbure de silicium (*SiC*) qui à l'heure actuelle est utilisé comme absorbeur dans ces technologies notamment du fait de sa grande réfractarité et de sa tenue à l'oxydation (jusqu'à 1400°C).

La première partie de la démarche expérimentale a donc consisté en l'identification parmi une série de carbures (*HfC*, *ZrC* et *TiC*) celui présentant les meilleures caractéristiques en termes de sélectivité optique. Le carbure de titane a été retenu comme candidat potentiel à l'issue de cette investigation. Puis dans une deuxième partie, différentes voies de synthèse (colloïdale, moléculaire et semi-moléculaire) mettant en œuvre des précurseurs de titane, de silicium (colloïdes et alcoxydes) et des sucres, ont été étudiées pour synthétiser des composites de type *SiC – TiC*. L'influence des paramètres expérimentaux ainsi que de la composition ont été étudiées sur d'une part sur l'aptitude de chaque méthode à conduire aux phases recherchées et d'autre part sur la microstructure ainsi que les propriétés optiques. Parmi les voies de synthèse étudiées, la semi-moléculaire s'est avérée la plus adaptée pour l'élaboration de quantité importante de composites *SiC – TiC* vis-à-vis des conditions de carboréduction fixées dans le cadre de la présente étude. L'analyse des propriétés optiques a été effectuée d'abord sur poudres afin de discriminer les échantillons sur la base de leurs compositions puis, l'investigation s'est portée sur des pastilles qui ont été obtenues par deux procédés de frittage à savoir le *HP* et le *SPS* et dont l'étude des résultats constitue la dernière partie de ce travail de recherche.

Ce dernier met en évidence une augmentation de la sélectivité optique lorsque la fraction de *TiC* dans le composite croît. Toutefois, il a également été noté que le paramètre physique mesuré lors des analyses optiques à savoir la réflectance est une caractéristique dépendant de la densité relative des matériaux.

Abstract

Transition metal carbides (*MC*) belong to the category refractory materials. They have an intrinsic optical selectivity, which is characterized by a high absorbance in the UV-visible region and a low emittance in the infrared range. This feature is at the origin of many studies on these materials where they were expected to play the role of absorber in an Concentrating Solar Power plant (*CSP*). However, given the operating temperatures of such devices (beyond 1000 °C), the transition metal carbides have a major limitation related to their relatively low resistance to oxidation. The idea of this study is to associate such material to the silicon carbide (*SiC*), which currently is used as absorber in *CSP* systems due to its good thermomechanical properties and resistance to oxidation (up to 1400 °C).

Therefore, the first part of the experimental approach consisted in the identification among a series of carbides (*HfC*, *ZrC* and *TiC*) the one presenting the best characteristics in terms of optical selectivity. Titanium carbide have been the selected candidate due to its high reflectance in infrared region. Then, in the second part of the study, many synthesis routes (molecular, semi-molecular and colloidal) implementing different metal precursors (alcooxydes and colloidal solution) and a carbon source (sugar) were studied according to their ability to conduct to *SiC – TiC* type composites. The influence of the experimental parameters as well as the one of the chemical composition has been investigated. The aim was first to evaluate the ability of each synthesis routes to conduct to the expected phases and also their impact on the microstructure and the optical properties. The best route to obtain big volumes of *SiC – TiC* composites in carboreduction conditions fixed in the framework of this study have been the semi-molecular way. The opticals properties's analysis have been first done on powders in order to discriminate the samples on the base of their compositions and then the characterisations have been made on densified materials by *HP* or *SPS*.

This work highlights an increase in optical selectivity when the *TiC*'s fraction in the composite goes up. However, it was also noted that the physical parameter measured during optical analysis namely the reflectance is a characteristic dependent on the relative density of materials.

Table des matières

Remerciements	6
Résumé	12
1 Introduction générale	23
1.1 Contexte énergétique mondiale et problématique	23
1.1.1 Contexte générale	23
1.1.2 Problématique et sujet d'étude	24
2 Etude bibliographique et méthodes et caractérisation	29
2.1 Etude bibliographique	29
2.1.1 Le solaire thermodynamique	29
2.1.1.1 Energie solaire	29
2.1.1.2 Le solaire thermique	29
2.1.1.3 Différentes technologies de solaire thermodynamique	31
2.1.1.4 Potentiel, ressources et marchés	33
2.1.2 Notion de sélectivité optique	35
2.1.2.1 Origine du concept	35
2.1.2.2 Moyens d'obtention d'une surface sélective	36
2.1.2.3 Relation entre sélectivité optique et structure électronique	37
2.2 Etude bibliographique : généralités sur les carbures	38
2.2.1 Les carbures du groupe IVa et de silicium	39
2.2.1.1 Le carbure de silicium	39
2.2.1.1.1 Généralités	39
2.2.1.1.2 Aspect cristallographique	40
2.2.1.1.3 Propriétés optiques	41
2.2.1.1.4 Tenue à l'oxydation du carbure de silicium	41
2.2.1.2 Les carbures de métaux du groupe IVa (TiC, ZrC et HfC)	42
2.2.1.2.1 Généralités	42
2.2.1.2.2 Aspects cristallographiques	43

2.2.1.2.3	Compositions et diagrammes de phases	44
2.2.1.2.4	Propriétés optiques des carbures de métaux de transition du groupe IVa	46
2.2.1.2.5	Tenue à l'oxydation des carbures de métaux de transition du groupe IVa	47
2.2.2	Méthodes de synthèse	47
2.2.2.1	Réactions faisant intervenir des précurseurs solide : métal et carbone	47
2.2.2.1.1	Synthèse par réaction de combustion (CS)	47
2.2.2.1.2	La mécanosynthèse	48
2.2.2.2	Les réactions faisant intervenir des sources variées de métal et/ou de carbone	49
2.2.2.2.1	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD, pour « Chemical Vapor Deposition »)	49
2.2.2.2.2	La pyrolyse	49
2.2.2.2.3	La réduction carbothermique	49
2.2.2.3	Les voies "chimiques"	50
2.2.2.3.1	Procédé sol-gel	51
2.2.2.3.2	Sol-gel non-hydrolytique	57
2.2.2.3.3	La voie colloïdale	60
2.2.2.3.4	La voie moléculaire	61
2.2.2.3.5	Voie semi-moléculaire	64
3	Identification du carbure le plus sélectif	69
3.1	Introduction	69
3.2	Caractérisation physico-chimique des matières premières	70
3.2.0.1	Saccharose : décomposition et notion de carbone efficace	70
3.2.1	Les oxydes : TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 et SiO_2	72
3.2.2	Méthode de synthèse par voie colloïdale	74
3.3	Résultats et discussion	76
3.3.1	Synthèse des carbures	76
3.3.2	Résultats d'analyses optiques et interprétations	78
3.3.3	Test de validation : composite SiC-TiC	86
3.3.4	Potentialité vis-à-vis de l'oxydation du SiC-TiC	89
3.3.5	Conclusion	91
4	Synthèse de carbures mixtes et étude des propriétés optiques	95
4.1	Introduction	95
4.2	Différentes voies de synthèse de carbures mixtes	96

4.2.1	Synthèse de carbures mixtes SiC-TiC par voie colloïdale	96
4.2.1.1	Méthode et précurseurs	96
4.2.1.2	Résultats d'analyses : voie colloïdale	98
4.2.1.2.1	Analyses DRX	99
4.2.1.2.2	Analyses carbone	102
4.2.1.2.3	Analyses MEB	104
4.2.1.2.4	Discussion et conclusion	105
4.2.2	Synthèse de carbures mixtes SiC-TiC par voie moléculaire	106
4.2.2.1	Méthode et précurseurs	107
4.2.2.1.1	Définition du rapport R et domaine de composition	109
4.2.2.1.2	Interprétation du domaine de définition de y	110
4.2.2.2	Carbone efficace en fonction du précurseur silylée	111
4.2.2.2.1	Cas du <i>Sac</i> - 3C3	111
4.2.2.2.2	Cas du <i>Sac</i> -3C10	112
4.2.2.3	Synthèse de carbures à partir des précurseurs fonctionnalisés	113
4.2.3	Synthèse de carbures mixtes SiC-TiC par voie semi-moléculaire	115
4.2.3.1	Procédure de synthèse	117
4.2.3.2	Résultats d'analyses : voie semi-moléculaire	120
4.2.3.2.1	Analyses DRX	120
4.2.3.2.2	Analyses MEB	123
4.2.3.2.3	Analyses carbone	127
4.2.3.2.4	Influence du carbone libre sur les propriétés optiques	128
4.2.3.2.5	Purification par traitement sous ammoniac	129
4.2.3.2.6	Purification dès l'étape de synthèse	132
4.2.4	Composites à teneur en carbone libre contrôlée	134
4.3	Analyses optiques	136
4.3.1	Absorbance dans l'UV-Visible	136
4.3.2	Emittance dans l'infrarouge	139
4.3.2.1	Analyses infrarouge : voie colloïdale	139
4.3.2.2	Analyses infrarouge : voie semi-moléculaire	141
4.3.2.3	Analyses optiques compositions contrôlées	141
4.4	Conclusion	144
5	Propriétés optiques de pastilles	149
5.1	Introduction	149
5.2	Procédés de frittage	150
5.2.1	Frittage HP	150
5.2.2	Frittage SPS	152

5.3	Résultats et discussions	154
5.3.1	Densification et caractérisations structurales	154
5.3.1.1	Voie colloïdale	154
5.3.1.1.1	Analyses DRX et carbone	154
5.3.1.1.2	Analyses MEB	157
5.3.1.2	Voie semi-moléculaire	160
5.3.1.2.1	Analyses DRX et carbone	160
5.3.1.2.2	Analyses MEB	164
5.3.1.2.3	Discussion et conclusion	166
5.3.2	Analyses optiques	170
5.3.2.1	Influence de la densité	170
5.3.2.2	Influence de la composition	174
5.4	Conclusion	177
6	Conclusion Générale	181
A	Annexe A : Méthodes de caractérisation	191
A.1	Méthodes de caractérisation	191
A.1.1	Analyses thermiques	191
A.1.2	Analyseur carbone LECO CS230	192
A.1.3	Diffractomètre D8 Advance Bruker	192
A.1.4	Analyses optiques	196
A.1.4.1	Méthodes de caractérisation des propriétés optiques	196
A.1.4.2	Quelques rappels historiques [88,89]	197
A.1.4.3	La sphère d'intégration : théorie et rendement	198
B	Annexe B : Des interactions rayonnement-matière aux propriétés du milieu	209
B.1	Introduction	209
B.1.1	Spectre électromagnétique	209
B.1.2	Subdivision en fréquence ou longueur d'onde	210
B.1.3	Aspect énergétique	210
B.1.4	Rayonnement thermique	211
B.2	Les matériaux face au rayonnement	212
B.2.1	Lois basiques de la radiation thermique	212
B.2.2	Le corps noir : loi de Kirchhoff	212
B.2.3	Spectre d'émission du corps noir : loi de Planck	213
B.2.4	Loi de déplacement de Wien	214
B.2.5	Loi de Stefan Boltzmann	215
B.3	Propriétés optiques et nature des matériaux	216

B.4	Equations de Maxwell dans la matière	217
B.4.1	Equation de propagation	220
B.4.2	Relation de dispersion	221
B.4.3	Modèle de l'électron élastiquement lié	221
B.4.4	Mouvement d'un électron	222
B.4.5	Polarisation du milieu : pulsation plasma	224
B.4.6	Les mécanismes de polarisation	224
B.4.7	Susceptibilité du milieu	225
B.4.8	Permittivité relative du milieu	226
C	Annexe C : Plan d'expérience	227
C.1	Réalisation d'un plan d'expérience pour le choix des échantillons de la voie semi-moléculaire	227
C.2	Analyse des résultats du plan d'expérience	231
D	Annexe D : Aspects Théorique Diffraction des Rayons X	237
D.0.1	Diffraction des rayons-X (DRX)	237
D.0.1.1	Quelques notions	237
D.0.1.2	Conditions de diffraction	240

Introduction Générale

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 Contexte énergétique mondiale et problématique

1.1.1 Contexte générale

La carte énergétique mondiale est en pleine évolution du fait de décisions et d'instabilités géopolitiques ainsi que de la problématique environnementale. Déjà transformée par la résurgence de la production pétrolière et gazière des États-Unis, elle pourrait être davantage modifiée par l'abandon du nucléaire dans certains pays ainsi que le recours rapide et continu aux technologies renouvelables [1].

En plus de cette métamorphose relativement incertaine, le système énergétique mondial doit faire face à deux défis majeurs qui sont de répondre à la demande croissante des besoins mondiaux en énergie et d'atteindre les objectifs de la communauté internationale en matière de changement climatique. A titre d'exemple, le scénario central de l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) prévoit une augmentation d'un tiers de la demande mondiale en énergie sur la période s'étendant jusqu'en 2035 ainsi qu'une hausse de 3,6°C la température moyenne mondiale [1]

Les dirigeants politiques œuvrant pour une amélioration de la sécurité énergétique en plus de leurs objectifs économiques et environnementaux semblent ainsi faire face à des choix de plus en plus complexes et contradictoires. Or, seule l'efficacité énergétique reconnue comme un point clé aux mains des décideurs politiques permettrait d'énormes progrès en matière de sécurité énergétique, de croissance économique et de protection de l'environnement. Cette efficacité passe nécessairement par un mix-énergétique avec, à long terme, une diminution de l'usage des énergies fossiles au profit des énergies à faible teneur en carbone.

Le nucléaire est une part incontournable de ce mix-énergétique afin d'assurer un approvisionnement pérenne au moins à court terme [2]. Cependant, la croissance continue de la production hydro-électrique ainsi que le développement rapide des énergies éolienne et solaire ont permis de

consolider la position des énergies renouvelables comme part indispensables du mix-énergétique mondial. Ainsi, d’ici 2035, malgré la prédominance des énergies fossiles, les énergies renouvelables devraient représenter près du tiers de la production totale d’électricité [1]. De toutes les technologies renouvelables, le solaire est celle qui a connu la plus forte croissance car de quasi inexistant en 2000, il atteint les 0,7% en 2013(Figure 1.1)

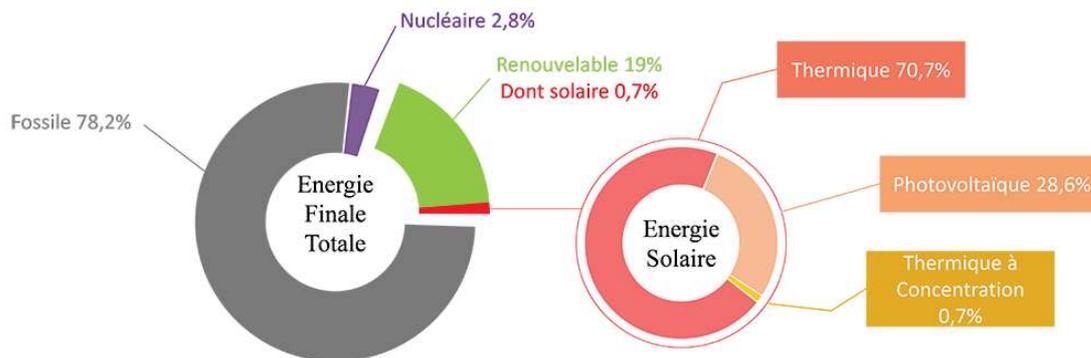


FIGURE 1.1 – Répartition des différentes sources d’électricité. Source www.cnrs.fr «sagascience»

Dans l’état actuel des choses, il existe une grande hétérogénéité des mix-électriques selon les pays et ceci est fortement lié à la disponibilité et la proximité des ressources [3]. Ainsi, les différentes technologies renouvelables ne sont pas développées au même rythme partout dans le monde. Par exemple, les Etats-Unis et l’Espagne étaient les seuls pays en 2010 à commercialiser l’électricité produite grâce à des centrales solaires thermodynamiques [3]. Cependant, de nouveaux projets émergent à travers le monde dans le domaine grâce notamment à des politiques incitatives. De fait, l’AIE estime qu’à l’horizon 2020, il y aura une capacité mondiale installée d’environ 148 GW contre plus de 3 GW en 2013. (Figure 1.2)

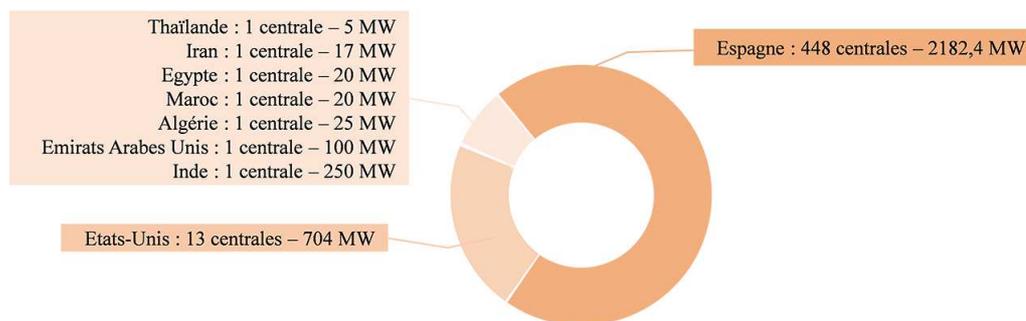


FIGURE 1.2 – Centrales solaires à concentration en activité. Source www.cnrs.fr «sagascience»

1.1.2 Problématique et sujet d’étude

Aussi bien dans le secteur du nucléaire que celui des énergies renouvelables et plus particulièrement au niveau du solaire thermodynamique, d’importants efforts de recherche sont effectués afin de

faire face à ces nouveaux défis énergétiques et climatiques. Parmi les travaux menés dans le domaine du solaire thermodynamique, un grand nombre concerne d'une manière générale l'optimisation des rendements des dispositifs de productions d'électricité ce qui conduit dans la majorité des cas à une augmentation des températures de fonctionnement. Un des enjeux majeurs réside alors dans la maîtrise de l'élaboration de matériaux hautement réfractaires et dont les propriétés d'usages seront compatibles avec les conditions extrêmes de fonctionnement recherchées. Ainsi, le carbure de silicium (SiC), qui possède une grande réfractarité et de bonnes propriétés thermomécanique est un candidat idéal pour les applications en tant qu'absorbeur photothermique dans les centrales solaire à concentration. [4,5]

Dans le cadre précis de cette étude, on s'attachera à améliorer une caractéristique de ce matériau à savoir sa sélectivité spectrale. Il s'agit de l'aptitude d'un matériau à absorber dans l'uv-visible / proche-infrarouge un maximum d'énergie du rayonnement solaire incident tout en minimisant ses pertes par émission dans l'infrarouge. [6–8]

Notre choix s'est orienté vers la mise en œuvre de carbures nanométriques sur la base du SiC afin d'améliorer les propriétés optiques (sélectivité spectrale) et thermiques de ce dernier en l'associant à un autre carbure de métal de transition (MC) dans une structure de type $SiC - MC$ [9, 10]. Pour réaliser ces matériaux, le choix s'est porté préférentiellement vers une méthode de synthèse par une voie dites « semi-moléculaire » avec comme précurseurs de carbone du saccharose, ce dernier sera engagé dans une réaction de polymérisation minérale de type sol-gel avec des alcoxydes de métalloïdes $M(OR)_n$ suivi d'une étape de carboréduction pour la formation de carbures mixtes [9]. Par une telle voie de synthèse, les caractéristiques des précurseurs utilisés ont une influence non seulement sur la composition du matériau final mais aussi sur le nombre de phases, leur distribution ainsi que la microstructure et *in fine* sur les propriétés optiques. La méthode permet ainsi de moduler voir d'ajuster les propriétés de la céramique finale en faisant varier des paramètres au niveau des précurseurs [9].

L'objectif de ce travail est d'explorer ces approches avec la mise en œuvre de céramiques à partir de précurseurs organométalliques [10] pour élaborer des composites et en contrôler les caractéristiques en vue d'une application en tant qu'absorbeur dans les centrales solaires à concentration (Concentrating Solar Power : *CSP*). Le développement de mon travail de thèse s'est établi essentiellement autour de trois thématiques constituant les différentes grandes parties de ce manuscrit qui s'articulent de la manière suivante :

Un premier chapitre basé sur une étude bibliographique faisant le point sur un certain nombre de thématique qui seront abordées dans la suite du manuscrit. On y trouve une présentation des sources énergétiques d'origine solaire ainsi que des différentes technologies de centrales solaires à

concentration. Par la suite, quelques caractéristiques des matériaux de types carbures telles que leur réfractarité ou encore leur sélectivité intrinsèque feront l'objet d'une discussion qui se conclura par les différentes méthodes de synthèse qui leur sont associées.

L'étude décrite dans le Chapitre 3 s'effectue autour de la recherche d'un carbure de métal de transition (*MC*) qui présente des propriétés optiques intéressante pour permettre d'améliorer celle du *SiC* lorsque les deux matériaux sont associés sous la forme d'un composite *SiC – MC*. Ainsi une série de carbures (*TiC*, *ZrC* et *HfC*) ont été synthétisés par voie colloïdale et leurs propriétés optiques en termes d'émissivité dans l'infrarouge ont été comparés entre elles et à celle du *SiC*. Le carbure de titane *TiC* est apparu comme le candidat le plus adapté, une étude plus approfondie vis à vis de l'optimisation de sa synthèse par voie colloïdale a été mise en œuvre avant de le combiner au *SiC* pour la mise en œuvre des composites.

Afin de mieux comprendre les interactions entre les compositions des composites *SiC – TiC* et les propriétés optiques, une étude plus approfondie a été mise en œuvre et sera présentée dans le Chapitre 4. La synthèse par voie colloïdale a été comparée à l'approche par voie semi-moléculaire pour l'élaboration de carbures mixtes *SiC – TiC*. L'étude permet ainsi de mettre en évidence à la fois l'aptitude des deux méthodes à conduire aux phases recherchées ainsi que les caractéristiques structurales qu'elles permettent d'obtenir. Une étude visant au contrôle de la quantité de carbone résiduel à travers l'exploitation et l'interprétation des résultats issus d'un plan d'expérience a été mis en œuvre pour affiner la maîtrise de la composition des composites sur la base de la voie de synthèse semi-moléculaire.

Le Chapitre 5 présente l'ensemble des résultats obtenus sur matériaux densifiés par deux méthodes de frittage qui sont le *HP* et le *SPS*. L'idée étant de remonter à la grandeur physique en tant que telle qui caractérise les propriétés optiques à savoir la réflectance des matériaux. En effet, cette propriété dépend d'un grand nombre de caractéristiques du matériau étudié telles que la composition, le taux de densification, la rugosité surfacique, etc.

Pour finir, une conclusion générale sera tirée sur la base de l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de cette étude et des interprétations qui en ont été faites. Ceux-ci permettront de mettre évidence des perspectives aux travaux réalisés ici.

Chapitre 2 : Étude bibliographique et méthodes et caractérisation

Chapitre 2

Etude bibliographique et méthodes et caractérisation

2.1 Etude bibliographique

2.1.1 Le solaire thermodynamique

2.1.1.1 Energie solaire

La terre reçoit, à un rythme assez régulier, une grande quantité d'énergie principalement grâce au rayonnement du soleil, qui représente une source considérable. L'énergie solaire reçue annuellement par la terre permettrait de couvrir 7000 fois les besoins énergétiques annuelles de l'humanité tout entière, soit $7 \cdot 10^8$ TWh [11]. Elle a donc la capacité de couvrir largement nos besoins énergétiques à condition d'être en mesure de la convertir efficacement et à faible coût. Ceci constitue tout l'enjeu du développement actuel des deux grandes voies d'utilisation de l'énergie solaire à savoir la filière thermique et la filière photovoltaïque. La première utilise directement le rayonnement solaire sous forme de chaleur tandis que la seconde convertit les photons en électricité. Dans le cadre de cette étude le discours concernera uniquement la filière thermique.

2.1.1.2 Le solaire thermique

C'est à la fin du 19^{ème} siècle lors de l'exposition universelle de Paris en 1878 que les premières expériences sous leurs formes actuelles ont fait leurs apparitions dans le domaine du solaire à concentration. Augustin Mouchot, professeur de mathématique, présente alors un récepteur solaire de 20 m^2 qui est récompensé par une médaille d'or [11]. Il a fallu attendre la fin des années 1970 pour voir se développer des projets pilotes de centrales solaire à concentration aux Etats-Unis, en Russie, au Japon ainsi qu'en Europe. Aujourd'hui, à travers le monde, près de 70 centrales solaires à concentration utilisent ce même principe pour chauffer et vaporiser un fluide qui fera tourner une turbine afin de pro-

duire de l'électricité [11]. Depuis le début des années 2000, cette filière du solaire à concentration aussi appelée solaire thermodynamique connaît un véritable essor au niveau international sous l'impulsion notable de l'Espagne. Il s'agit d'une filière basée sur la valorisation du rayonnement direct, l'énergie solaire étant peu dense, le principe consiste à la concentrer via des miroirs réflecteurs sur un récepteur (absorbeur) permettant ainsi de chauffer un caloporteur à des températures exploitables pour la production d'électricité ou encore pour une utilisation directe de la chaleur. Le fluide caloporteur transfère sa chaleur à un fluide thermodynamique (parfois identique au caloporteur) qui lors de sa détente entraîne une turbine à vapeur (Figure 2.1)

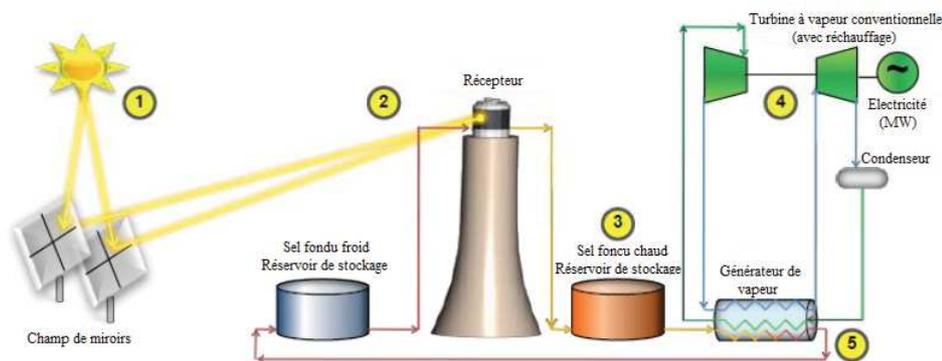


FIGURE 2.1 – Principe de fonctionnement d'une centrale solaire à concentration (source SER)

La France a été pionnière dans les recherches menées sur le solaire à concentration. En effet, le chimiste Felix Trombe démarre en 1949 la construction d'un four solaire à Mont-Louis dans les Pyrénées-Orientales. Puis, il dirige à Font-Romeu la construction du four solaire d'Odeillo mis en service en 1970 et qui aujourd'hui encore reste une référence mondiale. En 1979, le CNRS et EDF lancent à proximité d'Odeillo la construction de la centrale solaire à tour Thémis qui commence à produire de l'électricité à partir de 1983. Mais compte tenu des décisions politiques permettant de promouvoir d'avantage l'énergie nucléaire sur le plan national, Thémis fut arrêté trois ans plus tard. En cause également, le faible potentiel de la métropole sur le plan de l'ensoleillement général (bien que cela ne soit pas nécessairement vraie en ce qui concerne le sud de la France), car en effet, ces dispositifs de production d'électricité ne sont rentables que dans les régions bénéficiant d'un fort ensoleillement direct regroupées dans ce qu'on appelle la ceinture solaire [11].(Figure 2.2)

En Europe, l'utilisation de l'énergie solaire s'est développée dans les années 70 après les deux chocs pétroliers. Aujourd'hui, 30 ans plus tard, elle suscite un regain d'intérêt avec la prise de conscience de l'impact des énergies fossiles sur le climat. Depuis 2008, la filière rencontre à nouveau une crise liée au contexte économique mais aussi à une forte baisse des incitations financières des états. Mais l'avenir de la filière dépend de la recherche et du développement des solutions de stockage pour palier au problème d'intermittence journalière et saisonnière, mais également des technologies visant à améliorer l'efficacité globale de ces dispositifs afin de les rendre compétitifs vis-à-vis des autres



FIGURE 2.2 – Zones à fort ensoleillement direct dans le monde [2] (sources : ESTELA)

méthodes de productions d'électricité [11].

2.1.1.3 Différentes technologies de solaire thermodynamique

Pour répondre à ce cycle de production, il existe plusieurs technologies qui divergent selon la géométrie des récepteurs ainsi que celle des collecteurs. On dénombre les centrales à tour, les centrales à collecteurs paraboliques, à collecteurs cylindro-paraboliques et à miroirs de Fresnel.

Les centrales à récepteurs linéaires

- Les collecteurs cylindro-paraboliques sont constitués de rangées parallèles de miroirs cylindro-paraboliques tournant autour d'un axe horizontal afin de suivre la course du soleil. La lumière est alors concentrée sur un récepteur en acier inoxydable dont le revêtement est conçu pour maximiser l'absorption des rayonnements tout en minimisant les pertes par émission infrarouge (Figure 2.3) Dans ce récepteur circule un fluide caloporteur dont la température atteint généralement 400°C. Ce fluide est ensuite pompé à travers un échangeur afin de produire de la vapeur surchauffée qui actionne une turbine/un générateur électrique [12]



FIGURE 2.3 – Centrale solaire cylindro-parabolique de Nevada Solar One (USA)

- Les collecteurs Fresnel linéaires sont des technologies variantes des précédentes à ceci près que les grands miroirs cylindriques sont remplacés par de petits miroirs plans positionnés côte à côte et qui s'inclinent en fonction de la position du soleil (Figure 2.4). En circulant dans le récepteur

horizontal, le fluide caloporteur peut atteindre des températures avoisinant les 500°C. De plus, le cycle est généralement direct, ce qui permet d'éviter l'utilisation d'échangeurs de chaleur [12].



FIGURE 2.4 – Centrale solaire à miroirs de Fresnel Puerto Errado 2 (Murcia-Espagne)

Les centrales à récepteurs ponctuels

- Les centrales à tour sont constituées de nombreux miroirs concentrant les rayons solaires vers une chaudière située au sommet d'une tour. Chaque miroir est orientable et suit le soleil individuellement afin de réfléchir précisément en direction du receveur (Figure 2.5). Compte tenu du facteur de concentration (= surface miroirs/surface récepteur), il est possible d'atteindre des températures de l'ordre de 600°C à 1000°C. Cette énergie concentrée est ensuite soit directement transférée vers un fluide thermodynamique soit vers un intermédiaire caloporteur [12].



FIGURE 2.5 – Centrale solaire à tour Gemasolar (Fuentes de Andalousia-Espagne)

- Les collecteurs paraboliques ont une forme identique à celle de récepteurs satellite et s'orientent sur deux axes de manière individuelle afin de réfléchir et de concentrer le rayonnement solaire au point au foyer du système où se situe le récepteur (Figure 2.6). Il s'agit le plus souvent d'une enceinte fermée contenant un gaz qui, montant en température (jusqu'à 1000°C), entraîne un moteur Stirling afin de transformer l'énergie thermique en énergie mécanique puis en électricité [12].



FIGURE 2.6 – Centrale solaire à capteur parabolique Dish-Stirling (Phoenix-Arizona)

2.1.1.4 Potentiel, ressources et marchés

La technologie solaire thermodynamique est favorable (en termes de coût de production d'électricité qui est fortement lié à l'ensoleillement) dans les régions où l'ensoleillement direct est intense et supérieur $1900 \text{ kWh/m}^2/\text{an}$. Ces zones se situent principalement en Afrique du Nord et septentrionale, au Proche et Moyen-Orient, en Australie, dans le sud-ouest des Etats-Unis, en Inde ou encore en Asie centrale (Figure 2.7). Seul l'ensoleillement direct du sud du pays permettrait d'envisager cette technologie en France [3]

Il existe aujourd'hui une très grande hétérogénéité selon les pays en termes de recours à la technologie solaire thermodynamique pour la production d'électricité. Ainsi, 93% de la capacité installée en 2009 se trouvaient en Espagne et aux Etats-Unis avec respectivement 58% et 35% [12]. Cependant, le marché mondial est en plein essor car les régions adaptées sont très nombreuses et recèlent un potentiel important (Figure 2.7 et Figure 2.8). Ainsi, l'AIE prévoit une contribution de cette technologie à hauteur de 11,3% de la production mondiale d'électricité à l'horizon 2050 [3].

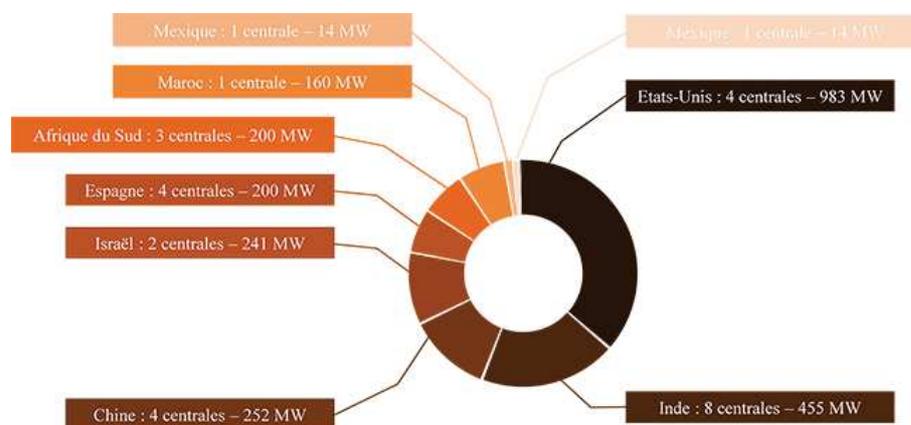


FIGURE 2.7 – Centrales en construction (source www.cnrs.fr « sagascience »)

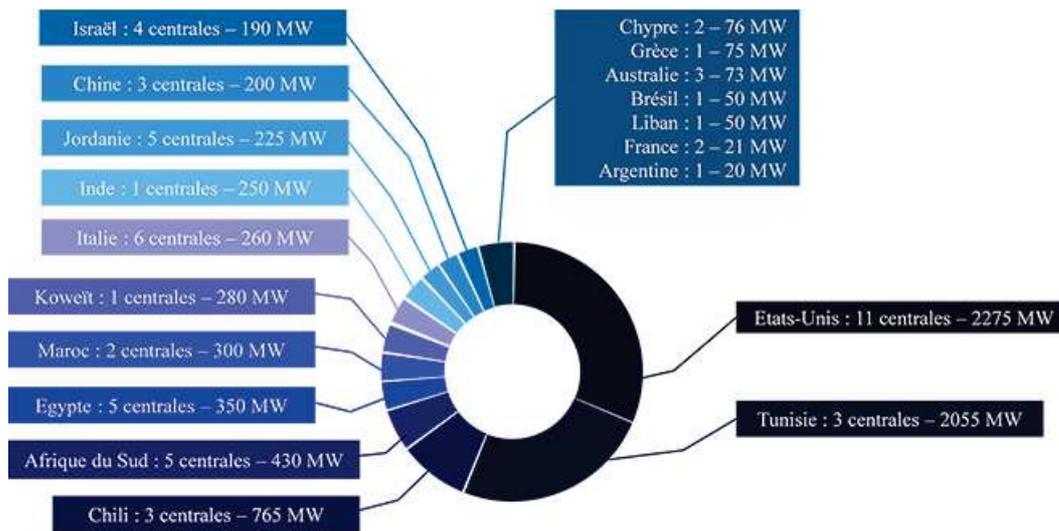


FIGURE 2.8 – Les centrales à l'état de projet (source www.cnrs.fr « sagascience »)

Bien que, dans les conditions connues à ce jour, le potentiel de marché reste faible en France métropolitaine du fait d'ensoleillement insuffisant conjugué au coût élevé des terrains nécessaires, les acteurs français de la filière disposent aujourd'hui d'atouts incontestables pour exporter leurs savoir-faire et se positionner sur le marché international à l'image, par exemple, de l'Allemagne.

Actuellement, le coût de production d'électricité de la filière se situe entre 0,15 €/kWh et 0,18 €/kWh pour des unités de 50 MWe sous climat méditerranéen (Andalousie). Une réduction de 25% à 30% pourrait être atteinte en 2015 grâce aux innovations techniques apportées par les travaux de recherche et l'installation d'une capacité totale de 5000 MWe. Cela pourrait entraîner une diminution supplémentaire des coûts de production et permettrait donc de concurrencer les technologies conventionnelles (0,5-0,7 €/kWh) [13].

Une des priorités de recherche dans le domaine du solaire à concentration vise l'amélioration du rendement global de la technologie, ceci passe par une augmentation de la température de fonctionnement d'où la nécessité de développer des matériaux présentant les bonnes propriétés d'usage (sélectivité spectrale, inertie chimique, tenue à l'oxydation, réfractarité, etc.) ainsi qu'une bonne stabilité thermomécanique. Cette augmentation de la température présente d'autres inconvénients directement liés au rendement de conversion de l'énergie solaire. En effet, il s'avère que, qu'une augmentation de la température de fonctionnement d'un absorbeur, se traduit par une augmentation des pertes par émission infrarouge. Afin, de pallier ce problème, une des solutions consiste à conférer à l'absorbeur un comportement optique sélectif [6, 7, 14–18]

2.1.2 Notion de sélectivité optique

2.1.2.1 Origine du concept

La loi de Stefan Boltzman établit que la puissance totale rayonnée (P) d'un corps noir par unité de surface dans le demi-espace libre s'exprime par la formule [19, 20] :

$$P = \sigma * T^4 \quad (2.1)$$

avec $\sigma = 5,67 * 10^{-8} W/m^2.K^4$ la constante de Boltzman

D'après la loi de Kirchhoff, il existe une égalité entre l'absorbance $\alpha(\lambda)$ et l'émissivité $\epsilon(\lambda)$ et pour un corps opaque, ces deux grandeurs sont reliées à la réflectance hémisphérique [20] :

$$\alpha(\lambda) = \epsilon(\lambda) = 1 - R\%(\lambda) \quad (2.2)$$

L'absorbance solaire est alors obtenue par intégration de $\alpha(\lambda)$ dans le spectre solaire et de manière analogue, l'émissivité thermique est obtenue par intégration de $\epsilon(\lambda)$ dans le spectre de radiation du corps noir. Pour une température d'environ 100°C (couramment atteint par les collecteurs solaires), la relation (2.1) permet de calculer une puissance rayonnée par le corps d'environ 1000 W/m^2 ce qui est de l'ordre de l'énergie solaire incident au niveau du sol.

Ceci permet d'expliquer la nécessité de réduire ces pertes et d'introduire par conséquent le concept d'absorbeur spectralement sélectif [19]. Comme le montre la Figure 2.9, les radiations solaires au niveau du sol s'étendent pour des longueurs d'ondes comprises entre 250 et 2500 nm tandis que la grande partie des radiations thermiques se situent dans le domaine infrarouge (IR) (au-delà de 2500 nm).

La sélectivité spectrale peut alors être définie comme l'aptitude d'un matériau à absorber un maximum d'énergie du rayonnement solaire incident tout en minimisant ces pertes par radiation dans l'IR. Pour caractériser cette propriété, il est commode de raisonner en termes de réflectance ($R\%$) qui désigne le rapport du flux lumineux réfléchi sur le flux lumineux incident. Un comportement optique sélectif idéal se traduit donc par une grande absorbance dans la région du spectre solaire et une faible émittance dans la région des radiations thermiques ; ce qui implique une réflectance de $R\% = 0$ dans la première gamme et de $R\% = 1$ dans la seconde (Figure 2.9).

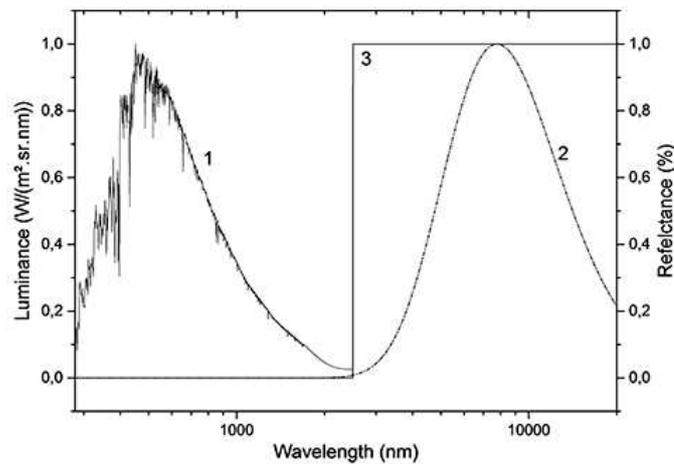


FIGURE 2.9 – 1)-Spectre solaire, 2)-Spectre de radiation du corps noir à 170°C, 3)-Réflectance d'un absorbeur sélectif idéal

2.1.2.2 Moyens d'obtention d'une surface sélective

Il existe cinq grandes voies permettant de conférer à un matériau cette sélectivité spectrale [19] :

- filtre interférentiel : cette voie consiste en un empilement de plusieurs couches alternées de deux matériaux ayant des indices optiques différents (en général un métal et un diélectrique). Il existe également sous la forme d'empilement de couche à indices continûment variables.
- absorbeur + réflecteur : cette méthode consiste en une combinaison de deux matériaux dont chacun a une fonction bien précise à savoir l'absorption du rayonnement pour l'un et la réflexion dans l'infrarouge pour l'autre. Deux configurations peuvent alors exister, soit l'absorbeur au-dessus ou l'inverse
- effet de diffusion en volume : ce principe utilise l'effet de la diffusion de la lumière dans le volume du revêtement par des inhomogénéités dont les dimensions sont faibles par rapport à la longueur d'onde.
- effet de texture de surface : cette voie utilise l'effet de la morphologie sur les caractéristiques optiques d'une surface. Il s'agit de faire croître le facteur d'absorption solaire d'une surface déjà peu émissive dans l'infrarouge par des phénomènes de réflexion multiples sur des irrégularités de surface de géométrie et de dimensions convenables.
- matériau intrinsèque : cette dernière voie consiste à utiliser un matériau qui, par ses propriétés intrinsèques (en particulier sa structure électronique), présente un comportement optique spectralement sélectif. A l'heure actuelle, la recherche sur le matériau absorbant pour le spectre solaire et réfléchissant dans l'infrarouge est délicate et n'a pas encore abouti. Cependant, certains métaux de transition et semi-conducteurs présentent une certaine sélectivité. Des recherches

supplémentaires restent toutefois nécessaires afin d'obtenir des matériaux intrinsèquement sélectifs en vue d'applications solaires.

2.1.2.3 Relation entre sélectivité optique et structure électronique

Parmi les divers moyens d'obtention de surface sélective, celle consistant à utiliser un matériau intrinsèquement sélectif, stable thermiquement et chimiquement présente de nombreux avantages, notamment la facilité de fabrication et la fiabilité. A ce sujet, les possibilités offertes par les carbures et les nitrures de métaux de transition ont été souvent abordés dans la littérature. La sélectivité spectrale d'un matériau cristallin s'explique dans le cadre d'un modèle de structure de bandes en tenant compte principalement de deux contributions [21–25] :

- ❖ La contribution intrabande (de Drude) qui fait intervenir des transitions d'électrons situés au voisinage du niveau de Fermi. Ces derniers peuvent être accélérés sous l'effet de d'un champ électrique excitateur mais restent toujours dans la même bande et les transitions ne nécessitent pas de seuil d'énergie. Dans le modèle classique de Drude, une telle caractéristique conduit à des matériaux très réfléchissants dans l'infrarouge et transparents dans l'ultraviolet pour des longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde de plasma (λ_p),

$$\lambda_p = \left(\frac{\pi c^2 m_0}{n e^2} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

Avec

n : la densité électronique dans la bande de conduction

c : la vitesse de la lumière

e : la charge de l'électron

m_0 : la masse optique des électrons

- ❖ La contribution interbande (de Lorentz) qui fait intervenir les électrons de la bande de valence qui, sous l'effet d'un champ électrique excitateur, peuvent effectuer des transitions dans la bande de conduction en absorbant de l'énergie lorsque celle-ci dépasse un seuil. Dans le domaine où ces transitions apparaissent, elles peuvent provoquer une absorption d'énergie et, par suite une chute de la réflectivité. Elles induisent un déplacement apparent de la longueur d'onde de plasma qui a pour conséquence, le maintien d'une réflectivité élevée au-delà de la longueur d'onde de coupure $\lambda_c > \lambda_p$.

Un absorbeur sélectif idéal doit avoir une grande absorption dans le visible et le proche infrarouge doit donc posséder dans cette gamme de fortes transitions interbandes. De plus, il doit présenter une bonne réflectivité dans l'infrarouge, au-delà d'une longueur d'onde de coupure à environ $2 \mu m$,

où les transitions interbandes devraient être absentes. La longueur d'onde de coupure permet de moduler les zones d'absorption et de réflexion. Il s'agit d'une caractéristique qui dépend du nombre d'électron libre (n = densité électronique dans la bande de valence) ainsi que des transitions interbandes. De fait, des matériaux répondant aux critères précédents peuvent être obtenus en combinant des éléments électro-négatifs comme O, N, C ou B à des éléments métalliques [24]. En effet, une telle association permet un abaissement du niveau de Fermi initialement situé pour les éléments de transition (*Ti, Zr, Hf*) dans la bande d ($3d, 4d, 5d$). Les non-métaux, du fait entre autre de leur forte électro-négativité, peuvent accueillir dans leurs orbitales liantes $2p$ une partie de la charge électronique d du métal. Ce transfert de charge du métal vers le non-métal conduit à une diminution du nombre d'électrons du niveau de Fermi et donc un déplacement de la longueur d'onde de coupure [26].

Dans le cadre d'un modèle de bandes rigides, il est possible d'admettre, en première approximation, que des composés de ce type ayant les mêmes composants mais en proportions différentes auront une structure de bandes analogue, mais avec une position différente du niveau de Fermi occasionnant un déplacement de la longueur d'onde de coupure du matériau [24]. Typiquement, il est possible de diminuer le nombre d'électrons libres et donc de baisser le niveau de Fermi ainsi que l'énergie de transition interbandes ce qui doit déplacer la longueur d'onde de coupure vers l'infrarouge. Par conséquent, il existe toute une gamme de céramiques susceptibles de présenter une sélectivité optique (en particulier les carbures et les carbonitrides de métaux de transitions) et dont la longueur d'onde de coupure peut être ajustée en faisant varier la nature et les proportions des différents constituants.

2.2 Etude bibliographique : généralités sur les carbures

Les carbures de métaux de transition sont des composés faisant l'objet de nombreuses études dans des domaines aussi pointus que variés tels que le spatial, le nucléaire, le solaire thermodynamique, etc. Leur grande réfractarité, leurs propriétés thermomécaniques ainsi que leurs propriétés optiques particulières les prédisposent à être utilisés dans des applications où ils rencontrent des conditions extrêmes de fonctionnement auxquelles ils sont compatibles. Ces matériaux connaissent aujourd'hui un regain d'intérêt notamment dans le nucléaire où ils sont envisagés comme matériaux de gainage du combustible dans des réacteurs de 4^{ème} génération [27] mais aussi dans le domaine des centrales solaires à concentration où ils devraient jouer le rôle d'absorbeur photothermique pour la conversion de l'énergie solaire [28].

Dans le cadre de l'une et l'autre de ces applications, les carbures de métaux de transition sont considérés afin de substituer le carbure de silicium qui est également un composé réfractaire aux propriétés thermomécaniques et physico-chimiques compatibles avec des conditions opératoires sévères. Bien que, à la fois les carbures de métaux de transition et le carbure de silicium présentent chacun leurs avantages et leurs inconvénients, il nous semble d'un intérêt évident d'associer ces composés plutôt que de les substituer les uns par les autres. Des études similaires visant à associer des carbures de nature différente ont d'ores et déjà été réalisées [29], mais dans le cas présent, nous nous attacherons à étudier l'influence de cette association sur les propriétés optiques c'est-à-dire la sélectivité spectrale du matériau final à l'instar des travaux publiés par Fang Zhenggang et ses collègues [30]. L'objectif de cette partie du manuscrit est de relater les propriétés physico-chimiques, structurales ainsi que les méthodes de synthèse des carbures du groupe *IVa* (*TiC*, *ZrC* et *HfC*) et du carbure de silicium (*SiC*).

2.2.1 Les carbures du groupe *IVa* et de silicium

2.2.1.1 Le carbure de silicium

2.2.1.1.1 Généralités

Découvert accidentellement en 1824 par Jönes Jacob Berzelius, il a fallu attendre les années 1891 pour qu'un procédé de synthèse industriel voit le jour grâce à Eugène G. Acheson en Pennsylvanie. Le *SiC* est aujourd'hui devenu l'une des céramiques réfractaires les plus utilisées. Le *SiC* est constitué en quantité stœchiométrique d'atomes de silicium et de carbone et comme on peut le voir sur le diagramme de phase binaire, il n'existe pas sous forme liquide. De fait, toutes les techniques de croissance de monocristaux en phase liquide habituellement utilisées pour le silicium, d'autres éléments ou composés sont impossibles (Figure 2.10). Le *SiC* se retrouve dans des produits à forte valeur ajoutée et des applications à la pointe de la technologie comme les miroirs spatiaux, les bijoux, les composants électroniques, les produits abrasifs, les pièces de four, etc. Dans le domaine du solaire thermodynamique, le *SiC* est amené à jouer le rôle d'absorbeur [5] car sa couleur noire lui permet de capter un maximum d'énergie du rayonnement solaire incident, de plus sa stabilité thermomécanique et sa tenue à l'oxydation lui confèrent une grande stabilité physique et chimique pour une telle application.

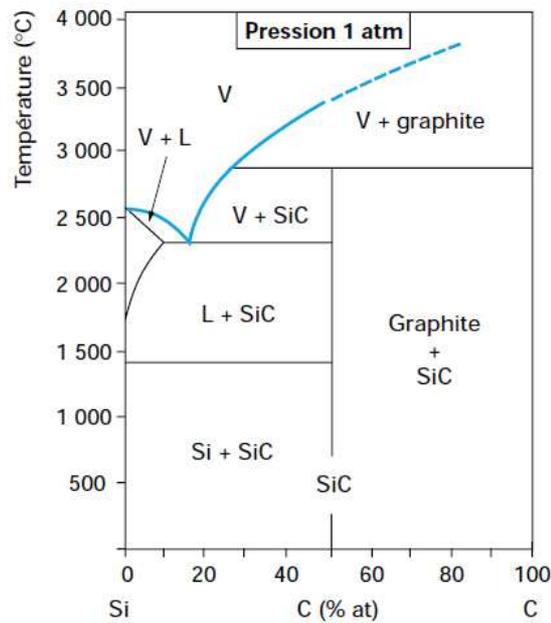


FIGURE 2.10 – Diagramme de phase Si-C [21]

2.2.1.1.2 Aspect cristallographique

Le *SiC* est constitué de tétraèdres SiC_4 (ou CSi_4), il s’agit d’un composé pouvant regrouper plus de 170 structures cristallographiques différentes, appelées polytypes. Ces structures diffèrent par leur séquence d’empilement à période élevée. Il est à noter que les propriétés physiques du matériau sont corrélées avec la structure cristalline considérée. Il existe trois arrangements possibles entre les bicouches notés A, B et C et les trois symétries les plus rencontrées sont les suivantes : le cubique C, l’hexagonale H et le rhomboédrique R. Le polytype 3C est communément appelé $\beta - SiC$ alors que le $\alpha - SiC$ englobe tous les autres polytypes [31] (Figure 2.11).

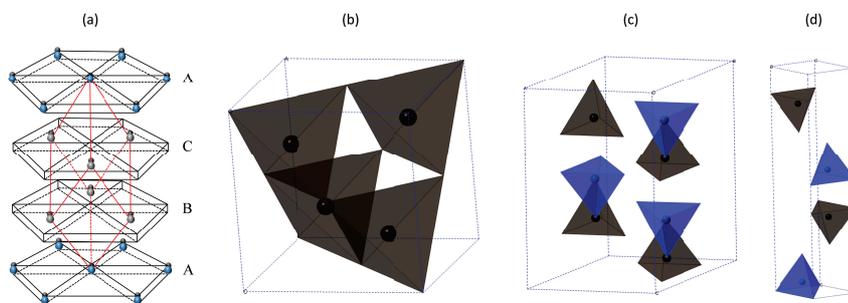


FIGURE 2.11 – Quelques polytypes du SiC, (a) empilement 3C avec la maille rhomboédrique dans la symétrie cubique ; (b) 3C ; (c) 2H ; (d) 6H

2.2.1.1.3 Propriétés optiques

Outre ces applications en tant qu'absorbeur photothermique, le *SiC* ne présente pas véritablement d'utilisation pour ses qualités optoélectroniques dans le domaine de la production d'énergie compte tenu du fait que l'ensemble de ces polytypes sont des semi-conducteurs à gap indirect. En effet, dans ce cas, le processus d'absorption qui ne peut être direct doit nécessairement s'accompagner de la création ou de la destruction d'un mode de vibration du réseau cristallin (un phonon) de grand vecteur afin de garantir la conservation du vecteur d'onde). Cela n'a pas empêché la publication de nombreuses études sur les caractéristiques optiques du carbure de silicium tant dans certains domaines celles-ci sont recherchées afin de substituer le silicium lorsque les conditions opératoires sont extrêmes [32–35]. Le *SiC* peut en effet être retrouvé dans le domaine des capteurs et d'électronique de puissance. Dans le cadre de notre application, son comportement optique peut s'assimiler à celui d'un corps noir (bien qu'en réalité il s'apparente d'avantage à un filtre sélectionnant les longueurs d'absorption, voir Figure 2.12) et en l'occurrence il ne présente aucune sélectivité spectrale d'où l'intérêt de l'associer à un carbure de métal de transition qui intrinsèquement possède de telles caractéristiques. Néanmoins sa faible réflectance dans l'UV-Visible est un réel atout pour une telle application.

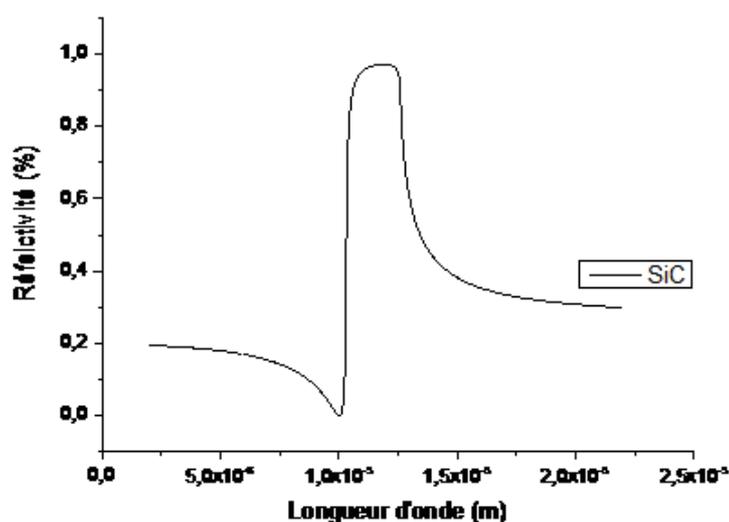


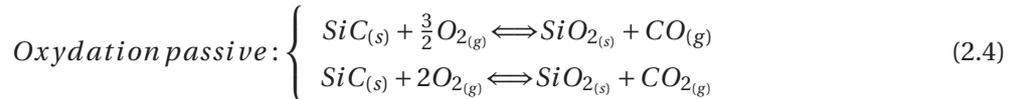
FIGURE 2.12 – Courbe de réflectance du SiC en fonction de la longueur d'onde

2.2.1.1.4 Tenue à l'oxydation du carbure de silicium

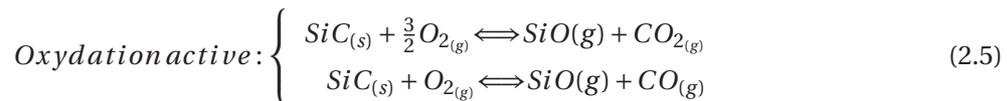
Le *SiC* est un composé connu pour sa résistance à l'oxydation et ce pour des températures atteignant les 1400°C. Il tient cette caractéristique à la formation d'une couche d'oxyde passivante à la surface du matériau qui agit comme barrière protectrice et la température de 1400°C correspond à la

transition entre deux régimes d'oxydation du SiC [36, 37]

L'oxydation passive du *SiC* constitue un régime durant lequel il y a formation de silice amorphe à la surface du matériau pour des températures et des pressions partielles d'oxygène élevées. La couche d'oxyde formée agit alors comme barrière protectrice limitant dans la diffusion de l'oxygène au sein du matériau.



Cependant, pour des températures plus élevées et des faibles pressions partielles en oxygène, le régime d'oxydation est dite active et consiste à la formation de *SiO* gazeux dégradant ainsi le matériau profondeur. La volatilisation des produits assure un accès permanent de l'oxygène à la surface du carbure.



2.2.1.2 Les carbures de métaux du groupe IVa (TiC, ZrC et HfC)

2.2.1.2.1 Généralités

Les carbures du groupe IVa sont des composés ayant pour principale singularité leur température de fusion très élevée, ce qui leur vaut d'être des références en tant que céramiques ultra-réfractaires (UHTC) [18, 38–42]. Ces matériaux sont mis en œuvre dans des conditions où ils subissent de fortes sollicitations thermomécaniques. Cependant, leur module d'Young, leur dureté Vickers, leur faible coefficient de dilatation ainsi que leur inertie chimique (vis-à-vis de certains composés), leur permettent une stabilité dimensionnelle et chimique nécessaires sous forte contrainte (Tableau 2.1). Toutefois, l'ensemble de ces caractéristiques intéressantes dépendent fortement de la stœchiométrie des carbures et des oxycarbures considérés comme on le verra dans la suite.

TABLE 2.1 – Quelques caractéristiques physiques des carbures de métaux IVa [43]

Propriétés physico-chimiques	<i>TiC</i>	<i>ZrC</i>	<i>HfC</i>
Densité	4,91	6,59	12,67
Température de fusion (°C)	3067	3430	3928
Module d'Young (GPa)	410-510	350-440	350-510
Dureté Vickers (GPa)	28-35	25,5	2,1
Coefficient de dilatation thermique (K^{-1})	$7,4.10^{-6}$	$6,7.10^{-6}$	$6,6.10^{-6}$
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	21	20,5	20
Résistivité électrique ($\mu\Omega.cm$)	50	45	37-45

2.2.1.2.2 Aspects cristallographiques

Les carbures du groupe *IVa* sont des composés réfractaires cristallisant dans un système cubique à faces centrées de types *NaCl*. Leur groupe d'espace est le $Fm\bar{3}m$ (225) (Figure 2.13) avec comme paramètre de maille d'environ 0,4328 nm pour le *TiC*, 0,47 nm pour le *ZrC* et 0,464 nm pour le *HfC* [43]. Dans la maille, les atomes métalliques forment le réseau cubique à faces centrées tandis que les atomes de carbone occupent les sites octaédriques. Les matériaux sont classés parmi les composés à liaisons métalliques auxquelles ils doivent d'ailleurs bon nombre de leurs caractéristiques (conductivité thermique, sélectivité optique, etc.). Néanmoins, ils présentent un certain degré de liaisons covalentes. La nature covalente de ces liaisons entre carbone-métal et métal-métal résulte de l'interaction entre les orbitales 2p du carbone et l'orbital d des métaux ainsi que des interactions entre métaux.

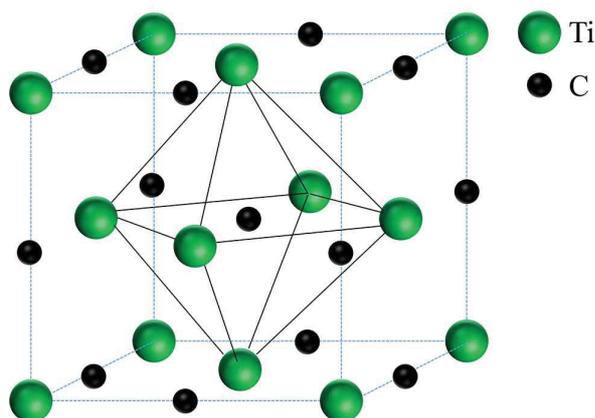


FIGURE 2.13 – : Structure cristalline du carbure de titane (TiC)

2.2.1.2.3 Compositions et diagrammes de phases

La phase cubique à faces centrées des carbures de métaux de transition est en fait un composé de type MC_x possédant un large domaine d'existence avec $x \in [0,48;1]$ pour le TiC , $x \in [0,55;0,98]$ pour le ZrC et $x \in [0,50;0,98]$ pour le HfC (Figure 2.14 exemple du TiC). Par contre, il faut noter que ces différentes limites sont l'objet de controverses selon les auteurs [43, 44] tant les résultats dépendent d'un grand nombre de paramètres notamment au niveau de la synthèse (température, atmosphère, cycles de traitement thermique, etc.).

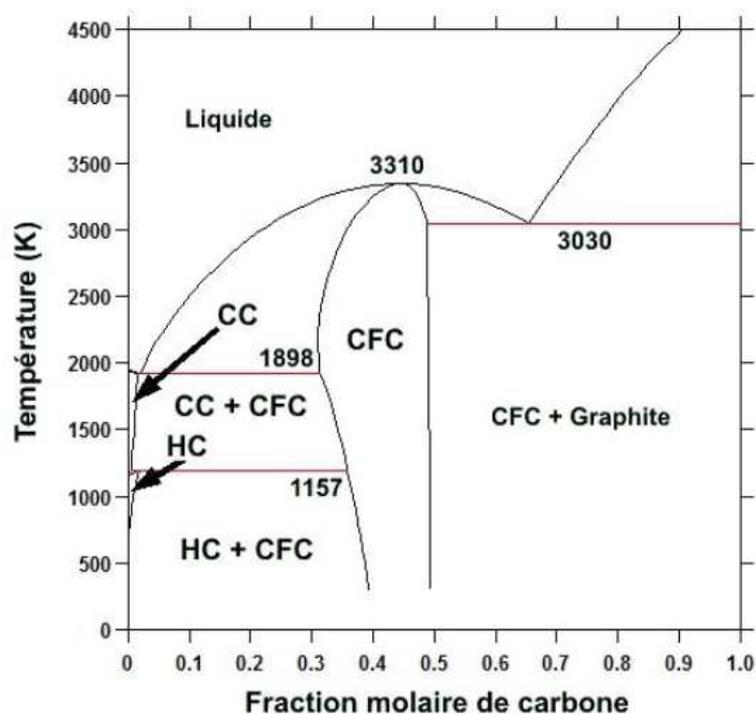


FIGURE 2.14 – Diagramme de phase binaire Ti-C [43]

Les paramètres de maille évoluent en fonction de la composition, ce qui a donné lieu à une méthode de détermination de la stœchiométrie de ces composés à travers la mesure de ce-dit paramètre par diffraction des rayons X (Figure I-15). De nombreuses études se sont attachées à la compréhension d'un tel comportement cristallographique et il s'est avéré que les MC_x , malgré la présence de lacunes en carbone dans leurs sites octaédriques, parviennent à conserver la structure cubique de type $NaCl$ et ceci dans les domaines de définition précédemment cités. Outre ces phases carbures plus ou moins stœchiométriques, les carbures de métaux de transition présentent également des composés de types oxycarbures et carbonitrures de formule respectives MC_xO_y , et MC_xN_y , qui sont obtenus selon la voie de synthèse mise en œuvre (Figure 2.16). Dans un tel composé, les atomes d'oxygène/azote se substituent aux atomes de carbone dans les sites octaédriques et de la même façon que dans le

composé « pur » MC_x , ces changements ont une influence sur le paramètre de maille. Comme cela peut être constaté sur la Figure 2.15 illustrant l'évolution du paramètre de maille en fonction de la composition, les courbes passent par un maximum pour certaines valeurs de rapports C/M avant de diminuer à nouveau. Une des explications apportées pour décrire une telle évolution affirme qu'en sous-stœchiométrie, les carbures de métaux de transitions sont en fait des carbures d'insertion possédant à ce titre un caractère métallique à travers les liaisons métal-métal. Par ailleurs, les liaisons M-C confèrent aux carbures un caractère fortement covalent de telle sorte qu'au-delà d'une certaine valeur de rapport C/M, ces dernières (liaisons covalentes) prédominent résultant en une contraction du paramètre de maille dans la mesure où elles sont plus fortes que les liaisons métalliques [45].

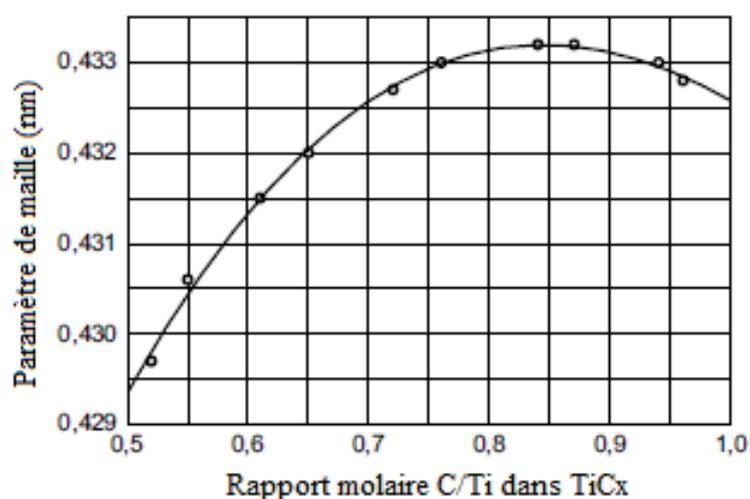


FIGURE 2.15 – Évolution du paramètre de maille TiC_x [45]

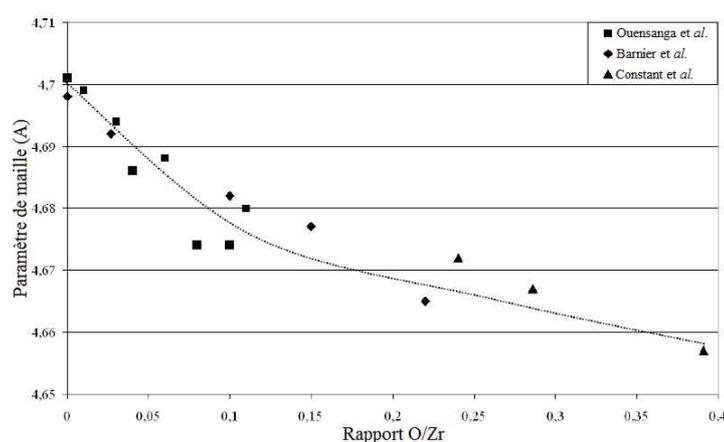


FIGURE 2.16 – Évolution du paramètre de maille de ZrC_xO_y [43]

2.2.1.2.4 Propriétés optiques des carbures de métaux de transition du groupe IVa

Les carbures de métaux de transition du groupe *IVa* au même titre que les borures, nitrures et carbonitrures associés ont pendant longtemps fait l'objet de nombreuses études du fait de leur sélectivité spectrale intrinsèque et de leur réfractarité pour des applications en tant qu'absorbeur photothermique dans les centrales solaires à concentration [15, 16, 38, 46]. Comme illustré sur la Figure 2.17, ces composés présentent bien un comportement optique sélectif tel que défini précédemment. Autrement dit, lorsqu'on se déplace vers des faibles énergies de photon, la réflectance augmente, un tel matériau sera ainsi réfléchissant dans l'infrarouge et absorbant dans l'UV-Visible. Ces caractéristiques optiques sont bien entendues fonction de la composition et de la nature des matériaux ainsi que de l'état physique sous lequel ils se présentent [15] (poudre, mousse, dense, film, poli, rugueux, etc.). Ainsi, la Figure 2.17 permet d'illustrer ce résultat et ne doit en aucun cas faire l'objet d'une comparaison hâtive sur la sélectivité intrinsèque de ces différents carbures, car les caractéristiques relatives à leur état physique ne sont pas indiquées.

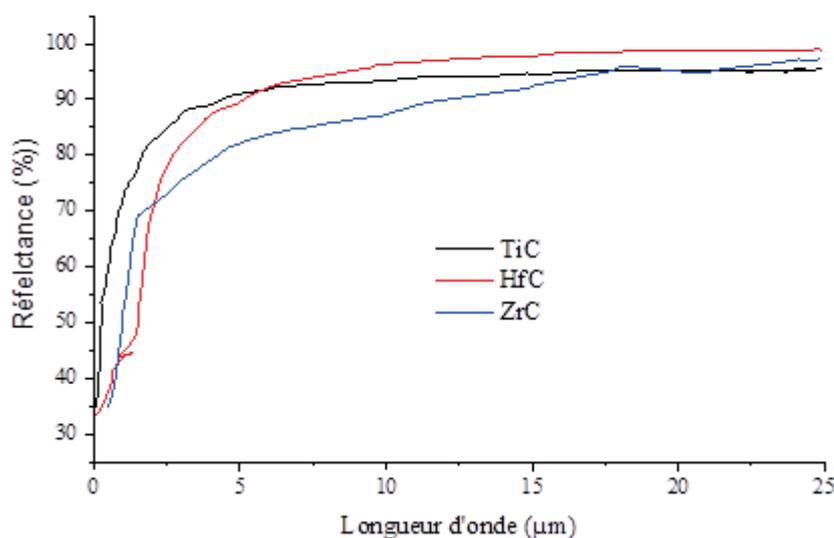


FIGURE 2.17 – Evolution de la réflectance des carbures de IVa en fonction de la longueur d'onde

2.2.1.2.5 Tenue à l'oxydation des carbures de métaux de transition du groupe IVa

Ces matériaux, au même titre que les nitrures et les borures associés présentent une faible tenue à l'oxydation du fait de leur forte affinité avec l'atome d'oxygène. Ce comportement qui est sans doute une de leurs principales limitations dans bon nombre d'applications a fait l'objet de nombreuses études [47–50]. Comme pour le carbure de silicium, la résistance en atmosphère oxydante des composés de types MC dépend essentiellement de deux paramètres à savoir la température et la pression partielle d'oxygène. Il a été démontré que l'oxydation pour certains de ces composés débute pour des températures voisines de 350°C à travers la formation d'oxycarbures puis d'oxyde surfacique. Par la suite, la cinétique est gouvernée par la diffusion d'espèces telles que le CO , le CO_2 et l' O_2 à travers la couche d'oxyde [36]. Cette dernière demeure généralement poreuse du fait du dégagement de composés gazeux cités précédemment favorisant ainsi l'accès de l'oxygène aux couches internes et dégradant le matériau en profondeur.

2.2.2 Méthodes de synthèse

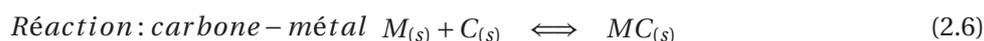
Il existe un grand nombre de procédé de synthèse des composés de type carbure qui peuvent être classé selon la nature des précurseurs utilisés et les réactions chimiques mises en œuvre ainsi que les procédés de mise en forme qui seront utilisés par la suite. Le choix de la voie de synthèse est de fait conditionné par des critères tels que le degré de pureté recherché, la forme physique du matériau final (massif, film, mousse, poudre, etc.), etc. On peut ainsi les regrouper selon la nature des précurseurs utilisés sous deux grandes catégories à savoir les réactions à partir de précurseurs solides (carbone et métal) d'une part, et les réactions issues de précurseurs liquides et gazeux [43] d'autre part.

2.2.2.1 Réactions faisant intervenir des précurseurs solide : métal et carbone

2.2.2.1.1 Synthèse par réaction de combustion (CS)

La synthèse par combustion est une technique efficace pour l'élaboration d'une large variété de matériaux avancés qui s'étend des poudres aux produits mise en forme. La méthode a été découverte dans les années 70 dans l'ex-Union Soviétique par A.G. Merzhanov et I.P Borovinskaya en 1972 [51, 52]. Il existe deux modes de synthèse par combustion, la première étant le « self-propagating high-temperature synthesis (SHS) » et le second « volume combustion synthesis (VCS) ». Dans les deux cas les réactifs peuvent se présenter sous forme de fine poudre ou de pastille pressée. Les échantillons sont ensuite chauffés à travers une source externe (filament de tungstène, impulsion laser, chauffage par effet joule) soit localement dans du SHS ou en volume pour ce qui concerne le VCS afin d'initier la réaction [53, 54]. Ensuite, le front de combustion formé se propage au sein du matériau permettant à la réaction de s'auto-entretenir. Pour le mode VCS, la transformation s'effectue de manière synchronisée

dans l'ensemble du volume de l'échantillon. Le *SHS* se caractérise donc par le fait que l'ignition de la réaction se fait par chauffage localisé tandis que pour le *VCS* la réaction démarre suite à une élévation uniforme de la température dans l'ensemble du volume de l'échantillon. De fait, le premier mode est adapté pour des réactions fortement exothermiques alors que le second convient d'avantage aux transformations faiblement énergétiques.



La méthode présente un certain nombre d'avantages comparativement aux procédés conventionnels de métallurgie des poudres [52]. Notamment, il permet :

- un temps de synthèse très court (de l'ordre de quelques minutes)
- une économie d'énergie, puisque celle-ci provient de l'auto-combustion des réactifs
- l'obtention de composés très purs avec des températures élevées du front de combustion (4000 K)
- la possibilité d'obtenir des nanomatériaux [55]

Aujourd'hui, la méthode est adaptée à la synthèse d'un grand nombre de composé parmi lesquels : les carbures, les nitrures, les borures, les silicures, les composites, etc. Cependant, le principal inconvénient de la méthode réside dans la difficulté à maîtriser les conditions opératoires ce qui peut conduire à un défaut d'homogénéité au sein du matériau. En effet, pour des quantités de produits importantes, des variations locales de température peuvent entraîner une hétérogénéité de composition au sein du produit, le front de combustion se propageant lui-même de façon « anisotrope ».

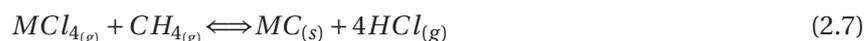
2.2.2.1.2 La mécanosynthèse

Aussi connue sous le nom de broyage à haute énergie, la mécanosynthèse est apparue au début des années 1970 pour l'élaboration des alliages à dispersion d'oxydes. La méthode se définit comme un procédé de synthèse par cobroyage (généralement à sec) de mélanges de poudres d'éléments purs ou combinés pendant des cycles de longues durées et à des vitesses de rotation des jarres très élevées [56–58]. L'énergie nécessaire à la transformation des réactifs est alors apportée par celle des collisions entre les billes de broyage. De fait, il y a dégradation de ces billes (généralement en carbure de tungstène), conduisant à une pollution des poudres de carbure synthétisées. Malgré tout, la méthode permet l'obtention de poudres de composés à stœchiométrie modulables (MC_x), homogènes en composition et pouvant atteindre des tailles nanométriques [56].

2.2.2.2 Les réactions faisant intervenir des sources variées de métal et/ou de carbone

2.2.2.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD, pour « Chemical Vapor Deposition »)

Ce procédé consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide. Il permet de déposer de fines couches de carbure sur des substrats préalablement chauffés à une température adéquate afin de fournir l'énergie d'activation nécessaire à la réaction [59, 60]. La réaction mise en jeu dans ce cas fait intervenir la décomposition (en présence d'hydrogène afin d'éviter toute oxydation) d'un mélange d'halogénure métallique et d'hydrocarbure. Classiquement le méthane, le toluène, l'acétylène et le benzène sont utilisés, mais il est également possible d'avoir recours à des tétrachlorures métalliques selon l'équation. La source de carbone peut être du tétrachlorure de carbone voire du carbone solide sous forme de poudre [61].



Dans un tel procédé, le contrôle de la cinétique de croissance-germination se fait à travers les paramètres de synthèse tels que : les concentrations en réactifs, la température (300-2000°C généralement) ainsi que le débit du gaz porteur. Le carbure obtenu possède généralement une composition proche de la stœchiométrie, mais il n'est pas rare de retrouver également du carbone résiduel, ainsi que des produits de décomposition tel que l'hydrure métallique (MCH).

2.2.2.2.2 La pyrolyse

La pyrolyse est une méthode de synthèse s'appuyant sur la décomposition thermique, sous atmosphère contrôlée (réactive et/ou réductrice), d'un précurseur organométallique. Les températures de décomposition se situent généralement entre 800 et 1500°C, l'opération s'effectue dans l'enceinte d'un four ou sous l'interaction avec un faisceau laser et conduit à l'obtention de poudres nanométriques (< 100nm). Les produits de synthèse sont initialement amorphes ce qui justifie l'étape de traitement thermique supplémentaire afin de les cristalliser. De plus, du carbone résiduel ainsi que d'autres éléments légers pouvant s'insérer dans la structure du carbone peuvent être présent à l'issue de la synthèse [62].

2.2.2.2.3 La réduction carbothermique

La réduction carbothermique (ou carboréduction) est la méthode la plus couramment utilisée industriellement pour la synthèse de carbure qui met en jeu la réduction d'oxydes par du carbone. Elle

présente l'avantage de permettre la synthèse de grande quantité de produit et ce de façon reproductible. Les précurseurs mis en œuvre (oxydes et carbone) sont disponibles en grande quantité et à des coûts relativement bas rendant ainsi un produit de synthèse peu onéreux. Son inconvénient, comme cela a été le cas de la plupart des méthodes présentées jusqu'ici, réside dans la présence de carbone résiduel à l'issue de la synthèse [63].



Le procédé Acheson a été la première méthode mettant en œuvre la réduction carbothermique pour la synthèse de carbure de silicium [64]. Et dès 1978, les réactions de carboréduction appliquées à l'élaboration de poudres de B_4C , SiC , WC , TiC , et ZrC [65] ont été utilisées dans des fours poussant à lit mobile qui offre la possibilité de contrôler le temps de réaction du fait d'une cinétique assez lente. Ceci permet alors l'étude de la réaction de carboréduction à différentes étapes, pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

2.2.2.3 Les voies "chimiques"

La synthèse de céramiques par voie chimique fait appel à des précurseurs moléculaires ainsi que des procédés chimiques de natures différentes. Les choix des dispositifs expérimentaux (boîtes à gants, montage à reflux sous atmosphère inerte, autoclave, etc.) sont conditionnés par la nature des réactifs et des solvants mise en œuvre lors de la synthèse. Les uns et les autres de ces « schémas réactionnels » permettent l'obtention de composés minéral et/ou organominéral en passant pour la plus part par une étape de gélification. Cet ensemble se regroupe sous la nomination de procédé sol-gel [66]. Il est également possible de contrôler le processus de croissance et de germination de telle sorte que le système soit constitué d'un ensemble de particules (submicrométrique voir nanométrique) dispersées dans une phase liquide, à l'issue de la transformation. Un tel système conduit à l'obtention d'une suspension colloïdale et nécessite souvent l'utilisation d'agent stabilisant [67] (dispersant). Dans la catégorie des procédés sol-gel, le processus de polymérisation minérale fait généralement appel à une étape d'hydrolyse, auquel cas on parle de sol-gel hydrolytique [66]. Compte tenu de la grande réactivité des précurseurs vis-à-vis de la molécule d'eau, il s'est développé une deuxième catégorie de procédé sol-gel où la réaction de polymérisation survient à travers la condensation d'alcoxydes en présence d'un acide de Lewis jouant le rôle de catalyseur [68–70]. Du fait justement de leur forte réactivité, certains précurseurs de type alcoxyde ou chlorure de métaux de transition peuvent être condensés en absence d'eau par un processus d'élimination de type alcène. Cette méthode plus connue sous le nom de procédé non-hydrolytique nécessite généralement un chauffage et conduit directement à l'obtention d'un xérogel ou de l'oxyde associé au précurseur.

2.2.2.3.1 Procédé sol-gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée en 1845 par EBELMEN [71] qui décrit « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le principe repose sur une succession de réaction d'hydrolyse-condensation, à température modérée (chimie douce), pour préparer des réseaux et/ou des particules d'oxydes, qui peuvent à leur tour être traités thermiquement pour donner des céramiques.

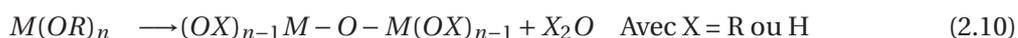
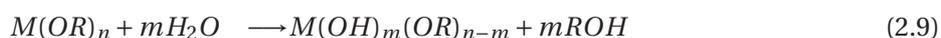
Dans le procédé sol-gel, les précurseurs utilisés pour la préparation des colloïdes et/ou des gels sont des éléments de type métal ou métalloïde entourés de différents ligands. Parmi les nombreuses familles de précurseurs existantes, les alcoxydes de métal (ou de métalloïde) sont de loin les plus employés du fait de leur réactivité « modérée » et de leur grande modularité. Ces alcoxydes appartiennent à la famille des métallorganiques qui présentent des liaisons de type « métal-oxygène-carbone » par opposition aux organométalliques qui ont des liaisons directes « métal-carbone ».

La réactivité de l'alcoxyde dépend d'une part du choix du groupement alkyle mais également de la nature du métal (ou métalloïde). Selon les cas, il peut être nécessaire d'utiliser un catalyseur ou un inhibiteur pour augmenter ou diminuer la cinétique de réaction.

Quelques aspects chimiques de la polymérisation sol-gel [66]

Lorsque la polymérisation sol-gel nécessite un ajout d'eau, c'est-à-dire qu'elle inclut une ou plusieurs étapes d'hydrolyse et de polycondensation, elle est dite « hydrolytique ». Dans le cas contraire, elle est « non-hydrolytique » ; cependant le premier cas de figure regroupe la grande majorité des études menées dans le domaine.

Dans le cas de procédé hydrolytique, la réaction peut être décrite en deux étapes : l'hydrolyse de l'alcoxyde (Équation 2.9) et la condensation (Équation 2.10).



Ces réactions décrivent le schéma global du processus sol-gel, lequel peut faire intervenir plusieurs chemins réactionnels possibles (Figure 2.18).

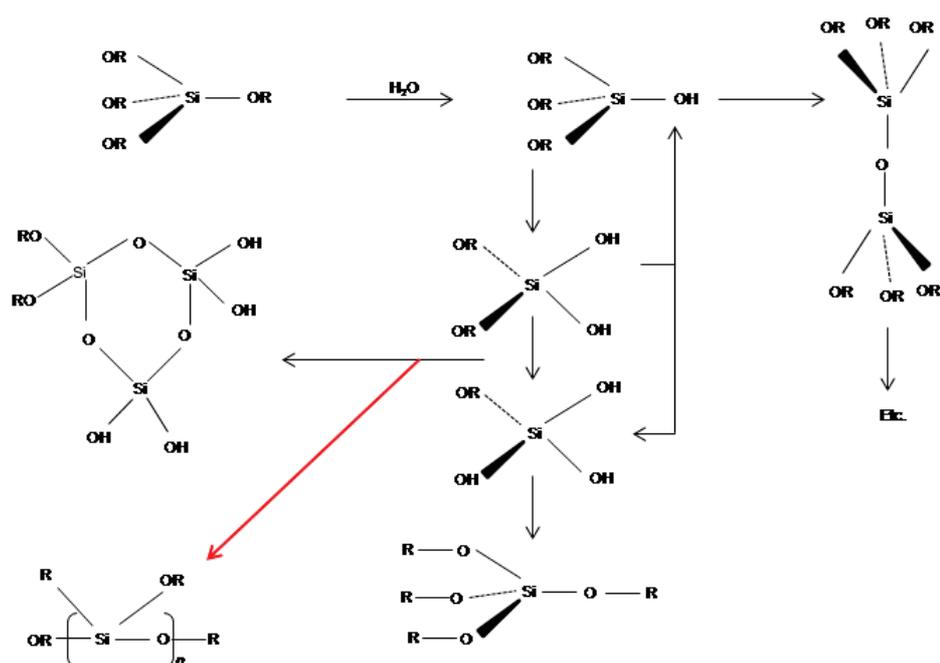


FIGURE 2.18 – Différents chemins réactionnels (cas d'alkoxyde de silicium) [72]

Le cas du silicium

Le silicium est moins électropositif comparativement aux métaux de transition (Tableau 2.2) avec une charge partielle s'élevant à $\delta(\text{Si}) = +0.32$ dans un composé de type $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Compte tenu de cette caractéristique, le silicium se trouve alors moins susceptible aux attaques nucléophiles [73]. De plus, l'expansion de coordination ne survient pas spontanément en présence de réactifs nucléophiles étant donné l'égalité entre le degré d'oxydation du silicium et son nombre de coordination (d'une manière générale). Toutes ces spécificités rendent la cinétique d'hydrolyse et de condensation sensiblement plus lente que dans le cas des métaux de transition.

TABLE 2.2 – Paramètres caractéristiques de la cinétique de polymérisation dans le cas des alcoxydes [66]

Alcoxyde	$\text{Zr}(\text{OEt})_4$	$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	$\text{Nb}(\text{OEt})_4$	$\text{Ta}(\text{OEt})_4$	$\text{VO}(\text{OEt})_4$	$\text{W}(\text{OEt})_4$	$\text{Si}(\text{OEt})_4$
δ	+0.65	+0.63	+0.53	+0.49	+0.46	+0.43	+0.32
N	7	6	6	6	6	6	4

Ainsi, les alcoxydes de silicium réagissent très lentement à l'eau et c'est pourquoi la synthèse de gel de silice requiert une étape d'hydrolyse. Les précurseurs commerciaux les plus répandus sont les tétraalcoxysilanes à savoir le tétraméthoxysilane et le tétraéthoxysilane (TMOS et TEOS respectivement). Ces alcoxydes étant non-miscibles à l'eau, il convient d'utiliser un cosolvant (généralement l'alcool parent : éthanol et méthanol) pour effectuer ces réactions. Outre les alcools parents, de nombreux

solvants polaires et miscibles dans l'eau ont été utilisés pour la polymérisation sol-gel : le formamide, le diméthylformamide (DMF), le tétrahydrofurane (THF), etc.

Influence du pH

Le temps de gel dépend fortement du type de catalyseur (Tableau 2.3). Dans le processus de polymérisation, trois domaines de pH peuvent être distingués : $< pH 2$, $pH 2-7$ et $> pH 7$ (Figure 2.19). La borne $pH 2$ est prise comme limite car il s'agit du point de charge nulle de la silice donc un domaine où sa mobilité électrique est nulle. Quant à la borne $pH 7$, elle s'explique par le fait qu'au-dessus de ce pH , à la fois la solubilité et le taux de dissolution de la silice sont maximaux (particules sensiblement ionisées) [73]. Certains auteurs ont étudié la cinétique de gélification en fonction de différents acides et les résultats semblent montrer qu'il existe un pH optimal, inférieur à 1 ou compris entre 3 et 6. Malheureusement, ces résultats ne sont valables que dans les conditions décrites par les auteurs (concentration des réactifs, température, solvant, etc.). La polycondensation hydrolytique demeure donc un domaine purement expérimental [72].

TABLE 2.3 – Influence du catalyseur et du pH sur le temps de gel

Catalyseur	pH de la solution	Temps de gel (h)
Aucun	5	1000
HF	1.9	12
HCl	0	92
HNO_3	0	100
H_2SO_4	0	106
CH_3COOH	3.7	72
NH_4OH	10	107

Influence du taux d'hydrolyse : $r = n_{H_2O}/n_{alcoxyde}$

La réaction de condensation se produit soit entre deux groupes $SiOH$ avec élimination H_2O soit entre un groupe $SiOH$ et un groupe $SiOR$ avec élimination d'alcool. Le rapport $r = n_{H_2O}/n_{alcoxydes}$ n'a pas d'influence dans le cas de la dernière réaction, par contre il en a dans la première (en l'occurrence la vitesse diminue lorsque r augmente). Ceci explique pourquoi il existe une valeur de r optimale pour obtenir les temps de gel les plus courts, elle varie légèrement avec la dilution et est comprise entre 4 et 8. Par ailleurs, la présence d'eau en excès a un autre effet indésirable sous la forme d'une augmentation de la démixtion de phase au détriment de la gélification. C'est pourquoi, les taux d'hydrolyse faibles seront préférables en présence de fortes concentrations d'alcoxyde (c'est-à-dire r proche de 4 pour une dilution 1 : 1 de TMOS dans le méthanol).

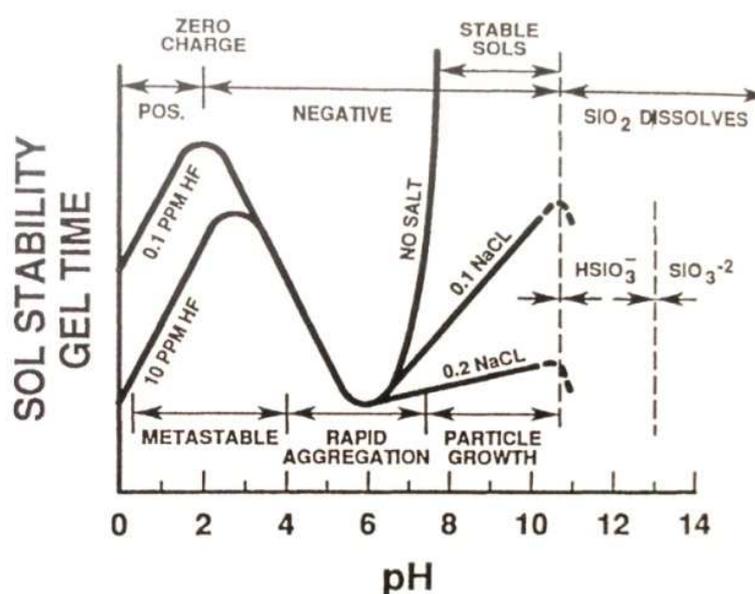


FIGURE 2.19 – Effet du pH sur un colloïdale silice-eau [74]

Cas des alcoxydes de métaux de transition [66, 72]

Quelques généralités

Les alcoxydes de métaux de transition les plus étudiés dans le cadre de la polymérisation sol-gel sont les alcoxydes de zirconium, titane, vanadium, tungstène, aluminium et, dans une moindre mesure de tantale, niobium et fer.

Les mécanismes réactionnels sont fondamentalement les mêmes que ceux énumérés dans le cas du silicium à ceci près que les alcoxydes de métaux de transition ont une bien plus grande réactivité. En effet, les réactions d'hydrolyse et de condensation peuvent s'effectuer dans le cas des métaux de transition de manière spontanée et il est parfois nécessaire d'utiliser un inhibiteur afin de ralentir ces réactions.

Outre la nucléophilie et l'électronégativité du métal, un paramètre important à considérer est son nombre de sites de coordination vacants. Celui-ci, étant le plus souvent non nul pour les métaux de transition et couplé à une électropositivité supérieure à celle du silicium, conduit à une cinétique de réactions d'hydrolyse/condensation beaucoup plus rapide (~ 10⁵ fois rapide que dans le cas du silicium).

Un simple ajout d'eau à un éthoxyde de métal de transition conduit à la formation d'un précipité blanc. Le processus d'hydrolyse-condensation de ces alcoxydes de métaux de transition est malgré tout possible. Cependant, afin d'obtenir un gel, il est nécessaire d'ajouter un complexant

de l'alcoxyde qui diminue sa réactivité vis-à-vis de l'eau. Les complexants les plus simples sont les acides forts (chlorhydriques). Cependant, des complexants organiques ont été également utilisés avec succès comme les acides carboxyliques, acides α -aminocarboxyliques (glycine, lysine...) et acides α -hydroxycarboxyliques (acide salicylique, lactique...) les β -dicétones (acétylacétone...) [75].

Exemple de la synthèse du titane

L'obtention de matériau homogène nanostructuré nécessite le contrôle de paramètres expérimentaux tels que le pH, la température, le taux d'hydrolyse à travers le rapport, l'utilisation d'agents surfactant et/ou complexant ainsi que la nature des groupements alkyles sur l'alcoxyde.

L'obtention de matériau homogène nanostructuré nécessite le contrôle de paramètres expérimentaux tels que le pH, la température, le taux d'hydrolyse (à travers le rapport $r = \frac{n_{H_2O}}{n_{alcoxyde}}$), l'utilisation d'agents surfactant et/ou complexant ainsi que la nature des groupements alkyles sur l'alcoxyde. L'utilisation d'agents complexants comme par exemple l'acide citrique permet de réduire la réactivité du métal par chélation (Figure 2.20).

Dans le cas particulier de l'isopropoxyde de titane, la formation de glycolate de titane conduit à l'obtention d'un système si stable qu'il pourrait être conservé plusieurs jours sous air. Cependant, cette passivation du précurseur par les groupements glycolates n'est efficace que pour une certaine quantité d'eau introduite au-delà de laquelle se forme un précipité. En effet, selon plusieurs études, pour un rapport r inférieur à 1, le système sera une solution stable et pour r supérieur à 1,5 il y a une précipitation spontanée.

De la même façon, un milieu à pH acide (~ 3) est favorable vis-à-vis de l'hydrolyse du métal mais défavorable pour la condensation. Ceci conduit à une vitesse de formation de particule lente (48h nécessaire pour observer des tailles de l'ordre de 3 nm). Tandis que, un milieu à pH neutre ou basique, est favorable du point de vue de la condensation, par conséquent à une vitesse relativement importante (l'ordre de quelques minutes) il y a formation d'un précipité blanc.

En ce qui concerne l'influence de la nature des groupements alkyles, plusieurs études ont permis de montrer qu'il y a un effet de ralentissement de la réaction de polycondensation dû à un empêchement des substitutions nucléophiles. A l'origine de ce phénomène se trouve un effet d'encombrement stérique qui est d'autant plus important que le groupement alkyles est volumineux ($OEt > OPr^i > OBu$).

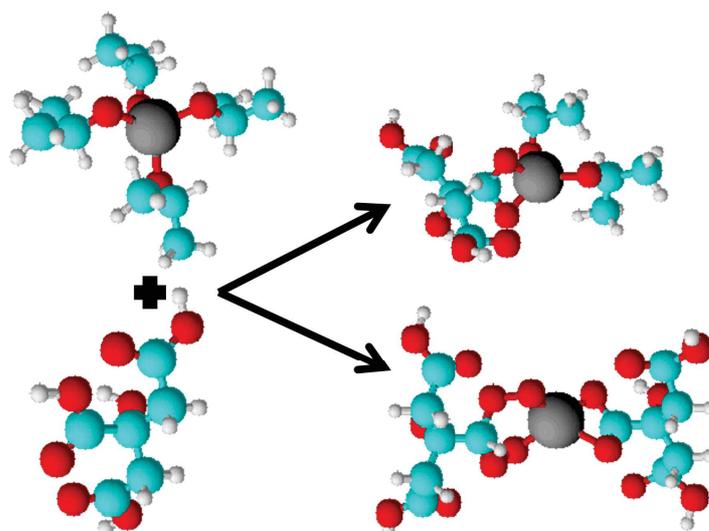
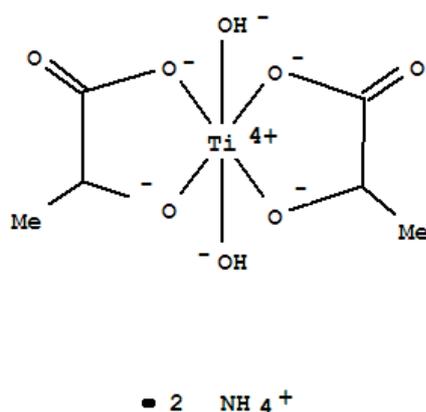


FIGURE 2.20 – Mécanisme de complexation du tétraisopropoxyde de titane par l'acide citrique

La diminution de la réactivité de précurseurs moléculaire de métaux de transition rend alors possible l'élaboration de carbures associés de manière structurée à l'échelle nanométrique. Ainsi, du « *Tyzor*[®] La » (Figure 2.21) qui est un « organo » titanate stable à l'hydrolyse du fait de la chélation du titane par l'acide lactique (sel d'ammonium) a été directement utilisé comme source de *Ti* pour la synthèse de carbure (*TiC*). Dans le cadre de la mise en œuvre de carbure, de la cellulose sous forme de papier filtre a été utilisée comme source de carbone et comme agent texturant. Après dépôt du « *Tyzor*[®] La », séchage puis traitement thermique sous argon à 1500°C, les auteurs ont réussi à obtenir du carbure de titane avec une structure semblable à celle présente dans le papier cellulosique [76].

FIGURE 2.21 – Représentation chimique du « *Tyzor*[®] La »

Cas des systèmes hybrides (multicomposants) [72]

Dans le cadre de la modulation de propriétés optiques de verres (indice de réfraction), de nombreuses études se sont intéressées à l'obtention de gels et xérogels hybrides ce qui a permis de mettre en évidence l'existence d'alcoxydes monomériques bi- et tri-métalliques bien définis. En effet, selon un mode opératoire qui consiste le plus souvent à préhydrolyser le système le moins réactif (en l'occurrence l'alcoxyde de silicium) pendant quelques heures puis à incorporer le second élément au sol obtenu, des chercheurs ont réussi à obtenir des gels et xérogels de composition homogène jusqu'à l'échelle moléculaire. Il existe ainsi une catégorie d'hybride qui est celle des composés multi-métalliques. A ce sujet, la voie la plus explorée est celle de la copolymérisation d'un alcoxyde de métal différent du silicium et d'un siloxane organique. Il est alors généralement nécessaire de polymériser le siloxane préalablement avant d'ajouter le composé du métal de transition, car la présence d'eau résiduelle dans le sol déclenche la précipitation d'oxopolymères du métal de transition et non de chimie sol-gel homogène [77].

2.2.2.3.2 Sol-gel non-hydrolytique

Le début du sol-gel non-hydrolytique peut être considéré en 1928 lors de tentative d'estérification de la silice en présence d'acide ce qui conduit à la formation de gel de silice avec une grande quantité d'eau. Le premier travail sur le sujet en tant que tel, date des travaux de W. Gerrard et collègues en 1951 sur le système (RCl et $SiCl_4$). Puis s'en est suivi une série de travaux de chercheurs anglais et russes jusqu'au début de années 1990. C'est précisément en 1992 que l'impact dans le domaine de la chimie des procédés non-hydrolytique fut donné sous l'impulsion d'un groupe de chercheur français (Robert Corriu, Hubert Mutin, André Vioux et Dominique Leclercq de l'Université de Montpellier) à travers un processus basé sur la génération de chlorures d'alkyles pour la réalisation de matériaux. A partir des années 2000, on assiste à un regain d'intérêt pour cette méthode à travers une intensification du nombre d'études sur la mise en œuvre de ces processus pour l'obtention de système nanoparticulaires avec des fonctionnalités variées.

Le sol-gel non-hydrolytique est un procédé de synthèse d'oxydes par chimie douce qui permet d'apporter une solution aux quelques désavantages que présente la méthode hydrolytique. En effet, parmi les inconvénients que présente cette dernière, on compte la difficulté liée à la synchronisation de la cinétique de réaction des précurseurs de silicium et de métal de transition lors de l'élaboration de composés mixtes (compte tenu de leur différence de réactivité). On assiste alors systématiquement à une homocondensation des différents précurseurs c'est-à-dire une condensation de chaque espèce sur elle-même résultant en un composé bi ou multiphasé. Dans le cadre de la synthèse non-hydrolytique, le contrôle de la cinétique de réaction des précurseurs est plus aisée permettant ainsi une hétérocon-

densation (condensation simultanée des espèces dans une unique phase homogène, elle survient après un mélange équimoléculaire des entités). Cela rend également possible la synthèse de nouvelle phase qu'il serait impossible d'obtenir par d'autres voies. De plus, les oxydes issus de cette méthode sont non-hydratés donc compatibles avec des milieux non conventionnels (inconciliable avec les voies aqueuses). Les températures de travail sont par contre plus élevées que dans le cas du procédé hydrolytique entre 100°C et 300°C tandis que la voie aqueuse se situe de l'ambiante jusqu'à 100°C généralement. Le sol-gel non-hydrolytique est l'une des méthodes particulièrement adaptées à la synthèse de matériau pour la catalyse. En effet, les mécanismes de polycondensation concernent des substitutions nucléophiles ce qui conserve la coordinence des atomes et laisse accessible les sites actifs qui font l'intérêt des catalyseurs.

Condensation dans les processus non-hydrolytique :

La polycondensation dans le procédé non-hydrolytique est un mécanisme de formation de ponts métal-oxygène-métal ($M-O-M$) en milieu non aqueux. Dans un tel système, l'eau ne compte pas parmi les réactifs mais elle peut être générée in-situ sous la forme d'intermédiaire réactionnel. On dénombre trois processus de mécanisme de polycondensation :

Processus aprotiques : où l'eau n'est pas présente du début à la fin des réactions, aucune molécule d' H_2O ni de groupement $-OH$ dans le système

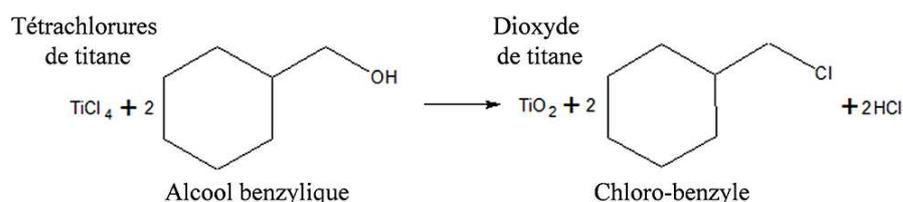
Processus protiques : dans ce cas il n'y a pas de molécule d'eau à proprement dit, mais on observe des groupements hydroxyles qui soient ne réagissent du fait de leur très forte encombrement ou sont très réactifs et conduisent à la formation de ponts $M-O-M$ sans donner d'eau.

Processus non aqueux : là, l'eau n'est pas un solvant car absente initialement, elle est créée in-situ puis consommée au fur et à mesure.

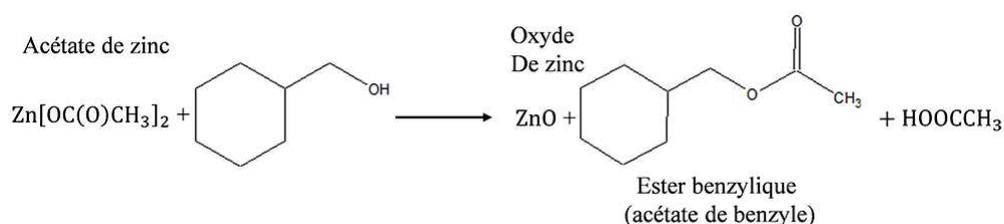
Quelques exemples de réactions de formation d'oxydes

- Réaction du tétrachlorure de titane avec l'alcool benzylique pour la formation de dioxyde de titane et d'un chlorure d'alkyl, le chloro-benzyle :
- Transformation d'alcoxyde d'hafnium pour la formation de dioxyde d'hafnium et production d'un éther :



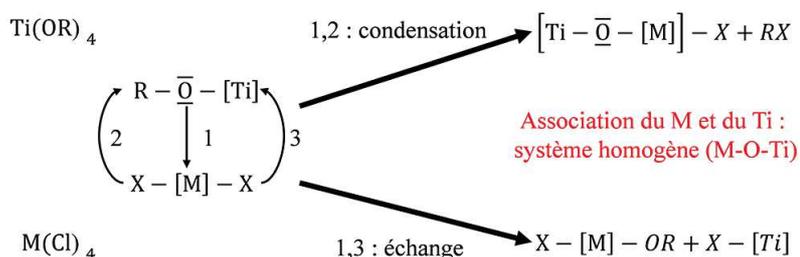


- Réaction d'un acétate de zinc sur l'alcool benzylique pour la formation d'oxyde de zinc et élimination d'un ester benzylique :



- Réaction d'alcoxydes sur des chlorures métalliques [78]

Il s'agit là de l'idée générale des travaux menés par l'équipe de Montpellier pour la synthèse d'oxydes généralement de silicium mais aussi des oxydes mixtes ($SiO_2 - TiO_2$, $SiO_2 - ZrO_2$, $SiO_2 - Al_2O_3$) sur la base de l'expérience manqué de Gerrard. L'objectif est d'obtenir des oxydes par génération de chlorures d'alkyles à partir d'alcoxyde de silicium $Si(OR)_4$, sachant que cette réaction ne fonctionne qu'en présence d'acide de Lewis tel que le trichlorure de fer ($FeCl_3$) à moins d'utiliser un alcool tertiaire ou l'alcool benzylique). Ceci a ouvert la voie à un grand nombre de possibilité sachant que dans le cas de la formation d'un composé binaire, le métal participant à la formation peut être introduit en tant que catalyseur sous forme de chlorure.



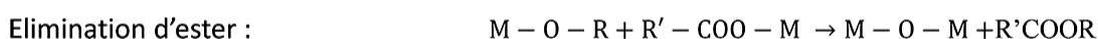
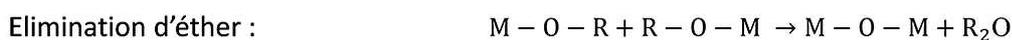
Ainsi les processus non-hydrolytiques peuvent être classés selon plusieurs critères à savoir en fonction des précurseurs utilisés et solvants mise en œuvre ou encore en fonction des produits éliminés lors de la formation de ponts M-O (Tableau 2.4).

TABLE 2.4 – Précurseurs, solvants et produits d'élimination des processus non-hydrolytiques

Précurseurs	Solvants	Produits éliminés
Alcoxydes et chlorures métalliques	Alcools aliphatiques, éther	Halogénure d'alkyles
Alcoxydes métalliques	Alcools benzyliques	Ethers
Alcoxydes et carboxylates métalliques	Benzylamines	Esters
Acétylacétonates métalliques	Solvants carbonylés	Composés carbonylés α, β insaturés
	Acides organiques	Alcools

Quelques exemples de réactions classées en fonction des produits éliminés

Ici on représente les réactions conduisant à la formation d'halogénures d'alkyles, d'éther et d'ester qui regroupe la grande majorité des composés élaborés à travers le processus non-hydrolytique.



Ce procédé non-hydrolytique faisant appel à des donneurs d'oxygène de nature variée élargit le champ des possibilités d'investigation en termes de synthèse de matériaux. En effet, certaines études proposent de mettre en œuvre des composés de type cellulose [69] ou encore polysaccharide [71] comme à la fois agents texturant et donneurs d'oxygène pour la réaction de formation d'oxydes simples ou mixtes. Ces composés organiques sont en même temps des sources potentielles de carbone pouvant être valorisées lors d'une réaction de carboréduction destinée à la transformation des oxydes. Il s'agit là d'une ouverture supplémentaire à notre étude pour la synthèse de carbures sur la base de procédé non hydrolytique.

2.2.2.3.3 La voie colloïdale

Cette méthode est basée sur les procédés sol gel classiques utilisés pour la synthèse d'oxyde. Simplement, dans le cas présent, l'idée consiste à démarrer l'élaboration des différents composés carbures à partir des oxydes obtenus au préalable. Ainsi, le précurseur d'oxyde sera soit une suspension colloïdale ou une poudre qui sera mise en suspension.

Cette méthode de synthèse appliquée aux carbures consiste donc à partir de solution colloïdale

d'oxyde pur d'incorporer directement une source de carbone soluble dans la phase liquide [71]. L'objectif à ce stade est d'assurer une proximité entre les différents composés nécessaires à l'obtention de carbure à savoir l'oxyde et le carbone (Figure 2.22). Puis la phase liquide est extraite par lyophilisation ou par évaporation, le mélange de poudre résultant est ensuite soumis à un traitement thermique pour la transformation en carbure par carboréduction. Les particules dans la solution colloïdale sont généralement issues de précurseurs organométalliques afin de contrôler leur taille qui doit être submicrométrique voire nanométrique. La proximité de la source de carbone permet parfois de diminuer les températures de carboréduction (1300-1550°C) à travers une réduction du parcours de diffusion des entités réactives [9] (il faut cependant noter que le mécanisme de transport de matière se fait par diffusion gazeuse). La méthode permet la synthèse de grande quantité de carbure à un coût raisonnable compte tenu de la disponibilité des solutions colloïdales et des diverses sources de carbone. De plus, elle offre la possibilité de synthèse de carbure mixtes en mélangeant différentes solutions colloïdales ce qui est d'un grand intérêt au regard de notre étude [9].

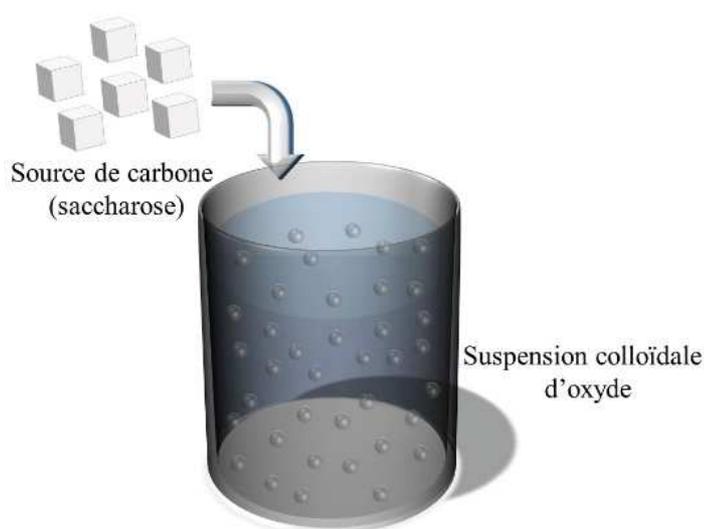


FIGURE 2.22 – Schéma illustrant le principe de la voie colloïdale

2.2.2.3.4 La voie moléculaire

La voie de synthèse dite moléculaire permet l'élaboration de carbures à partir de précurseurs organométalliques qui seront à la fois la source de métal et de carbone [72]. Le principe et la particularité de la méthode réside dans la présence de liaisons chimiques entre la source de carbone et les précurseurs de silicium et/ou de métal (Figure 2.23). Ainsi, la proximité et l'agencement de ces différents réactifs sont maîtrisés ce qui attribue à la méthode souplesse et précision. En effet, comparativement aux méthodes précédemment citées, elle présente un certain nombre d'avantage ce qui lui vaut de faire l'objet d'un grand nombre d'études. L'avantage de la méthode réside dans la synthèse des précurseurs

qui se fait par un procédé de chimie douce sous contrôle cinétique (sol-gel). Ceci est à la fois son principal atout, compte tenu du vaste étendu des possibilités offertes par la chimie organique, mais également sa difficulté majeure au regard des nombreux paramètres à contrôler [72].

La voie de synthèse dite moléculaire permet l'élaboration de carbures à partir de précurseurs organométalliques qui seront à la fois la source de métal et de carbone [72]. Comparativement aux méthodes précédemment citées, elle présente un certain nombre d'avantage ce qui lui vaut de faire l'objet d'un grand nombre d'études. Le secret de la méthode réside dans la synthèse des précurseurs qui se fait par un procédé de chimie douce sous contrôle cinétique (sol-gel). Ceci est à la fois son principal atout, compte tenu du vaste étendu des possibilités offertes par la chimie organique, mais également sa difficulté majeur au regard des nombreux paramètres à contrôler [72].

- A titre d'exemple, parmi les potentialités offertes par la méthode, les points suivants peuvent être cités :
 - la possibilité d'obtention de céramiques qu'il serait impossible d'avoir par la voie conventionnelle de frittage de poudres (nouvelles compositions, etc.),
 - l'abaissement de la température (d'initiation) de carboréduction,
 - l'élaboration de céramique avec une grande pureté,
 - l'adaptabilité à un grand nombre de procédés de mise en forme (fibre, film, matrice, poudre, etc.).

- De la même façon, un précurseur idéal pour la voie moléculaire doit présenter quelques propriétés parfois incompatibles (compromis nécessaire) :
 - poids moléculaire suffisant pour éviter la volatilisation des oligomères,
 - structure polymérique permettant d'éviter l'élimination de fragment volatil issu de la coupure du squelette carboné,
 - viscosité adaptée à la mise en forme du précurseur avant l'étape de traitement thermique,
 - présence de groupement fonctionnel pouvant induire des propriétés de durcissement ou thermodurcissable,
 - faible teneur en fragment organique pour augmenter le rendement de conversion céramique et diminuer la production d'excès de carbone libre.

Il existe malgré tout un grand nombre de précurseurs vérifiant ces caractéristiques. Des études ont permis de montrer que les variations au niveau des constituants et de la microstructure des composés affectent la composition et la structure de la céramique finale ce qui constitue tout l'intérêt de la voie moléculaire au regard de cette étude [72].

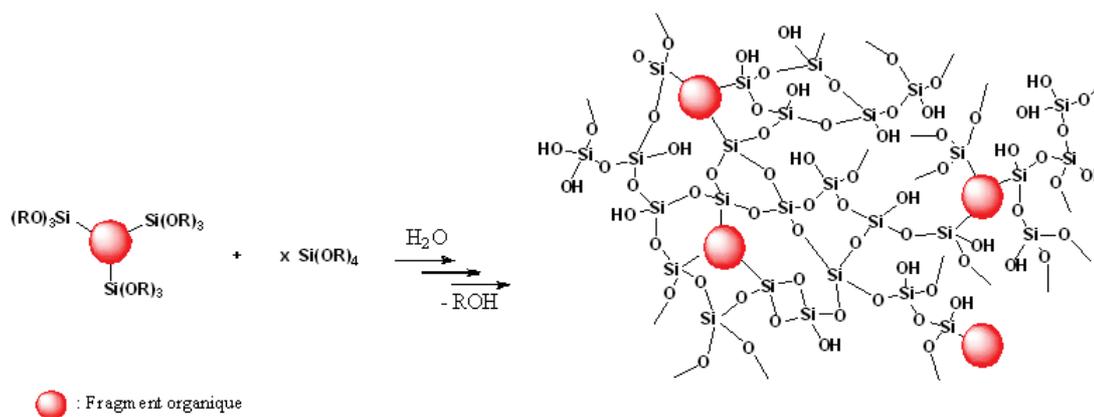


FIGURE 2.23 – Schéma illustrant la voie de synthèse moléculaire

Carbures mixtes obtenus à partir de polyols silylés :

Dans le cadre de cette thèse, les fragments organiques devant faire office de source de carbone lors de la carboréduction seront des systèmes à bas coût tels que les polyols (sorbitol, mannitol, dulcitol ou encore saccharose Figure 2.24) qui sont des molécules peu chères issues de l'industrie du sucre [79]. D'un point de vue chimique, elles présentent plusieurs intérêts dont la possibilité de modification sélective des fonctions alcools. De plus, grâce aux liaisons hydrogène des groupements hydroxyyles, il sera possible de faire une complexation par voie sol-gel en présence des oxydes de métaux de transition. Ces polyols seront fonctionnalisés par des groupements silylés de type trialkyloxysilane (Figure 2.25) et seront polymérisés par voie sol-gel.

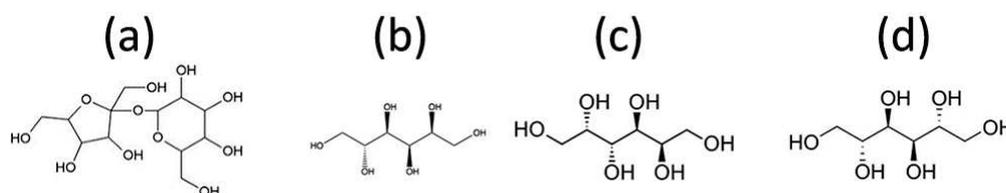


FIGURE 2.24 – (a) saccharose, (b) sorbitol, (c) dulcitol, (d) mannitol

La méthode de base repose sur la synthèse de précurseurs polycarbosilane pour l'apport à la fois de carbone et de silicium. Ces précurseurs seront ensuite polymérisés en présence d'un second métal. Dès $400^\circ C$ survient une transformation du fragment organique en matrice carbonée par déshydratation

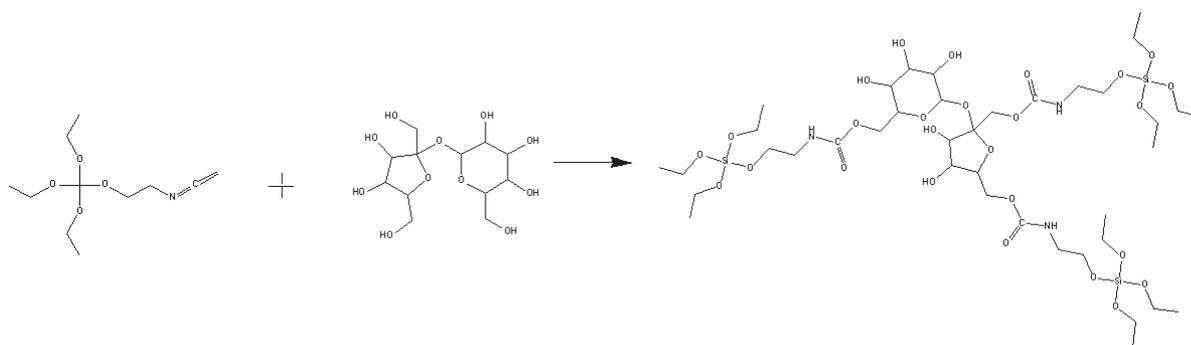


FIGURE 2.25 – Fonctionnalisation du saccharose avec le 3-isocyanatopropyl-triéthoxysilane [80, 81]

(voir réaction 2.11). Cette matrice servira à la céramisation d'entité de type SiO_2 , il y a alors formation d'une quantité significative de composé SiC/C dans laquelle le carbure de silicium amorphe est incorporé à un carbone graphitique [72].



Il est ensuite possible d'exploiter le pouvoir carboréducteur de la matrice carbonée ainsi que sa forte imbrication au SiC pour former des céramiques nanocomposites dans lesquelles le SiC est associé intimement à un autre carbure ou nitrure de métal de transition (Ti , Zr , Hf , etc.). Le mode opératoire consiste à incorporer l'oxyde à réduire sous forme de poudre très fine dans une solution du polymère polycarbosilane ; ensuite un traitement thermique sous argon permet l'obtention de carbures mixtes SiC/MC mélangés à l'échelle nanométrique.

L'élévation de température se fait progressivement permettant ainsi la l'obtention du SiC dans un premier temps puis celle de l'oxyde dans un second temps entre $1200^\circ C$ et $1400^\circ C$ quel que soit la nature de ce dernier y compris pour les plus réfractaires. Cela s'explique par le mélange intime entre l'oxyde et la phase carbone. Il est également possible d'obtenir des nitrures par traitement sous azote à haute température ($> 1000^\circ C$). Ces céramiques forment une catégorie de matériaux jusqu'alors jamais obtenus par traitement thermique de poudres.

2.2.2.3.5 Voie semi-moléculaire

Il s'agit là d'une méthode originale vis-à-vis de la synthèse de matériaux de type carbures nanocomposites. En effet, bien qu'il existe des similitudes, cette méthode diffère de voie « classique » dite de polymère précéramique qui a connu un grand engouement ces dernières années et s'apparente davantage au procédé qualifié de moléculaire dans le cadre de cette étude.

Cette troisième voie de synthèse peut être identifiée à l'interface entre la méthode colloïdale et la moléculaire. De fait, elle pourrait être qualifiée de semi-moléculaire et consiste à mettre en œuvre une réaction de polymérisation minérale (procédé sol-gel) à partir de précurseurs moléculaires de type alkoxyde en présence directe d'une source de carbone non fonctionnalisée (Figure 2.26). A l'issue de la réaction d'hydrolyse et de polycondensation, un réseau de gel d'oxyde est obtenu dans lequel la phase liquide est dispersée avec à son sein la source de carbone dissoute. Ainsi, après séchage (extraction du solvant), un mélange homogène est obtenu (certes, celui-ci sera moins intime comparativement à la voie moléculaire où le carbone est immobilisé à travers des liaisons chimiques dans la même molécule que le métal ou le silicium). Le mélange fera ensuite l'objet d'un processus classique de céramisation à savoir le traitement thermique.

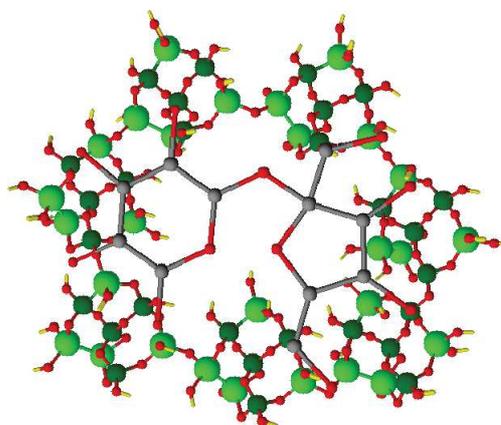


FIGURE 2.26 – Schéma illustrant le principe de la voie semi-moléculaire

Chapitre 3 : Identification du carbure le plus sélectif

Chapitre 3

Identification du carbure le plus sélectif

3.1 Introduction

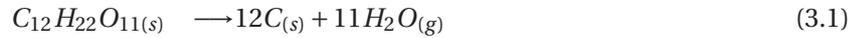
L'objectif de ce chapitre est d'identifier parmi une série de carbures (TiC , ZrC et HfC) celui présentant les meilleures propriétés optiques en termes d'émissivité dans l'infrarouge afin d'associer ce dernier dans une deuxième partie de l'étude au SiC dans une structure de type composite. Comme introduit dans la partie bibliographique, il existe différents procédés de synthèse des carbures qui sont plus ou moins sophistiqués et adaptés selon les objectifs visés. Dans le cadre général de la thèse, nous avons opté pour une voie de synthèse chimique préférentiellement à la voie semi-moléculaire pour l'élaboration des composites $SiC - MC$, car elle permet un contrôle assez fin des paramètres de synthèse (homogénéité, fraction massique des différents composés, tailles des particules, etc.) [90] ayant une influence sur les propriétés physico-chimiques finales du matériau. Cependant, dans le cadre de cette étude préliminaire, pour la préparation de phase pure TiC , ZrC ou HfC la voie de synthèse retenue a été la méthode colloïdale, car elle présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et conduit à des composés purs qui sont obtenus à des températures relativement basses [71].

Le principe de la voie colloïdale repose sur l'élaboration d'un mélange réactif constitué d'oxyde du carbure à synthétiser et d'un précurseur de carbone [9, 71]. Ce mélange fait ensuite l'objet d'un cycle de traitement pour la transformation en carbure. Dans un premier temps, une étude réalisée sur les précurseurs utilisés sera présentée puis les résultats d'analyse optique et structurale sur les carbures feront l'objet d'une discussion afin de tirer une conclusion sur le composé retenu pour l'élaboration du composite $SiC - MC$. A la fois dans le cadre de cette étude préliminaire ainsi que dans les études à venir, le saccharose sera mise en œuvre comme source de carbone pour la carboréduction.

3.2 Caractérisation physico-chimique des matières premières

3.2.0.1 Saccharose : décomposition et notion de carbone efficace

Le saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ultra pur à 99% utilisé dans cette étude provient du fournisseur Alfa Aesar et se présente sous la forme cristaux blancs de taille comprise entre 0,5 et 1,5 mm. Il sera incorporé dans le mélange réactif afin de jouer de rôle de précurseur de carbone lors de la carboréduction (Équation 3.1). Ici, l'intérêt sera porté sur l'aptitude de ce précurseur à fournir du carbone à l'issue de sa réaction de déshydratation. La notion de carbone efficace sera alors introduite à travers les mécanismes de décomposition du saccharose dans le but d'estimer la quantité de cette dernière nécessaire à une transformation stœchiométrique des oxydes en carbures.



Dans un premier temps nous avons étudié le processus de décomposition du saccharose lors d'une montée en température à 800°C au travers d'une analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à un spectromètre de masse. L'analyse ATG permet de conclure qu'à l'issue de la décomposition à 800°C seulement 48% du carbone initialement présent dans le saccharose reste « disponible » (Figure 3.1). En effet, une réaction de décomposition du saccharose sans perte de carbone c'est-à-dire sans dégagement gazeux de composés carboné aurait conduit à une perte de masse théorique de 58% contre les 80% observées à l'issue de l'analyse ATG. Ceci indique que d'autres espèces en l'occurrence carbonées faisaient partie du dégagement gazeux. Ainsi, on définit un rendement correspondant au « carbone efficace » (C_{eff}) pour la réaction de carboréduction comme le rapport entre la quantité de carbone obtenue par décomposition du saccharose au cours d'un traitement thermique à 800°C ($1 - \frac{\delta_{reel}}{m} = 0,2$) et celle que l'on devrait obtenir théoriquement par la réaction précédente. Ce « carbone efficace » se définit donc comme suite (Équation 2.3) :

$$\begin{cases} \frac{\Delta m_{theo}}{m} = \frac{M_{C_{12}H_{22}O_{11}} - 12 \cdot M_C}{M_{C_{12}H_{22}O_{11}}} = 58\% \\ \frac{\Delta m_{reel}}{m} = 80\% \end{cases} \quad (3.2)$$

$$C_{eff} = \frac{1 - \frac{\Delta m_{reel}}{m}}{1 - \frac{\Delta m_{theo}}{m}} = 48\% \quad (3.3)$$

Avec $\frac{\Delta m_{theo}}{m}$ la variation de masse théorique à l'issue de la décomposition du saccharose à 800°C selon l'Équation 3.1. $\frac{\Delta m_{reel}}{m}$ la variation de masse réelle observée à l'analyse ATG.

La notion de carbone efficace peut être également illustrée par le fait que la quantité totale de car-

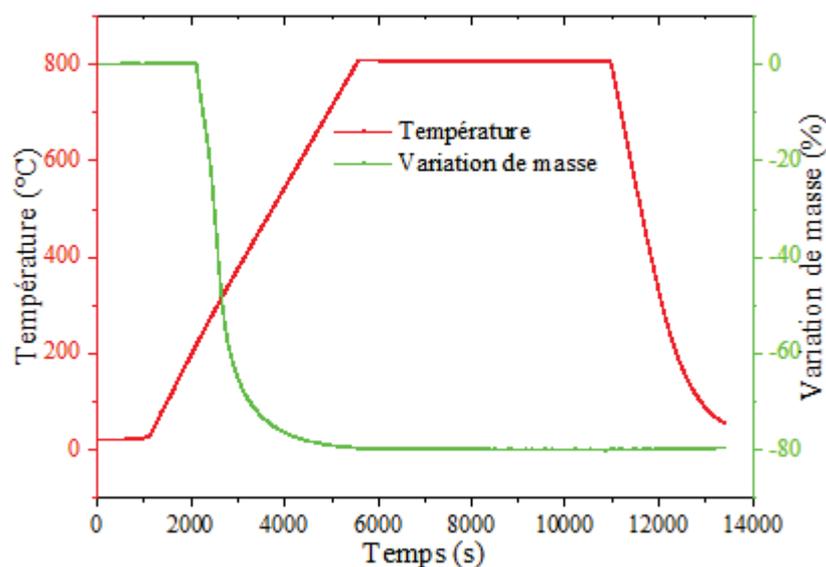


FIGURE 3.1 – Courbes ATG et cycle thermique de décomposition du saccharose

bone initialement présente dans le saccharose ne participera pas à la réaction de carboréduction [91]. Il s'agit là d'une caractéristique dont il faudra tenir compte lors des calculs des quantités de saccharose à introduire pour carboréduire une masse donnée d'oxyde. En effet, on peut voir sur la Figure 3.2, que lors de la décomposition du saccharose, en plus des molécules d'eau (H_2O), il y a également un dégagement gazeux de composés carbonés de type dioxyde de carbone (CO_2), monoxyde de carbone (CO) et de méthane (CH_4) comme le montre l'évolution de la pression partielle de ses composés lors de la montée en température.

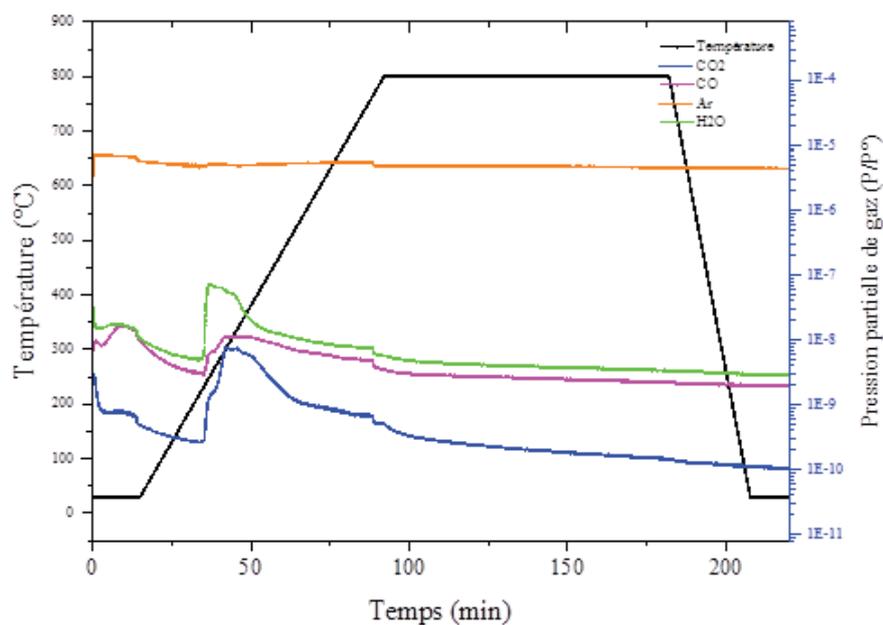


FIGURE 3.2 – Courbes d'évolution des pressions partielles de gaz lors de la décomposition du saccharose

3.2.1 Les oxydes : TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 et SiO_2

Les oxydes utilisés dans le cadre de cette étude sont issus du commerce et se présentent soit sous forme de poudre ou de suspension colloïdale. L'ensemble de leurs caractéristiques est regroupé dans le Tableau 3.1.

TABLE 3.1 – Caractéristiques des précurseurs de carbure

Composés	Pureté (%)	Taille des particules (nm)	Nature	Origines
SiO_2	99.5	10-20	Poudre	Sigma Aldrich
TiO_2	99.7	< 25	Poudre	Sigma Aldrich
HfO_2	99.95	150-500	Poudre	Cezus
ZrO_2	20*	5-10	Colloïde	Sigma Aldrich
Saccharose	99	Poudre	Alfa Easer

* en masse dans l'eau avec des ions acétates comme stabilisant.

L'analyse des diagrammes DRX (Figure 3.3) a permis d'identifier les phases présentes dans les différents oxydes :

- Le dioxyde de titanium ou titane : l'échantillon est constitué essentiellement d'anatase à plus de 99%. En effet, le composé est très pur comme le prouve l'absence des pics relatifs à d'autres variétés polymorphiques du titane (rutile et brookite) (Figure 3.3).
- Le dioxyde de zirconium ou zircone : les pics présents sur le diagramme DRX sont caractéristiques de sa phase monoclinique qui est stable à basse température comme le montre le diagramme de phase ($Zr - O$) (Figure 3.4).
- Le dioxyde d'hafnium ou hafnone : à l'image de la zircone le diagramme DRX révèle la présence de la phase monoclinique qui est de la même façon celle stable à basse température pour ce composé (Figure 3.5).
- Le dioxyde de silicium quant à lui était en fait de la « silice de flamme » d'où la présence d'une bosse de diffusion caractéristique d'une phase amorphe. En effet, aucun pic de diffraction relatif à une phase cristalline quelconque du composé n'est présent.

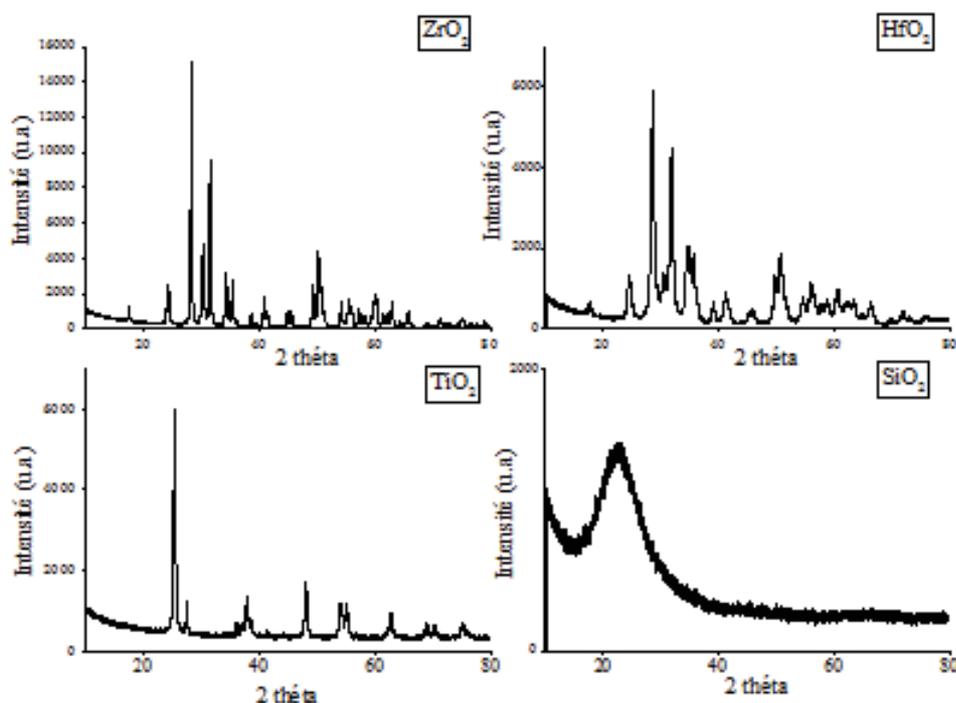


FIGURE 3.3 – Diagrammes DRX de TiO_2 , ZrO_2 et HfO_2

(Recherche simultanée dans plusieurs bases de donnée, voir partie Méthodes de caractérisation/DRX)

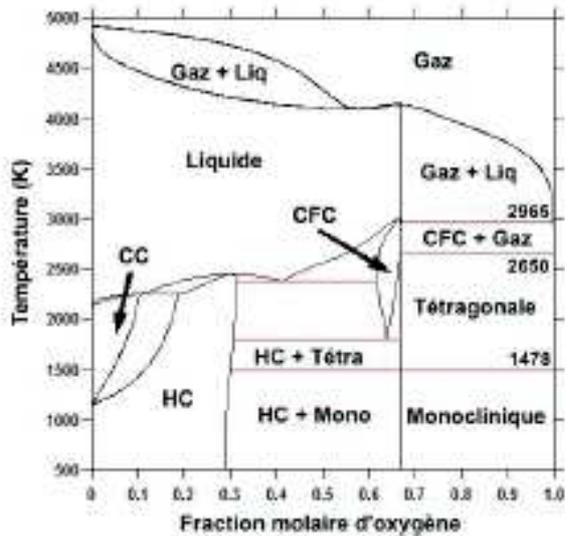


FIGURE 3.4 – Diagramme de phase Zr-O [43]

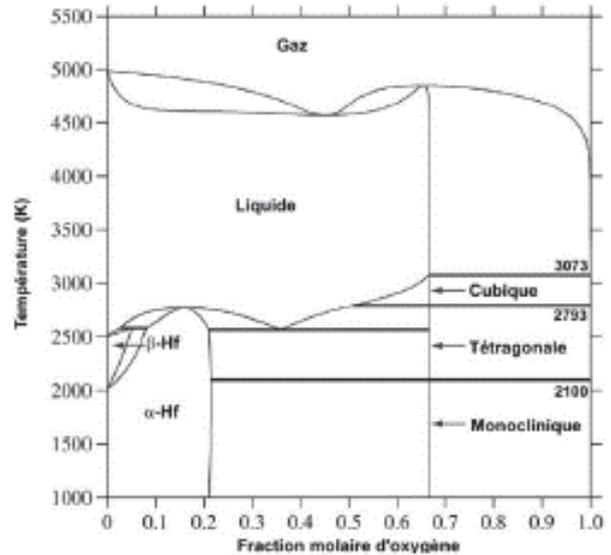


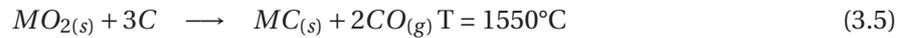
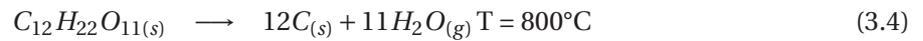
FIGURE 3.5 – Diagramme de phase Hf-O [43]

3.2.2 Méthode de synthèse par voie colloïdale

Le principe de la méthode repose sur la mise en suspension des particules d'oxydes en présence d'une quantité définie de précurseurs de carbone (saccharose) dissoute dans un solvant qui sera ici de l'eau. La quantité de saccharose introduite est contrôlée en fonction de la composition finale visée à travers le rapport Si/C [71]. Comme cela a été discuté dans la partie bibliographique, les carbures de métaux de transition sont des composés sous-stœchiométriques en carbone [36], alors il est possible de faire varier leur teneur en cet élément dans la plage de définition compatible avec leur domaine d'existence.

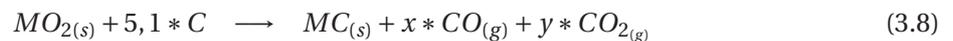
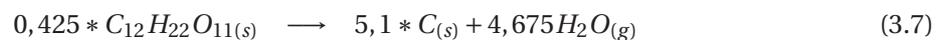
Le mélange d'oxyde et de saccharose est ensuite lyophilisé ou chauffé sous agitation mécanique dans le but d'extraire la phase liquide et d'obtenir une poudre. Cette dernière fait l'objet de deux cycles de traitement thermique un premier à 800°C afin de décomposer le saccharose en carbone selon la réaction (Équation 3.4). Le second traitement thermique s'effectue à 1550°C pour la réduction carbothermique des oxydes en carbures selon la réaction (Équation 3.5). Des études précédentes ont permis de montrer que la température de 1550°C était optimale pour la réduction carbothermique de la silice par voie colloïdale [71]. En effet, elle conduit à une transformation complète des précurseurs tout en limitant la croissance granulaire permettant ainsi l'obtention de composés submicrométriques.

Dans la pratique, la quantité de carbone est contrôlée à travers le rapport R défini selon la relation (Équation 3.6).



$$R = \frac{12}{3} * \frac{n_{C_{12}H_{22}O_{11}}}{n_{MO_2}} \quad (3.6)$$

Ce rapport est défini de telle sorte qu'il soit égal à 1 pour la quantité de matière de saccharose qui fournira le nombre exact de carbone à l'issue de sa déshydratation pour carboréduire une mole d'oxyde. Or, comme cela a été vu précédemment, le pourcentage de carbone efficace issu de la décomposition du saccharose s'élève à 48%, de ce fait la valeur du rapport nécessaire à la carboréduction d'une mole d'oxyde a été estimée à 1,7. En effet, pour carboréduire une mole d'oxyde, il faut trois moles de carbone. Par ailleurs, une mole de saccharose contient douze moles de carbone autrement dit un quart de mole (0,25 moles) de saccharose suffirait à carboréduire une mole d'oxyde. Mais seulement 48% des douze moles de carbone présents dans le saccharose participeront à la réaction de carboréduction. Ainsi au lieu des 0,25 mole de saccharose nécessaire à la carboréduction d'une mole d'oxyde, il en faudra 0,425 mole. Dans de telles conditions, à l'issue de la carboréduction, la fraction massique de carbone dans le carbure de titane sera du même ordre de grandeur que sa valeur théorique à savoir 20%. Les réactions (Équation 3.4) et (Équation 3.5) peuvent alors être réécrites en (Équation 3.7) et (Équation 3.8) :



3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Synthèse des carbures

La première étape de la démarche expérimentale à consister en l'identification des cycles de traitement thermique conduisant à l'obtention de carbures. Pour ce faire, le choix s'est appuyé sur les résultats d'analyses ATG et de DRX afin d'une part, de comparer les pertes de masse théorique et expérimentale et, d'autre part, d'identifier les phases formées à l'issue de la réaction de carboréduction.

Avant l'analyse ATG des échantillons, la phase liquide a été extraite soit par lyophilisation (cas de la zirconie) ou par traitement thermique sous agitation mécanique à 110°C suivi d'un premier traitement thermique à une température de 800°C (cas de la silice, de l'oxyde de titane et de l'hafnène).

Pour ces trois composés, on observe une légère variation de masse plus ou moins visible correspondant à la phase de déshydratation du saccharose prétraité commençant aux alentours de 100°C suivi de la phase de carboréduction nettement observable à des températures de 1000°C, 1430°C et 1420°C respectivement pour TiC , SiC , et HfC . La décomposition du saccharose n'est pas observable compte tenu du fait que ces analyses ont été réalisées après un premier cycle de traitement thermique à 800° (Figure 3.6).

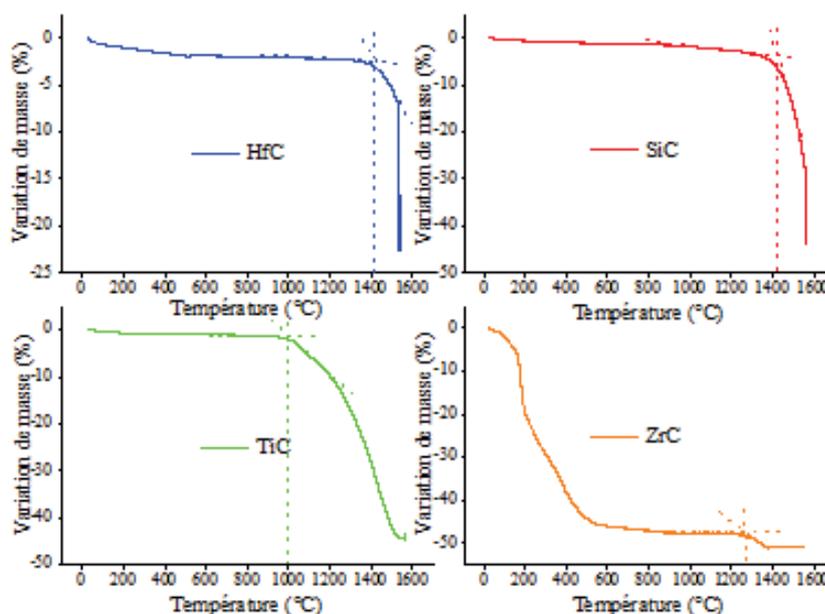


FIGURE 3.6 – Courbes ATG des différents oxydes

Dans le cas de la zircone aucun prétraitement préalable n'a été effectué, on observe sur la courbe ATG deux étapes bien distinctes. La première perte de masse survient aux alentours de 400°C et correspond à la décomposition du saccharose et la seconde se situant à 1275°C peut ainsi être attribuée à la réaction de carboréduction conduisant à la formation carbure de zirconium. L'ensemble des variations de masse observées sont en bonne corrélation avec les valeurs calculées sur la base d'un rapport R de 1,7 (Tableau 3.2).

TABLE 3.2 – Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales de perte de masse

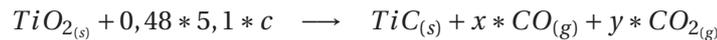
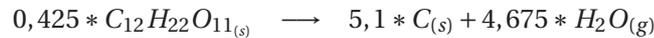
Samples	$\Delta m / m_{the}^*$ (%)	$\Delta m / m_{exp}^{**}$ (%)	$T_{onset\ carboréduction}$
TiO_2	~ 41.8	~ 42	1000°C
ZrO_2	~ 52.2	~ 51	1275°C
SiO_2	~ 46	~ 44	1430°C
HfO_2	~ 20.65	~ 22.47	1420°C

* Données issues du calcul avec R = 1,7

** Données expérimentales

Exemple de calcul pour TiC

Soient les équations suivantes :



La variation de masse se calcule alors selon la relation suivante :

$$\Delta m = \frac{m_{fin} - m_{ini}}{m_{ini}} = \frac{1 * M_{TiC} - (1 * M_{TiO_2} + 0,48 * 5,1 * M_C)}{1 * M_{TiO_2} + 0,48 * 5,1 * M_C} \quad (3.9)$$

A partir des observations faites sur les courbes ATG il apparait qu'une température de 1550°C est bien adaptée et suffisante pour la carboréduction de tous les composés étudiés. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans le cadre de la réduction carbothermique de la silice par voie colloïdale, qui ont montré que cette température de 1550°C était optimale pour la transformation complète de la silice tout en limitant la croissance granulaire permettant ainsi l'obtention de SiC sub-micrométriques [71]. C'est pourquoi systématiquement les échantillons feront l'objet d'un traitement thermique en deux cycles : un premier à 800°C pour décomposer le saccharose suivi d'un second à 1550°C pour assurer la carboréduction complète des oxydes conduisant à la formation des carbures

correspondants.

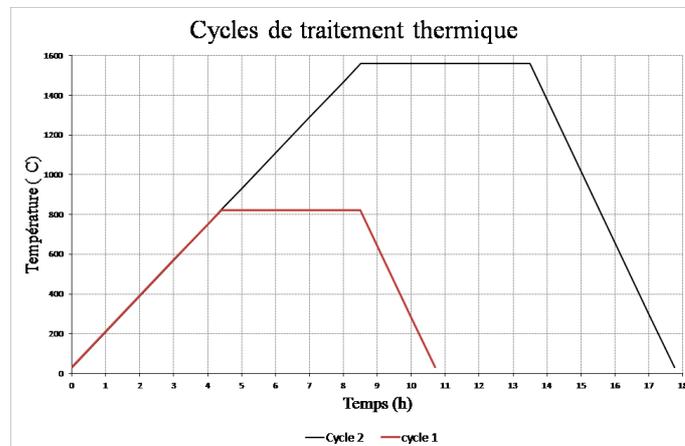


FIGURE 3.7 – Cycles de traitements thermique 1 : décomposition de saccharose 2 : carboréduction

Les résultats précédents sont ainsi corroborés par les analyses *DRX* effectuées sur chaque échantillon (Figure 3.8). On observe uniquement les pics relatifs aux phases carbures de chaque composé ce qui suggère la transformation complète des oxydes associés. Les traitements par affinement de Rietveld ainsi que l'indexation des pics grâce au logiciel EVA utilisant simultanément plusieurs bases de données ont permis de conclure que les phases formées étaient essentiellement cubiques avec comme groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ pour les carbures de métaux de transition et $F-43m$ pour les carbures de silicium. La voie colloïdale permet ainsi de conduire à des carbures de taille nanométrique. En effet les tailles des cristallites ont également pu être estimées par affinement de Rietveld à partir des diagrammes et s'avèrent être comprises entre 40 nm et 150 nm (*SiC* : $45,8 \pm 10,8$ nm ; *TiC* : 150 ± 8 nm ; *57,8 \pm 0,9 nm et *Hf* : $135 \pm 2,3$ nm).*

3.3.2 Résultats d'analyses optiques et interprétations

Les propriétés optiques des carbures synthétisés précédemment ont ensuite été mesurées. L'attention s'est focalisée sur la réflectance des matériaux. Il existe deux types de réflectance : la composante diffuse et la spéculaire. Malheureusement, la plupart des matériaux réels présente une combinaison des deux types de contribution. Nous avons alors décidé de baser notre démarche sur la mesure de la réflectance totale regroupant les deux précédentes dans le but de classer les matériaux en fonction de leur aptitude à réfléchir un rayonnement incident à leur surface. Cependant, les résultats obtenus dépendront non seulement de la différence au niveau des caractéristiques physiques observées, mais aussi de la forme sous laquelle les échantillons se présentent à savoir : poudre, pastille densifiée, surfaces polies ou rugueuses, etc. Donc, une attention particulière doit être prise en ce qui concerne la comparaison directe des données optiques présentées dans cette partie du manuscrit avec celles pouvant être rencontrées dans la bibliographie du fait que ces dernières sont généralement effectuées

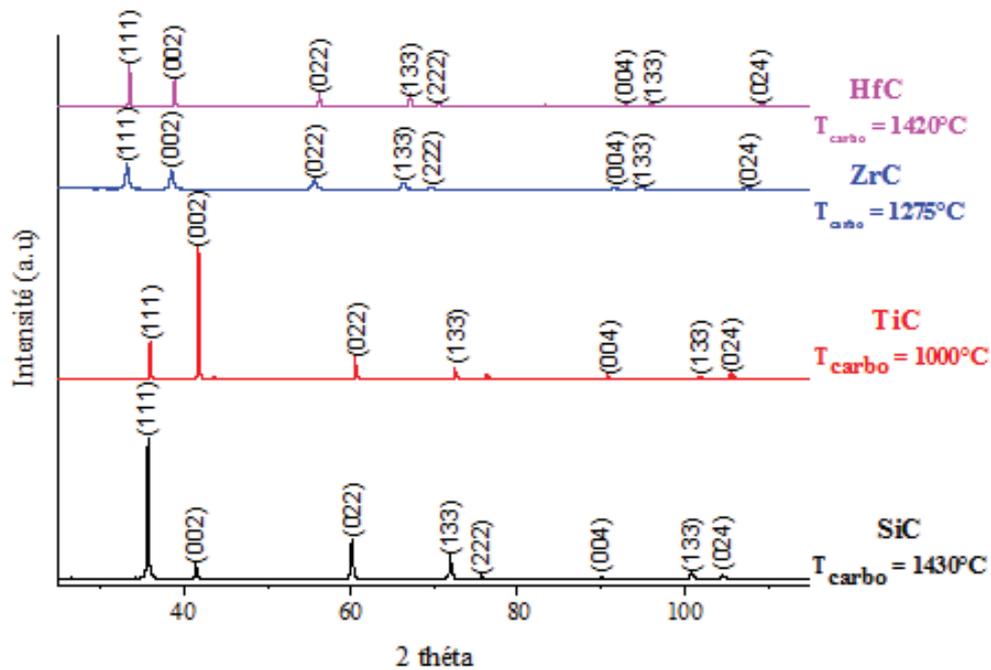


FIGURE 3.8 – Diagrammes DRX des différents carbures

sur des matériaux denses et polis alors qu'ici les analyses sont faites sur des poudres dans le seul but de discriminer les échantillons en fonction uniquement de leur composition. Les réflectances hémisphériques totales ont été mesurées dans la gamme spectrale de 280 à 16000 nm.

Un spectromètre Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR équipé d'une sphère d'intégration de 60 mm de diamètre avec un revêtement interne au sulfate de barium ($BaSO_4$) a été utilisé pour les mesures entre 280 et 2500 nm c'est-à-dire dans l'UV-Visible proche IR. Pour les mesures dans la gamme infrarouge (2500-16000 nm), nous avons utilisé un spectromètre IR PerkinElmer Spectrum 100 également équipé d'une sphère d'intégration de 150 mm de diamètre avec un revêtement interne en or.

Les données optiques font ensuite l'objet de traitements de mathématiques avec le logiciel Mathematica dans le but de remonter aux caractéristiques finales que sont l'absorbance (α) dans l'UV-Vis proche IR et l'émittance (ϵ) dans l'IR :

$$\epsilon_{\lambda_1, \lambda_2} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (1-R(\lambda)) * B(\lambda, T) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B(\lambda, T) d\lambda} \quad (3.10)$$

$$\alpha_{\lambda_1, \lambda_2} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (1-R(\lambda)) * P(\lambda, T) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P(\lambda, T) d\lambda} \quad (3.11)$$

où $R(\lambda)$ est la réflectance totale issue des mesures spectroscopiques, $B(\lambda, T)$ est la luminance du corps noir à une température donnée et $P(\lambda)$ est la luminance solaire au niveau du sol.

Le choix des longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 est effectué dans le souci de balayer au mieux l'ensemble des domaines spectraux d'intérêt en accord avec les limitations spécifiques aux différents spectromètres employés. Ainsi, pour le calcul d'absorbance, les mesures ont été faites entre 200 nm et 2500 nm. Quant aux calculs d'émittance, ils sont réalisés entre 2500 nm et environ 15000 nm. Le détail des méthodes de caractérisation des propriétés optiques est développé plus en détail dans la partie expérimentale.

Le tracé des courbes de réflectance se fait par simple juxtaposition des données UV-visible et IR sans aucune modification apportée à ces dernières. Ainsi, le saut présent au niveau de la jonction à 2500 nm n'est en rien une caractéristique optique du matériau. Simplement, la sélectivité optique sera associée aux fortes valeurs de réflectance au-delà de la longueur d'onde 2500 nm. De la même façon, un saut survient à 720 nm. Il ne s'agit une fois de plus pas d'une signature optique du matériau car celui-ci correspond à la longueur d'onde de changement de détecteur lors de l'analyse UV-visible. Parmi les échantillons testés, le *TiC* est celui présentant les valeurs de réflectance dans l'infrarouge les plus élevées (Figure 3.9) avec une absorbance dans l'UV-Vis de 93% et une émittance dans l'IR de 46% (Tableau 3.3).

TABLE 3.3 – Données d'absorbance et d'émittance des carbures

Echantillons	Absorbance- α (%)	Emittance- ϵ (%)
<i>SiC</i>	88	75
<i>ZrC</i>	93	68
<i>HfC</i>	94	73
<i>TiC</i>	93	46

Compte tenu des résultats obtenus il apparaît que dans les conditions d'étude présentées ici, à partir d'une synthèse par voie colloïdale qui conduit à des carbures sous forme de poudre, que le *TiC* est le candidat le plus adapté pour la mise en œuvre d'un composite avec le *SiC*. Dans la littérature ce sont généralement les composés *HfC* et *ZrC* qui sont mis en avant en tant que candidat potentiel afin de jouer le rôle d'absorbeur photothermique [15, 16, 18, 46]. A notre connaissance il n'existe pas de comparaison directe entre les trois composés *TiC*, *HfC* et *ZrC*. Comme nous l'avons déjà souligné la morphologie de ces matériaux joue un rôle considérable, il n'est donc pas judicieux de comparer

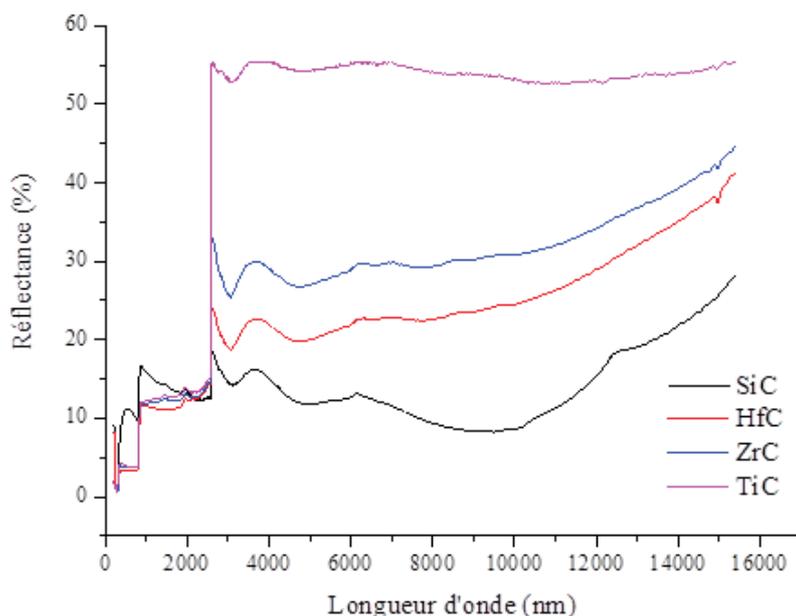


FIGURE 3.9 – Courbes de réflectance des différents carbures

entre eux des poudres, des mousses ou des matériaux denses.

Avant le développement des composites $SiC - TiC$, nous avons préalablement effectué une étude paramétrique sur le lien entre la composition des TiC (présence ou non d'oxycarbure ou de carbone excédentaire dans les carbures finaux) et leurs propriétés optiques. En d'autres termes, nous nous sommes attachés à observer l'influence de l'évolution du rapport R tel que défini précédemment (Équation 3.6) sur la réflectance dans IR.

Transformation de l'oxyde au carbure de titane en fonction de R :

L'objectif de cette étude est de mettre en avant l'influence du rapport R sur les propriétés des TiC dans des conditions de carboréduction sous-stœchiométriques pour $R < 1,7$ ou sur-stœchiométriques pour $R > 1,7$. Nous avons ainsi synthétisé et étudié des carbures pour différentes valeurs du rapport R allant de 0,5 à 2. À partir d'analyse des données DRX , deux domaines de composition ont pu être distingués pour $R < 1,7$ et $R > 1,7$ (Figure 3.10). Ces analyses confirment bien que le rapport $R = 1,7$ correspond bien à la stoechiométrie pour effectuer la carboréduction. En effet, par affinement de Rietveld, dans le premier domaine de composition $R < 1,7$, l'existence de deux phases a pu être mise en évidence, il s'agit de composés oxycarbure de type TiC_xO_y et un oxyde de titane Ti_2O_3 . Ainsi, cela confirme que pour de faibles valeurs du rapport R , l'apport en carbone est insuffisant pour la formation de composés de type TiC_x .

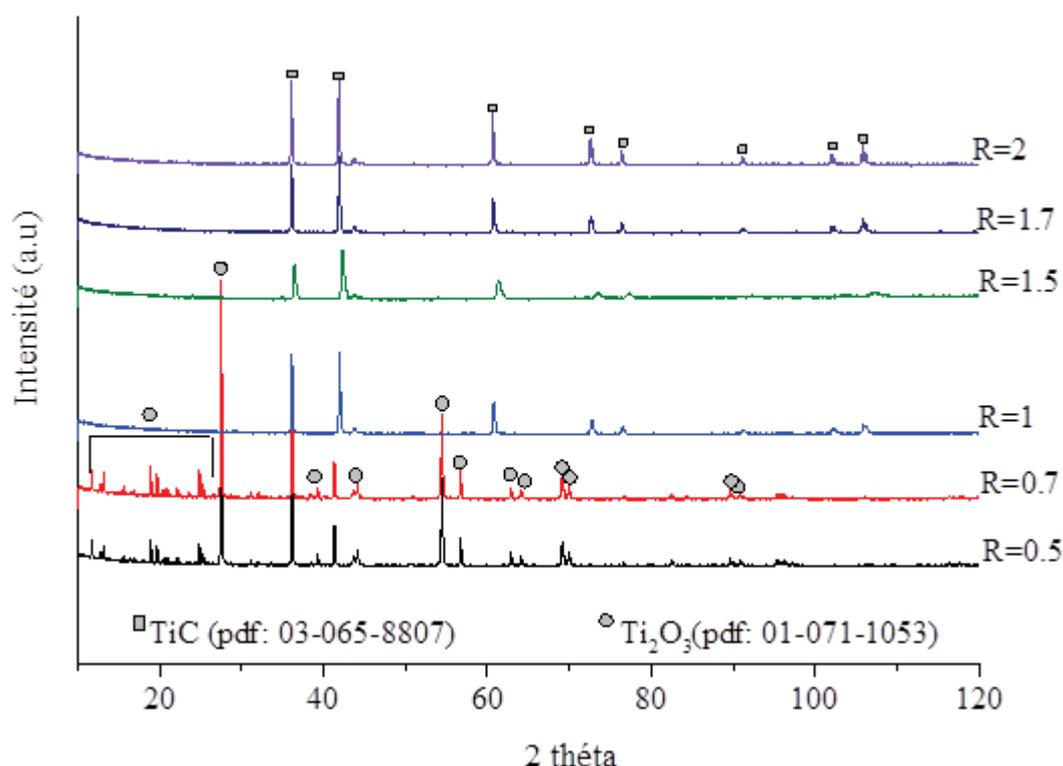


FIGURE 3.10 – Diagrammes DRX d'échantillon TiC pour différentes valeurs de R

Pour les échantillons se situant dans le second domaine de composition $R \geq 1,7$, les pics caractéristiques de la phase cubique du carbure de titane sont observés (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) sans la présence d'oxyde.

L'augmentation du rapport R se traduit par une augmentation de la quantité de matière de phase *TiC* comme illustré par l'évolution des diagrammes *DRX* où les pics relatifs à la phase carbure apparaissent tandis que ceux associés à la phase oxyde disparaissent. Ceci est en bonne corrélation avec les analyses carbone (Figure 3.11), où la quantité de carbone total dans les échantillons augmente à mesure que le rapport R augmente c'est-à-dire lorsqu'on introduit de plus en plus de saccharose. Ainsi, il y a une quantité croissante de carbone disponible pour carboréduire l'oxyde. Il y a donc une augmentation progressive de la teneur en carbone dans les échantillons avec pour $R = 1,7$ une valeur de l'ordre de 20% qui est la fraction théorique du pourcentage massique de carbone dans le carbure de titane. Pour $R = 2$, on constate un excès de carbone estimé à environ +5% par rapport à la valeur stœchiométrique précédemment citée.

Ainsi ces analyses montrent que pour des matériaux déficitaires en carbone on a la formation

d'oxycarbure et pour les matériaux excédentaires en carbone on a la formation carbure avec du carbone résiduel lorsque l'on est en condition sur stœchiométrique.

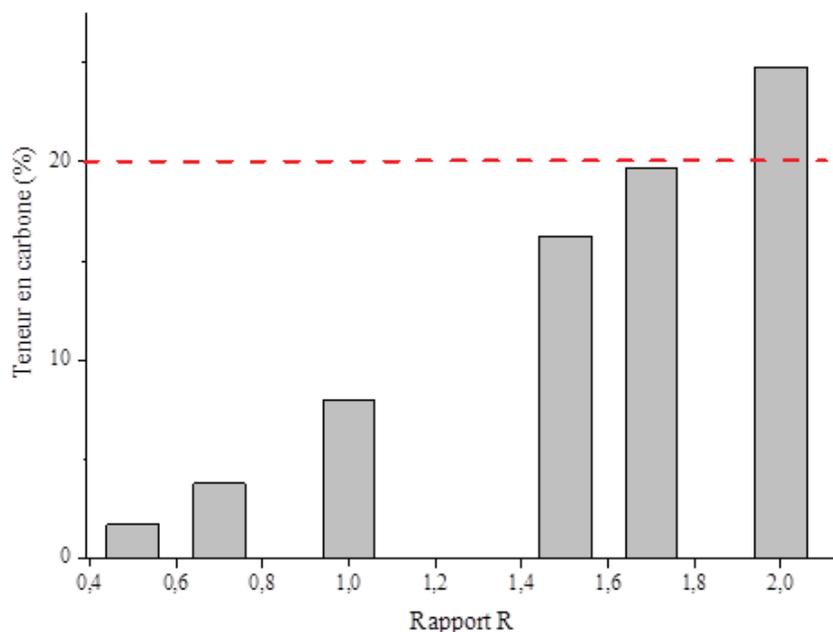


FIGURE 3.11 – Histogramme des teneurs en carbone pour différents rapport R

Le titane peut se rencontrer sous trois variétés polymorphiques qui sont [36] :

- le rutile découvert en 1916 par Vegard, cette structure cristalline du TiO_2 est de type tétragonale avec pour groupe d'espace $P4_2/mnm$
- l'anatase présente elle-aussi une structure tétragonale mais son groupe d'espace est le $I4_1/amd$. Avec la précédente, elles constituent les deux principales polymorphes du dioxyde de titane.
- la brookite qui présente une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pbca$, elle a été découverte par Pauling et Sturdivante en 1928 [36].

A haute température, l'anatase se transforme en rutile de façon irréversible car ce dernier est la phase la plus stable, les deux autres étant des composés métastables [36]. La transformation ne s'effectue pas à une température unique tant les mécanismes qui conditionnent cette évolution dépendent d'un certain nombre de paramètres expérimentaux. Toute fois cela explique la présence de deux phases oxydes dans les composés qui ont été analysés comme le montrent les diagrammes *DRX*.

Ainsi, des traitements supplémentaires des données *DRX* par affinement de Rietveld confirment les observations faites précédemment. Les fractions massiques des phases oxydes tendent à diminuer à mesure que le rapport R augmente (Figure 3.12). A l'inverse, les fractions massiques des phases

oxycarbures (découlant des phases oxydes) tendent à croître lorsque R augmente. Dans un second temps, l'une des phases oxycarbures voit sa teneur diminuer au profit de la seconde, en d'autres termes il y a une transformation d'une phase vers l'autre et probablement de l'oxycarbonate issu de l'anatase vers celle issue du rutile.

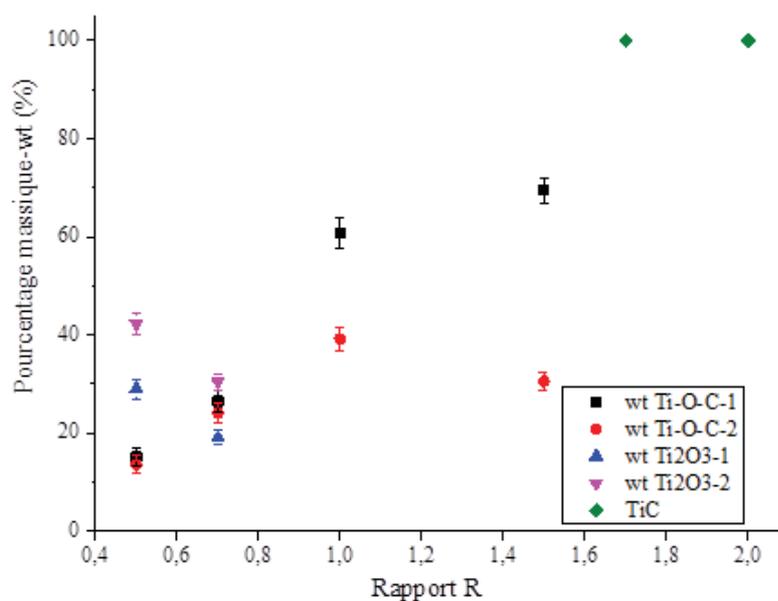


FIGURE 3.12 – Evolution de la masse des phases oxydes et oxycarbures en fonction du rapport R

Pour finir, lorsque R atteint des valeurs suffisamment élevées à savoir 1,7 et 2 seulement une unique phase continue de demeurer et elle correspond à la phase cubique du carbure de titane. Durant ces transformations d'oxydes (Ti_2O_3) vers des oxycarbures (TiC_xO_y) et de ces derniers vers des carbures (TiC_x), la substitution d'atome d'oxygène avec un rayon atomique de 60 pm par des atomes de carbone avec un rayon atomique de 70 pm, se traduit par une augmentation du paramètre de maille allant de 4,26Å à 4,33Å (Figure 3.13). Ces résultats sont en bon accord avec ceux présentés dans la publication de Jiang et ses collègues [92] sur l'étude structurale par affinement de Rietveld de l'évolution du paramètre de maille en fonction de la composition sur un composé de type oxycarbonate de titane.

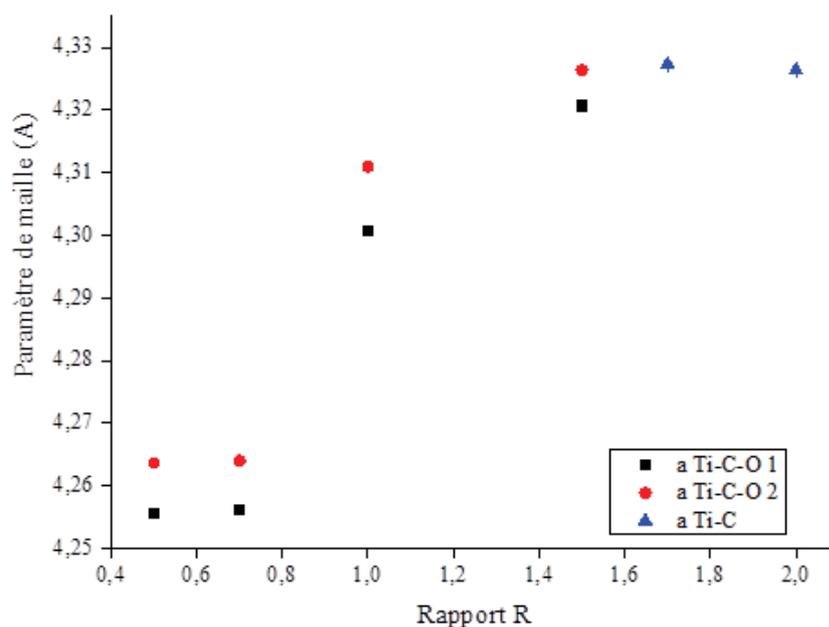


FIGURE 3.13 – Evolution du paramètre de maille en fonction du rapport R

L'influence de la présence de carbone excédentaire sur les propriétés optiques d'un carbure sera évaluée dans le chapitre suivant, le lecteur peut donc s'y référer pour des informations complémentaires. Ici, on observe que la réflectance dans l'infrarouge augmente lorsque le rapport R augmente (Figure II-14) tandis que la présence d'oxycarbure semble défavorable. Les propriétés optiques des échantillons en termes de sélectivité semblent donc être améliorées à mesure que le rapport R augmente et donc la fraction massique de phase TiC croît. Elles finissent par atteindre pour $R = 2$ une valeur réflectance de 50%. Cette évolution progressive des propriétés optiques en fonction de la composition peut s'expliquer à travers le fait que le titane est un composé capable de former de manière continue toute une série de solution solide de type TiC_xO_y . La présence de carbone excédentaire ne semble pas affectée de manière significative les performances optiques des TiC lorsque l'on compare les résultats pour $R = 1,7$ et $R = 2$ qui sont sensiblement équivalents. Il est possible que le carbure de titane élaboré avec un rapport R de 1,7 soit un composé légèrement sous-stoichiométrique avec des valeurs x voisines de la limite supérieur du domaine de définition de la phase cubique ce qui peut expliquer une réflectance légèrement inférieure à celle de l'échantillon élaboré avec un rapport $R = 2$. L'augmentation de la sélectivité spectrale à mesure que R croît peut être attribuée à la substitution des atomes d'oxygène par des atomes de carbone dans le domaine de définition du composé TiC_xO_y . En effet, dans un tel système, l'élément non-métallique à savoir l'oxygène et le carbone accepte dans son orbitale 2p les électrons issus de l'orbitale 3d du métal (le titane).

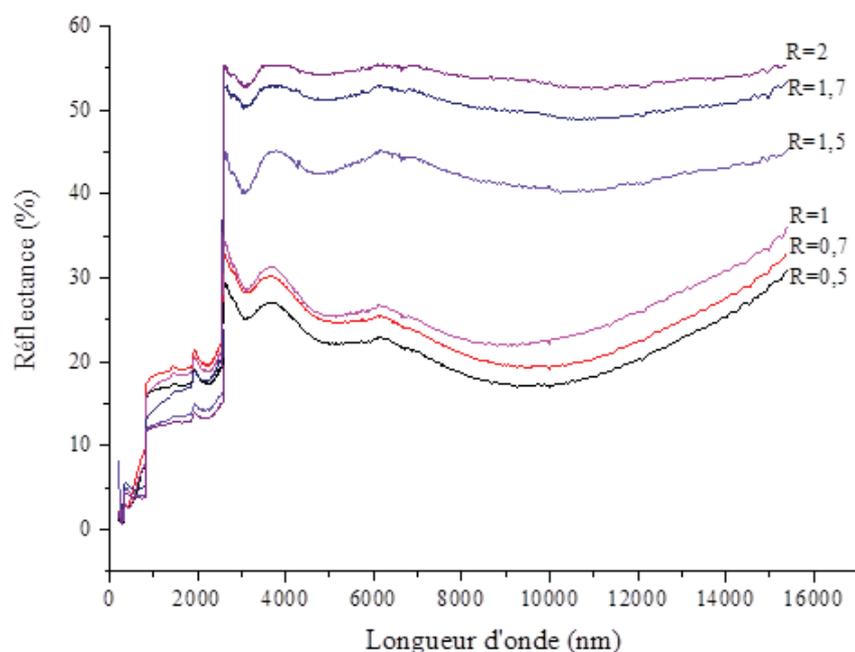


FIGURE 3.14 – Evolution de la réflectance pour différentes valeurs de R

Selon le modèle de bandes rigides, il est possible d'admettre en première approximation que, les composés de ce type avec les mêmes éléments (*Ti*, *O* et *C*) mais en des proportions différentes auront des structures de bande similaire mais un taux différent de remplissage des bandes électroniques [21–23, 93, 94]. Sachant que l'oxygène ne possède que deux orbitales 2p vides contrairement au carbone qui en compte quatre. La substitution d'oxygène par du carbone conduit à une diminution du nombre d'électron dans la bande de conduction. Cela a pour conséquence une diminution des transitions interbandes et se traduit donc par une augmentation de la réflectance [24, 25]. Donc, les propriétés optiques de sélectivité semblent être conférées par les liaisons *Ti* – *C* et ainsi la présence de phase oxycarbure impacte ces propriétés.

3.3.3 Test de validation : composite SiC-TiC

A partir des résultats obtenus, un test de validation a été effectué dans le but d'estimer l'influence de l'association du *TiC* au *SiC* dans une structure de type composite sur les propriétés optiques du matériau final. Pour ce faire, un échantillon de composite *SiC* – *TiC* a été synthétisé avec une fraction molaire en *TiC* de 50% avec un rapport R de 1,7. La méthode de synthèse utilisée est identique à celle mise en œuvre lors de l'élaboration des carbures simples c'est-à-dire la voie colloïdale. Simplement dans le cas présent, deux précurseurs d'oxyde sont introduits dans une solution de saccharose dissous. Ensuite, le mélange d'oxyde et de saccharose résultant après extraction de la phase liquide fait l'objet du même cycle de traitement thermique que précédemment à savoir un premier à 800°C puis un second à 1550°C. La synthèse a bien conduit un système biphasé comme cela peut être vu sur le

diagramme DRX (Figure 3.15). Dans ce cas précis, malgré la proximité des pics relatifs aux deux phases, la déconvolution et un affinement de Rietveld ont permis de remonter aux tailles de cristallites qui ont été estimées à 90 ± 10 nm et 20 ± 3 nm respectivement pour le *TiC* et le *SiC*.

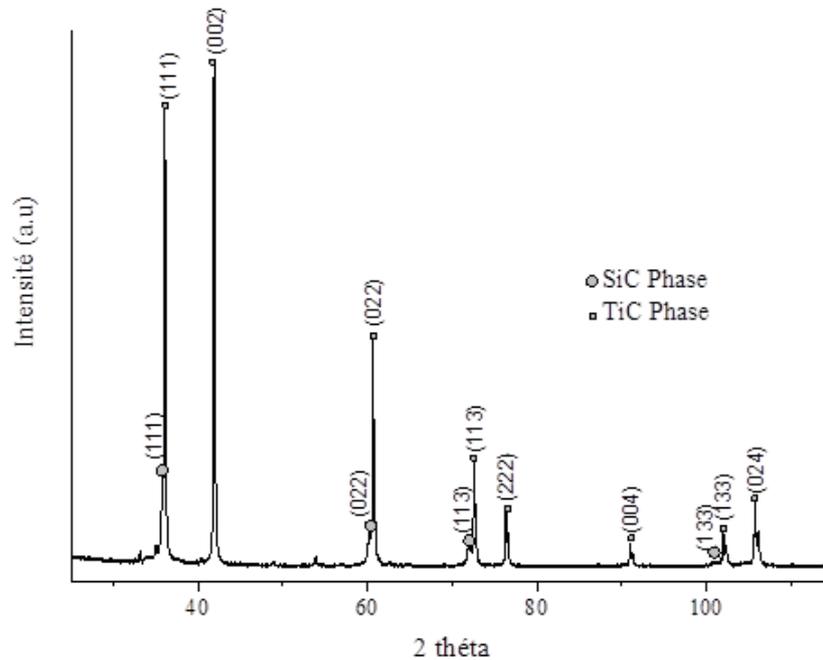


FIGURE 3.15 – Diagramme DRX SiC-TiC (m% TiC = 50% - R=1.7)

Tous les pics du diagramme sont indexés comme étant les phases cubiques du carbure de titane et du carbure de silicium (β -*SiC*). Le diagramme ne présente pas de pics relatifs au carbone ce qui laisse supposer que la carboréduction est proche des conditions stœchiométriques. Ceci est conforté par les résultats d'analyse carbone qui ont conclu à une teneur de 27% soit du même ordre de grandeur que la valeur théorique dans un tel matériau composite *SiC* – *TiC* c'est à dire 24% (Équation 3.12). Les analyses MEB (Figure 3.16) ont permis de voir que dans le composite, il existe des zones riches en *TiC* et d'autres en *SiC*. Ainsi, la voie de synthèse colloïdale pour l'élaboration de composites ne semble pas être en mesure de conduire à des composés avec une homogénéité accrue. En effet, elle reste tributaire de son principe de base qui consiste à mélanger des précurseurs d'oxydes préformés ce qui limite l'intimité de mélange à la juxtaposition de ces composés. Les différentes phases sont constituées d'agglomérats formés de particules de tailles nanométriques (100-200 nm) qui sont en accord avec la taille des domaines de cristallite estimé par l'affinement de Rietveld. Pour une mole de *SiC* – *TiC* :

$$\%m_C = \frac{m_C}{m_{SiC-TiC}} = \frac{n_C * M_C}{n_{SiC-TiC} * M_{SiC-TiC}} = \frac{2 * 12}{1 * 100} = 24\% \quad (3.12)$$

L'association d'une phase TiC à une phase SiC sous la forme d'un nanocomposite permet un gain en sélectivité spectrale par rapport au SiC pur comme ceci peut être vu sur la Figure 3.17. En effet, pour le composé TiC , le graphe de l'évolution de la réflectance en fonction de la longueur d'onde présente un saut lors du passage de la gamme UV-Visible aux IR signe que ce constituant présente bien un caractère sélectif. Il n'est pas de même pour le SiC qui a une réflectance évoluant de manière quasi-continue entre les deux domaines précédemment cités. Le composite $SiC - TiC$ quant à lui a un comportement situé entre les deux à savoir que le phénomène de sélectivité est conservé, en effet il semble bien présent comme le montre l'évolution de la courbe de réflectance entre l'UV-Visible et l'IR qui n'est pas continue. Cependant, les valeurs atteintes dans l'IR restent en dessous de celles observées pour le composé TiC pur. Ce premier résultat conforte bien l'idée selon laquelle que les propriétés optiques du SiC peuvent être améliorées par l'association du TiC au SiC sous forme de nanocomposite.

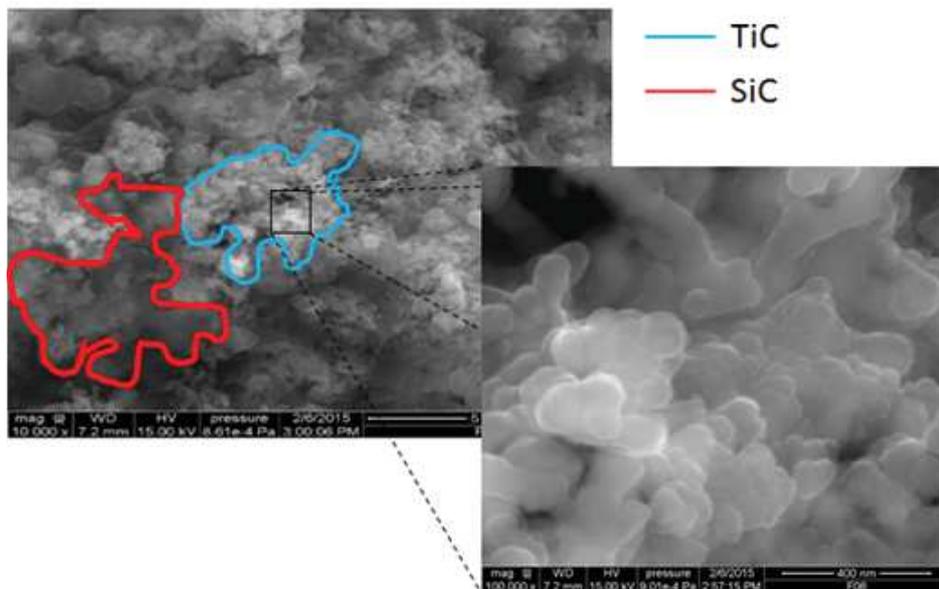


FIGURE 3.16 – Image MEB du composite SiC-TiC

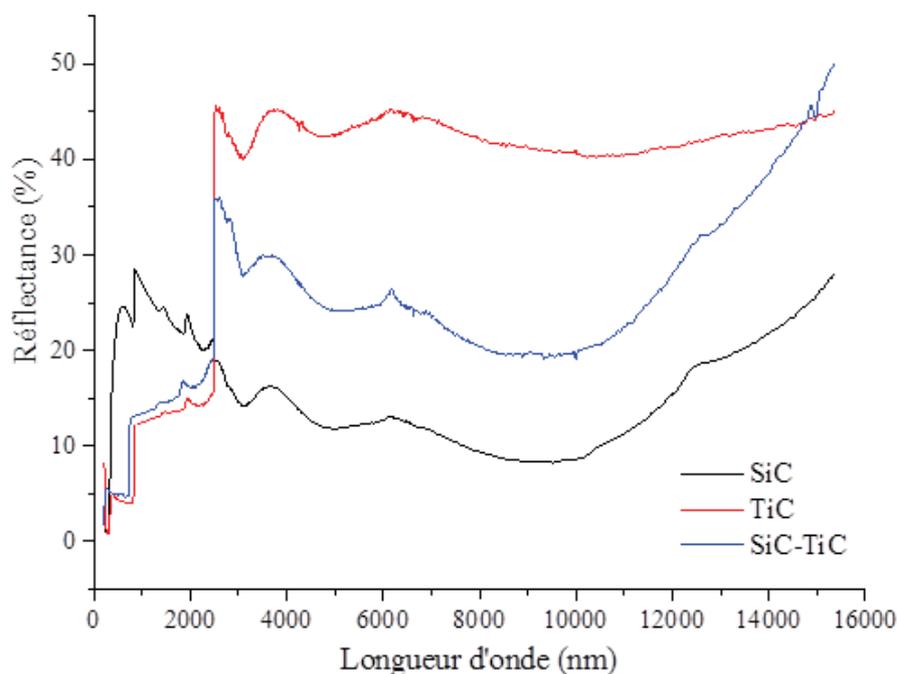


FIGURE 3.17 – Comparaison des données optiques SiC, TiC et SiC-TiC

3.3.4 Potentialité vis-à-vis de l'oxydation du SiC-TiC

Les carbures de métaux de transition ont d'une manière générale une assez mauvaise tenue à l'oxydation. En effet, ils présentent tous une température de début d'oxydation inférieure à 800°C. De plus, il s'agit là une fois de plus d'une caractéristique liée à l'état physique du matériau (poudre, revêtement, densifié, poreux, etc.). Cependant, dans le cadre de cette étude, cette faiblesse serait compensée par la présence d'une seconde phase à savoir le carbure de silicium qui présente une bien meilleure tenue à l'oxydation et ce jusqu'à des température atteignant les 1400°C) notamment à travers la formation de couche d'oxyde passivante qui agit comme une barrière de diffusion.

Cependant ce caractère protecteur du *SiC* ne peut pas être réellement pris en compte du fait que les essais ont été effectués sur des poudres laissant ainsi l'oxygène diffusé et atteindre toutes les surfaces accessibles de l'échantillon (la dépendance est donc liée à la surface spécifique). Malgré tout, une analyse ATG sous air a été effectuée dans le but de mettre en évidence ce comportement du *SiC* (Figure 3.18). Pour l'échantillon *TiC* pur, l'oxydation semble totale car un gain en masse de 35% a été observé ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur théorique calculée selon la réaction (Équation 3.13). Seulement un gain en masse de 30% est observé pour le composite *SiC - TiC*. Cette valeur est inférieure à la théorique de 40% obtenue à partir de l'équation (Équation 3.14) si l'oxydation avait été complète. L'écart entre ces deux valeurs vient du fait que le cœur des particules n'a pas été oxydé probablement du fait du phénomène de barrière de diffusion. Il s'agit là d'une observation intéressante dans la mesure où elle ouvre de nouvelles possibilités de renforcement de la tenue à

l'oxydation des composites carbures par le biais de structures de type cœur-coquille. Dans la suite du manuscrit, nous verrons qu'il existe des voies de synthèse qui s'approprient davantage à ce type d'architecture.

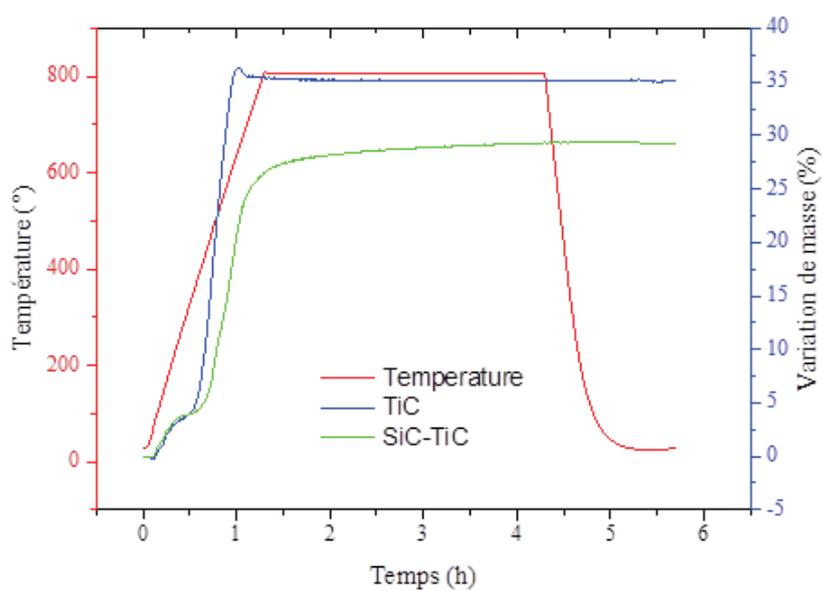
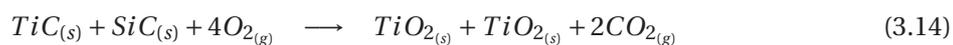
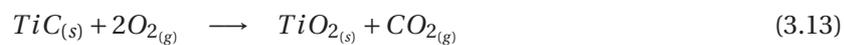


FIGURE 3.18 – Courbes ATG SiC-TiC et TiC sous flux d'air

3.3.5 Conclusion

Dans cette étude préliminaire il a tout d'abord été montré que, parmi la série de carbures testés et dans les conditions spécifiques aux essais menés, le TiC était le composé présentant les meilleures propriétés optiques en termes de réflectance dans l'infrarouge. Puis, une analyse quantitative a permis d'étudier l'évolution des propriétés optiques en fonction de la composition ou plus précisément lorsque la teneur en carbone dans les échantillons TiC_x variait. Cette première partie de notre démarche expérimentale s'est ensuite étendue avec la validation du concept de l'étude pour la mise en œuvre de composite, en effet l'association du TiC au SiC dans une structure composite conduit bien à un composé présentant une sélectivité spectrale améliorée par rapport au SiC et il semble à partir de résultat préliminaire que la tenue à l'oxydation est améliorée dans le composite par rapport au TiC .

Ces analyses effectuées permettent de donner un aperçu des potentialités liées à l'utilisation de composite $SiC - TiC$ comme absorbeur photothermique dans les centrales solaires à concentration.

C'est pourquoi dans la suite de ce travail nous nous intéresserons plus précisément à la mise en œuvre de composite $SiC - TiC$ et le rôle joué par les voies de synthèses envisagées ainsi que l'influence de la densification.

Chapitre 4 : Synthèse de carbures mixtes et étude des propriétés optiques

Chapitre 4

Synthèse de carbures mixtes et étude des propriétés optiques

4.1 Introduction

Dans ce chapitre on s'attachera à l'élaboration de composites $SiC - TiC$ compte tenu du fait que le carbure de titane a été le candidat retenu à l'issue de la sélection (Chapitre 3). Trois voies de synthèse ont été mises en œuvre :

- La voie colloïdale dont le principe général est similaire à celui développé pour l'élaboration des carbures simples ou de composites dans le Chapitre 3 à ceci près qu'ici il y aura systématiquement deux précurseurs d'oxyde (SiO_2 et TiO_2) avec des ratios différents.
- La voie moléculaire qui consiste à fonctionnaliser la source de carbone (saccharose) avec un précurseur de silicium puis à mettre en œuvre un processus d'hydrolyse et de polycondensation en présence du second métal sous forme d'alcoxydes.
- La troisième et dernière voie de synthèse est une méthode à mi-chemin entre les deux précédentes à savoir qu'elle utilise des précurseurs moléculaires sous forme d'alcoxydes en les faisant réagir simplement en présence de la source de carbone (saccharose), sans étape préalable de fonctionnalisation de cette dernière.

L'ensemble de ces méthodes a été évalué par rapport à leur aptitude à conduire aux phases carbures recherchées. L'influence des paramètres expérimentaux sur les caractéristiques microstructurales du composite final a également été évaluée.

Dans une seconde partie de l'étude, les propriétés optiques des poudres élaborées ont été étudiées et l'impact de la composition sur ces dernières a pu être établi.

4.2 Différentes voies de synthèse de carbures mixtes

4.2.1 Synthèse de carbures mixtes SiC-TiC par voie colloïdale

Il sera question dans la présente partie du manuscrit de synthétiser par voie colloïdale différentes compositions de type $SiC - TiC$, l'idée étant d'établir une relation entre l'évolution des propriétés optiques, la composition et plus particulièrement la fraction de TiC . La quantité de carbone introduite pour la carboréduction sera également un paramètre de l'étude par le biais du rapport R (rapport des quantités de matière de saccharose sur celle d'oxyde - $TiO_2 + SiO_2$) qui prendra les valeurs 1 et 1,7. Les fractions molaires de TiC dans le composite ont été fixées à 10%, 20%, 30% et 50%. Au total, 8 lots de poudre ont ainsi été élaborés.

A l'issue de ces synthèses, l'objectif sera par la suite de fritter les échantillons préparés afin d'accéder à leurs propriétés optiques. En effet, jusqu'à présent, les mesures ont été effectuées sur des poudres ce qui permet de discriminer les matériaux essentiellement sur la base de leur composition. Or, la réflectance mesurée est une caractéristique qui dépend également de l'état physique (mousse, pastille, poudre) et de la densité du matériau. Ainsi, comparativement aux synthèses réalisées dans la cadre de l'étude précédente, les quantités seront à présent plus conséquentes (10 g) en vue d'un pastillage indispensable pour le frittage.

4.2.1.1 Méthode et précurseurs

Le principe général de la méthode de synthèse reste le même que pour l'obtention de carbures simples comme il en a été question dans le chapitre précédent (Figure 4.1). Dans le cas présent, deux précurseurs d'oxyde seront introduits lors de l'étape de mise en suspension avec la quantité souhaitée de saccharose pour la carboréduction. Une fois la suspension d'oxydes mixtes obtenue (Figure 4.2), la phase liquide (eau) est extraite par lyophilisation pendant 48h puis la poudre résultante fait l'objet des deux cycles de traitement thermique comme précédemment (Chapitre II) : un premier à 800°C, puis un second à 1550°C (Figure 4.3).

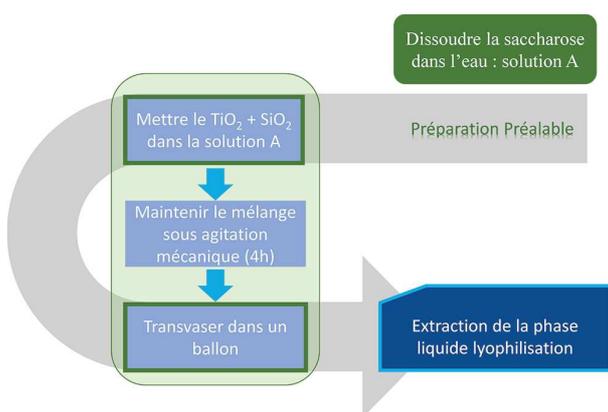


FIGURE 4.1 – Procédure de synthèse d’oxydes mixtes par voie colloïdale

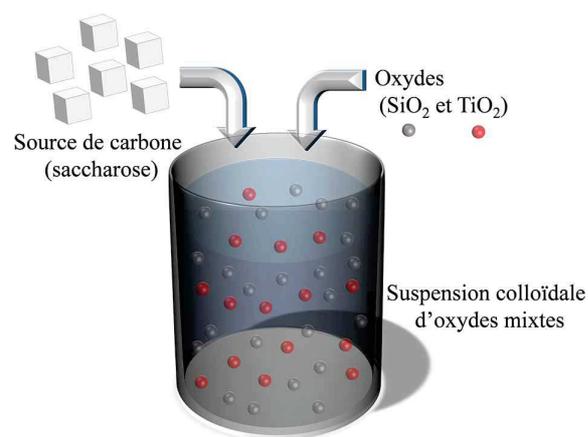


FIGURE 4.2 – schéma de principe d’une suspension d’oxydes mixte - voie colloïdale

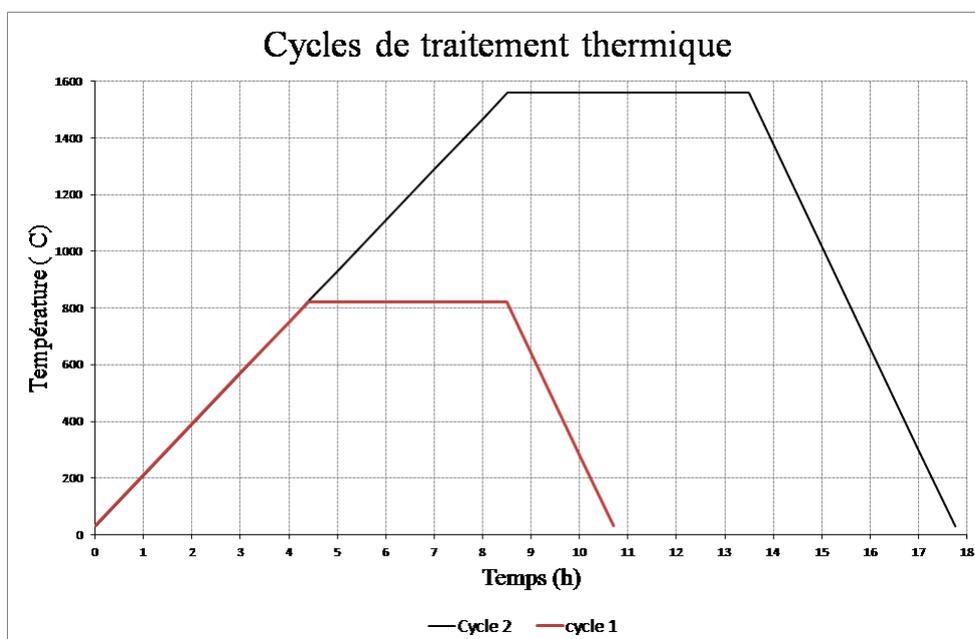


FIGURE 4.3 – Cycles de traitements thermique 1 : décomposition de saccharose 2 : carboréduction

Les oxydes et le saccharose utilisés sont les mêmes que ceux mis en œuvre dans le cadre de l’étude préliminaire. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 4.1.

TABLE 4.1 – Caractéristiques des précurseurs (oxydes et saccharose)

Composés	Pureté (%)	Taille des particules (nm)	Nature	Origines
SiO_2	99.5	10 – 20	Poudre	Sigma Aldrich
TiO_2	99.7	< 25	Poudre	Sigma Aldrich
Saccharose	99	Poudre	Alfa Aesar

Les diagrammes *DRX* des oxydes utilisés sont représentés sur la Figure 4.4, on peut noter que la silice de flamme utilisée est un composé amorphe. En accord avec les données fournisseurs, l'oxyde de titane est essentiellement constitué de la phase anatase. Néanmoins, une petite fraction de rutile y est présente comme l'attestent les pics indexés en rouge.

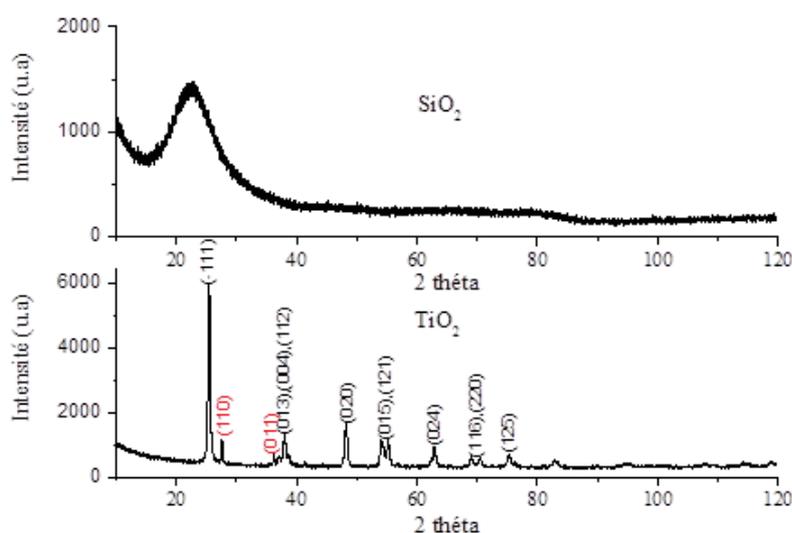


FIGURE 4.4 – Diagrammes DRX des oxydes de départ - voie colloïdale

4.2.1.2 Résultats d'analyses : voie colloïdale

En faisant varier les différents paramètres pour l'obtention des compositions visées (taux de carbone, fraction molaire de *TiC*) un nombre total de 8 expériences ont été réalisées. Les 8 échantillons obtenus par cette voie (Tableau 4.2) ont fait l'objet d'une série de caractérisation structurale, chimique et morphologique dont les principaux résultats seront présentés ci-dessous.

Echantillons	F (%mol)	R
F01	10%	1,0
F02	10%	1,7
F03	20%	1,0
F04	20%	1,7
F05	30%	1,0
F06	30%	1,7
F07	50%	1,0
F08	50%	1,7

TABLE 4.2 – Compositions réalisées par voie colloïdale

A titre d'exemple, pour l'obtention d'un échantillon de 10 g de composite $SiC - TiC$ constitué à 30% molaire de TiC et réalisé avec un rapport R de 1,7 les quantités de réactifs calculées sont : 9 g de SiO_2 5 g de TiO_2 et 32 g de saccharose.

4.2.1.2.1 Analyses DRX

Les analyses DRX des différents échantillons synthétisés par la voie colloïdale, montre qu'elle permet l'obtention de composites $SiC - TiC$ dans les conditions mise en œuvre. En effet, dans le cas présent à partir de quantité beaucoup plus importante de réactif, cette voie de synthèse ne conduit pas à des composés purs dans la mesure où des pics relatifs aux phases cristobalite de la silice (SiO_2) et de l'oxyde de titane (Ti_2O_3) restent visibles sur certains diagrammes DRX. Cette observation est valable comme attendu pour des mélanges présentant un excès d'oxydes à savoir avec un rapport $R = 1$ (Figure 4.5) mais également pour des conditions stœchiométriques voir de sur-stœchiométrie en carbone correspondant à un rapport $R = 1,7$ (Figure 4.7). Ces traitements préliminaires des diagrammes DRX sont confirmés par une analyse plus approfondie par affinement Rietveld des données associées. Ainsi, il apparait clairement que la totalité des échantillons comportent des phases oxydes de type SiO_2 et Ti_2O_3 voir TiO_2 pour des fractions F élevées (50% molaires). On observe également que pour un rapport R de 1 (Figure 4.6) et de 1,7 (Figure 4.8) lorsque la fraction F augmente, la quantité de phase TiC augmente en conséquence. Cependant, pour un rapport $R = 1$, la quantité de phase Ti_2O_3 augmente avec la fraction F tandis qu'elle reste à peu près constante pour $R = 1,7$. Cela signifie que dans le premier cas, la quantité totale de carbone disponible n'est pas suffisante pour carboréduire l'oxyde de titane introduit d'où une accumulation de la phase Ti_2O_3 . Vis-à-vis de la silice, ces interprétations restent valables dans le cas du rapport $R = 1,7$. En effet, lors que la fraction F augmente dans ce cas, les quantités de SiC et de SiO_2 diminuent. Il peut être noté cependant, que certains échantillons, notamment ceux obtenus avec un rapport $R = 1$ et pour des fractions F élevées, ne contiennent pas de carbure de silicium (Figure 4.6). Cela peut s'expliquer par le fait que la quantité totale de carbone est insuffisante pour carboréduire la totalité de la silice et de l'oxyde de titane. De plus, ce dernier ayant une température de carboréduction plus faible que la silice (voir Chapitre 3), il y a en quelque sorte une compétition entre les deux éléments. De fait, l'oxyde de titane se transforme en carbure, consommant la quantité de carbone nécessaire à cela et laissant le silicium sous forme oxyde.

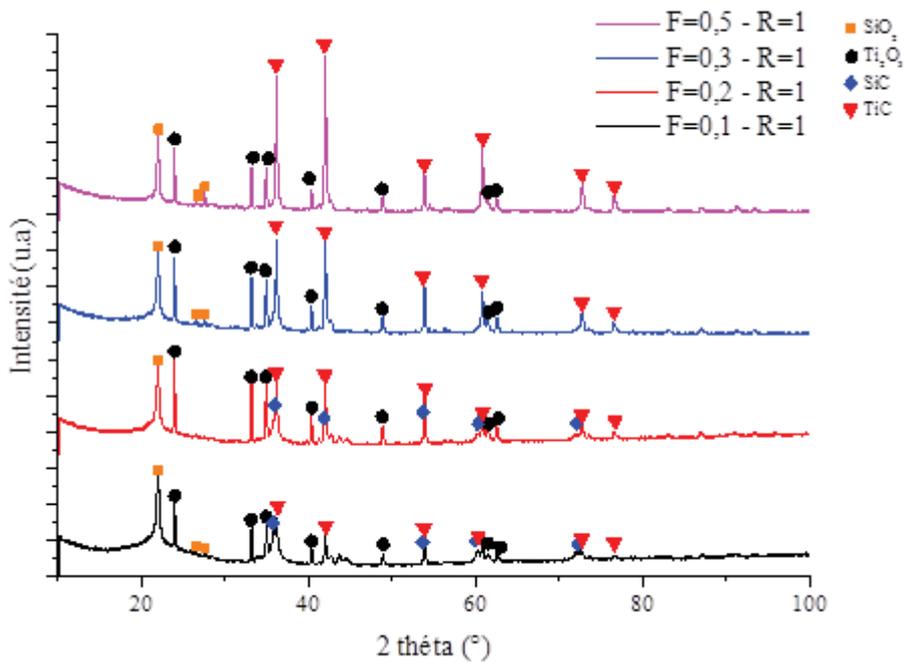


FIGURE 4.5 – Diagrammes DRX voie colloïdale R = 1 pour différentes fractions molaires Si/Ti

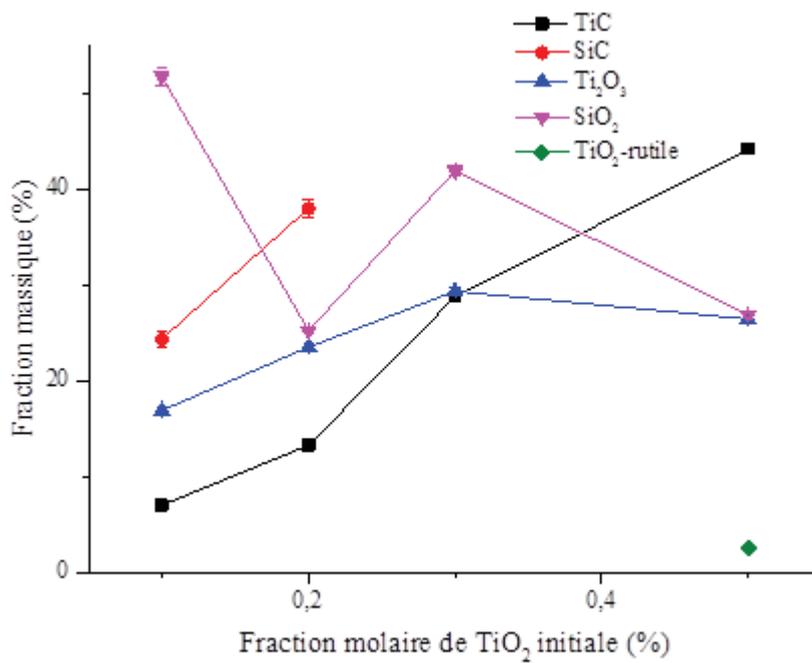


FIGURE 4.6 – Données affinement de Rietveld - voie colloïdale R = 1

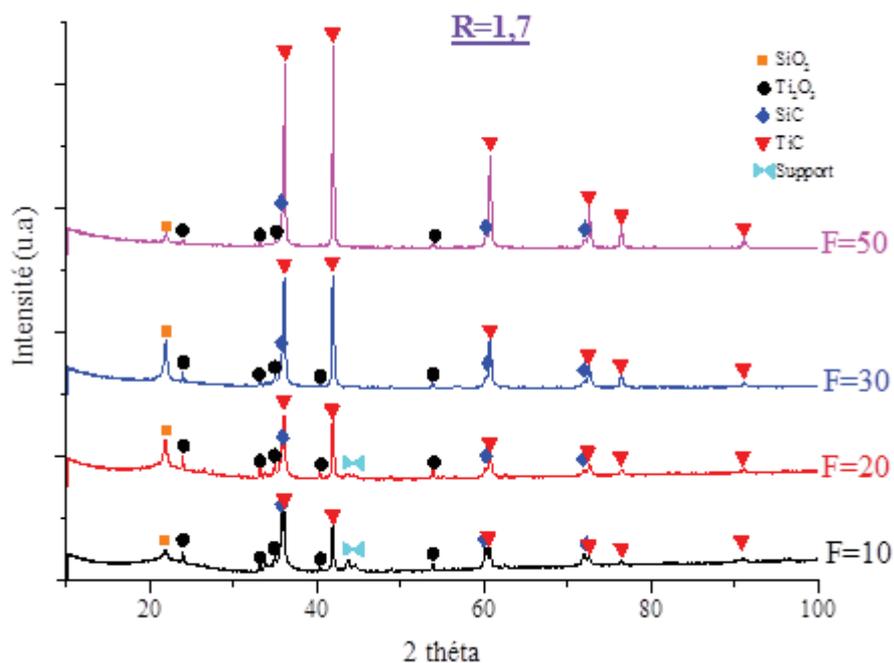


FIGURE 4.7 – Diagrammes DRX voie colloïdale $R = 1,7$ pour différentes fractions molaires Si/Ti

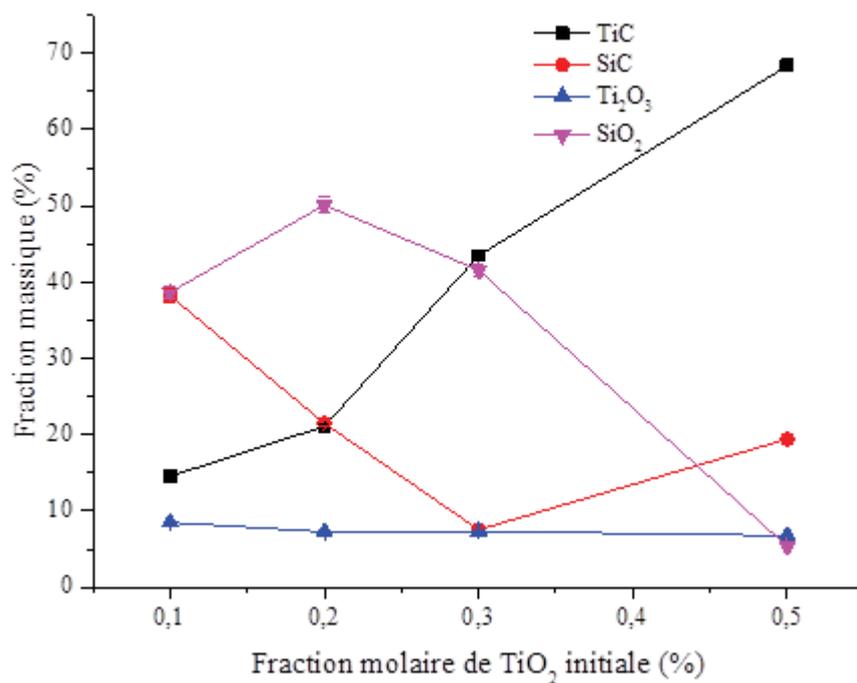


FIGURE 4.8 – Données de l'affinement de Rietveld - voie colloïdale $R = 1,7$

4.2.1.2.2 Analyses carbone

Des analyses du carbone ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons. Parallèlement à cela, un calcul a permis de déterminer la quantité stœchiométrique de carbone pour chaque échantillon sur la base de sa teneur en Ti et Si sous l'hypothèse d'une carboréduction complète. Cette quantité est calculée selon la relation suivante :

$$\%m_{C-stœchio}^{SiC-TiC} = \%m_C^{SiC} * \%m_{SiC} + \%m_C^{TiC} * \%m_{TiC} \quad (4.1)$$

où $\%m_{C-stœchio}^{SiC-TiC}$ correspond à la fraction massique idéale de carbone dans le composite, $\%m_C^{SiC} * \%m_{SiC}$ est le produit de la fraction massique de carbone dans le SiC pur par la fraction massique de SiC dans le composite et $\%m_C^{TiC} * \%m_{TiC}$ est de la même façon le produit de la fraction massique de carbone dans le TiC pur par la fraction massique de carbone dans le composite.

Le calcul des quantités utilisées précédemment repose sur la détermination des fractions massiques à partir des fractions molaires prises comme paramètres de synthèse. Un paramètre supplémentaire peut être défini à travers la relation suivante :

$$F^* = \frac{m_{TiC}}{m_{TiC} + m_{SiC}} \quad (4.2)$$

où les différentes masses sont calculées à partir des quantités de matière définies pour chaque échantillon (voie annexe B). Ensuite, la quantité de carbone libre est calculée par différence entre la quantité de carbone total déterminée par analyse chimique et celle de carbone stœchiométrique issue du calcul (Tableau 4.3).

TABLE 4.3 – Analyse carbone et carbone « libre » - voie colloïdale

Echantillons	F (%mol)	R	Carbone total (%)	Carbone stœchio (%)	Carbone libre (%)
F01	10%	1,0	0,21	0,29	-0,07
F02	10%	1,7	0,35	0,29	0,07
F03	20%	1,0	0,20	0,27	-0,08
F04	20%	1,7	0,34	0,27	0,07
F05	30%	1,0	0,20	0,26	-0,06
F06	30%	1,7	0,32	0,26	0,06
F07	50%	1,0	0,18	0,24	-0,06
F08	50%	1,7	0,27	0,24	0,03

Ainsi, il a pu être constaté que les échantillons réalisés avec un rapport R de 1 étaient systématiquement en sous stœchiométrie en carbone comme attendu et comme cela peut être vu sur l'histogramme ci-dessous (Figure 4.9). De manière logique, les composés en question sont susceptibles de présenter

des phases de type oxydes, oxycarbures et carbures. Ce résultat est en adéquation avec les analyses *DRX*. Cependant, pour des composés synthétisés avec un rapport R de 1,7 il peut être constaté qu'il y a un excès de carbone dans les échantillons. Ce carbone est probablement présent sous forme amorphe car aucun pic correspondant au carbone n'est observé dans les diagrammes *DRX*. Ainsi, malgré la présence de carbone dans les échantillons élaborés avec un rapport R de 1,7 ces derniers contiennent de la silice sous forme d'oxyde et carbure. Cela remet en cause l'aptitude de la voie de synthèse colloïdale pour l'élaboration d'aussi grande quantité de poudre. En effet, lors de l'étude dans le chapitre précédent visant à vérifier le concept, l'échantillon obtenu par cette voie était bien constitué de phase carbures *SiC* et *TiC* à partir d'un rapport R=1.7 et F= 50%. Or dans le cas présent, dans les mêmes conditions opératoires et en jouant uniquement sur la quantité de réactif introduite (qui est supérieure d'un facteur trois par rapport à l'étude préliminaire du Chapitre 3), cette voie de synthèse ne conduit plus à l'obtention de carbure alors même que la présence de carbone n'est pas déficitaire. Le « scale up » de la synthèse par voie colloïdale ne permet pas l'accès à des carbures mixtes donc la transposition avec comme objectif la préparation de quantité importante de composite *SiC-TiC* n'est validée.

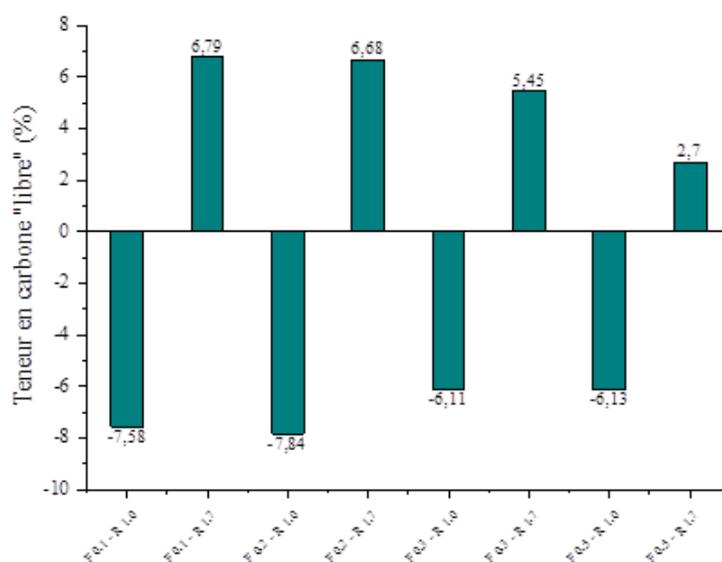


FIGURE 4.9 – Analyses carbone voie colloïdale

4.2.1.2.3 Analyses MEB

Afin d'aller au-delà des premières considérations faites, sur la base des analyses DRX, des analyses MEB ont été réalisées sur les échantillons. Ces analyses semblent apporter des éléments d'explication qui sont relatifs à l'homogénéité du mélange des différents réactifs qui sont mis en jeu la voie de synthèse colloïdale. En effet, l'homogénéité reste tributaire des caractéristiques des oxydes de départ et de la méthode d'introduction du saccharose qui a tendance à venir se déposer en surface des particules de TiO_2 et SiO_2 . Les Figure 4.10 à Figure 4.12 montrent que le TiO_2 de départ est constitué d'agglomérats dont les tailles sont de l'ordre du micron (Figure 4.10). La méthode d'incorporation du précurseur de carbone par dissolution de saccharose dans l'eau est telle qu'après extraction de cette phase liquide, le composé $C_{12}H_{22}O_{11}$ se dépose à la surface des particules sous la forme d'un « nappage » brillant (Figure 4.11). Ainsi, à l'issue de la décomposition du saccharose, le carbone se présente sous forme amorphe à la surface des particules constituées d'agglomérats d'entités plus petites. De fait, lors de la carboréduction, la cinétique de réaction est probablement corrélée avec la diffusion du carbone au sein des agglomérats. A mesure que la réaction avance, il se forme une phase carbure en surface d'apparence plus dense ce qui tendrait à limiter encore la diffusion du carbone et à inhiber l'avancement de la réaction de carboréduction (Figure 4.12).

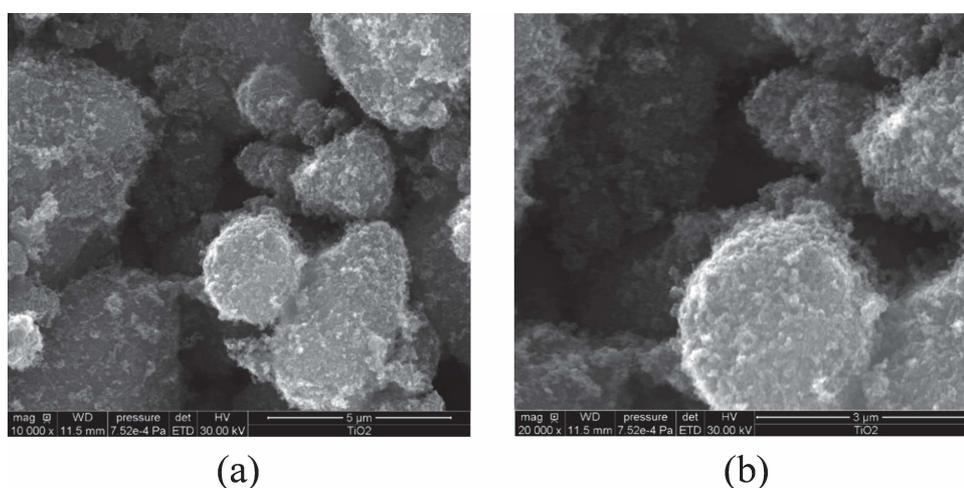
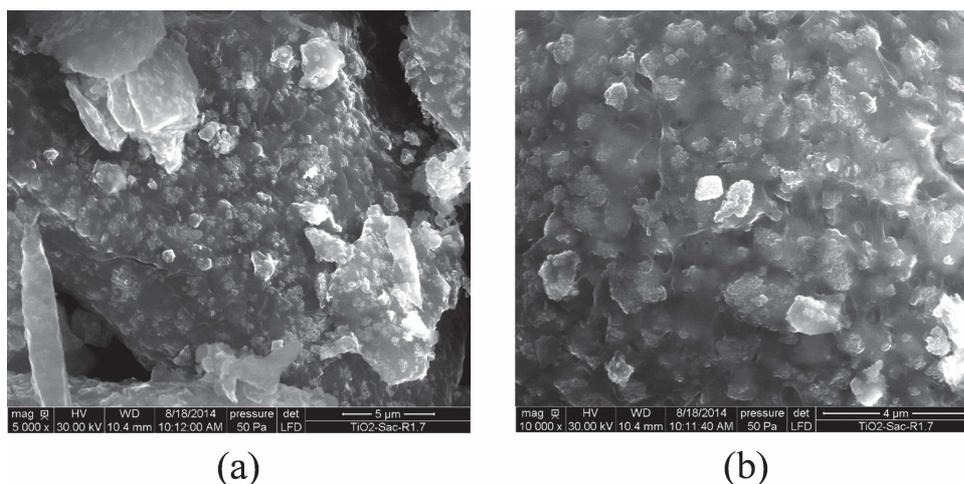
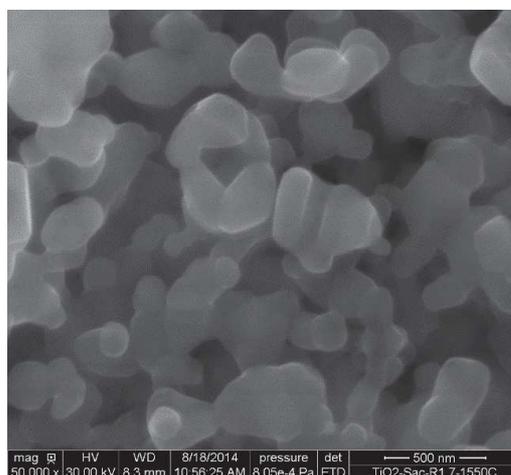


FIGURE 4.10 – Observation MEB TiO_2

FIGURE 4.11 – Observation MEB $TiO_2 + \text{Saccharose}$ ($R = 1,7$)FIGURE 4.12 – Observation MEB-3 TiC $R = 1,7$

4.2.1.2.4 Discussion et conclusion

L'ensemble des remarques faites précédemment nous renseigne sur différents aspects importants de la voie de synthèse colloïdale. En effet, la méthode ne semble pas permettre d'aboutir, dans les conditions expérimentales définies ici (quantité de poudre, cycles de traitements thermiques - température et durée du palier), à des compositions pures de type $-TiC$. En effet, la réaction de carboréduction semble toujours incomplète avec la présence systématique de pics relatifs aux phases oxydes dans les diagrammes DRX et ce même dans des conditions de sur-stœchiométrie en carbone.

A ce propos, il avait été établi sur la base de l'étude préliminaire effectuée sur les mécanismes de décomposition du saccharose qu'un rapport R de 1,7 conduirait à une carboréduction stœchiométrique. Ce résultat semble remis en question dans le cas présent du composite $SiC - TiC$ en quantités

importantes, laissant entendre que la notion de carbone efficace était liée à la nature du ou des précurseurs en présence ainsi qu'aux conditions d'élaboration. Cette observation peut également être confortée par le fait que la quantité de carbone libre tend vers 0% à mesure que la fraction en TiC augmente. Donc que le système s'approche des conditions dans lesquelles la relation avait été établie à savoir 100% de TiC .

Par ailleurs, parmi les explications plausibles concernant la relative inefficacité de la voie de synthèse colloïdale à conduire aux composites recherchés, la première qui vient à l'esprit est liée l'homogénéité de la température dans le four tubulaire lors de la carboréduction. En effet, pour d'aussi grande quantité, l'échantillon ne tient pas dans la zone chaude du four qui s'étend sur 10 cm et en dehors de laquelle, la température réelle est inférieure à la température de consigne. Ainsi, les 1430°C nécessaire à la carboréduction de la silice (voir Chapitre 3) ne seront pas par endroit atteintes d'où la présence de phase SiO_2 . Quant au titane, il avait été montré que sa température de carboréduction était aux alentours de 1000°C ainsi il est transformé en la phase carbure associée. Toutefois, ces affirmations ne permettent pas d'expliquer la présence de phase Ti_2O_3 , signe qu'un paramètre supplémentaire rentre en compte en plus de la température. D'un point de vue pratique, ce dernier peut être associé à la durée du palier qui est fixée à 4h. En effet, du fait de la quantité plus importante de matériau couplée à une température par endroit inférieure à sa valeur cible, la durée nécessaire à la transformation totale des échantillons peut s'en trouver allongée à travers une cinétique plus lente.

En conclusion, la voie de synthèse colloïdale présente des limitations vis-à-vis de son aptitude à l'élaboration de composite purs $SiC - TiC$ pour de grandes quantités de matériaux et dans les conditions de carboréduction fixées dans le cadre de cette étude (4h à 1550°C dans un four tubulaire sous balayage d'argon). Ces limitations sont en premier lieu liées à la mauvaise homogénéité de mélange des réactifs (oxydes et source de carbone). Cela conduit également à une hétérogénéité du système lors de la progression de la réaction de carboréduction conduisant probablement à la formation d'une couche de carbure sur des particules d'oxycarbures voire d'oxydes. Cette couche peut ensuite se comporter comme une barrière de diffusion vis-à-vis des phases réactives. La seconde limitation est d'ordre expérimental, car comme cela a été expliqué ci-dessus, la température dans le four n'est probablement pas homogène dans tout le volume des réactifs lorsque celui-ci est important.

4.2.2 Synthèse de carbures mixtes $SiC-TiC$ par voie moléculaire

Une nouvelle voie de synthèse a été envisagée compte tenu du fait que la voie de synthèse colloïdale a montrée des lacunes au niveau de l'homogénéité et la réactivité des mélanges. Cette voie dite « moléculaire » vise à obtenir un mélange plus homogène présentant une meilleure proximité entre les réactifs carbone et oxydes et de ce fait une meilleure réactivité au sein de réaction de type sol-gel ou

vis-à-vis du traitement thermique. Cette voie devrait permettre d'obtenir une meilleure répartition des molécules dans le matériau final que la voie colloïdale et de s'affranchir des problèmes rencontrés avec celle-ci comme décrit précédemment.

4.2.2.1 Méthode et précurseurs

Dans le cadre de notre étude, cette voie dite moléculaire pour la synthèse de carbures mixtes est une approche de type « bottom-up » qui consiste à construire des matériaux à partir d'un précurseur moléculaire qui contient à la fois la source de carbone et le métal (Figure 4.13)

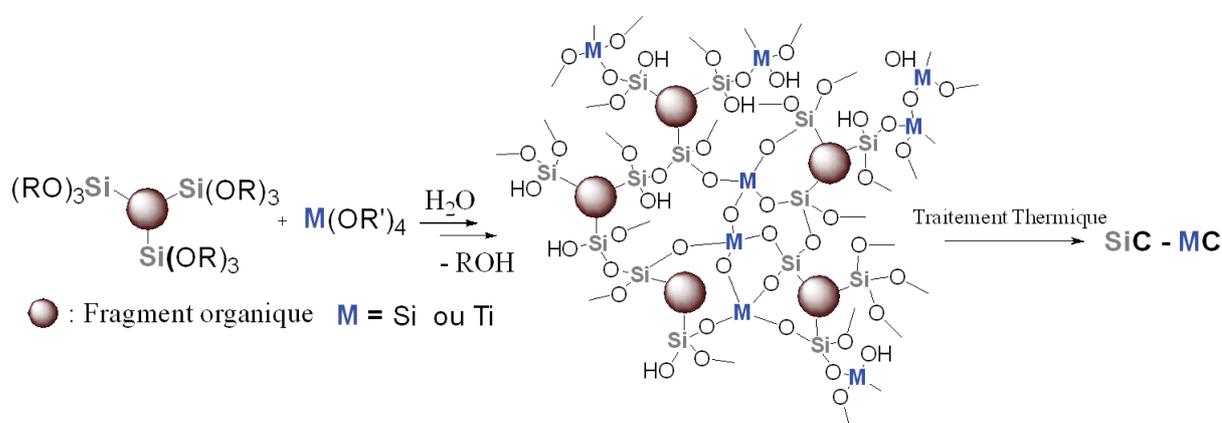


FIGURE 4.13 – Approche moléculaire pour la mise en œuvre de matériaux hybride par co-condensation d'un organosilane et un alcoxyde de silicium et titane

Ceci a pu être notamment mis en œuvre au travers de la fonctionnalisation du précurseur de carbone (saccharose) avec un groupement isocyanate porteur d'une fonction silylée condensable de type alcoxyde ((3-isocyanatopropyl)triéthoxysilane ($n = C3$) ou (10-isocyanatodécyl)triéthoxysilane ($n = C10$) Figure 4.14). En effet à partir de ce type d'organosilane des carbures de type SiC ont pu être synthétisés avec comme avantage d'avoir une surface spécifique BET supérieure à celle des SiC préparés par voie colloïdale [9, 79].

Sur la base de ces travaux, l'idée générale pour la préparation de composite $SiC - TiC$ consiste à mettre en œuvre un processus d'hydrolyse-polycondensation en présence de l'organosilane pour l'apport de carbone et de silicium et d'un second précurseur de métal de type chlorure ou alcoxyde de titane ($TiCl_4$ ou tétra-isopropoxide de titane - TTIP) pour l'apport du titane dans le matériau final. Ainsi, le système résultant sera constitué d'oxydes mixtes $SiO_2 - TiO_2$ et d'un fragment organique (saccharose) lié de manière covalente au silicium et fera office de source de carbone lors de la carboréduction. Le schéma du montage utilisé pour réaliser cette réaction est présenté sur la Figure 4.15 et le protocole d'ensemble sur la Figure 4.16. Cependant, une des difficultés majeures de la méthode réside justement

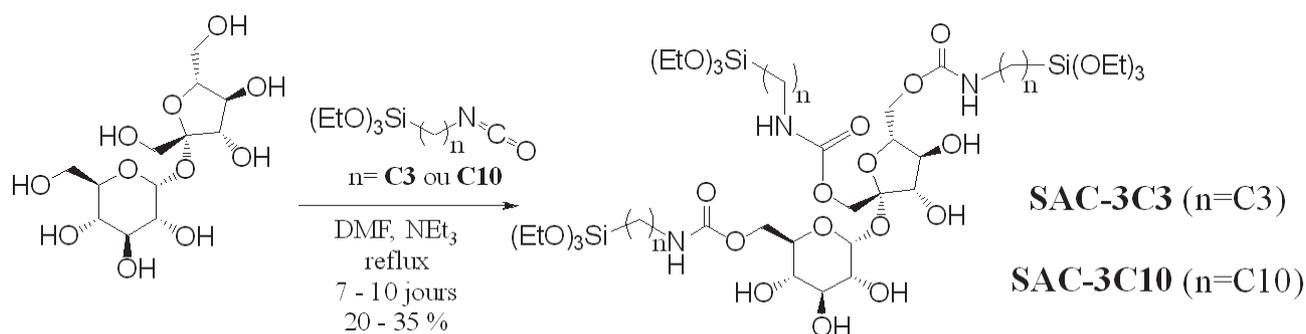


FIGURE 4.14 – Schéma réactionnel pour la synthèse des organosilanes à base de saccharose

dans le choix du fragment organique et de la fonction silylée qui à l'issue de leur décomposition doivent fournir la quantité exacte de carbone nécessaire à la carboréduction des deux précurseurs d'oxydes. Une étude a notamment permis de mettre en évidence cet aspect de la voie moléculaire pour la synthèse de composites carbures à partir de précurseurs silylés fonctionnalisés et dont la décomposition offrait suffisamment de carbone pouvant être valorisé à la fois pour la carboréduction de la silice et d'une seconde phase oxyde [9]. Pour davantage d'information sur la voie moléculaire, le lecteur peut se référer à la partie correspondant dans le Chapitre 2. La dernière étape consiste ensuite à la transformation en carbures des précurseurs élaborés à travers deux cycles de traitement thermique comme précédemment.

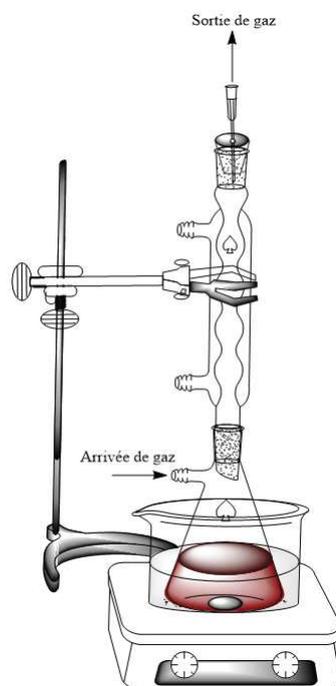


FIGURE 4.15 – Schéma du montage de fonctionnalisation du saccharose

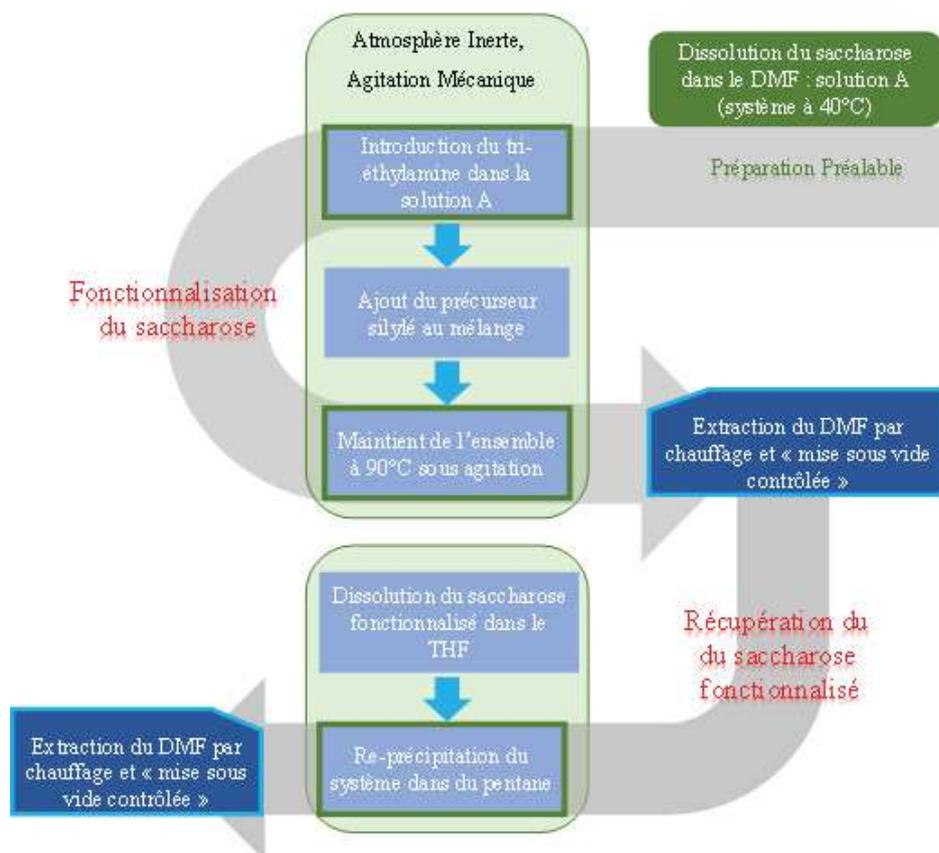


FIGURE 4.16 – Procédure de fonctionnalisation et de récupération du saccharose

4.2.2.1.1 Définition du rapport R et domaine de composition

Comme dit précédemment, la difficulté de la voie moléculaire réside dans le contrôle précis de la quantité de carbone à travers les différents précurseurs. Pour se faire, nous avons calculé la teneur en carbone total provenant de chaque source potentielle de carbone de la façon suivante :

$$\begin{cases} n_C^{tot} = n_C^{Sac} + n_C^{fonc} \\ n_{Me}^{tot} = n_{Me}^{fonc} + n_{Me}^{alco} \end{cases} \longrightarrow R = \frac{n_C^{Sac} + n_C^{fonc}}{3 * (n_{Me}^{fonc} + n_{Me}^{alco})} \quad (4.3)$$

où n_C^{tot} est la quantité de matière totale de carbone, n_C^{Sac} est la quantité de matière de carbone issue du saccharose, n_C^{fonc} est la quantité de matière de carbone issue de la fonction silylée, n_{Me}^{tot} est la quantité de matière totale de métal, n_{Me}^{fonc} est quantité de matière de silicium issue de la fonction silylée et n_{Me}^{alco} est la quantité de matière de second métal introduit sous forme alcoxyde. Le rapport R est toujours défini pour prendre une valeur de 1 lorsque les quantités de matière de carbone et de métaux sont telles que la réaction de carboréduction sera une transformation stœchiométrique.

Lorsque la relation définie précédemment est utilisée dans le cas d'une fonctionnalisation par une chaîne C3 entre le saccharose et le silicium, on a :

$$\begin{cases} m_{Sac-fonc} = xg \\ M_{Sac-fonc} = 1083,3 \text{ g/mol} \end{cases} \longrightarrow n_{Sac-fonc} = \frac{x}{1083,3} \quad (4.4)$$

où $m_{Sac-fonc}$ est la masse de saccharose fonctionnalisé, $M_{Sac-fonc}$ se masse molaire et $n_{Sac-fonc}$ sa quantité de matière.

$$\begin{cases} n_{C-fonc} = \frac{10*3*x}{1083,3} \\ n_{Si-fonc} = \frac{3*x}{1083,3} \\ n_{Me_{alco}} = y \end{cases} \quad (4.5)$$

où $n_{(C-fonc)}$ est la quantité de matière de carbone issue de la fonction C3, $n_{(Si-fonc)}$ est la quantité de matière de silicium issue de C3 et $n_{(Me-alco)}$ est la quantité de matière du second métal issue de l'alcoxyde.

Le rapport R s'écrit ainsi :

$$R = \frac{38,77 * 10^{-3} * x}{8,31 * 10^{-3} * x + 3 * y} \quad (4.6)$$

D'où :

$$y = \frac{x * (38,77 - 8,31 * R) * 10^{-3}}{3 * R} \quad (4.7)$$

En analysant l'expression précédente, il peut être noté qu'elle est valide lorsque R est dans l'intervalle]0; 4,7], ce qui correspond aux valeurs de y positives c'est-à-dire pour lesquelles il faut introduire un second métal sous forme d'alcoxyde (ou de chlorure) pour consommer l'excédent de carbone.

4.2.2.1.2 Interprétation du domaine de définition de y

Le rapport R lorsqu'il vaut 1 caractérise la quantité totale de carbone nécessaire à la carboréduction des oxydes. Ainsi, lorsqu'il est inférieur à 1, le système est en défaut de carbone, alors qu'à l'issue

de la carboréduction, une certaine quantité de phase oxyde ou oxycarbure pourrait demeurer dans l'échantillon. De même, lorsque R est supérieur, théoriquement le système est en excès de carbone, donc il y a un risque d'avoir du carbone libre dans le matériau à l'issue de la carboréduction. Donc, lorsque l'objectif est de réaliser des carbures mixtes de type $SiC - TiC$, avec comme source de silicium les différentes fonctions silylées de l'organosilane et comme source de titane du TTIP, le rapport R permettra de moduler le teneur en différentes phases (SiC et TiC).

Cependant, comme la réactivité des groupements condensables de l'organosilane et celles du précurseur de titane sont différentes nous avons dans un premier temps mis en œuvre des réactions entre les différents organosilanes et le TEOS pour conduire à des $SiC - SiC$ après carboréduction des matériaux ainsi obtenus. De plus, les raisonnements précédents ont permis de constater que le domaine de définition des différents carbures est fini et borné. Ainsi, seules certaines valeurs du rapport R permettent le calcul d'une quantité exacte de seconde source de « métaux » (TEOS pour le silicium ou TTIP pour le titane) à introduire de telle sorte que tout l'excédent de carbone soit consommé. En d'autres termes, le domaine d'existence également des carbures « purs » est borné et les fractions d'une phase par rapport à l'autre sont également limitées. Ainsi, la voie de synthèse moléculaire telle qu'elle est décrite ici présente un certain nombre de verrous notamment vis-à-vis de paramètres qu'il serait souhaitable de faire varier dans le cadre de cette investigation à savoir la fraction de TEOS par rapport à l'organosilane avant d'envisager une transposition avec le TTIP à la place du TEOS pour la mise en œuvre de matériaux finaux $SiC - TiC$.

4.2.2.2 Carbone efficace en fonction du précurseur silylée

4.2.2.2.1 Cas du $Sac - 3C3$

La réaction de décomposition du saccharose fonctionnalisé trois fois C3 ($Sac - 3C3$) est écrite dans l'Équation 4.8, celle-ci stipule une perte de masse théorique 37%. Or, comme cela peut être vu l'analyse ATG (Figure 4.17), une perte réelle de seulement 14% est observée. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cela. La première est que la réaction de décomposition est incomplète dans les conditions fixées. Ainsi, la totalité du carbone restera disponible lors de la réaction de carboréduction à 1550°C ce qui attribuerait au $Sac - 3C3$ une efficacité de carbone de 100%. La seconde explication qui est la plus probable consiste à affirmer que si une perte de masse au moins supérieure à la valeur théorique n'est pas observée c'est que les entités susceptibles de se décomposer étaient absentes de l'échantillon au moment du traitement thermique. En effet, la synthèse de ces précurseurs est une tâche délicate à mener du fait des nombreuses étapes à la fois de fonctionnalisation et de lavage. Ainsi, si l'étape de fonctionnalisation est mal effectuée, il se peut qu'au cours du lavage, les entités carbonées soient exclues du composé.

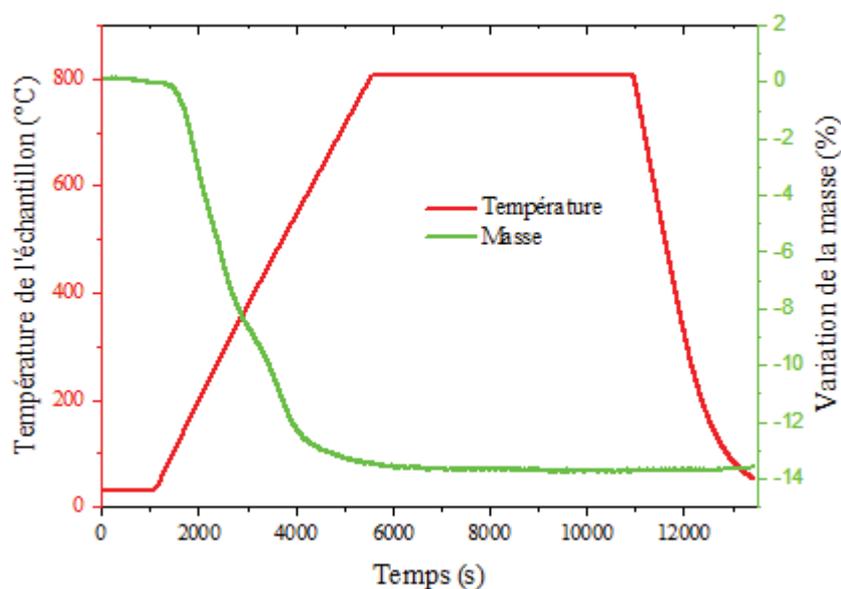
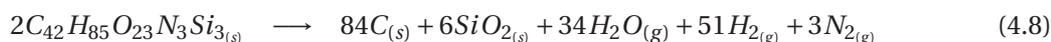
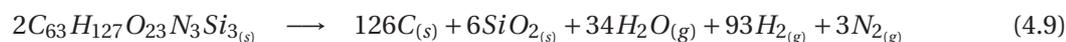


FIGURE 4.17 – Analyse ATG - décomposition Sac - 3C3

4.2.2.2.2 Cas du Sac-3C10

De la même façon que précédemment, du saccharose fonctionnalisé trois C10 (*Sac* – 3C10) a fait l'objet d'une analyse ATG (Figure 4.18). La réaction de décomposition du composé associé (Équation 4.9) prévoit une perte de masse théorique de 32% contre le 54% observées en réalité. Ainsi, sous l'hypothèse que cette perte excédentaire puisse être affectée au carbone plutôt qu'à la silice, il est possible de déterminer une efficacité du carbone dans ce précurseur qui est évaluée à 60%. Deux étapes de décomposition peuvent être distinguées sur l'analyse ATG, la première perte de masse peut être associée à la décomposition de la chaîne carbonée tandis que la seconde peut être affectée à celle du saccharose.



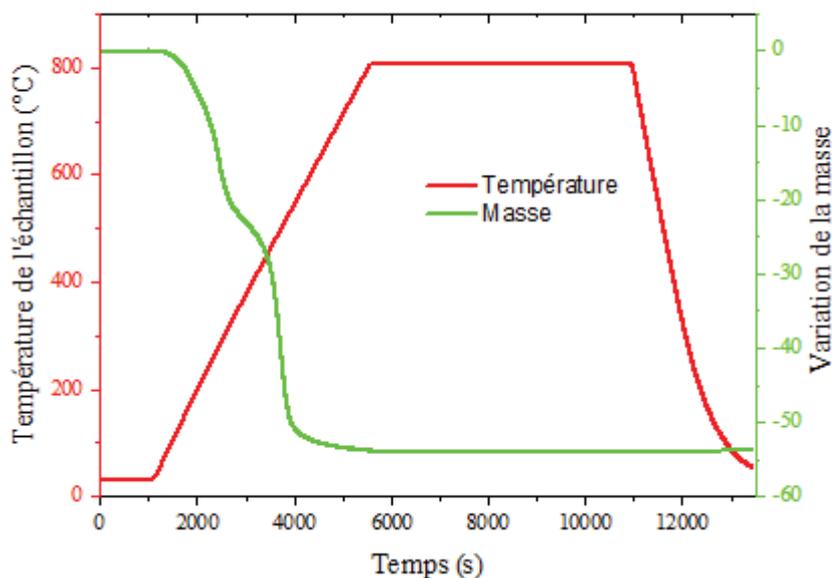


FIGURE 4.18 – Analyse ATG - décomposition Sac 3C10

4.2.2.3 Synthèse de carbures à partir des précurseurs fonctionnalisés

Les précurseurs élaborés ont fait l'objet des deux cycles de traitement thermique afin d'estimer leur aptitude à l'obtention de carbures. La co-condensation de l'organosilane avec le TEOS a été mise en place avec comme objectif d'introduire la quantité adéquate de TEOS pour la consommation du carbone supplémentaire initialement présent dans l'organosilane. Il peut être noté que l'échantillon élaboré à partir du *Sac* – 3C3 n'a pratiquement pas conduit à la formation de phase carbure *SiC* – *SiC*. Uniquement un pic ainsi qu'une bosse associés à la silice cristalline et amorphe, sont observés sur le diagramme de diffraction X (Figure 4.19) qui indique que l'introduction du TEOS même en quantité adapté conduit préférentiellement à la formation d'oxyde. Cela peut être due à la réactivité différente entre le TEOS et l'organosilane qui après le procédé sol-gel et les différents lavages ne conduisent pas aux stœchiométries adéquates pour la synthèse de carbures. Avec des chaînes en C3 sur le saccharose la marge de manœuvre semble trop faible. Cependant, le composé réalisé avec le C10 présente bien des pics relatifs à la phase carbure du silicium. Néanmoins, le même échantillon contient de l'oxyde silicium sous forme amorphe, qui est identifié par une bosse aux faibles angles sur le diagramme DRX, la présence de la phase oxyde peut s'expliquer de la même manière que précédemment. Le nombre de carbone de la chaîne étant plus important il y a au final plus de carbone disponible pour la carboréduction et la marge de manœuvre est un peu plus grande qu'avec le précurseur en chaîne C3.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ce résultat. La première est que la voie moléculaire utilisée pour l'élaboration de carbures mixtes est une méthode qui est difficile à mettre en œuvre. En effet, elle comporte de nombreuses étapes délicates à mener et une durée totale de synthèse assez conséquente (environ deux semaines par échantillon). La seconde conclusion est que la méthode a une efficacité relative quant à son aptitude à conduire à l'obtention de phases carbures. En effet, les marges de manœuvre ne sont pas assez souples pour envisager des phases carbures pures sans présence d'oxyde et donc il est difficile de considérer cette voie pour la synthèse de composite SiC-TiC avec les organosilanes que nous avons préparés. Ces résultats confirment des travaux antérieurs qui ont montré la difficulté de moyens dont on dispose pour la synthèse du β -SiC par voie moléculaire [9].

Ces deux limitations, nous ont conduit à nous orienter vers une troisième voie de synthèse située à mi-chemin entre la voie colloïdale et la voie moléculaire. Il s'agit de la méthode dite semi-moléculaire. Cette dernière devrait permettre de travailler avec des composés homogènes dans la mesure où les précurseurs de départ sont moléculaires, simplement elle ne comporte pas l'étape de fonctionnalisation de la source de carbone et devrait permettre d'avoir plus de possibilités en terme de flexibilité dans le choix des paramètres de synthèses.

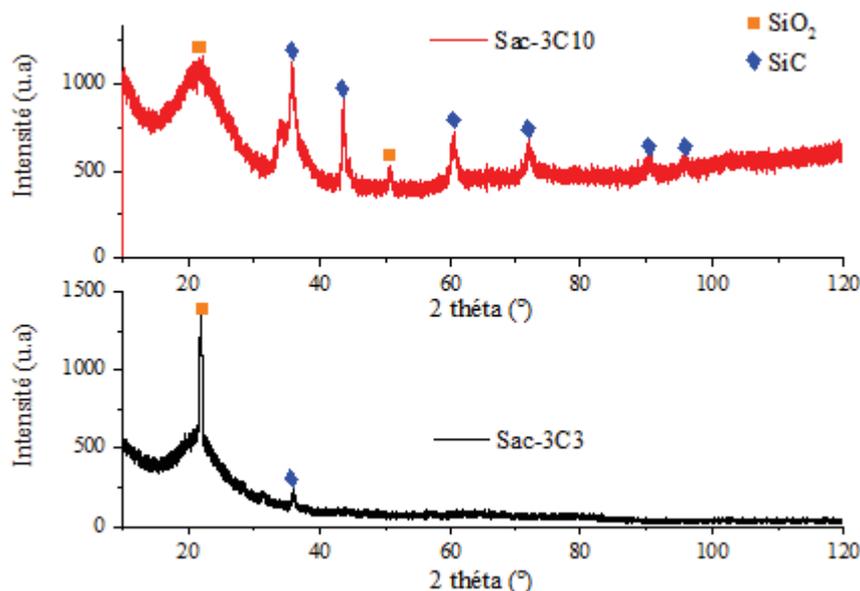


FIGURE 4.19 – Diagramme DRX des composés élaborés avec le Sac-3C3 et le Sac-3C10

4.2.3 Synthèse de carbures mixtes SiC-TiC par voie semi-moléculaire

La voie de synthèse dite semi-moléculaire est une méthode similaire à la moléculaire à ceci près que le précurseur de carbone ne fait pas l'objet d'une fonctionnalisation préalable (Figure 4.20). C'est-à-dire qu'il n'y a pas d'étape de formation de liaison chimique entre le saccharose et le précurseur de silicium, (TEOS dans le cas présent) avant la mise en œuvre des processus d'hydrolyse et de polycondensation.

Il s'agit d'une méthode qui a été mise en œuvre dans le cadre de nombreuses études pour l'élaboration de suspensions colloïdales stables à la fois d'oxydes mixtes et simples tels que le $SiO_2 - TiO_2$ [95], TiO_2 [96–99], ZrO_2 [100], etc. En effet, la voie offre la possibilité de contrôler la réactivité des précurseurs mis en œuvre par la maîtrise de leur taux d'hydrolyse permettant ainsi d'éviter tout phénomène de précipitation spontanée à la présence de la moindre molécule d'eau. Cette diminution de réactivité des précurseurs de type alcoxyde de métaux de transition vis-à-vis de l'humidité ambiante ou encore de l'eau d'hydrolyse [97] s'opère à travers la modification de leur chimie de surface grâce à des composés chimiques tels que les acides carboxyliques [100], l'acétylacétone [97–101], l'éthylène glycol [101], etc. qui par chélation permettent de stabiliser davantage les complexes qui contiendront alors un polydentate coordonné.

Les précurseurs d'oxydes utilisés dans le cadre de la présente étude sont donc de type alcoxyde et le carbone est toujours obtenu par décomposition du saccharose (Tableau 4.4). Les précurseurs d'oxydes utilisés ont ici des réactivités très différentes au point que l'un nécessite d'être catalysé tandis que l'autre a besoin d'être inhibé afin de contrôler au mieux l'avancement des différentes réactions. En effet, tétraéthylorthosilicate (TEOS) est un composé relativement stable et dont la réaction d'hydrolyse polycondensation conduisant à la formation d'oxyde nécessite l'emploi d'un catalyseur. Dans le cadre précis de cette étude, ce catalyseur est de type acide (*acide chlorhydrique* – HCl). Le tétraisopropoxyde de titane quant à lui fait l'objet d'une complexation par chélation avec de l'acide citrique dans le but de diminuer sa réactivité vis-à-vis de l'hydrolyse [97–102]. Ce mécanisme de chélation correspond à la formation d'au moins deux liaisons de coordination entre le cation métallique (Ti) et les groupements hydroxyles de l'acide citrique.

Le choix de l'acide citrique comme agent chélatant tient au fait que ce dernier ne devrait pas modifier la teneur en carbone du système. En effet, l'étude par analyse ATG a permis de conclure qu'à l'issue de l'étape de traitement thermique à 800°C, que l'acide citrique se décomposait principalement en CO_2 et H_2O en laissant moins de 2% de carbone résiduel (Figure 4.21).

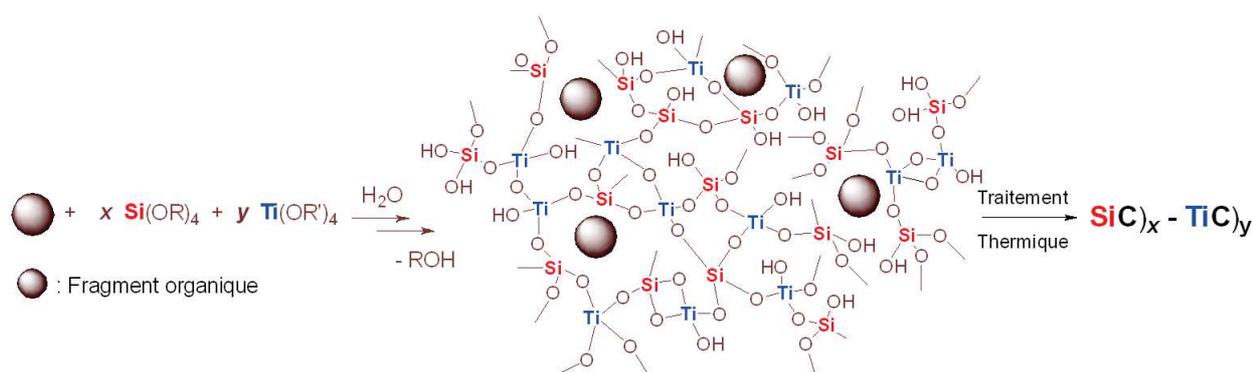


FIGURE 4.20 – Approche semi-moléculaire pour la mise en œuvre de matériaux hybride

TABLE 4.4 – Liste des précurseurs employés pour la synthèse semi-moléculaire

Composés	Formule	Pureté	Fournisseur	Rôle
Orthosilicate de tétraéthyl (TEOS)	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{O}_4\text{Si}$	98%	Sigma-Aldrich	Précurseur SiO_2
Tétraisopropoxide de titane (TTIP)	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	97%	Sigma-Aldrich	Précurseur TiO_2
Acide citrique (AC)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99.5%	Sigma-Aldrich	Complexation TTIP
Saccharose (Sac)	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	99%	Alpha-Easer	Précurseur C
Acide chlorhydrique	HCl	37%	Sigma-Aldrich	Catalyseur TEOS

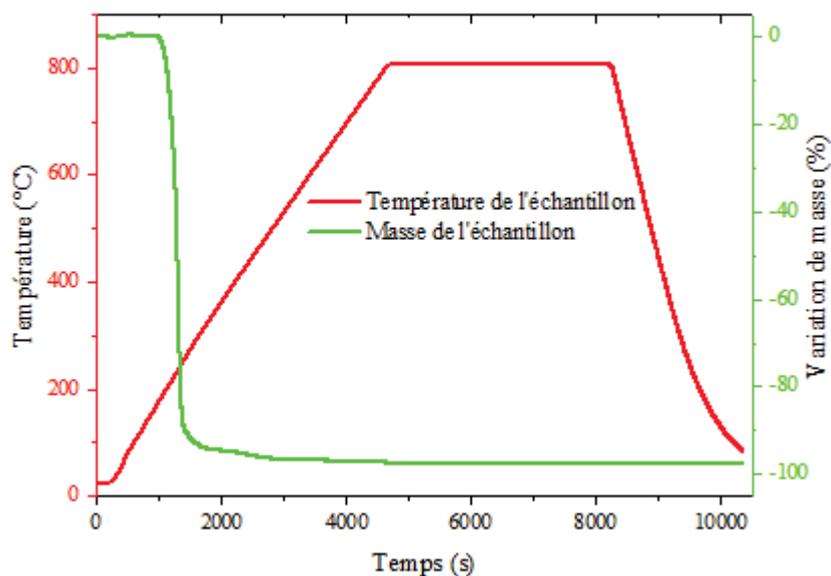


FIGURE 4.21 – Analyse ATG de l'acide citrique

4.2.3.1 Procédure de synthèse

La procédure de synthèse est décrite dans la Figure 4.22, il faut noter que tout le long des différentes étapes, le système est maintenu sous atmosphère inerte par balayage d'argon (Ar) car les composés mis en œuvre ont une telle sensibilité vis-à-vis de la molécule d'eau y compris celles présentes dans l'atmosphère ambiante qui suffiraient à les faire réagir (Figure 4.23). L'eau pour l'hydrolyse des précurseurs est introduite sous la forme d'acide chlorhydrique afin de jouer par la même occasion le rôle de catalyseur de la réaction d'hydrolyse polycondensation du TEOS en maintenant le pH à la valeur désirée à savoir environ 2 (ce qui correspond à la valeur du point isoélectrique de la silice). Sa quantité est calculée à travers le rapport r qui est le ratio des quantités de matières d'eau et celles d'oxydes ($TiO_2 + SiO_2$) et prendra comme valeur 4 ou 8. L'agent chélatant permettant le contrôle de la réaction d'hydrolyse du TTIP est introduit à raison de 2,5 fois la quantité de matière de ce dernier.

La méthode consiste alors aux opérations suivantes :

- Préparation de deux solutions
 - L'une est constituée de saccharose dissout dans l'eau dont la quantité est calculée à travers le rapport $r = n_{H_2O}/n_{MO_2} = 4$ ou 8 (solution A)
 - La seconde est une solution d'acide citrique (AC) ($n_{AC} = 2,5 * n_T TIP$ dissous dans l'éthanol absolu (solution B)
- Prélèvement de la quantité exacte de TTIP et introduction dans le ballon tricol
- Incorporation de la solution B au TTIP Goutte Par Goutte + Agitation Mécanique et Chauffage à $90^\circ C$, jusqu'à obtention d'une Solution Homogène
- Introduction du TEOS dans le mélange dans les mêmes conditions que la solution B

La réaction avance ensuite à travers des changements successifs de couleur (jaune après quelques minutes puis marron, jusqu'à tendre vers le noir/marron foncé) (Figure 4.25). La gélification survient alors au bout de 24h à travers la formation d'un réseau tridimensionnel constitué de particules solides dispersées dans une phase liquide. La dernière étape consiste donc à extraire cette phase liquide par chauffage et mise sous vide contrôlée afin d'éviter tout phénomène de drainage (Figure 4.24).

La figure suivante (Figure 4.25) illustre les différentes étapes de l'évolution du système au cours du processus de synthèse jusqu'à l'obtention de la poudre qui fera l'objet d'un traitement thermique identique à celui mis en œuvre dans les voies colloïdale et moléculaire. Avant traitement thermique, le gel humide est séché au lyophilisateur pendant 48h puis broyé manuellement ensuite tamisé (ouverture $300 \mu m$) afin simplement de désagglomérer.

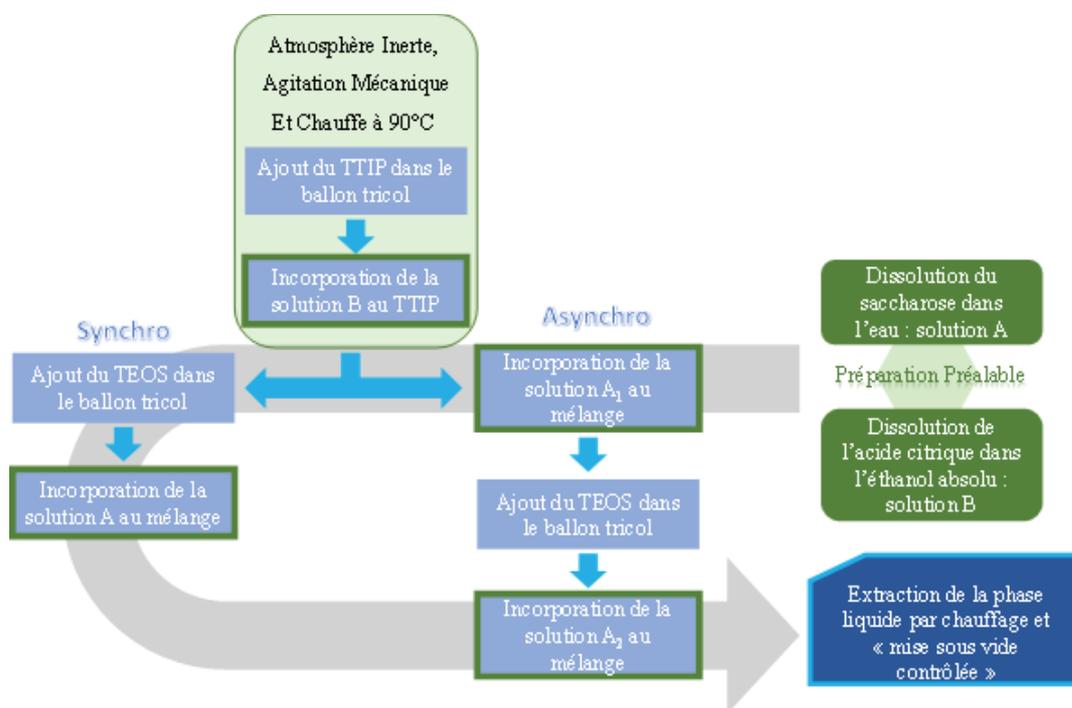


FIGURE 4.22 – Procédure de synthèse

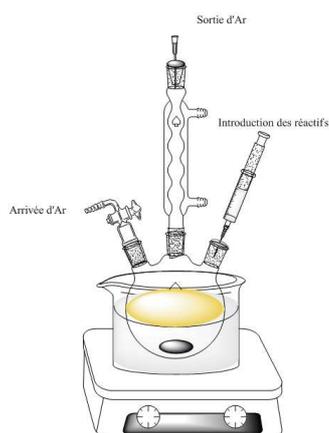


FIGURE 4.23 – Schéma du montage à reflux

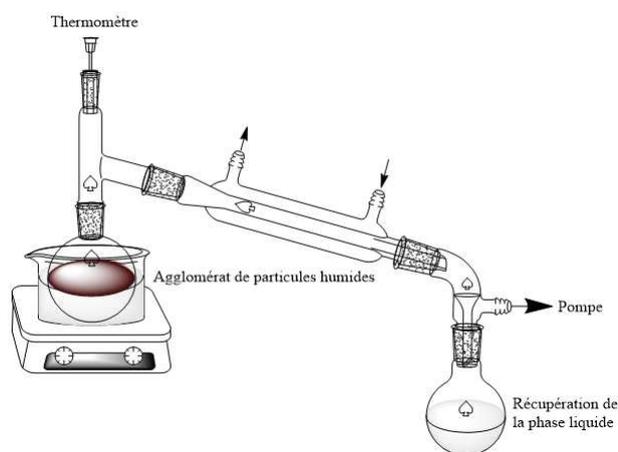


FIGURE 4.24 – Schéma d'extraction de la phase liquide

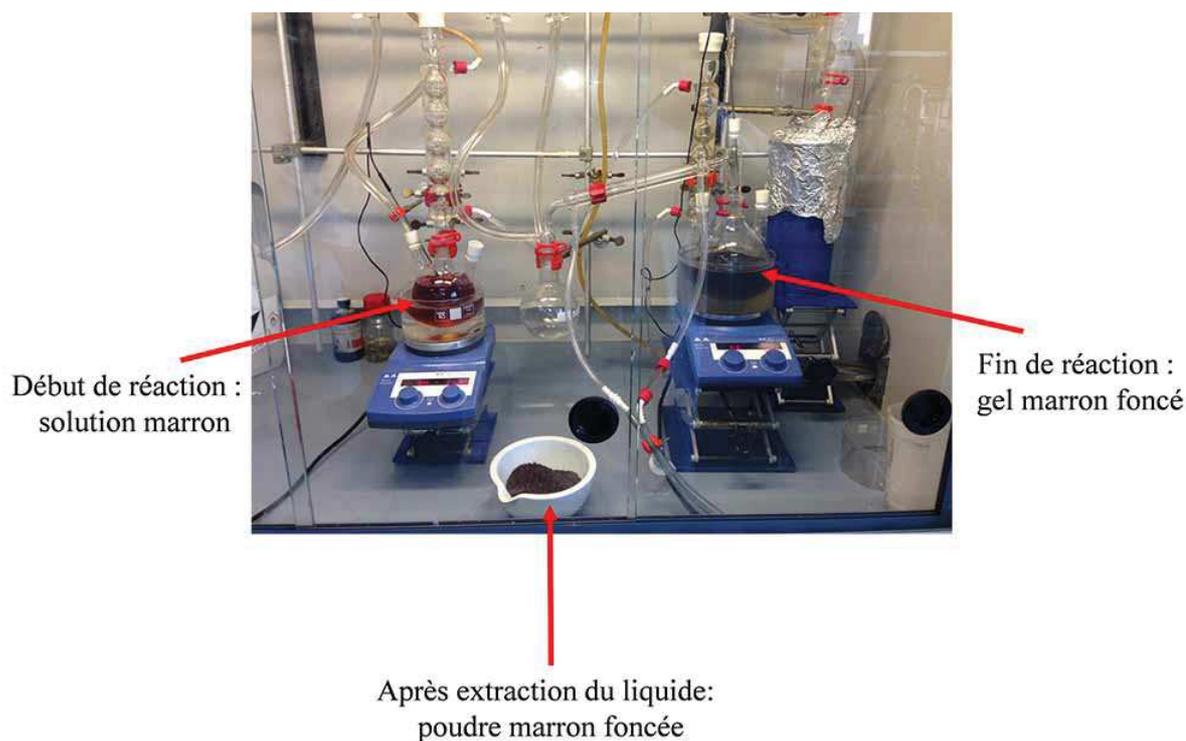


FIGURE 4.25 – Illustration des états d'avancement de la procédure de synthèse

Plusieurs composites de compositions variables (10-20-30-50% molaires de TiC) ont été réalisés par cette voie (Tableau 4.5). Le choix des échantillons a été fait sur la base d'un plan d'expérience (construction et interprétation des résultats sont présentées dans l'annexe B). Un nombre total de 16 échantillons ont été synthétisés. Ils diffèrent par leur composition mais également à travers une modification du protocole de synthèse qui s'est traduit par l'introduction d'un paramètre de synthèse supplémentaire dans le plan d'expérience. Ce paramètre « synchro » ou « asynchro » traduit l'introduction simultanée ou décalée des précurseurs d'alcoxyde. Ce changement de protocole lors de la synthèse pourrait conduire dans le cas asynchro à l'obtention de céramiques de type cœur-coquille où l'on aurait un noyau de TiC sur lequel sera déposée une couche de SiC . Ce type d'architecture a fait l'objet de nombreuses études dans des domaines comme le biomédical, le développement d'électrode, etc. D'une manière générale, son obtention passe par la mise en œuvre de procédés utilisant des émulsions ou des substrats préformés afin de déposer ou de faire croître la seconde phase par-dessus de la première [103, 104]. Mais de récentes études visent à élaborer des céramiques non-oxydes possédant une architecture de type cœur-coquille et cela de manière *in-situ* à travers des réactions de polymérisation minérale avec des précurseurs organométalliques et des étapes de fonctionnalisation surfacique (Thèse au SPCTS Limoges : Elaboration de Nanocomposites cœur-coquille SiC/ZrC

Une telle configuration présenterait des avantages certains vis-à-vis de la tenue à l'oxydation du matériau final car le carbure de silicium jouerait alors un rôle de couche de protection. Au niveau des

paramètres liés à la composition du matériau, il a été choisi de faire varier le pourcentage de titane à travers la fraction F qui évoluera entre 10% et 50%. La quantité de carbone introduite est également modulée par le biais du rapport R qui prend pour valeurs 1 - 1,2 - 1,5 et 1,7. Pour finir le dernier paramètre concerne la quantité d'eau introduite pour hydrolyser les différents alcoxydes. Celle-ci a une influence sur le temps de gel mais peut également conditionner le degré d'homogénéité du composé final car en effet, les forts taux d'hydrolyse conduisent parfois à des phénomènes de démixtion de phase au détriment de la gélification. C'est pourquoi d'une manière générale il est préférable de travailler avec des valeurs de r_{H_2O} comprise entre 4 et 8 (ils correspondent au rapport des concentrations d'eau et d'alcoxyde). Cet intervalle regroupe les valeurs optimales de ce paramètre et c'est dans ces conditions que les synthèses ont été effectuées dans le cadre de cette étude.

TABLE 4.5 – Tableau des compositions réalisées - voie semi-moléculaire

Echantillons	F	R
E01	10%	1,0
E53	50%	1,2
E25	20%	1,5
E45	30%	1,7
E50	50%	1,0
E06	10%	1,2
E42	30%	1,5
E30	20%	1,7
E19	20%	1,0
E39	30%	1,2
E11	10%	1,5
E63	50%	1,7
E36	30%	1,0
E24	20%	1,2
E60	50%	1,5
E16	10%	1,7

4.2.3.2 Résultats d'analyses : voie semi-moléculaire

4.2.3.2.1 Analyses DRX

Comme l'illustre parfaitement les diagrammes DRX, l'ensemble des échantillons préparés par la voie de synthèse semi-moléculaire est constitué à première vue essentiellement des phases recherchées c'est-à-dire du *SiC* et du *TiC*. En effet, à l'exception de l'échantillon E01 (F = 10% et R = 1) qui présente un pic relatif à la phase cristobalite de l'oxyde de silicium, tous les autres sont constitués uniquement de carbures de silicium et de titane dont les pics sont clairement identifiés (Figure 4.26, Figure 4.27, Figure 4.28 et Figure 4.29). En analysant plus attentivement les diagrammes, il peut être remarqué que certains présentent une bosse (aux faibles angles) attribuée à la présence d'une phase amorphe qui

par la suite a été identifiée comme étant du carbone excédentaire. Les analyses permettent d'affirmer que la voie semi-moléculaire est parfaitement adaptée pour la synthèse de composite $SiC - TiC$ dans les conditions de température et de durée de traitement thermique établies. En effet, contrairement à la voie colloïdale et même moléculaire où la totalité des échantillons contenait des phases oxydes que ce soit en condition de sous ou de sur-stœchiométrie en carbone, cela n'est pas le cas ici. De plus, de manière qualitative, la largeur des pics de diffraction laisse supposer que les particules synthétisées sont de taille relativement petite comparativement à celles issues de la voie colloïdale qui présentaient des pics beaucoup plus fins.

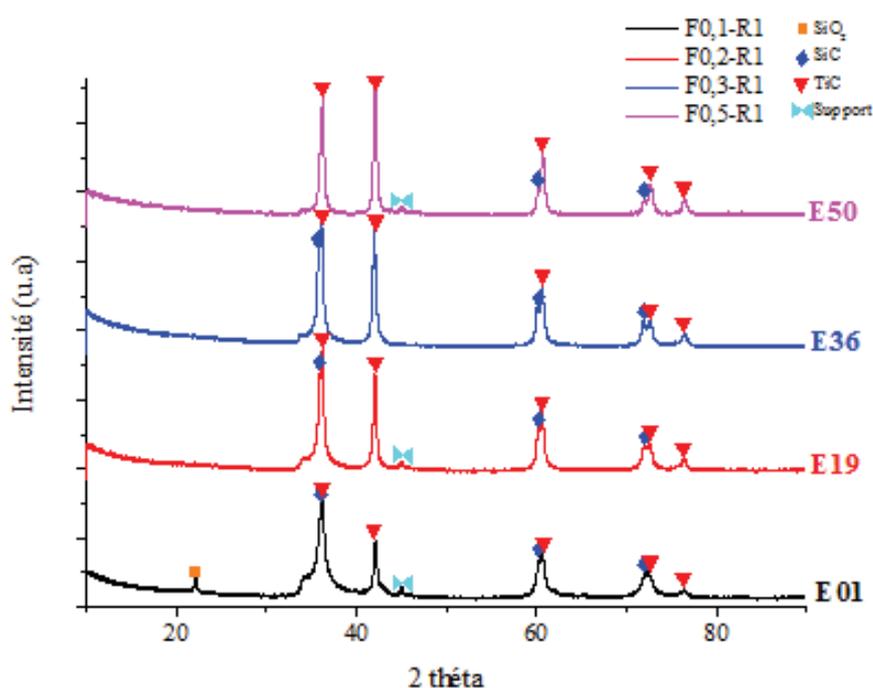


FIGURE 4.26 – Diagramme DRX-1 voie moléculaire R = 1

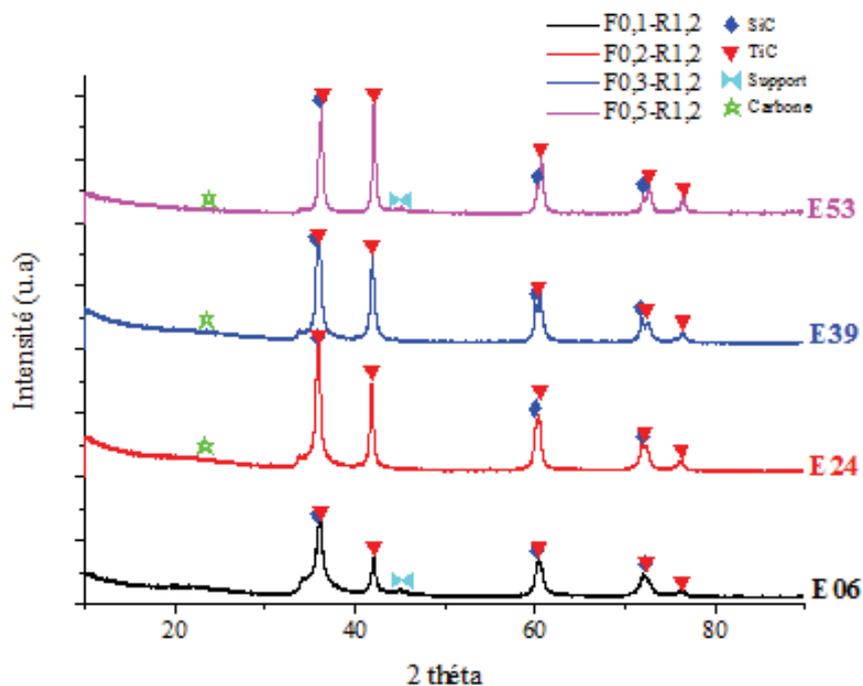


FIGURE 4.27 – Diagramme DRX-2 voie semi-moléculaire R = 1,2

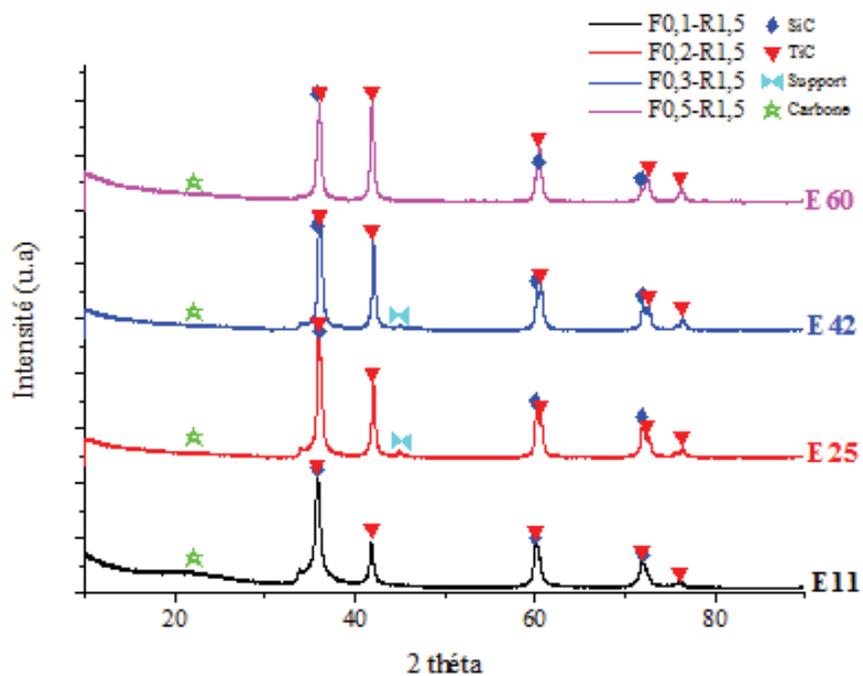


FIGURE 4.28 – Diagramme DRX-3 voie semi-moléculaire R = 1,5

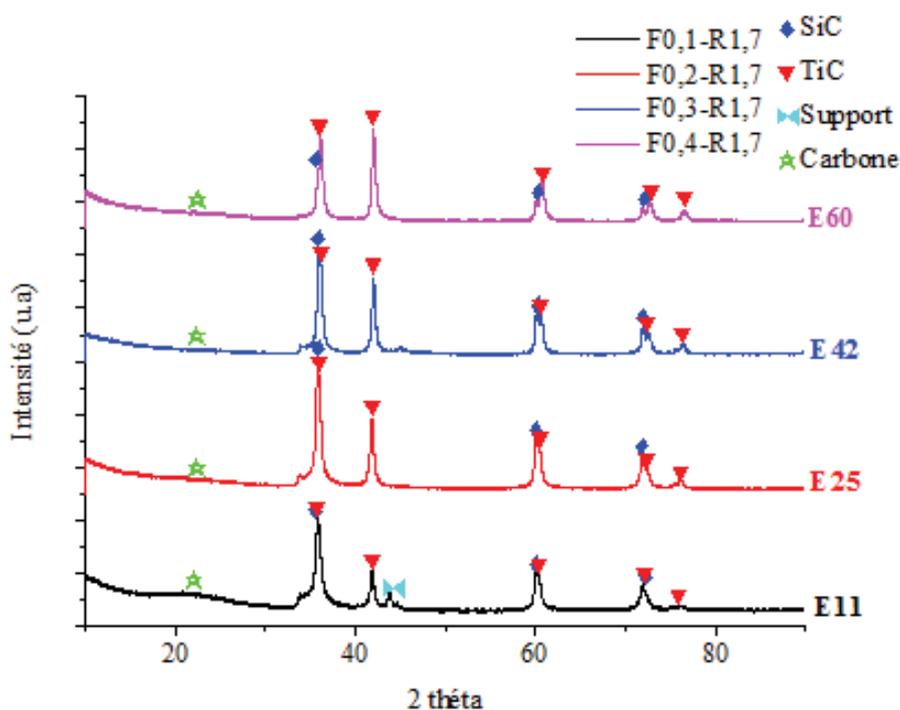


FIGURE 4.29 – Diagramme DRX-4 voie semi-moléculaire R = 1,7

4.2.3.2.2 Analyses MEB

L'image MEB de la Figure 4.31 illustre assez bien les possibilités offertes par la voie de synthèse tant du point de vue du contrôle de la taille des entités que de leur agencement les unes par rapport aux autres. En effet, on y voit de petites particules de SiO_2 déposées sur des plus grosses et qui sont du TiO_2 . La Figure 4.30 issue d'une analyse DLS effectuée sur une quantité d'échantillon prélevé lors du processus d'hydrolyse polycondensation (donc avant la gélification), permet de donner une idée des distributions de taille de ces particules qui sont centrées autour de la dizaine et de la centaine de nanomètre, les premiers étant de la silice et les seconds de l'oxyde de titane.

Il s'agit d'une mise en œuvre de la « procédure asynchro » au niveau de la méthode de mélange (voir Annexe B). Ainsi, il a été possible de former des particules de TiO_2 par hydrolyse polycondensation du TTIP sur lesquelles se sont déposées des particules de SiO_2 issues du TEOS (Figure 4.31). Cette affirmation est confortée par les clichés MEB de cartographie des éléments silicium et titane (Figure 4.32). Une analyse DLS réalisée sur un échantillon, prélevé avant gélification du système, permet de conforter ces observations. En effet, elle met en évidence deux distributions de taille de particules pouvant être attribuées aux deux phases présentes.

Dans les conditions de synthèse établies avec un pH compris entre 2 et 3, les particules d'oxyde de

titane sont chargées positivement (point isoélectrique = 6,2) [96,97] contrairement aux particules de silice qui sont chargées négativement (point isoélectrique =2) [105]. Compte tenu de cette différence de point isoélectrique, nous pouvons concevoir qu'il puisse exister une attraction électrostatique entre les particules de titane et de silice. Cela serait favorable à la formation d'un dépôt de silice sur de l'oxyde de titane qui à l'issue de la carboréduction conduirait à une céramique de type cœur-coquille. Une telle configuration pourrait présenter de meilleure tenue à l'oxydation comparativement à un composite constitué de phases juxtaposées. En effet, le SiC en surface servirait alors de couche protectrice vis-à-vis du TiC . Toutefois, à la vue des clichés MEB (Figure 4.31) cette architecture cœur-coquille n'est pas clairement identifiée.

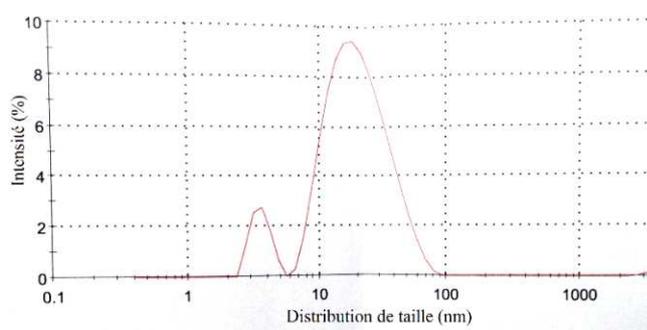


FIGURE 4.30 – Distribution de taille par DLS (précurseurs $SiO_2 - TiO_2$ -asynchro)

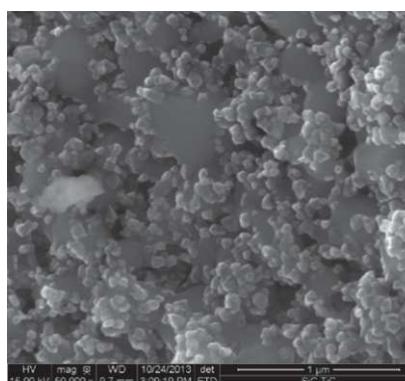
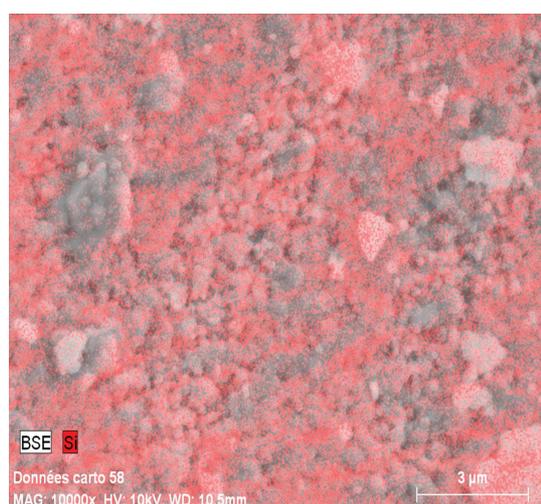
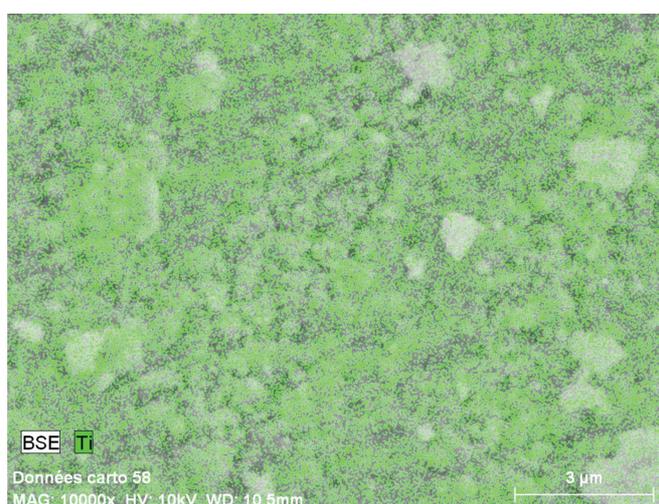


FIGURE 4.31 – Observation MEB - (précurseurs $SiO_2 - TiO_2$ -asynchro)



(a) Silicium



(b) Titane

FIGURE 4.32 – Observation MEB - Cartographie $SiC - TiC$ (50%) semi-moléculaire

De façon similaire, les clichés MEB des Figure 4.33 et Figure 4.34 illustrant l'échantillon E01 (F = 10% et R = 1) montrent la structure nanocomposite obtenue par voie semi-moléculaire. Les particules de *TiC* correspondant aux zones claires qui sont entourées de zones plus sombres pouvant être associées au *SiC*. Les images ont été réalisées avec un détecteur d'électrons électrodifusés permettant l'observation des contrastes chimiques, ainsi les éléments les plus lourds ayant une plus grande densité électronique apparaissent plus clairs. La taille caractéristique des particules est d'environ une centaine de nanomètres.

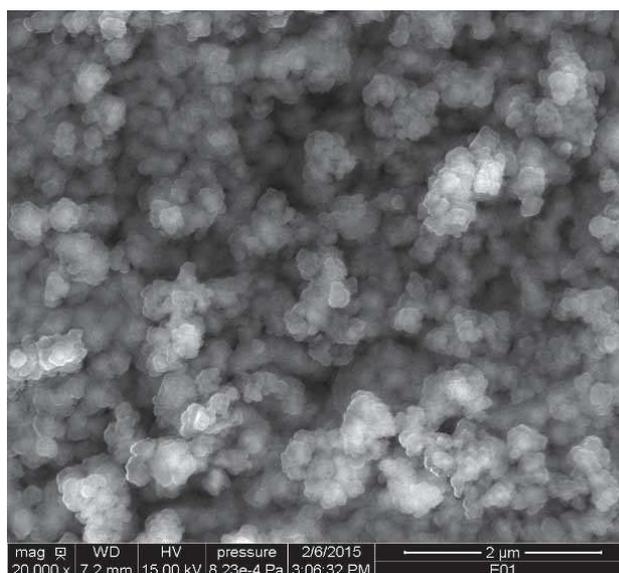


FIGURE 4.33 – Observation MEB-1 voie semi-moléculaire E01

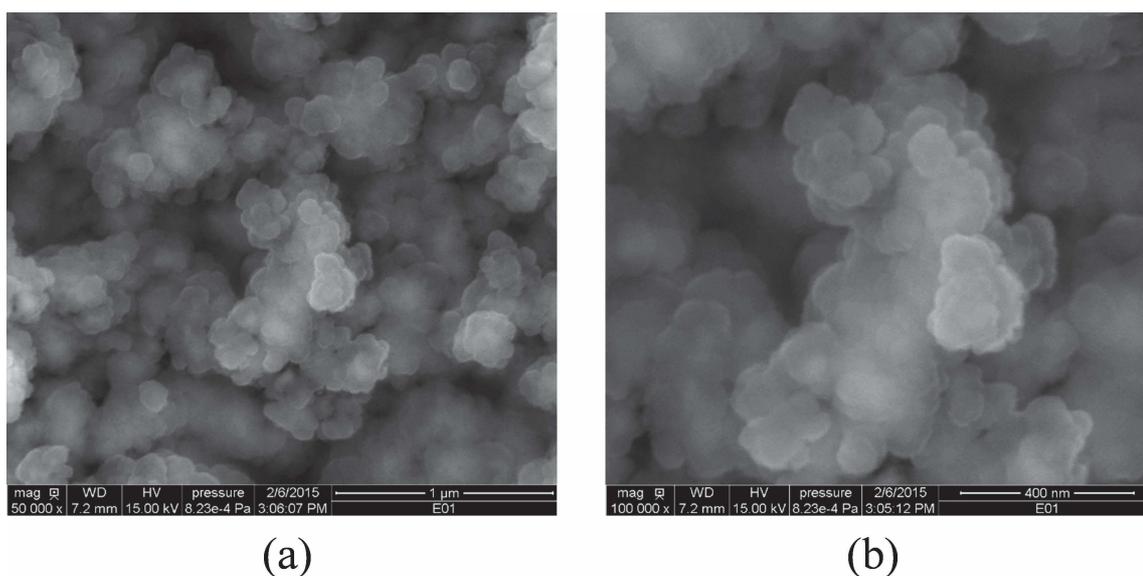


FIGURE 4.34 – Observation MEB-2 voie semi-moléculaire E01

Afin de mettre en évidence l'homogénéité en composition des échantillons synthétisés, des cartographies ont été réalisées. Les Figure 4.35 et Figure 4.36 illustrent les résultats obtenus sur l'échantillon E53 (F=50% et R=1,2). Les images du *Si*, *Ti* et *C* sont relativement homogènes ce qui semble indiquer que les deux phases (*SiC*, *TiC*) sont uniformément distribuées dans l'ensemble du volume de l'échantillon. De plus, la taille des particules élémentaires semble être de l'ordre de la centaine de nanomètre soulignant une fois de plus le caractère fortement interpénétré des deux phases élaborées.

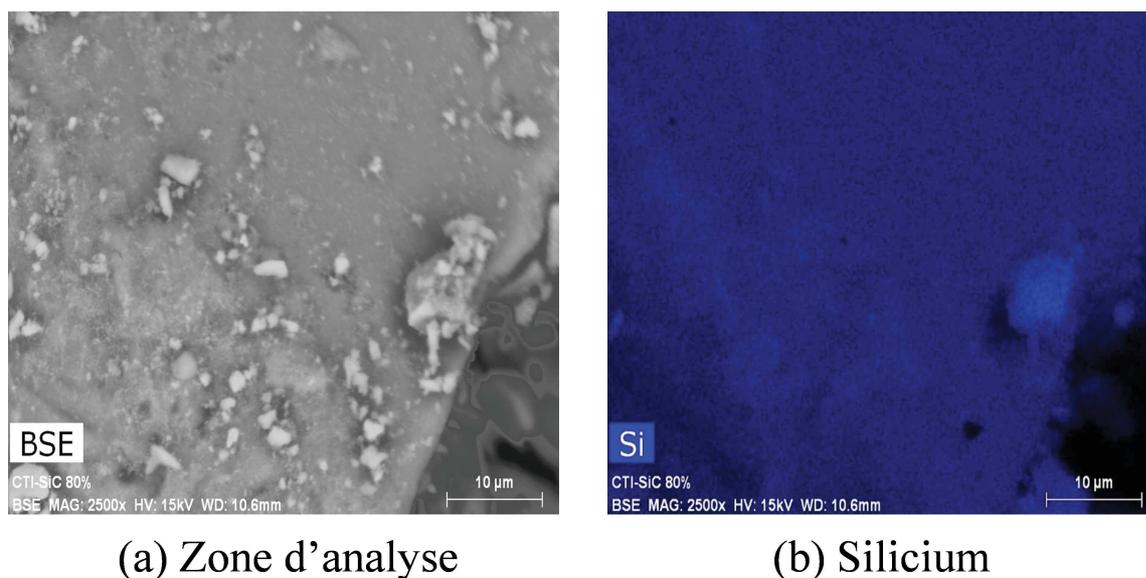


FIGURE 4.35 – Observation MEB-1 voie semi-moléculaire E53 (F=50% et R=1,2)

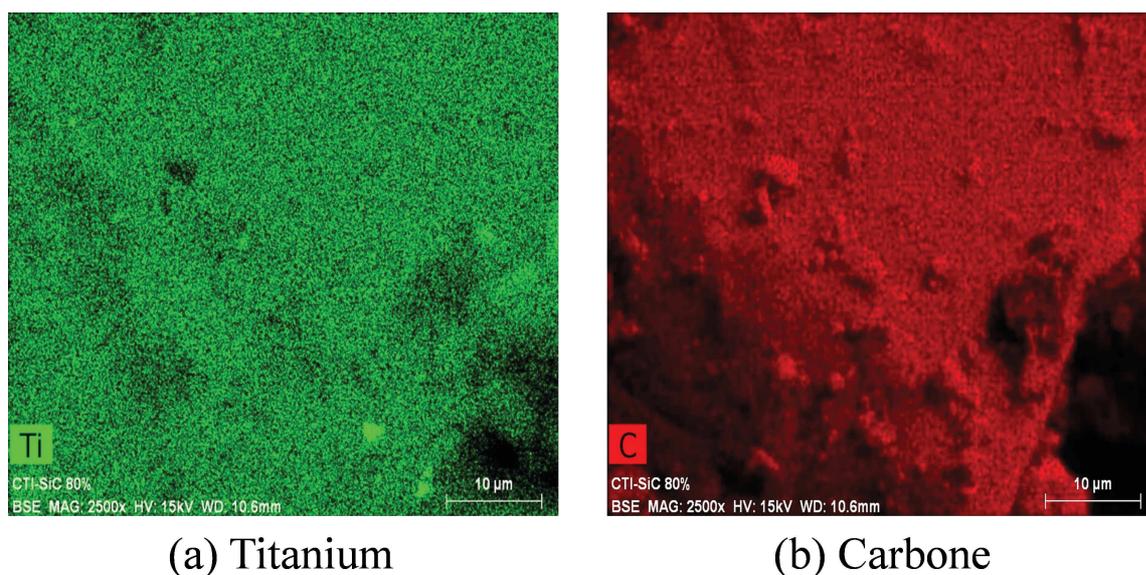


FIGURE 4.36 – Observation MEB-2 BSE voie moléculaire E53 (F=50% et R=1,2)

4.2.3.2.3 Analyses carbone

Une grande partie des échantillons présente un excès en carbone comme le montre l'histogramme de la Figure 4.37. Pour certains échantillons, les teneurs mesurées représentent un excès de carbone libre d'environ 20% massiques. Il avait été établi à l'issue de l'étude sur la voie colloïdale que le mécanisme de décomposition du saccharose lors de la carboréduction du TiO_2 n'était pas directement transposable au cas du composite $SiO_2 - TiO_2$ (en grande quantité) ainsi que le rapport $R = 1,7$ correspondait à la stœchiométrie pour l'obtention du carbure de titane (qui se forme à plus basse température y compris dans les zones un peu plus froides du four). De fait, cela avait conduit à un excès de carbone qui ne dépassait guère les 7% massiques dans les échantillons élaborés par voie colloïdale. Les teneurs en carbone mesurées sont bien supérieures à présent ce qui semble indiquer qu'une seconde source est opérante lors de la synthèse par voie semi-moléculaire.

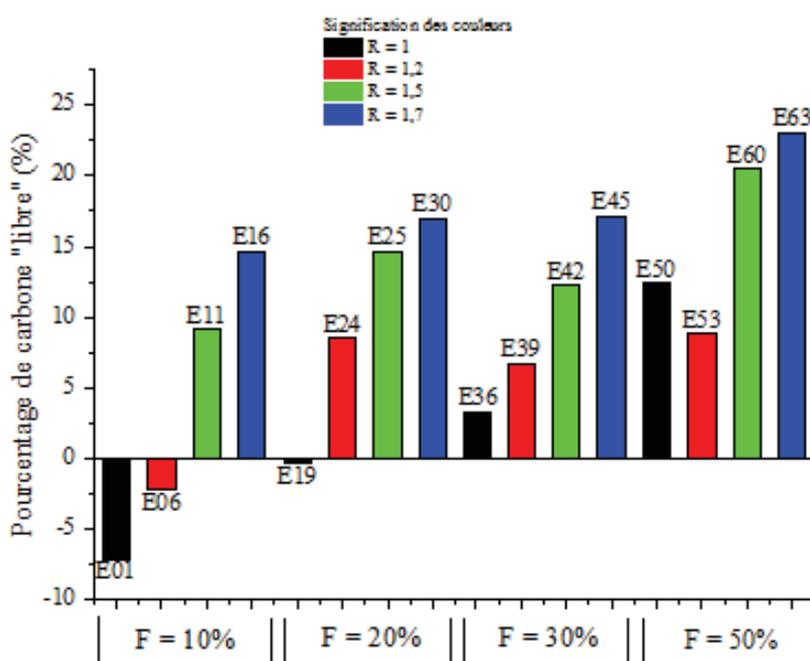


FIGURE 4.37 – Teneur en carbone "libre" - voie semi-moléculaire

Le constituant susceptible d'être à l'origine de ce phénomène est l'acide citrique utilisé comme agent complexant du tétra-isopropoxide de titane. Cette hypothèse semble fondée puisque l'augmentation de la quantité de carbone libre excédentaire est en corrélation avec celle de la fraction molaire de titane qui implique à son tour une augmentation de la quantité d'acide citrique introduite.

Toutefois, la décomposition préalable de l'acide citrique « libre » à 800°C avait conduit à moins

de 2% de carbone résiduel. Les résultats actuels montrent clairement que les mécanismes de décomposition de l'acide citrique sont différents selon qu'il est « libre » ou engagé dans la formation d'un complexe avec le TiO_2 .

Sur la base de la précédente hypothèse, un rapport R^* corrigé peut être déterminé en tenant compte de la contribution de l'acide citrique. Ce rapport se calcule de la manière suivante :

$$R^* = \frac{12}{3} * \frac{n_{C_{12}H_{22}O_{11}}}{n_{TiO_2} + n_{SiO_2}} + \frac{6}{3} * \frac{n_{C_6H_8O_7}}{n_{TiO_2} + n_{SiO_2}} \quad (4.10)$$

Cette relation repose sur l'hypothèse selon laquelle la décomposition à la fois du saccharose et de l'acide citrique conduirait à un nombre égal d'atomes de carbone que celui initialement présent dans les composés de départ. Sur la base de ce nouveau paramètre il semble clair que la quantité de carbone introduite ait été sous-évaluée. En effet, il s'agit en fait du rapport R initialement introduit plus la contribution de l'acide citrique (second terme).

TABLE 4.6 – Analyse carbone et carbone « libre » - voie semi-moléculaire

Echantillons	R^*	Carbone total	carbone idéal	Carbone libre
E01	1,5	21,50%	28,57%	-7,07%
E53	3,7	32,80%	24,00%	8,80%
E25	2,5	41,90%	27,27%	14,63%
E45	3,2	43,20%	26,09%	17,11%
E50	3,0	36,40%	24,00%	12,40%
E06	1,7	26,40%	28,57%	-2,17%
E42	3,0	38,30%	26,09%	12,21%
E30	2,7	44,20%	27,27%	16,93%
E19	1,8	26,90%	27,27%	-0,37%
E39	2,7	32,80%	26,09%	6,71%
E11	2,0	37,70%	28,57%	9,13%
E63	4,3	47%	24,00%	23,00%
E36	2,2	29,40%	26,09%	3,31%
E24	2,2	35,75%	27,27%	8,48%
E60	4,0	44,47%	24,00%	20,47%
E16	2,2	43,22%	28,57%	14,65%

4.2.3.2.4 Influence du carbone libre sur les propriétés optiques

Compte tenu des teneurs excessives de carbone dans les échantillons élaborés par voie semi-moléculaire et l'influence certaine que cela peut avoir sur les propriétés mécaniques, il convenait d'estimer les répercussions de cet excès de carbone sur les propriétés optiques. Pour se faire, du

saccharose a été décomposé à 800°C afin d'obtenir du carbone. Ce dernier a ensuite été introduit à différente teneur dans du TiC stœchiométrique. Les valeurs de carbone libre ont donc été volontairement modulées entre 1% et 10%. Le mélange carbone + carbure de titane ont été placé dans un broyeur planétaire pendant 5 min afin d'homogénéiser la distribution des différents constituants. Puis les propriétés optiques (réflectance) de l'ensemble des échantillons ont été mesurées et leurs émissivités ont été déterminées par le calcul (Figure 4.38). L'analyse des données optiques permet donc de montrer que pour des teneurs de carbone relativement faibles (c'est-à-dire moins de 10% massique), les répercussions sur les propriétés optiques (émissivités dans l'infrarouge) n'étaient pas notables. Néanmoins, il est connu que la présence de carbone libre dans les récepteurs solaires est quelque chose de néfaste vis-à-vis de la tenue mécanique car ce dernier s'oxyde à des températures relativement basses (à partir de 400°C) [49, 106].

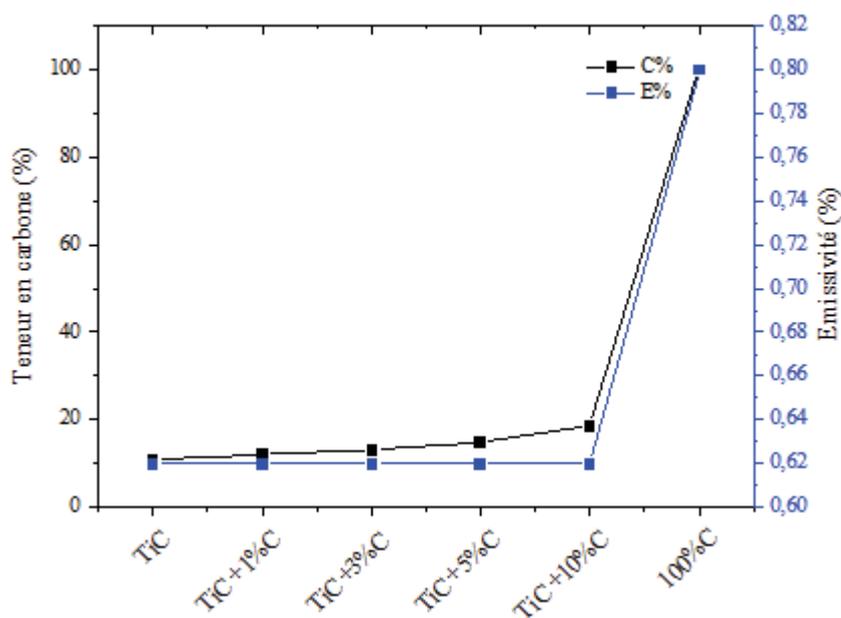
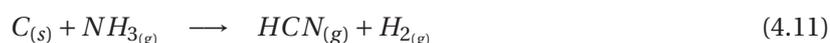


FIGURE 4.38 – Influence du carbone libre sur les propriétés optiques

4.2.3.2.5 Purification par traitement sous ammoniac

Dans le but d'extraire le carbone excédentaire, une procédure consistant à traiter thermiquement à 800°C sous flux d'ammoniac [72] les échantillons élaborés par voie semi-moléculaire a été étudiée. Le carbone est extrait sous forme de $HCN_{(g)}$ [72] selon réaction suivante.



Les différents échantillons de types $TiC + C$ préparés précédemment et présentant des teneurs en carbone variant de 1% à 10% massiques ont été traités thermiquement sous flux d'ammoniac à différentes températures et durées de palier. Il s'agissait de composés élaborés à partir d'échantillon TiC pur auquel on avait introduit volontairement du carbone libre excédentaire de telle sorte qu'il y ait respectivement une teneur de 1-3-5 et 10%. Cette étude conclut que le traitement sous flux d'ammoniac permet l'extraction du carbone. L'efficacité d'extraction augmente à mesure que la température et/ou la durée du palier augmente entre 600°C et 800°C pendant 1h, 2h ou 4h. Cependant, à partir de 800°C quel que soit la durée du palier, l'efficacité d'extraction n'excède pas les 80% (Figure 4.39). Pour remédier à cela, une solution pourrait consister à augmenter la température, mais dans ce cas, le système est exposé à des phénomènes de nitruration. En effet, comme l'ont montré de nombreuses études [107, 108], le titane possède une forte affinité avec l'atome d'azote, de plus l'ammoniac est un agent fortement nitrurant [109]. Cela fait que la formation de nitrure pourrait survenir pour des températures au-delà de 800°C.

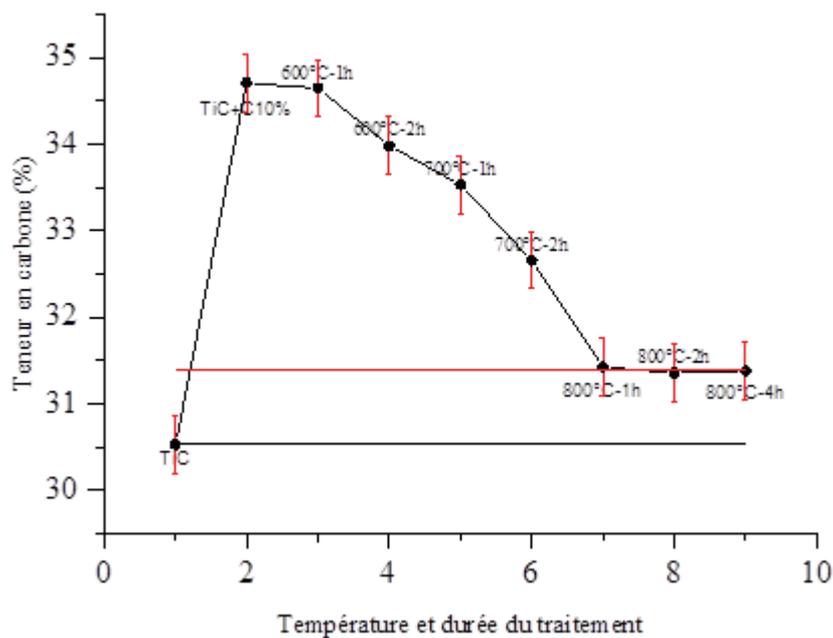


FIGURE 4.39 – Extraction du carbone libre sous ammoniac sur $TiC + 10\%C$

Ainsi, l'ensemble des échantillons $SiC - TiC$ synthétisé par voie semi-moléculaire ont fait l'objet d'un traitement thermique sous flux d'ammoniac à 800°C pendant 4h (Figure III 41). Ce processus d'extraction du carbone « libre » s'est avéré peu efficace au vu des quantités traitées (10 g). En effet, au mieux, une efficacité d'extraction de 20% du carbone libre a été être observé même après plusieurs traitements successifs (Figure 4.40) tandis que cette valeur était de 80% lors des essais dans le cadre

de l'étude précédente sur des petites quantités. Cette décroissance du rendement a été attribuée aux grandes quantités de poudre traitée ici comparativement à l'étude précédente où seulement une masse de 1 g faisait l'objet du traitement.

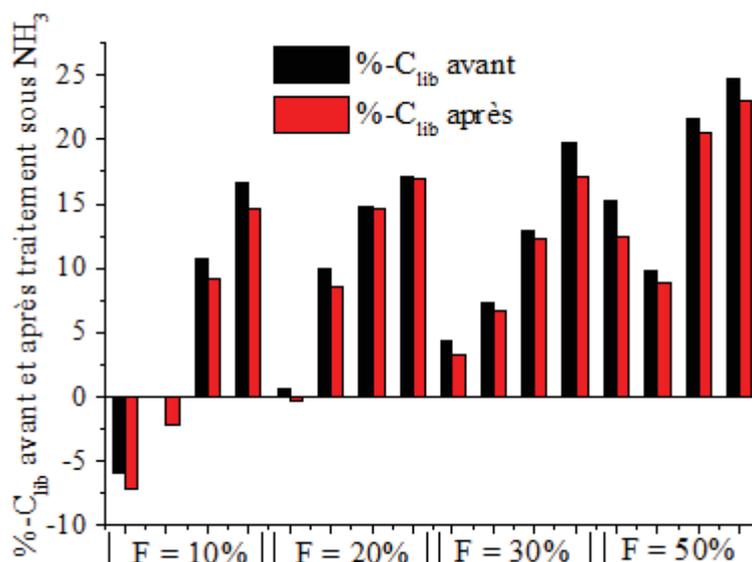


FIGURE 4.40 – Teneur en carbone libre avant et après traitement sous NH_3

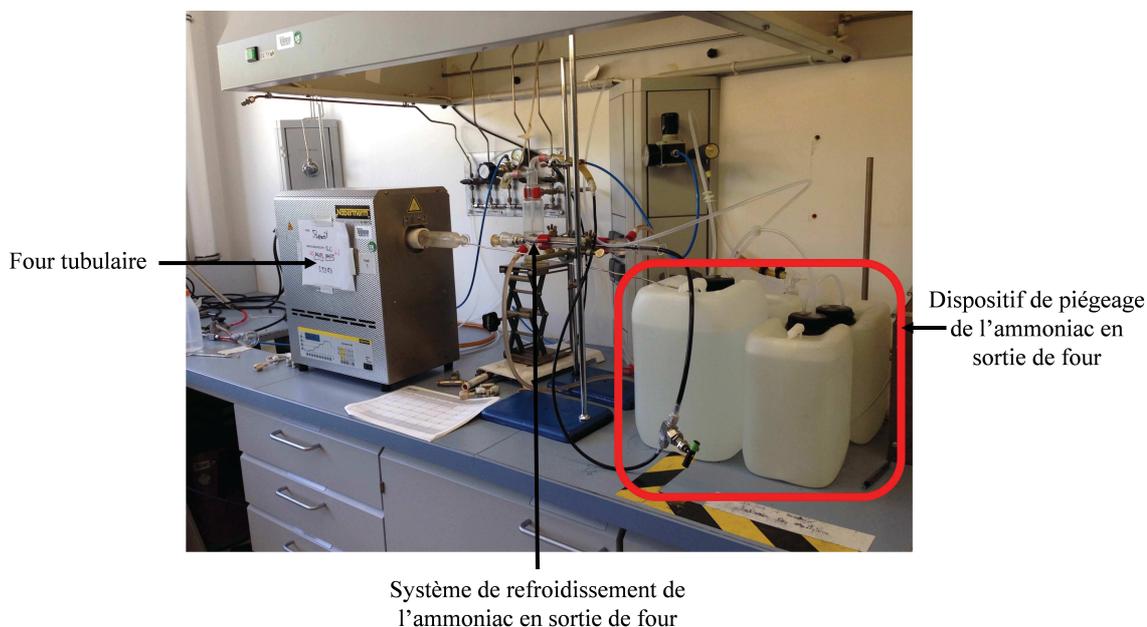


FIGURE 4.41 – Image du montage de traitement sous NH_3

4.2.3.2.6 Purification dès l'étape de synthèse

Pour pouvoir s'affranchir du carbone excédentaire et compte tenu des résultats peu encourageants obtenus par traitement thermique sous ammoniac, une étude supplémentaire a été réalisée avec pour objectif le contrôle *in situ* de la composition dès l'étape de synthèse des précurseurs. Pour ce faire, l'ensemble des sources contribuant à l'apport de carbone seront identifiées et leurs apports quantifiés par le biais de l'exploitation des résultats d'analyse sur la base du plan d'expérience établie au préalable dont les détails sur la construction et l'exploitation sont présentés dans l'annexe B.

L'étude a permis de conclure que la voie semi-moléculaire conduisait à des matériaux présentant une teneur moyenne d'environ 9,89% de carbone résiduel. Les variations de ce taux de carbone résiduel s'expliquent en grande partie à travers le rapport R c'est-à-dire l'apport de carbone par le saccharose qui constitue donc la principale source. Cependant, les variations de la teneur en carbone libre sont également tributaires de la fraction F c'est-à-dire un paramètre définissant la fraction molaire de titane. Or, nous savons qu'à mesure qu'on introduit du titane, la quantité d'acide citrique augmente également puisque ce dernier sert à complexer le TTIP. Donc, indirectement, c'est l'acide citrique qui est remis en cause à travers la fraction F et permet donc d'expliquer une partie des variations du taux de carbone résiduel.

Il apparaît qu'il existe une corrélation entre les deux paramètres précédents (R et F) et celle s'interprète facilement grâce à la Figure 4.42. Il s'agit en fait d'une synergie négative puisque lorsque F augmente, l'effet de R sur la réponse, qui la quantité de carbone, libre diminue. Ceci s'explique à travers le fait qu'à mesure que la fraction de titane augmente, la quantité d'acide citrique augmente également. Donc, la quantité de carbone résiduelle pouvant être attribuée à l'apport du saccharose diminue.

Par la suite, une validation expérimentale du modèle établi viendra compléter et enrichir les analyses mathématiques et statistiques. Cela sera également l'occasion de mettre à l'épreuve la voie semi-moléculaire vis-à-vis de son aptitude à permettre un contrôle *in situ* de la quantité de carbone libre dans les composites de type $SiC - TiC$. Cette validation s'effectue à travers la définition de nouvelles synthèses expérimentales qui contribueront à conforter l'interprétation des premiers résultats. Une série de nouvelles synthèses a donc été effectuée sur la base d'une courbe « iso-réponse » établie à partir du modèle extrait du plan d'expérience. Cette courbe correspond au tracé de l'évolution du rapport R' (défini ci-dessous) en fonction de la fraction F pour une valeur de carbone excédentaire donnée à savoir zéro (Figure 4.43). Ainsi, pour chaque fraction de titane dans le composite, il est possible de savoir la quantité de saccharose à introduire sachant qu'une partie du carbone sera issue de l'ajout d'acide citrique. Il peut être noté qu'à mesure que la fraction F augmente, la quantité de saccharose nécessaire pour la carboréduction diminue et il existe même une limite (F à peu près égale

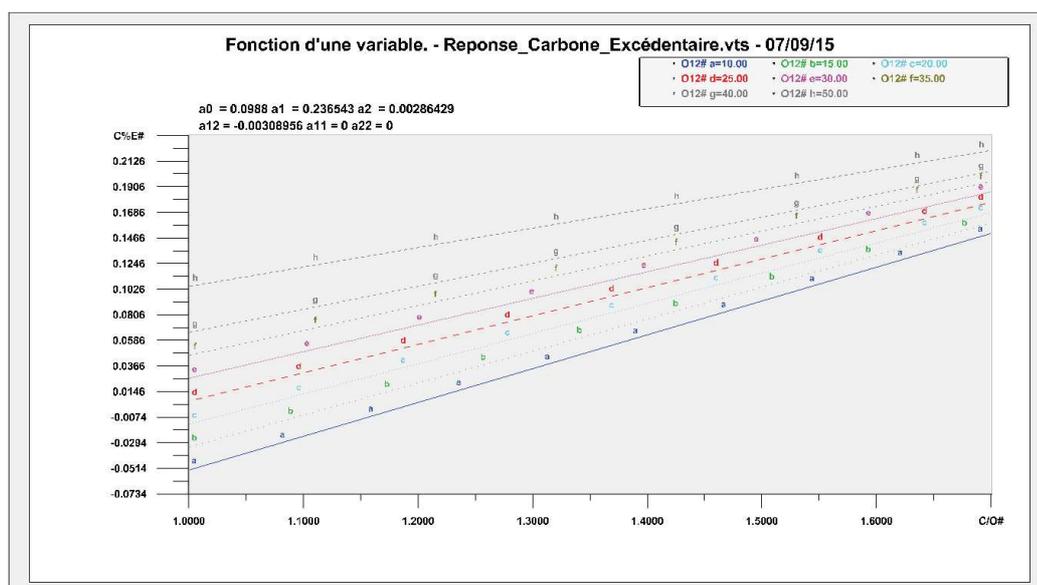


FIGURE 4.42 – Variation de la réponse en fonction du rapport R pour des valeurs de F constantes

à 60% molaire) à partir de laquelle, l'acide citrique rapporte suffisamment de carbone pour qu'il ne soit plus nécessaire d'en introduire à travers le saccharose.

Ce rapport R' correspond donc à la quantité de carbone à introduire à travers le saccharose sachant que l'acide citrique a également une contribution. Il a été déterminé par quantification de la contribution de l'acide citrique à travers l'exploitation des résultats du plan d'expérience.

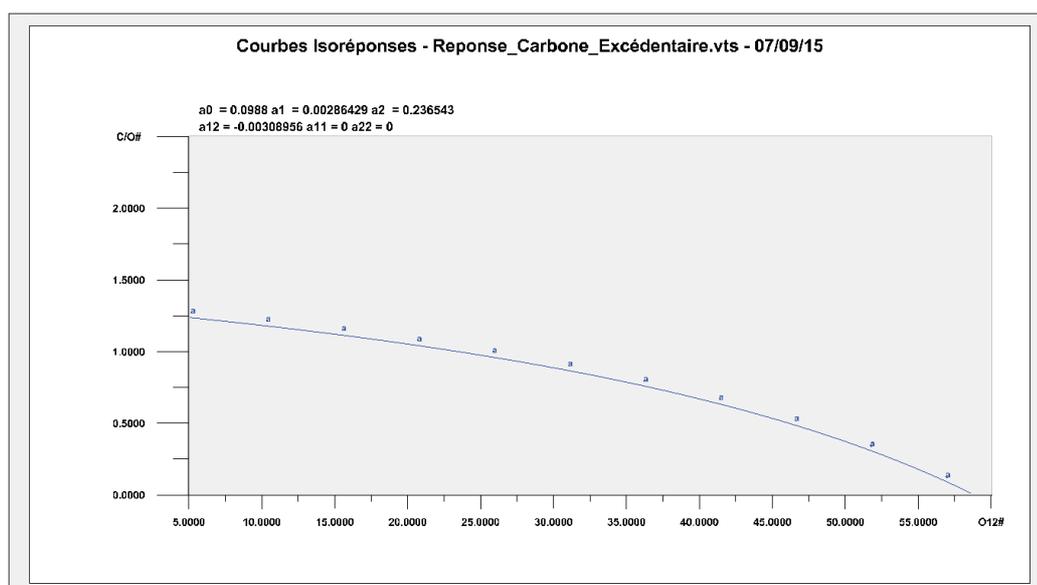


FIGURE 4.43 – Rapport R en fonction de F pour %Cexcédentaire = 0%

4.2.4 Composites à teneur en carbone libre contrôlée

Au vue de l'ensemble des résultats issus du plan d'expérience et de l'interprétation qui en a été faite, une nouvelle série de composition a été réalisée sur la base de nouveaux rapports R obtenus grâce à la courbe « iso-réponse » de la teneur en carbone libre (Figure III 43). Pour cette nouvelle série d'expérience, le rapport R a été fixé par l'exploitation de la courbe précédente puis la fraction de titane a pris pour valeurs : 10%, 20%, 30% et 50% soit un total de quatre échantillons (Tableau 4.7).

TABLE 4.7 – Compositions optimisées réalisées par voie semi-moléculaire 2

Echantillons	F	F*	R'	R*
E01-2	0,1	0,14	1,18	1,68
E02-2	0,2	0,27	1,05	2,05
E03-2	0,3	0,39	0,89	2,39
E04-2	0,5	0,60	0,68	3,18

F : fraction molaire de TiC

F^* : fraction massique de TiC

R' : rapport R corrigé à l'issu du plan d'expérience

R^* : rapport R si l'expérience avait été faite sans tenir du carbone issu de l'acide citrique

De façon similaire à la série d'expérience réalisée initialement par voie semi-moléculaire, les nouvelles compositions ont également toutes conduit à l'obtention de composites dont les diagrammes DRX présentent uniquement les pics de diffraction relatifs aux phases recherchées $SiC - TiC$ (Figure 4.44). A l'exception de l'échantillon avec des fractions molaires de $F=0,5$, l'ensemble des composites présentes de manière qualitative des pics assez larges qui sont caractéristiques de particules de petites tailles.

Des analyses carbone viennent également appuyées les résultats des DRX puisque les composites synthétisés présentent tous une teneur en carbone libre proche de celle dans le composé stœchiométrique ($\pm 3\%$) (Tableau 4.8). Ce qui est conforme à l'intervalle de confiance de 5% établi à l'issue de l'analyse du plan d'expérience. Ceci est une preuve supplémentaire de la souplesse et l'adaptabilité de la voie de synthèse utilisée.

Comme cela a déjà été observé lors des expériences avec des teneurs de carbone excédentaires, les analyses MEB viennent appuyer les résultats relatifs à la taille des particules qui sont de l'ordre de la centaine de nanomètre. Par ailleurs, elles confirment également les affirmations faites sur l'homogénéité des composites. En effet, les particules de TiC semblent dispersées de manière homogène

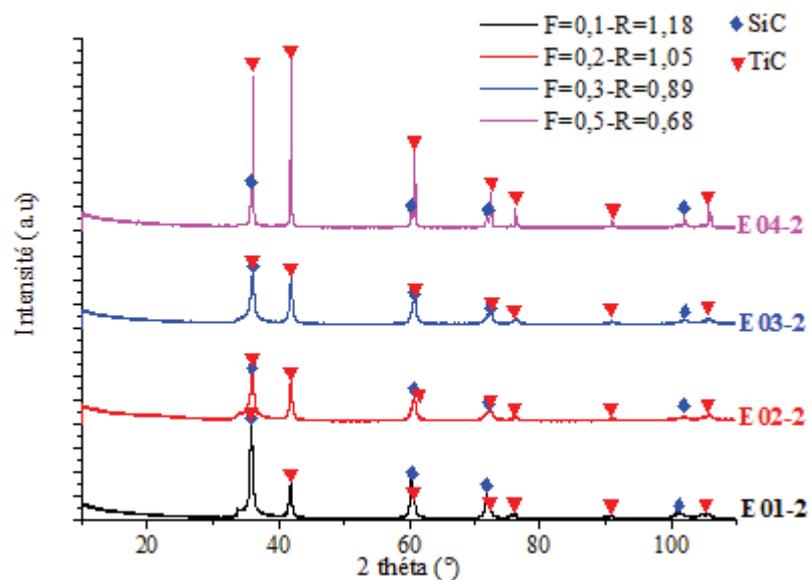


FIGURE 4.44 – Diagramme DRX - voie semi-moléculaire 2

TABLE 4.8 – Analyses carbone -voie semi-moléculaire 2

Echantillons	F	F*	R'	R*	Carbone total	Carbone idéal	Carbone libre
E01-2	0,1	0,14	1,18	1,68	29,70%	28,57%	1,58%
E02-2	0,2	0,27	1,05	2,05	29,12%	27,27%	2,54%
E03-2	0,3	0,39	0,89	2,39	25,30%	26,09%	-1,07%
E04-2	0,5	0,60	0,68	3,18	22,32%	24,00%	-2,22%

dans un ensemble constitué de particules de SiC . Les particules élémentaires ont également une forme régulière (quasi-sphérique) et les deux populations de carbure SiC et TiC ont des morphologies similaires (Figure 4.45).

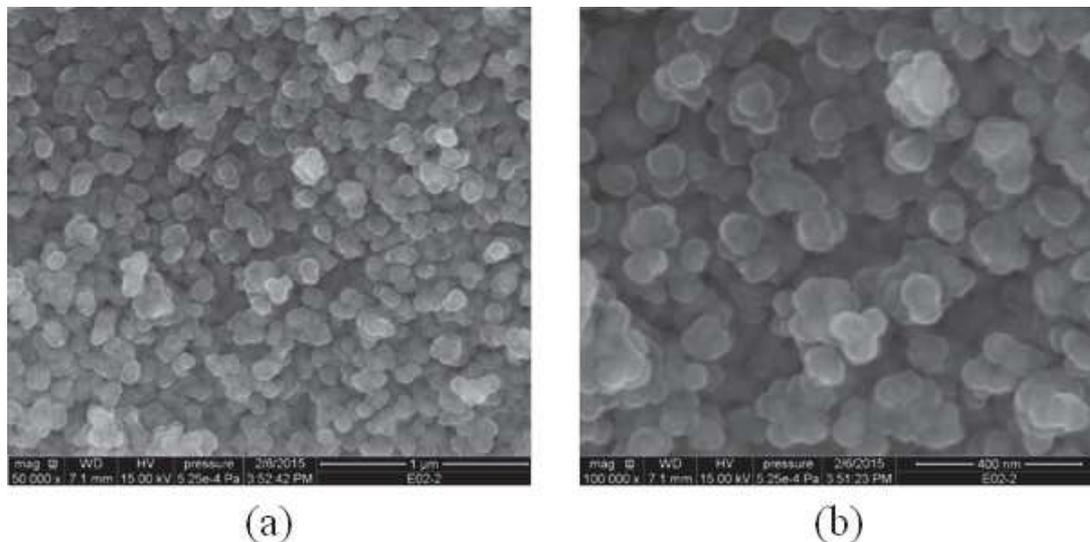


FIGURE 4.45 – Observations MEB - échantillon E02-2

4.3 Analyses optiques

Dans un premier temps, les mesures optiques ont été réalisées sur des poudres sachant que nous étudierons dans le chapitre suivant l'influence de la densification sur ce paramètre. Cependant, pour le moment, l'accès à la caractéristique physique (réflectance) en tant que telle n'est que relative dans la mesure où elle est dépendante d'un certain nombre de paramètres tels que l'état physique et en l'occurrence l'état de surface du matériau analysé. Ainsi, les conditions d'étude ne sont pas identiques à celles de mise en œuvre des matériaux finaux lors de leur utilisation en tant que récepteur solaire. Cependant, ces analyses sur poudre permettent de discuter de l'influence de la composition sur la réponse optique que représente la réflectance et ainsi de discriminer ces échantillons sur la base de leurs teneurs en différents constituants.

4.3.1 Absorbance dans l'UV-Visible

En ce qui concerne la caractérisation des propriétés optiques des échantillons dans la gamme de longueur d'onde UV-Visible, il s'est avéré que l'ensemble des synthèses ont conduit à des matériaux présentant une bonne absorbance. En effet, il s'agit de matériau de type carbure ce qui leur confère une couleur caractéristique noire leur permettant d'absorber le rayonnement lumineux. Cela est d'autant

plus vrai pour les échantillons de la première série de synthèse, obtenus par voie semi-moléculaire, qui contiennent de fortes teneurs en carbone libre en plus des phases $SiC - TiC$. C'est pourquoi, la question de savoir si la réponse optique n'est pas davantage conditionnée par cette teneur en carbone résiduel élevée, plutôt que les phases carbures, se pose. Des analyses sur les composés aux compositions optimisées ont permis de répondre à cette question et ont par la même occasion rendu possible l'observation de l'influence de l'augmentation de la teneur en TiC dans le composite sur l'absorbance des matériaux élaborés.

Les résultats d'analyse optique des échantillons issus de la deuxième série de synthèse par voie semi-moléculaire présentés sur la Figure 4.46 et Figure 4.47, montrent qu'à mesure que la quantité de TiC augmente dans le composite, l'absorbance dans l'UV-Visible croît. Ce résultat semble contradictoire car le carbure de silicium possède à priori une meilleure absorbance que le carbure de titane bien que les deux composés soient de très bons absorbeurs. Néanmoins, il faut noter que l'augmentation de la quantité de TiC induit une diminution de la teneur en carbone libre voire un défaut de carbone (Tableau 4.8). De fait, le ratio C/O diminue conduisant à la formation d'oxycarbures. Cela a pour conséquence une diminution de la réflectance et donc une augmentation de l'absorbance.

L'ensemble des échantillons présentés sur cette figure possède des valeurs d'absorbance supérieures à 90% ce qui est la limite exigée des récepteurs solaires, il peut donc ainsi être admis en première approximation que ce sont les propriétés optiques dans l'infrarouge qui seront déterminantes. Ainsi, dans la suite de l'étude, du point de vue de l'optimisation des propriétés optiques, l'attention sera davantage focalisée sur les caractéristiques dans l'infrarouge à savoir la réflectance. Par la suite l'émissivité dans ce domaine de longueur d'onde sera étudiée afin de discriminer les matériaux sur la base de paramètres de synthèse. Nous admettons donc que l'ensemble des échantillons possèdent une absorbance acceptable dans l'UV-Visible et du même ordre de grandeur.

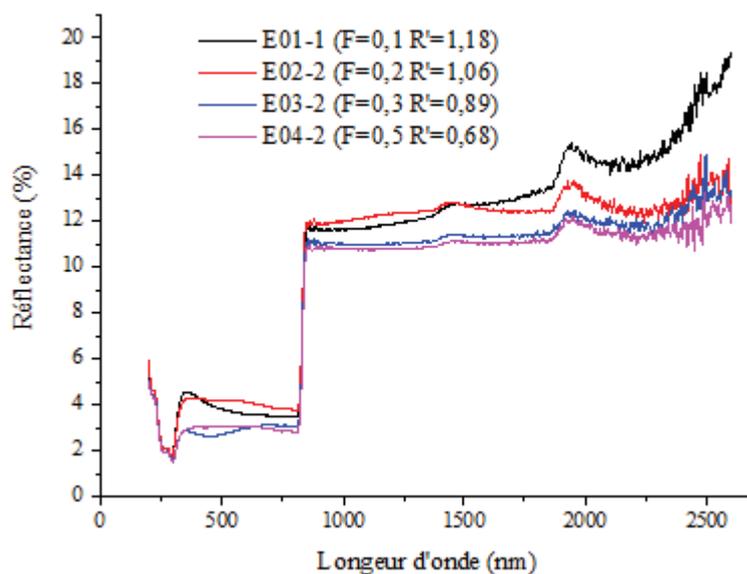


FIGURE 4.46 – Réflectance dans l’UV-visible des échantillons de la voie semi-moléculaire 2

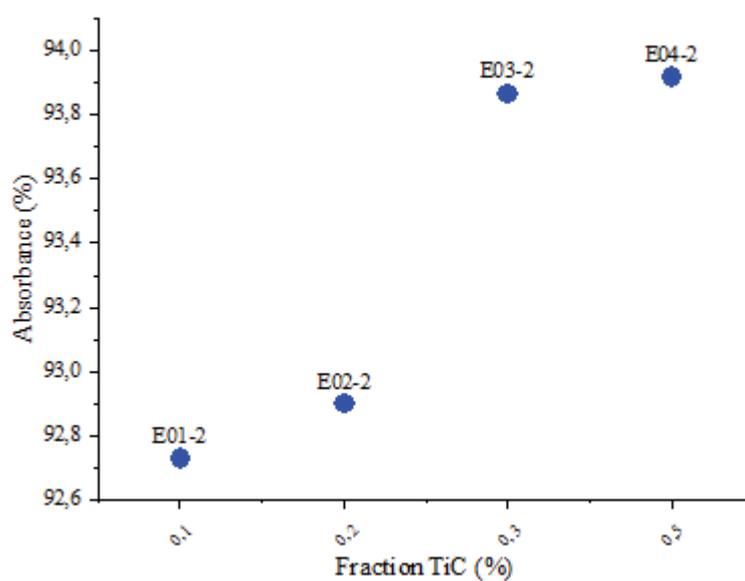


FIGURE 4.47 – Absorbance dans l’UV-visible des échantillons de la voie semi-moléculaire 2

4.3.2 Emittance dans l'infrarouge

4.3.2.1 Analyses infrarouge : voie colloïdale

Dans le cadre de l'étude sur la voie colloïdale, dans une première étape d'interprétation des résultats d'analyses optiques, il paraît plus judicieux d'opter pour une comparaison des échantillons ayant des compositions voisines. C'est pourquoi nous avons tracé séparément les Figure 4.48 et Figure 4.49 correspondant respectivement aux rapports $R = 1$ et $R = 1,7$. Sachant que selon les cas, les synthèses avaient conduit à des échantillons soit en défaut ou en excès de carbone. Le choix de ces représentations permet d'estimer l'influence de la teneur en Ti sur les propriétés optiques tout en faisant abstraction de la présence éventuelle de phases oxyde et de carbone résiduel. L'observation des courbes de propriétés optiques montre qu'à mesure que la quantité de titane augmente à travers la fraction F , la réflectance se déplace vers des valeurs élevées (Figure 4.48 et Figure 4.49) et donc l'émittance diminue (Figure 4.50). Il peut être noté que pour les échantillons réalisés avec un rapport R de 1,7 il existe un saut entre les échantillons contenant plus de 30% en mole de titane et ceux ayant moins de 20%. Ceci laisse entendre que dans le cas de composés contenant essentiellement des phases carbures, la sensibilité d'évolution des propriétés optiques pourrait être liée à une valeur seuil de fraction molaire de TiC . Autrement dit, l'évolution des propriétés optiques en fonction de la fraction de titane n'est pas progressive aux premiers abords.

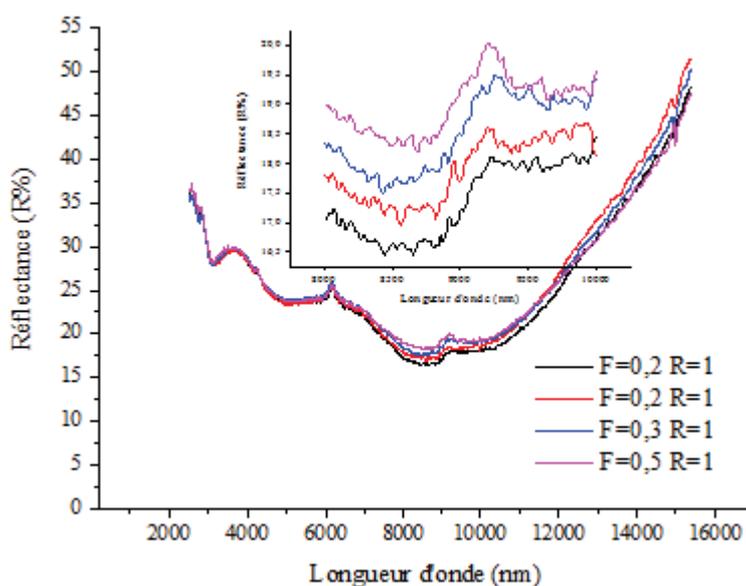


FIGURE 4.48 – Courbes de réflectance $R = 1$ - voie colloïdale

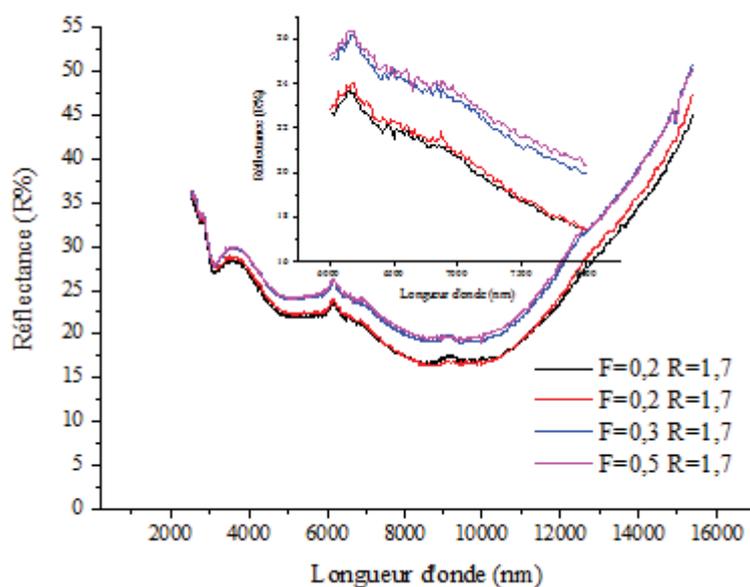


FIGURE 4.49 – Courbes de réflectance R = 1,7 - voie colloïdale

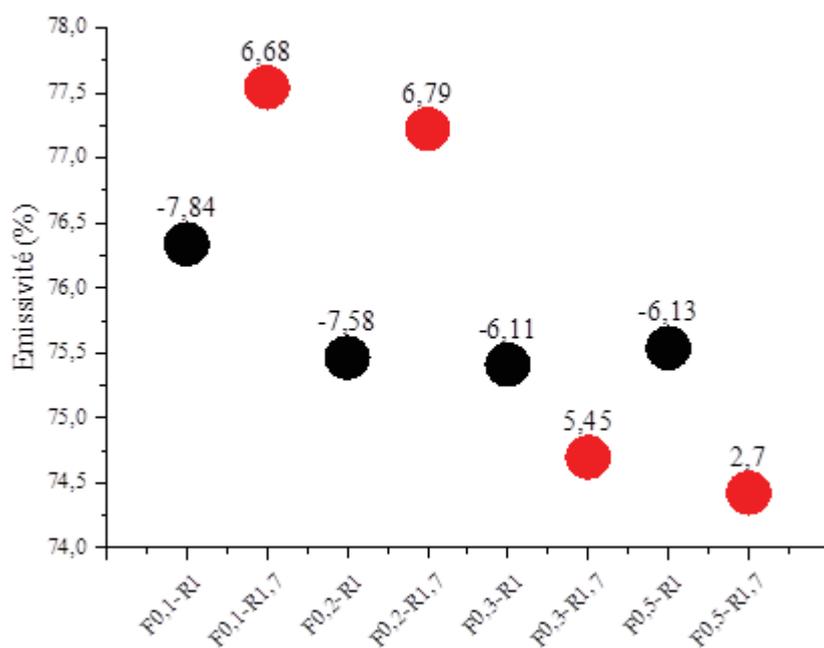


FIGURE 4.50 – Evolution d'émissance en fonction de la composition - voie colloïdale (Rouge R=1,7 et Noir R=1)

4.3.2.2 Analyses infrarouge : voie semi-moléculaire

Aux premiers abords, les résultats d'analyses optiques de ces échantillons paraissent varier de façon hétéroclite d'un échantillon à l'autre (Figure 4.51). En cause, les teneurs excessives de carbone résiduel qui ont quelque peu influencées ces observations comme cela a été déjà démontré précédemment dans ce chapitre. Néanmoins, en y regardant de plus près des tendances peuvent commencer à apparaître et semblent corroborer l'idée de base de la démarche initiale de cette thèse à savoir que l'association du TiC au SiC aurait pour conséquence une diminution de l'émittance dans l'infrarouge du composite final comparativement au SiC pur. En effet, lorsque les échantillons comparés sont choisis de telle sorte à faire varier un « minimum » de paramètre à la fois, l'affirmation ci-dessus se confirme. Il a été choisi de juxtaposer sur la Figure 4.52 les échantillons E11 (F=0,1-R=1,5), E24 (F=0,2-R=1,2), E39 (F=0,3-R=1,2) et E50 (F=0,5-R=1,0) qui présentent environ la même teneur en carbone libre et dans lesquels les fractions de Ti sont respectivement de 10%, 20%, 30% et 50%. On peut ainsi conclure que l'augmentation de la teneur en TiC dans les composites conduit à une augmentation de la réflectance de ces matériaux dans la gamme de longueur d'onde infrarouge.

La Figure 4.53 est constituée de points représentant l'émittance calculée à partir des mesures réflectances pour chaque échantillon du plan d'expérience. La taille des cercles est corrélée à la fraction molaire en titane dans l'échantillon en question de la même façon la couleur des cercles est caractéristiques de la valeur du rapport R utilisé lors de la synthèse. De manière globale, il peut être affirmé que les cercles de grand diamètre se situent en dessous des cercles de diamètres plus petit, ce qui signifie qu'à mesure que la fraction en carbure de titane dans le composite augmente, son émittance diminue. Le matériau devient donc plus en plus sélectif.

4.3.2.3 Analyses optiques compositions contrôlées

Les résultats d'analyses optiques réalisées sur ces échantillons s'inscrivent dans la continuité des observations faites précédemment. Il peut y être observé qu'à mesure que la teneur en carbure de titane augmente dans le composite, ce dernier voit sa réflectance dans l'infrarouge augmenter (Figure 4.54). Cependant, contrairement, aux résultats d'analyses optiques sur les échantillons du plan d'expérience qui présentaient une grande disparité et semblaient affectés par les effets du carbone résiduel, dans le cas présent, le tracé de la variation des émittances calculées en fonction de la fraction de TiC permet d'affirmer que cette évolution n'est a priori pas linéaire. En effet, la variation semble progressive pour les faibles teneurs en TiC et présente un grand écart dès lors que la fraction molaire de ce dernier atteint les 50% (Figure 4.55). Ainsi, à nouveau, l'association du carbure de titane et de silicium dans une structure de type composite permet l'obtention d'un matériau a priori optiquement sélectif.

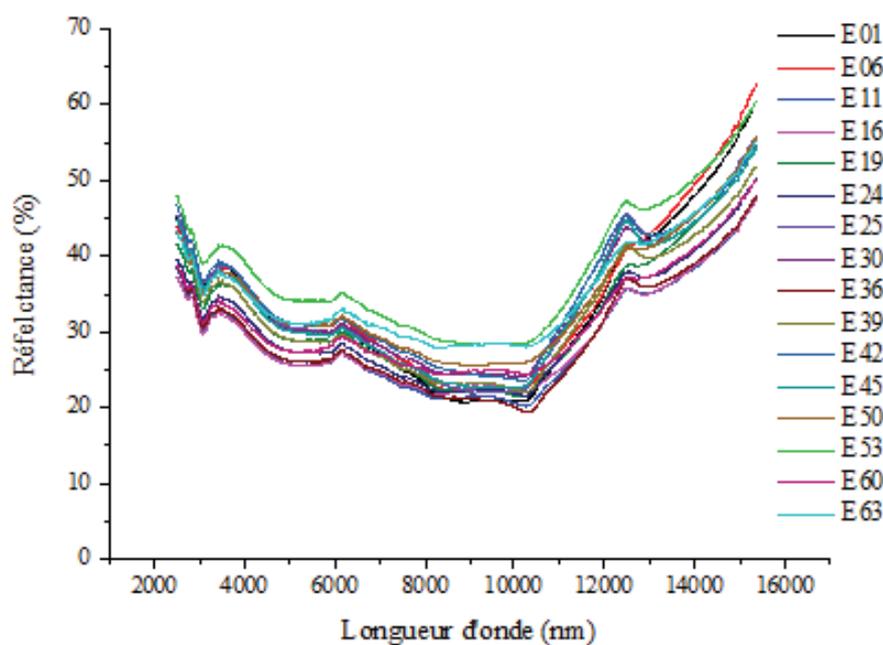


FIGURE 4.51 – Réflectance des échantillons de la voie semi-moléculaire

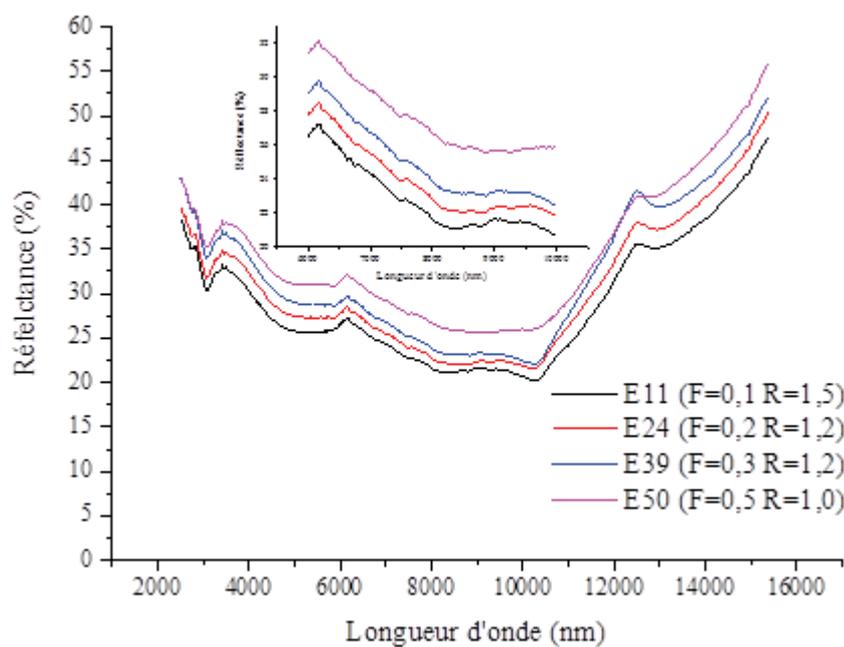


FIGURE 4.52 – Réflectance des échantillons de la voie semi-moléculaire (E11-24-39-50)

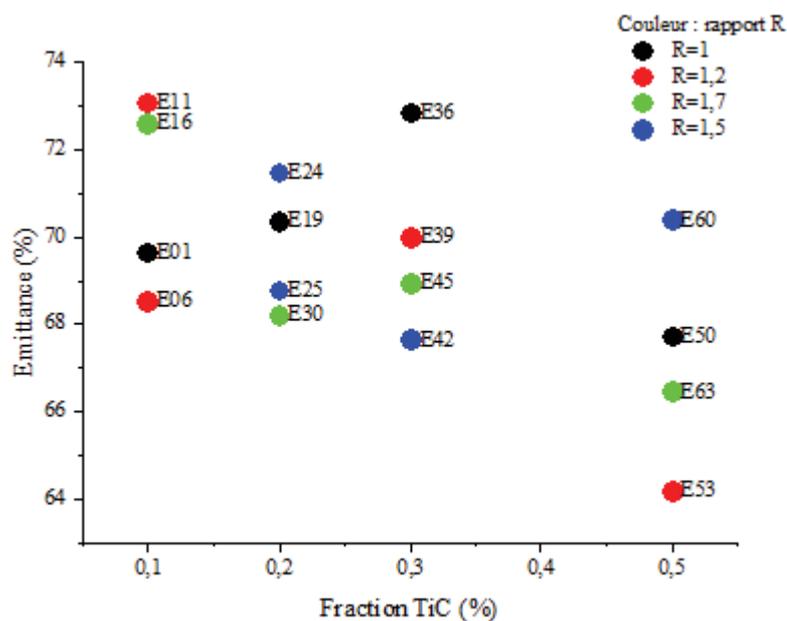


FIGURE 4.53 – Emittance des échantillons de la voie semi-moléculaire

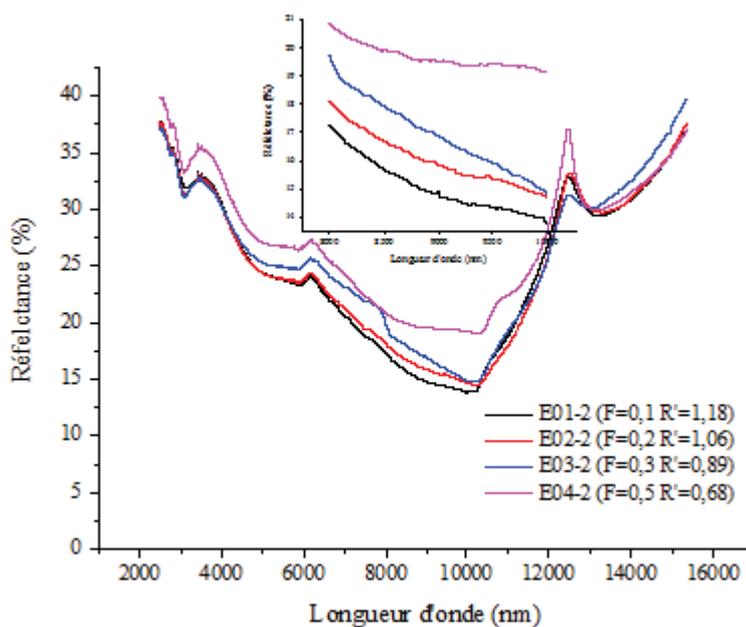


FIGURE 4.54 – Réflectance des échantillons de la voie semi-moléculaire 2

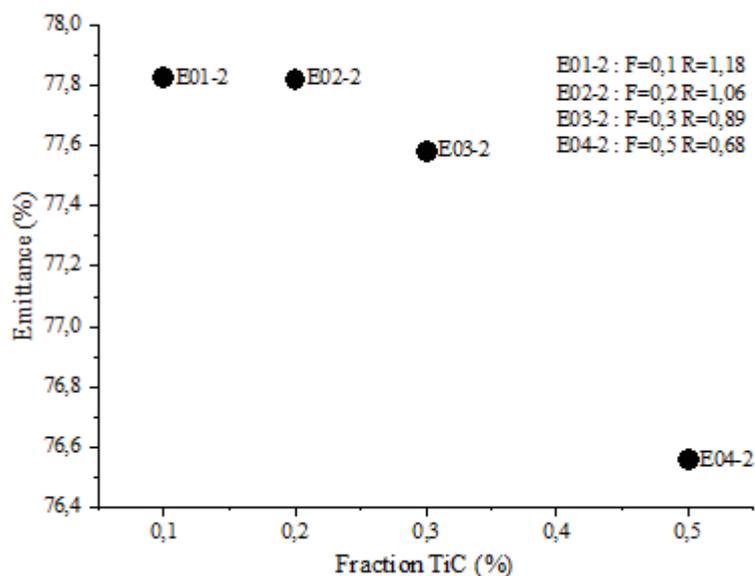


FIGURE 4.55 – Emittance des échantillons de la voie semi-moléculaire 2

4.4 Conclusion

En conclusion, dans une première partie, cette étude a permis de classer les différentes voies de synthèse mise en œuvre sur la base de leur aptitude à conduire à des composites $SiC - TiC$ purs (pour la préparation de grandes quantités de matériaux). La voie colloïdale s'est avérée inefficace aux premiers abords puisque la réaction de carboréduction était toujours incomplète ce qui s'est traduit par la présence systématique de pic relatif à la phase dioxyde de silicium et cela même en condition de sur-stœchiométrie en carbone, laissant entendre qu'un mécanisme pourrait inhiber cette transformation indépendamment des quantités de réactif. Deux hypothèses ont été avancées : la première attribue l'inhibition de la carboréduction à la formation d'une couche de carbure à la surface des agglomérats d'oxyde. Cette dernière agirait ensuite comme barrière de diffusion vis-à-vis du carbone qui ne pourrait alors plus atteindre les oxydes de « cœur ». La seconde hypothèse tient compte du fait que contrairement au Chapitre 2 où la voie colloïdale avait permis la synthèse de carbure, dans le cas présent les quantités élaborées sont dix fois plus importantes. Ainsi, lors du traitement thermique, les échantillons peuvent avoir débordés de la zone chaude et de température uniforme du four (celle-ci est telle qu'un centimètre au-delà de cette zone conduit à des variations de $100^{\circ}C$). Ainsi, une partie des échantillons peut avoir été soumis à des températures inférieures au $1550^{\circ}C$ du palier. Dans la limite du raisonnable, cela serait sans conséquence sur la transformation du TiO_2 qui débute à $1000^{\circ}C$, par contre il n'en est pas de même pour le SiO_2 qui nécessite d'atteindre $1430^{\circ}C$. Cela explique la présence systématique de dioxyde de silicium dans les échantillons.

Toutes ces limitations ont conduit à l'exploration d'une seconde voie de synthèse dite moléculaire et qui par essence devrait conduire à des précurseurs de carbures plus intimement mélangés par le biais d'une fonctionnalisation de la source de carbone avec le précurseurs de silice. Cela assure ainsi à la fois la proximité relative des entités réactives et leur immobilisation les uns par rapport aux autres afin de palier tout phénomène de démixtion de phase lors de la synthèse. Deux types de précurseurs avaient été mis en œuvre avec des longueurs de chaînes carbonées différentes. Après carboréduction, l'échantillon issu de la chaîne la plus longue contenait bien une phase carbure SiC mais il y avait également de l'oxyde dans le composé. Le second précurseur avait, quant à lui, conduit uniquement à une phase carbure. Cela a soulevé une interrogation à savoir si lors des différentes étapes de lavage, la source de carbone n'avait pas été extraite du précurseur. D'une manière générale, cette voie s'est montrée complexe, longue à mettre en œuvre et avec une efficacité relative quant à son aptitude à conduire à l'obtention de phase $SiC - TiC$ pures.

Il a donc été nécessaire d'explorer une troisième voie de synthèse dite semi-moléculaire à mi-chemin entre la voie colloïdale et celle moléculaire. Elle a conduit à l'obtention d'échantillons contenant tous les phases recherchées à savoir SiC et TiC . Néanmoins, la quasi-totalité des composés avait une quantité considérable de carbone excédentaire qui a été identifié comme issu de l'acide citrique utilisé comme complexant du tétra-isopropoxide de titane. Une première méthode d'extraction du carbone excédentaire par traitement thermique sous ammoniac a été essayée mais c'est avérée inefficace sur d'aussi grande quantité de poudre. La solution finale qui a été adopté a consisté à maîtriser cette quantité de carbone dès l'étape de synthèse en tenant compte de cette nouvelle source initialement omise. A l'aide de la mise en place d'un plan d'expérience, Ceci a conduit à l'obtention de composés présentant d'une part les phases recherchée et d'une part contenant des teneurs de carbone libre inférieures à 3% massique. Ainsi, la voie semi-moléculaire a démontré sa simplicité et sa maniabilité qui ont été mises à profit pour la synthèse de carbure mixtes $SiC - TiC$.

A l'issue de la mise en œuvre des composites, l'étude des propriétés optiques des différents échantillons élaborés a été réalisée. De ce point de vue, il s'est avéré dans le domaine de composition balayé, que l'ensemble des échantillons présentait une absorbance dans l'UV-visible supérieure aux 90% exigées dans le domaine des récepteurs solaires. De plus, l'analyse des données issues de la série d'échantillons aux compositions contrôlées a permis de montrer qu'à mesure que la fraction de TiC augmentait, l'absorbance augmente également. Cela s'explique par le fait que dans les composés de types oxycarbures de titane, lorsque le ratio C/O augmente, la réflectance augmente et donc l'absorbance diminue. Ici, un rapport $R=1,7$ avait été pris pour référence conduisant à une composition stœchiométrique. Il s'avéré que cela n'était rigoureusement vrai que dans le cas TiC pur ou pour de petites quantités de composite. De fait, à mesure que la fraction de TiC augmente, les échantillons voient leur teneur en carbone libre diminuer et tendent vers des rapports C/O plus petits.

De la même façon dans le domaine infrarouge, les résultats d'analyse montrent une diminution globale de l'émittance à mesure que la fraction de TiC augmente. Il s'agit là de l'idée de base sur laquelle repose l'étude à savoir que le TiC de par les propriétés optiques intrinsèquement sélectives que lorsqu'il est associé au SiC dans une structure de type $SiC - TiC$ conduirait également à un composé de nature similaire. Ainsi, la synthèse de composites $SiC - TiC$ a permis de voir que cette combinaison d'élément permettait d'obtenir un composé ayant à la fois une grande absorbance dans l'UV-visible et une faible émittance dans l'infrarouge autrement dit un matériau présentant une certaine sélectivité spectrale et donc susceptible de jouer le rôle de récepteur solaire.

Cette étude permet donc de conclure que, lorsque la fraction de TiC augmente dans un composite de type $SiC - TiC$, alors celui-ci verra sa sélectivité optique accroître. Toutefois, il faut noter que, cette même augmentation de la teneur en TiC est susceptible de nuire à la tenue à l'oxydation du composite final. Ainsi, seule une étude complémentaire sur la tenue à l'oxydation des composites réalisés permettrait d'identifier clairement la meilleure composition vis-à-vis de l'application visée. Les propriétés optiques sont également des caractéristiques surfaciques, c'est pourquoi dans la cadre de la prochaine étude, on s'attachera à leur mesure sur des pastilles densifiées.

Chapitre 5 : Propriétés optiques de pastilles

Chapitre 5

Propriétés optiques de pastilles

5.1 Introduction

Dans le cadre de nos études, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'analyse des propriétés optiques des matériaux élaborés sous forme de poudre. Cependant, les propriétés optiques dépendent des caractéristiques chimiques (nature et distribution des phases, etc.) mais également de l'état physique (taux de densification, état de surface, etc.). De plus, il s'avère que dans les conditions réelles d'utilisation dans un dispositif de centrale solaire à concentration, l'élément absorbeur fait l'objet d'une mise en forme visant à lui conférer la tenue mécanique nécessaire, en accord avec les caractéristiques optiques qu'on souhaite lui conférer telle que la sélectivité spectrale (grande absorbance dans l'UV-Visible et faible émittance dans l'IR). Il existe différentes méthodes pour obtenir ce résultat, pour d'avantages d'informations sur ce sujet, le lecteur peut se référer au Chapitre 2 (étude bibliographique). Toutefois, les absorbeurs peuvent se rencontrer sous la forme de plaque plus ou moins densifiées ou encore sous forme de « mousse céramique » l'idée étant toujours de piéger les rayonnements par des réflexions multiples.

Ainsi, dans un souci de s'approcher au mieux des conditions réelles de mise en œuvre de ces matériaux, il a été décidé d'effectuer les analyses optiques sur échantillons densifiés. Pour se faire, compte tenu de la difficulté de mise en forme des composites carbures par frittage naturel, il a été nécessaire d'avoir recours à des techniques de frittage sous charge. Deux technologies ont été utilisées :

- Le frittage sous pression (Hot Pressing – HP)
- Le frittage flash (Spark Plasma Sintering – SPS)

Le frittage HP a été réalisé dans le Service de Recherches Métallurgiques Appliquées du CEA Saclay (DEN/DMN/SRMA). Quant au frittage SPS, il a été effectué au laboratoire de Science des Procédés

Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS) de Limoges.

Compte tenu du taux d'occupation des plateformes de frittage, il a été nécessaire d'effectuer un choix au niveau des échantillons à fritter afin que seuls les plus probants fassent l'objet d'un tel traitement. Par exemple, à l'issue de la série de synthèse par voie semi-moléculaire, il était ressorti qu'un certain nombre d'échantillons présentaient des teneurs en carbone libre élevée ce qui disqualifiaient ces composés pour application solaire visée. La condition d'éligibilité vis-à-vis de la quantité de carbone résiduel a été fixée de manière arbitraire à une limite supérieure à 10% de carbone libre. Les échantillons ont été également choisis sur la base de leurs compositions afin de permettre par la suite une comparaison d'une part sur l'influence de la quantité de carbure de titane et d'autre part sur la méthode élaboration et le taux de densification. Le choix des procédés de frittage se justifie par le fait que les deux méthodes employées ont un impact sur les modifications microstructurales, notamment relative à la taille des grains des échantillons, à l'issue de la densification.

5.2 Procédés de frittage

Dans le domaine céramique, le frittage vise à obtenir un matériau consolidé à partir de poudre sous l'effet d'une élévation de la température sans pour autant les porter à fusion. Les forces motrices de ce processus sont la diffusion de matière et la réduction de l'énergie interfaciale du système. Il existe différentes méthodes de frittage telle que le frittage naturel, le frittage sous charge et les procédés non-conventionnels comme le SPS. Dans le cadre de la présente étude seulement deux méthodes ont été mis en œuvre afin de consolider les échantillons issus des différentes voies de synthèse du Chapitre 4. La première méthode qui a été utilisée est le frittage sous charge uni-axiale aussi appelé frittage HP (Hot-Pressing) et la seconde est le frittage SPS (Spark-Plasma-Sintering).

5.2.1 Frittage HP

Dans le cadre d'élaboration de céramiques par frittage, l'objectif principal vise à diminuer les températures nécessaires à l'obtention de taux de densification les proches possibles des valeurs théoriques. Ainsi le frittage HP, du fait de l'application d'une contrainte pouvant varier entre 10MPa et 100MPa, permet de diminuer les températures nécessaires à la densification de matériaux réfractaires comparativement au frittage naturel.

Le principe de la méthode consiste à placer la poudre dans une matrice en graphite dont la surface interne est recouverte soit de nitrure de bore ou d'un film de graphite (*PapyexTM*) dont le rôle est d'une part, de faciliter la glissement du piston et d'autre part, d'éviter toute réaction entre l'échan-

tillon et la matrice. La charge est appliquée par pressage de type simple effet (un seul piston mobile) ou double effet (deux pistons mobiles). L'enceinte du four est refroidie par une circulation d'eau et maintenue sous atmosphère neutre (argon, hélium, vide) ou nitrurante (azote) afin de protéger les parties internes en graphite contre l'oxydation. La chauffe s'effectue aux travers d'éléments chauffants en graphite et la mesure de la température est réalisée sur la surface externe de la matrice à l'aide d'un pyromètre optique infrarouge. Le schéma de principe du dispositif est illustré dans la Figure 5.1.

Les principaux mécanismes de frittage qui interviennent dans un tel procédé sont : la diffusion de matière en volume et aux joints de grains, le réarrangement des particules ainsi que la déformation plastique. Les deux derniers sont des mécanismes spécifiques à l'application d'une charge permettent d'améliorer les cinétiques de densification comparativement au frittage naturel. Ainsi, l'obtention de matériau massif s'effectue à des températures moindres par rapport au frittage naturel ce qui a pour effet de limiter les phénomènes de croissance granulaire. Dans le cas de cette étude, le cycle de traitement thermique appliqué aux échantillons est illustré dans la Figure 5.2 et les échantillons élaborés auront un diamètre de 2 cm pour environ 5 mm d'épaisseur.

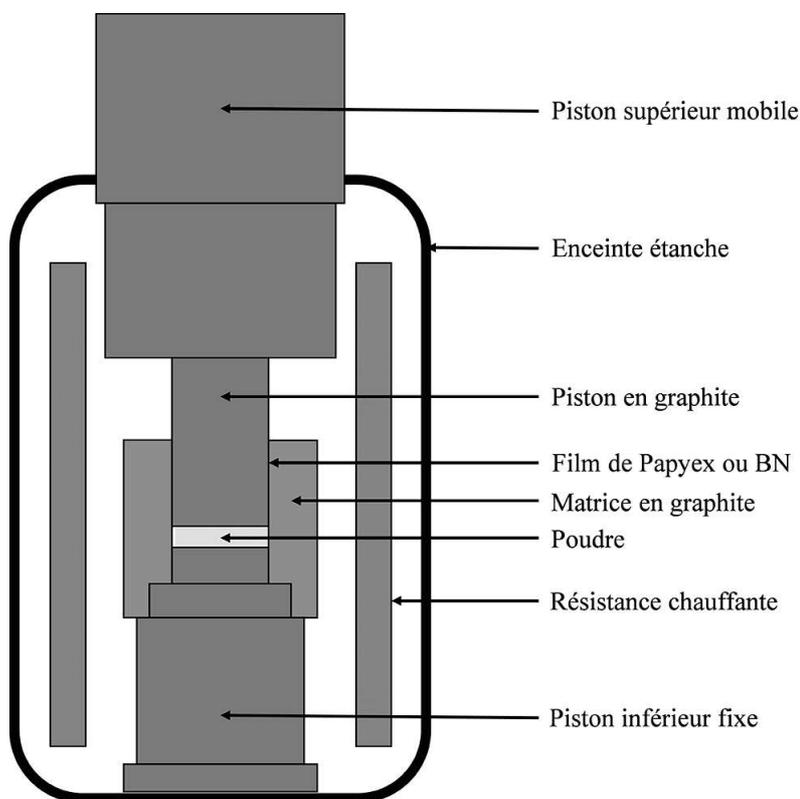


FIGURE 5.1 – Schéma de principe du frittage HP (pressage à chaud) [110]

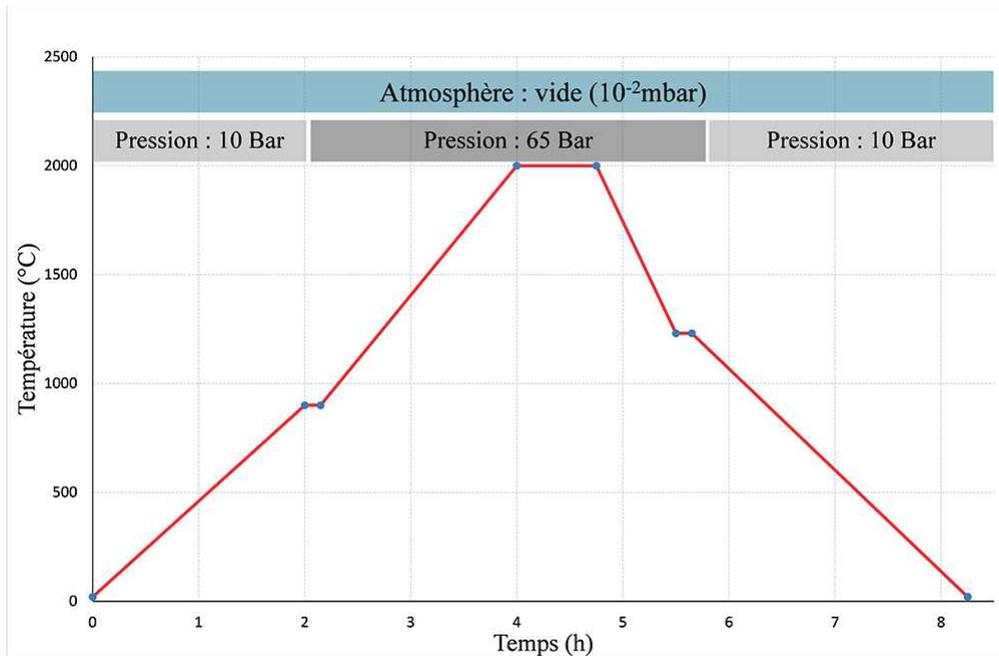


FIGURE 5.2 – Cycles de température - frittage HP

5.2.2 Frittage SPS

Afin de diminuer la durée du cycle de traitement thermique et d'améliorer le contrôle de la microstructure, de nouvelles méthodes de frittage ont vu le jour. Ces méthodes dites «non-conventionnelles» font appel à des modes chauffage spécifiques. En particulier, le frittage SPS, aussi appelé frittage « flash », est une méthode s'appuyant sur un principe de chauffage par application d'un courant (ou d'un champ) électrique directement sur l'échantillon qui par effet Joule connaît alors une montée en température extrêmement rapide (plusieurs centaines de degrés par minute). La méthode permet d'augmenter considérablement la cinétique de densification conduisant ainsi à microstructure plus fine, voir une structure du produit final qui peut impacter ses propriétés mécaniques, optiques, électriques, etc. Le procédé dérive du frittage par pressage à chaud (HP décrit précédemment du point de vue technologique), les deux systèmes sont composés d'une enceinte refroidie à l'eau, d'un système de pressage (hydraulique) et d'un module de pilotage informatique de la température, de la force de compression ainsi que du contrôle de l'atmosphère au sein de l'enceinte (Ar , N_2 , He et vide). La principale différence entre les deux méthodes réside dans le fait que la chauffe du SPS s'effectue sans résistance chauffante ni isolation thermique traditionnelle de l'enceinte. A la place, le poinçon de la presse est équipé d'une alimentation spéciale en courant électrique (basse tension, forte intensité) et d'un système de refroidissement par eau. Ceci permet d'obtenir un chauffage homogène du moule et de la poudre qu'il contient tout en assurant des vitesses de chauffes très élevées et des gradients de températures diminués par rapport au HP. Les appareillages utilisés possèdent généralement une limite de fonctionnement en température d'environ 2000°C pour une charge uni-axiale atteignant les 200kN. Un tel procédé permet le frittage des matériaux réfractaires, jusqu'à des taux de densification

approchant les valeurs théoriques avec des durées de palier de l'ordre de la dizaine de minute. Le schéma de principe du dispositif est illustré dans la Figure 5.3.

Toutefois, les mécanismes de frittage mis en œuvre le frittage SPS fait encore l'objet de de nombreuses controverses [39, 111, 112]. Certains auteurs affirment que l'interaction entre les impulsions électriques et la matière donneraient lieu à des points de contact entre particules à des phénomènes de micro-décharges, de formation de plasmas (évaporation de la matière), de points chauds (micro-fusions localisées). Tous ces facteurs contribueraient à améliorer la cinétique de diffusion surfacique et aux joints de grains. A titre d'exemple, un cycle de traitement thermique est donné dans la Figure 5.4.

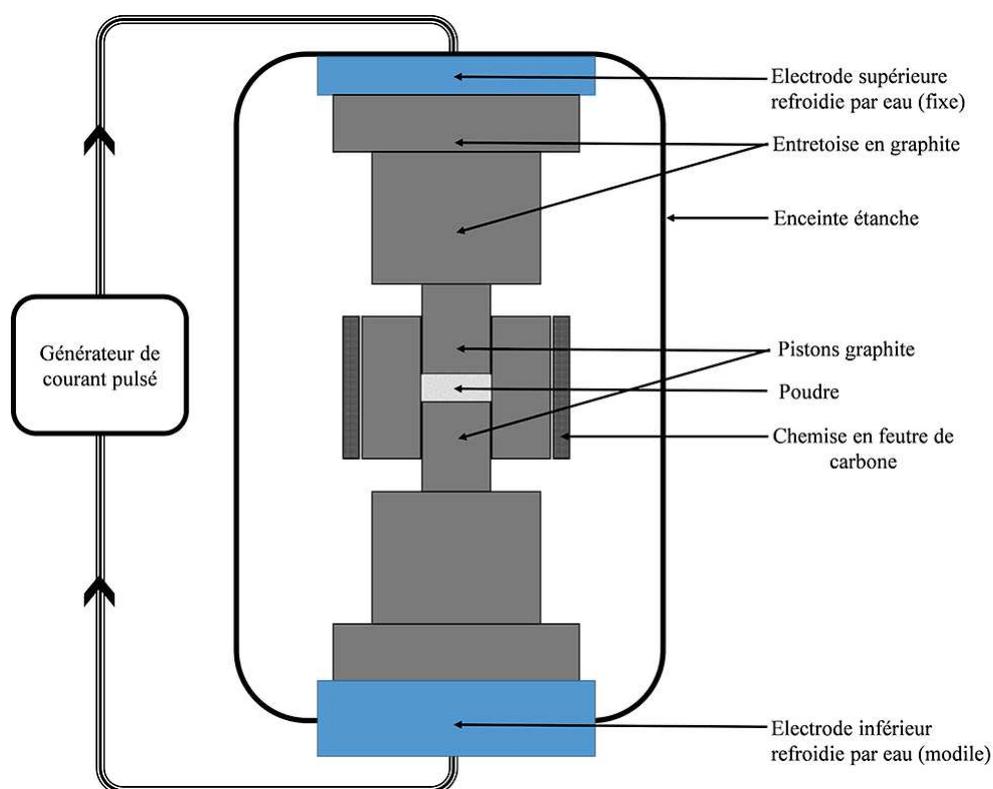


FIGURE 5.3 – Schéma de principe d'un montage de frittage SPS

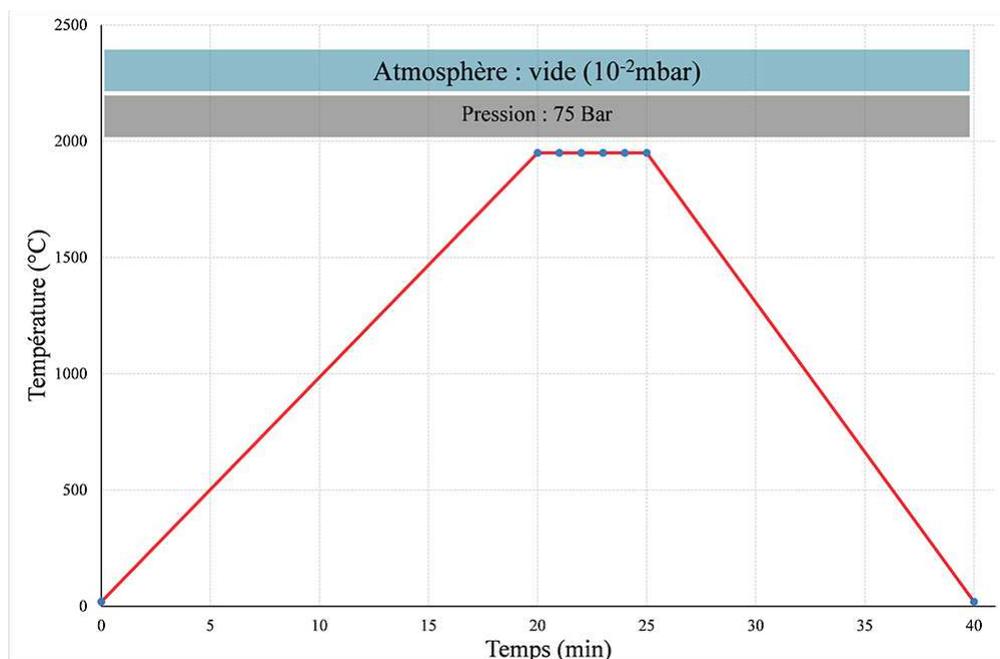


FIGURE 5.4 – Exemple de cycle de traitement thermique (SPS)

5.3 Résultats et discussions

5.3.1 Densification et caractérisations structurales

5.3.1.1 Voie colloïdale

5.3.1.1.1 Analyses DRX et carbone

Les pastilles obtenues après frittage ont fait l'objet de caractérisations chimiques et structurales afin de constater d'éventuelles modifications induites par les processus de densification. Dans la continuité du schéma rédactionnel du Chapitre 4, les résultats d'analyses seront à nouveau présentés par mode de synthèse. Ainsi, notre discussion concernera dans un premier temps les échantillons issus de la voie colloïdale et ayant été frittés soit par HP ou par SPS. Le nombre total de pastilles obtenues est de six et elles se distinguent à travers leurs compositions, la méthode de densification utilisée ou encore la température et les durées de palier de frittage (Tableau 5.1).

TABLE 5.1 – Liste des échantillons frittés - voie colloïdale

Echantillon	F02	F04	F06-1	F06-2	F04-1	F04-2
Mode de Frittage	HP	HP	SPS	SPS	SPS	SPS
Mode de Synthèse	C	C	C	C	C	C
Fraction Molaire TiC (%)	10	20	30	30	20	20
Rapport R	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Carbone libre (%)	7	7	6	6	7	7
Densité relative* (%)	44	43	83	83	56	64
Température de Frittage (°C)	1950	1950	1950	1950	1550	1850

* la densité relative est déterminée en faisant le ratio de la masse volumique mesurée sur la masse volumique théorique en tenant compte des fractions de SiC , TiC et C .

L'observation des diagrammes DRX (Figure 5.5) permet de mettre en évidence d'importantes modifications en comparaison aux analyses effectuées sur poudre. En effet, nous pouvons constater la disparition totale des pics relatifs aux phases oxydes de titane et de silicium (Ti_2O_3 et SiO_2) dans certains échantillons ainsi que l'apparition d'un pic associé au carbone graphitique ($F02$, $F04$ et $F06$). Ce premier résultat est une conséquence directe du traitement en température et des durées de frittage, qui permettent aux réactions de carboréduction de se poursuivre. En effet, à l'issue des synthèses par voie colloïdale (sur des quantités importantes), les échantillons contenaient à la fois du carbone et des phases oxydes. On peut ainsi concevoir que les conditions sont telles que (températures et durées) que lors du frittage, les réactions de carboréduction se soient poursuivies. Cela est valable pour le frittage HP mais également pour le frittage SPS pour des températures de palier de 1950°C. En ce qui concerne les échantillons $F04 - SPS(1550)$ et $F04 - SPS(1850)$, le pic relatif à la phase SiO_2 est toujours présent certainement du fait de la rapidité du frittage SPS ainsi que des températures moins élevées (1550°C et 1850°C) comparativement à celle appliquée pour les échantillons $F06 - 1950 - 5/1$ (5 et 1 sont des durées de palier). Quant au carbone initialement amorphe, sa cristallisation sous forme graphitique est normale compte tenue de la température utilisée pour le frittage.

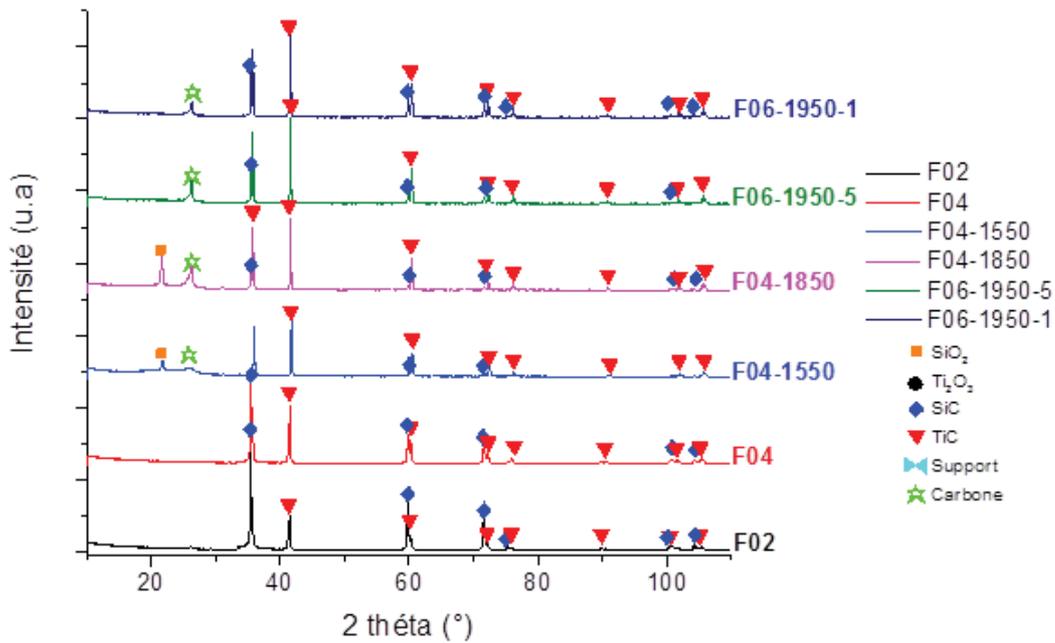


FIGURE 5.5 – Analyse DRX sur pastilles-voie colloïdale

Pour illustrer les changements observés lors du frittage, nous pouvons prendre par exemple le cas particulier de l'échantillon *F02* ($F=10\%$ - $R=1.7$) (Figure 5.6), à l'issue du premier cycle de traitement thermique destiné à la carboréduction, il contenait à la fois du dioxyde de silicium, de titane ainsi que du carbone libre sous forme amorphe. Après l'étape de frittage, l'analyse par diffraction des rayons X permet d'affirmer que l'échantillon ne contient plus d'oxydes en tant que tel et l'on constate l'apparition d'un pic relatif au carbone graphitique. Néanmoins, les analyses (Figure 5.7) montrent que cet échantillon est à présent en défaut de carbone. Cela signifie qu'il contient probablement des phases oxycarbures ou oxyde sous forme amorphe. On peut ainsi conclure que la voie de synthèse colloïdale n'est pas idéale pour conduire à des phases carbures SiC-TiC pures dans les conditions de carboréduction établies ici, même après la mise en œuvre d'un procédé de frittage.

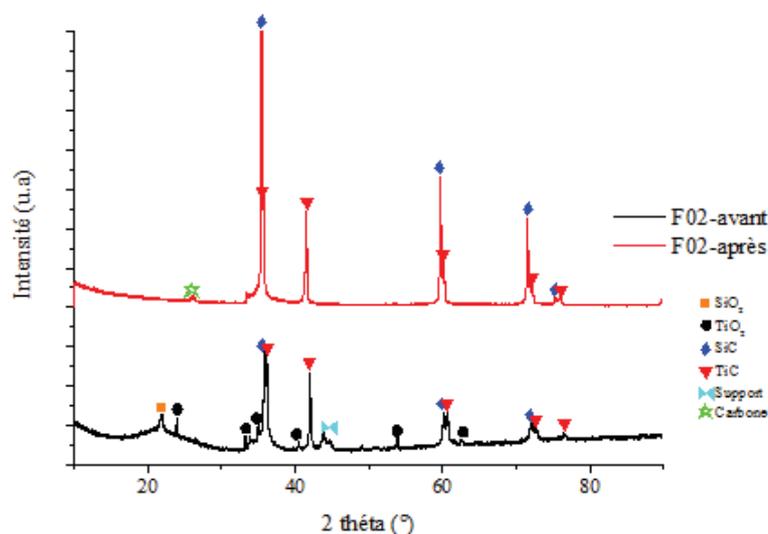


FIGURE 5.6 – Diagramme DRX-comparaison avant-après frittage ($F02-F=10\%-R=1,7-HP-1950^{\circ}C$)

Les analyses carbonées (Figure 5.7) indiquent également que certains échantillons présentent une augmentation de leur teneur en carbone à l'issue de la densification. Il peut être noté qu'il s'agit uniquement d'échantillons frittés par SPS. Une des explications plausibles pouvant être apportée à ce phénomène est que le Papyex utilisé pour isoler l'échantillon de la matrice graphitique du four pourrait être à l'origine de cet apport supplémentaire de carbone.

5.3.1.1.2 Analyses MEB

Les analyses MEB permettent de conforter les affirmations faites précédemment sur la base des diagrammes DRX. Intéressons-nous au cas particulier de l'échantillon $F04$ ($F=20\%-R1,7$) fritté SPS à $1550^{\circ}C$. La présence de quatre phases en son sein avait été établie à l'issue de l'analyse DRX. L'observation des clichés MEB associés à cet échantillon permet de discerner quatre nuances de gris pouvant être chacune associée à l'une des phases identifiées au préalable (Figure 5.8). Les images réalisées à plus faible grandissement (Figure 5.9 et Figure 5.10) soulignent l'inhomogénéité des échantillons élaborés par voie colloïdale.

Une démarche descriptive similaire peut être adoptée dans le cas de la poudre mais frittée par HP (Figure 5.11, Figure 5.12 et Figure 5.13). Les caractérisations MEB confirment les résultats DRX et analyses carbone à travers l'identification de seulement trois phases observables.

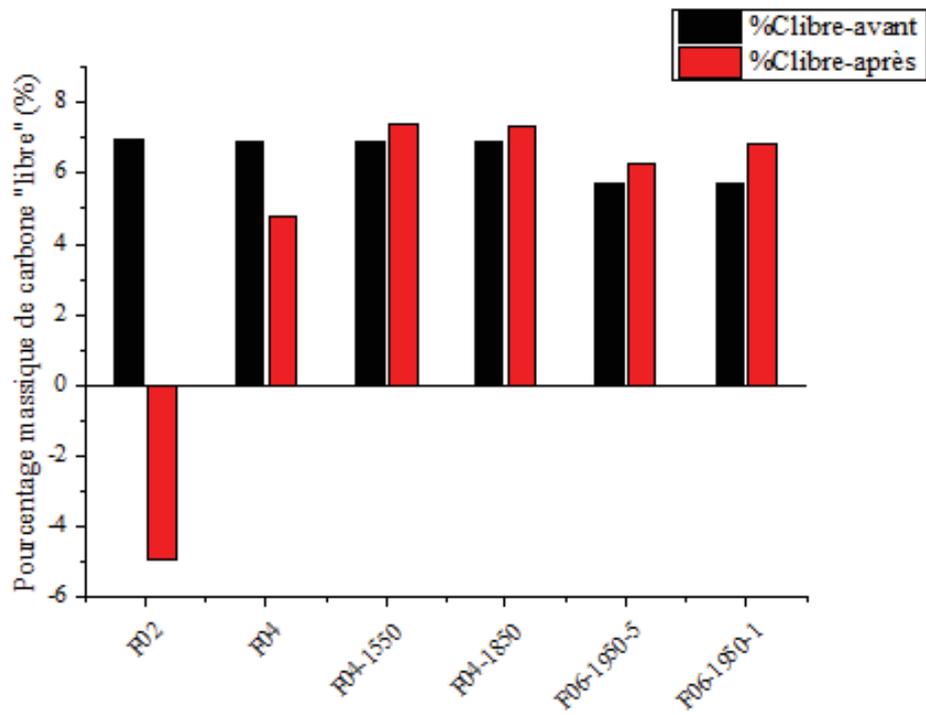


FIGURE 5.7 – Analyse carbone sur pastilles-voie colloïdale

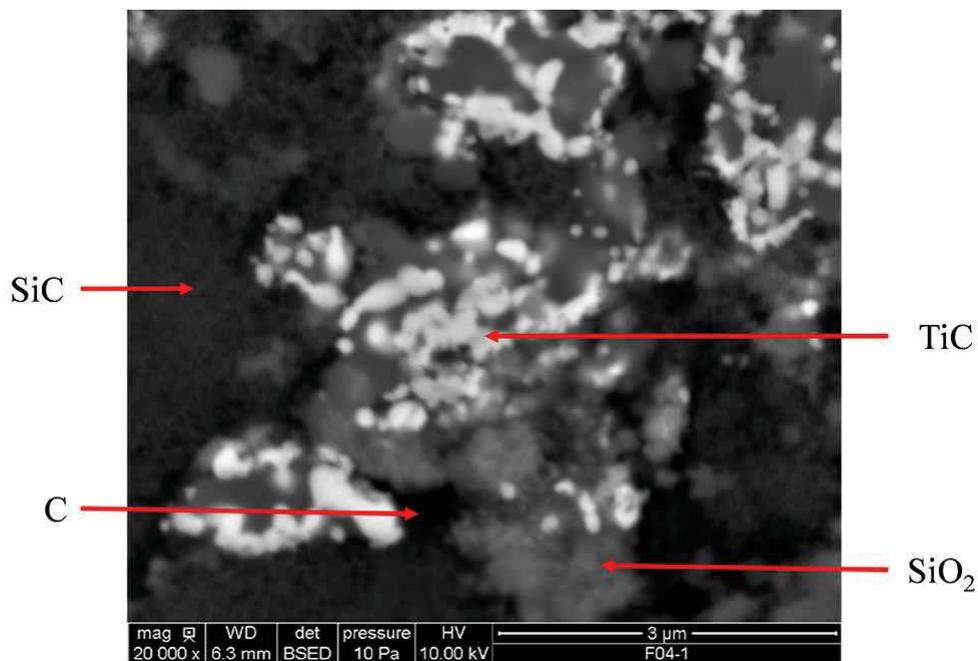


FIGURE 5.8 – Observation MEB - F04 1-a-SPS

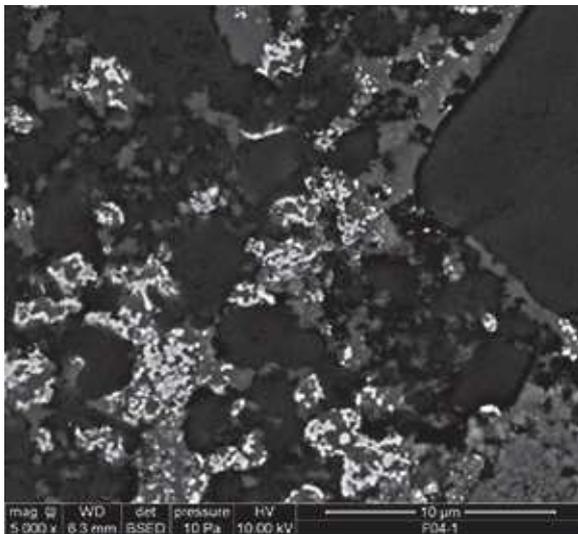


FIGURE 5.9 – Observation MEB - F04 1-b-SPS

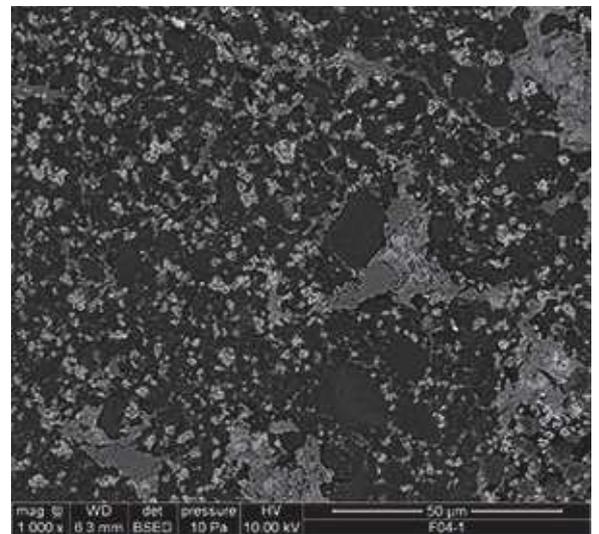


FIGURE 5.10 – Observation MEB - F04 1-c-SPS

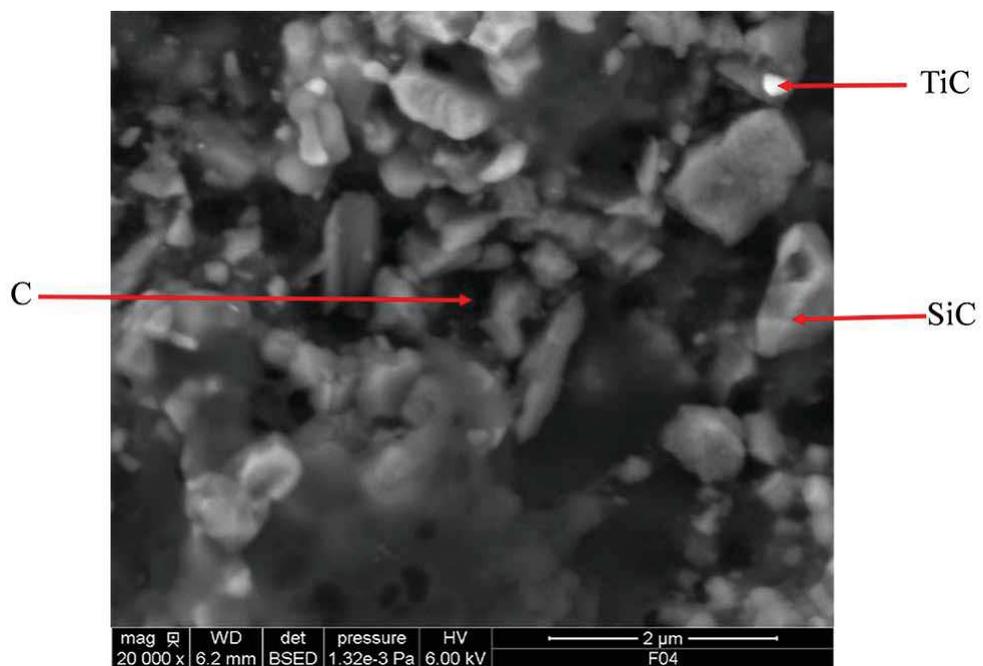


FIGURE 5.11 – Observation MEB - F04-a-HP

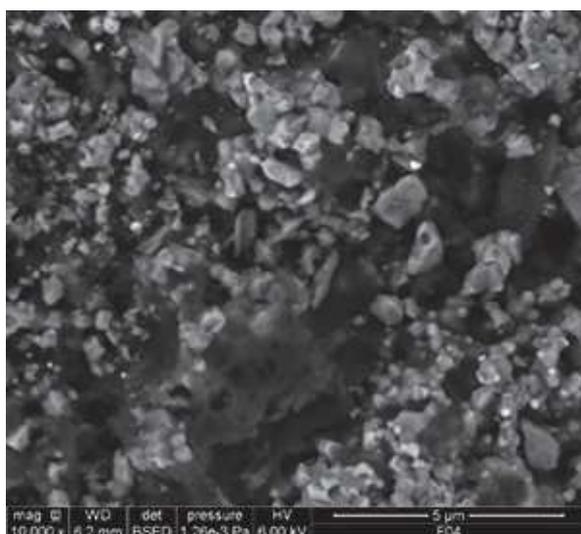


FIGURE 5.12 – Observation MEB - F04-b-HP

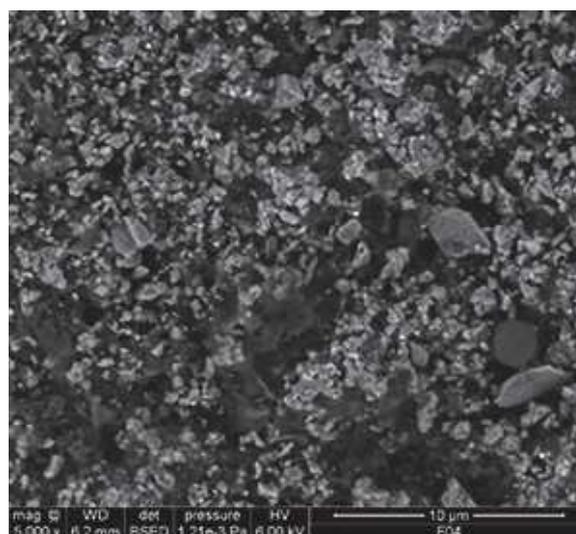


FIGURE 5.13 – Observation MEB - F04-c-HP

5.3.1.2 Voie semi-moléculaire

5.3.1.2.1 Analyses DRX et carbone

Certains échantillons élaborés par voie de synthèse semi-moléculaire ont fait l'objet d'analyses chimiques et structurales à l'issue de l'étape de densification soit par HP ou par SPS. Une première série de trois échantillons (*E25*, *E30* et *E45*) a été densifiée (Tableau 5.2).

TABLE 5.2 – Liste des échantillons frittés - voie semi-moléculaire

Echantillon	E01	E06	E25	E30	E45	E01-1	E01-2
Mode de Frittage	HP	HP	HP	HP	HP	SPS	SPS
Mode de Synthèse	SM	SM	SM	SM	SM	SM	SM
Fraction Molaire TiC (%)	10	10	20	20	30	10	10
Rapport R	1	1,2	1,5	1,7	1,7	1	1
Carbone libre (%)	-7,1	-2,2	14,6	16,9	17,1	-7,1	-7,1
Densité relative (%)	51	45	72	64	65	81	83
Température de Frittage (°C)	1950	1950	1950	1950	1950	1800	1900

L'analyse des diagrammes DRX (Figure 5.14) sur pastilles issues de la voie de synthèse semi-moléculaire permet de formuler les mêmes remarques précédentes. Il peut être constaté que le carbone excédentaire initialement amorphe et dont la présence avait été confirmée par analyse chimique a cristallisé sous forme graphitique. En effet, les échantillons ayant un excès de carbone présentent à présent sur leur diagramme DRX un pic relatif à la phase graphitique du carbone. Cela est illustré dans le cas particulier de l'échantillon *E30* (F=20%-R=1,7) sur la Figure 5.15. Parmi la série d'échantillons

élaborés par voie semi-moléculaire, quelques-uns présentaient également un défaut de carbone. C'est le cas par exemple de l'échantillon *E01* (F=10%-R=1) qui contenait alors une certaine quantité de silice. Il peut être remarqué à travers ce dernier que le phénomène de cristallisation concernait également les autres phases telles que le SiO_2 .

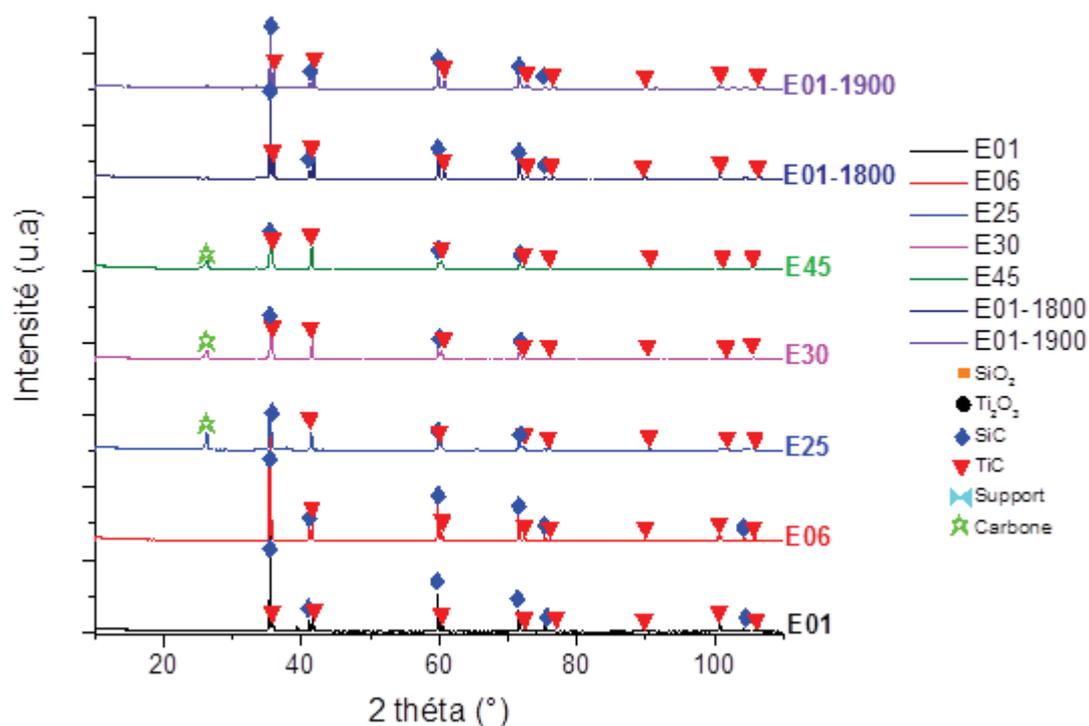


FIGURE 5.14 – Analyses DRX sur pastilles - voie semi-moléculaire

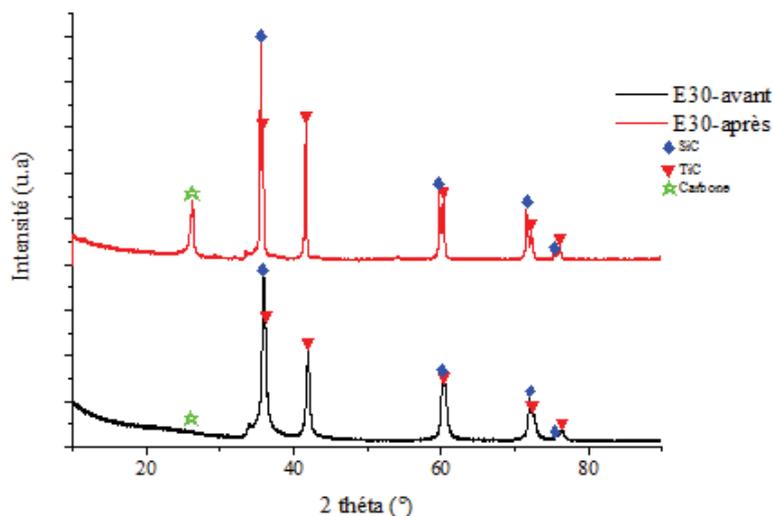


FIGURE 5.15 – Diagramme DRX comparaison avant-après frittage voie semi-moléculaire (E30-F20%-R=1,7-HP-1950°C)

Les remarques sur les poursuites de réaction de carboréduction ne semblent pas fondées dans les cas présent. En effet, bien qu'il y ait des évolutions au niveau de la composition telles que le confirment les analyses carbone (Figure 5.16), aucune disparition ni apparition de nouvelle phase n'est constaté (Figure 5.17). Cela conforte ainsi l'idée que les réactions de carboréduction d'échantillons élaborés par voie semi-moléculaire étaient complètes dès les premiers cycles de traitement thermique. Toutefois, une évolution de la quantité de carbone est également observée et contrairement à la fois précédente, l'ensemble des échantillons est concerné et cela quelle que soit la méthode de frittage employée. A nouveau l'interprétation consistant à affirmer que ce carbone supplémentaire est issu du Papyex est une hypothèse plausible.

Sur cette base, plusieurs remarques peuvent être faites. La première est que ce surplus de carbone n'a pas suffi à carboréduire l'oxyde de silicium toujours présent dans les échantillons *E01* et *E06* du fait justement d'un défaut en carbone et cela malgré une température et une durée de frittage élevée (condition de frittage HP). Cela pourrait souligner l'idée que cet apport de carbone supplémentaire se fait en surface et donc n'est pas nécessaire disponible aux environs des phases oxydes résiduelles.

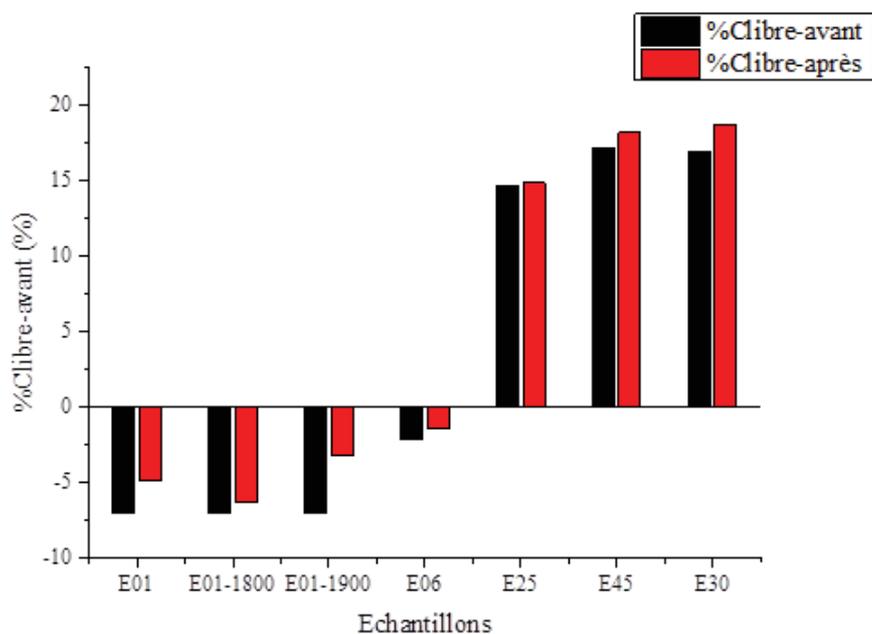


FIGURE 5.16 – Analyses carbone sur pastilles - voie semi-moléculaire

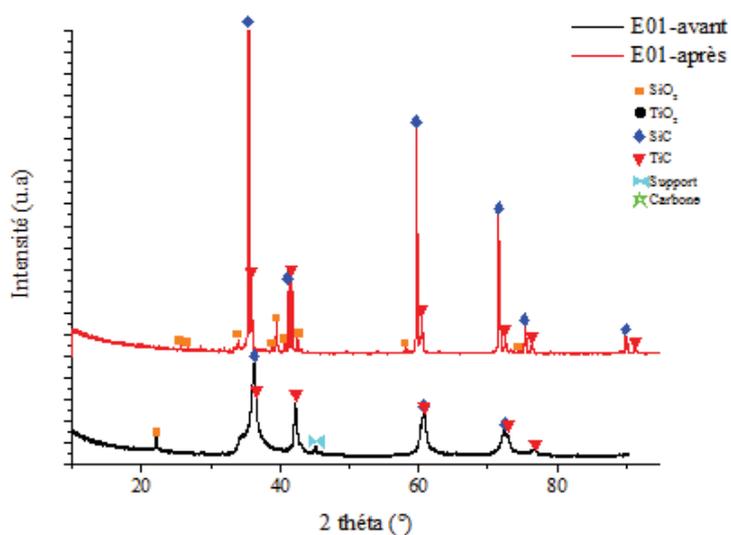


FIGURE 5.17 – Diagramme DRX comparaison avant-après frittage voie semi-moléculaire (E01-F=10%-R=1-HP-1950°C)

5.3.1.2.2 Analyses MEB

Les analyses MEB permettent de mettre en évidence l’homogénéité accrue pouvant être atteinte par la voie de synthèse semi-moléculaire. Il faut noter que seuls deux nuances de gris ont pu être discerné sur l’image associée à l’échantillon E01 fritté SPS (Figure 5.18) or nous savions que celui-ci contenait trois phases à savoir SiO_2 , TiC et SiC . Toutefois, les deux nuances de gris identifiées ont pu être associées aux phases carbures recherchées (Figure 5.21 et Figure 5.22). Les clichés MEB mettent en évidence des céramiques constituées essentiellement des deux phases SiC et TiC et il apparaît qu’il n’existe aucun signe manifestant un possible phénomène de démixtion de phase qui serait survenu lors de la synthèse. En effet, les particules de TiC semblent uniformément dispersées au sein d’un ensemble de particules de SiC et cela jusqu’à des échelles de l’ordre du micromètre. Ce constat est encore plus frappant à faible grandissement (Figure 5.19 et Figure 5.20).

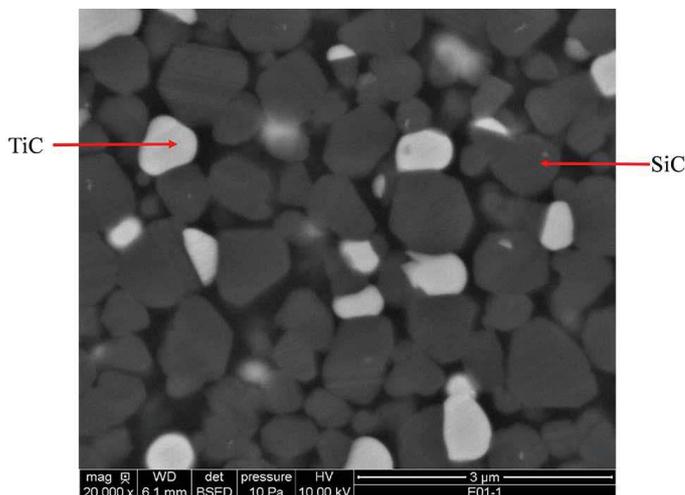


FIGURE 5.18 – Observation MEB - E01 1-a-SPS

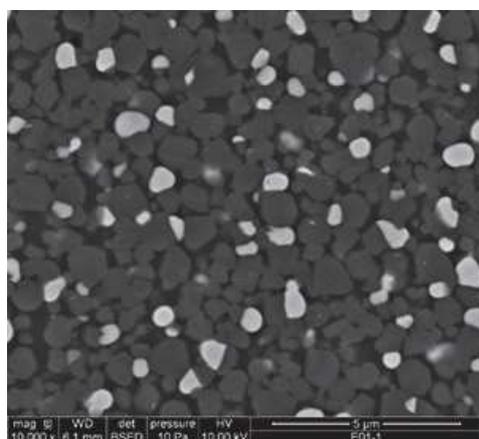


FIGURE 5.19 – Observation MEB - E01 1-b-SPS

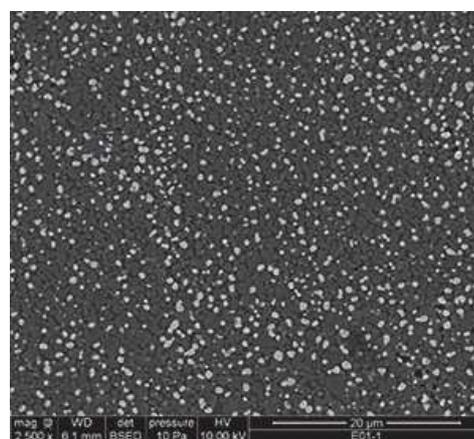


FIGURE 5.20 – Observation MEB - E01 1-c-SPS

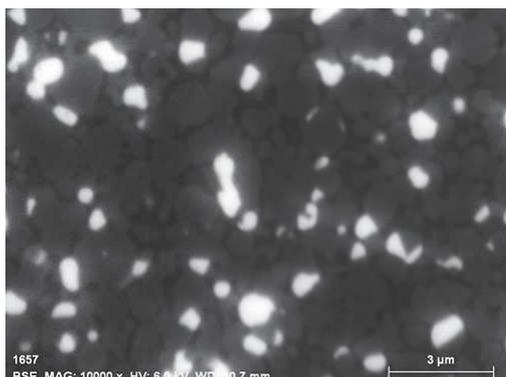


FIGURE 5.21 – Observation MEB cartographie X 1

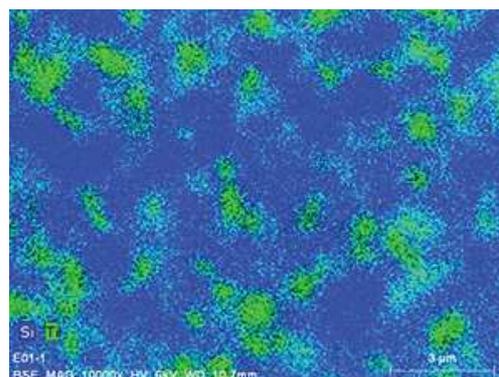


FIGURE 5.22 – Observation MEB cartographie X 2

L'ensemble des grains quel que soit la phase semble avoir fait l'objet d'une croissance cristalline significative. En effet, d'une taille caractéristique de l'ordre de la centaine de nanomètre avant frittage, les grains évoluent à présent entre 400 et 800 nm. Ce constat est encore plus marquant dans le cas du frittage HP (Figure 5.23, Figure 5.24, Figure 5.25 et Figure 5.26). En effet, dans ce cas, certaines particules de SiC atteignent parfois des tailles supérieures à 3 micromètres. Dans le cas particulier du frittage HP, cela semble conduire à un phénomène de démixtion de phase où les particules de TiC plus petites viennent de temps à autre se loger entre les gros grains de SiC.

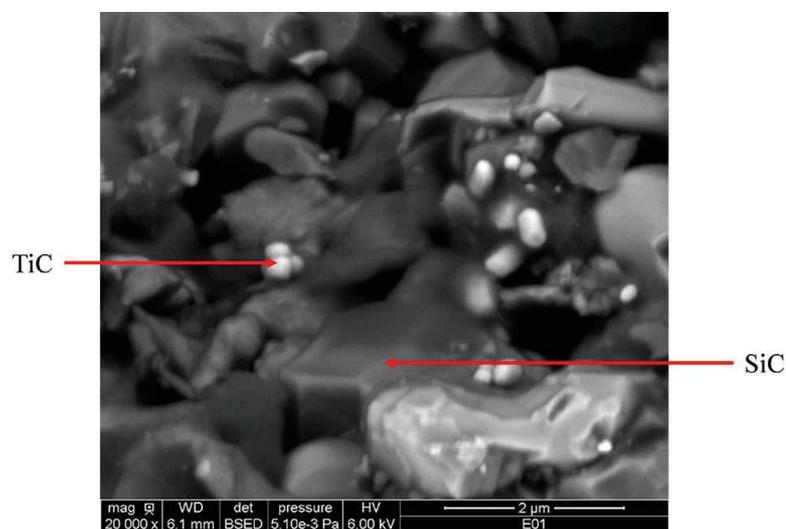


FIGURE 5.23 – Image MEB - E01-a-HP



FIGURE 5.24 – Image MEB - E01-b-HP

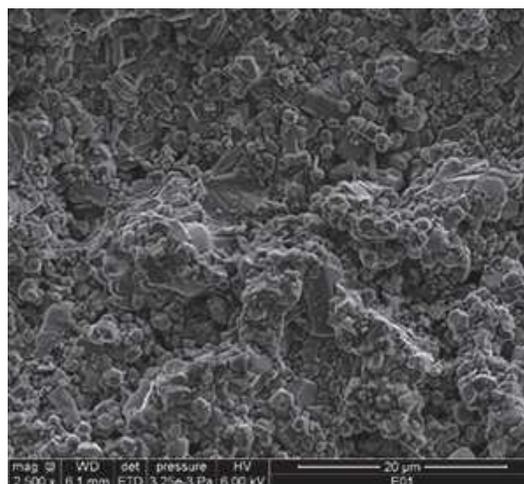


FIGURE 5.25 – Image MEB - E01-c-HP

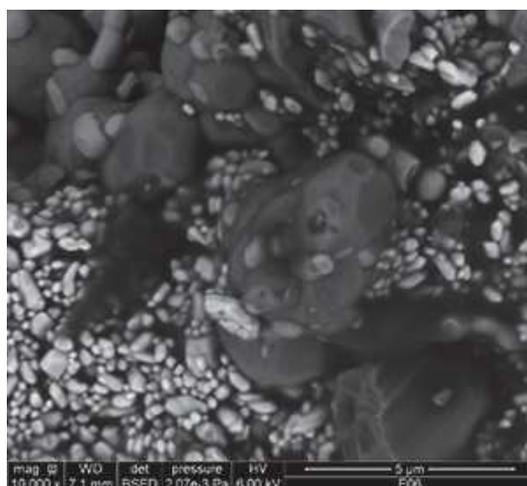


FIGURE 5.26 – Image MEB - E06 -d-HP

5.3.1.2.3 Discussion et conclusion

Dans cette partie du manuscrit l'axe principal des investigations concerne l'étude des propriétés optiques d'échantillons densifiés. Lors de leur élaboration, ces derniers ont fait l'objet d'un certain nombre de changements au niveau des paramètres expérimentaux. L'idée de la présente discussion est donc de tirer des conclusions quant à l'influence de ses différents paramètres sur l'aptitude à la densification des échantillons. Ainsi, l'influence de la voie de synthèse, de la composition, du mode et de la température de frittage sur la densité a été étudiée.

A la fois les voies de synthèse ainsi que la méthode de frittage semblent avoir une influence sur la densité relative des échantillons. En effet, nous pouvons en premier lieu, noter que quelle que soit la

voie de synthèse, le domaine de variation des densités relatives reste le même à savoir entre 40% et 85% (Figure 5.27). Cependant, pour une voie de synthèse donnée, le mode frittage SPS est celui permettant systématiquement d'avoir les taux de densification les plus élevés. On peut ainsi dire que le frittage SPS est au premier abord plus efficace que le frittage HP vis-à-vis de la densification. Par ailleurs, il peut être remarqué que la voie de synthèse semi-moléculaire est celle permettant d'atteindre les densités les plus élevées pour le frittage HP (pourtant le moins efficace) et que la voie colloïdale qui conduit aux densités les plus faibles pour le frittage SPS (pourtant le plus efficace). On peut ainsi conclure que la méthode de synthèse semi-moléculaire permet d'obtenir des échantillons plus propices à la densification comparativement à la voie colloïdale. Cela est probablement lié à la taille des particules et à l'homogénéité des matériaux obtenus par l'une et l'autre voie de synthèse. De plus, le phénomène de poursuite de la réaction de carboréduction des échantillons obtenus par voie colloïdale s'est manifesté lors du frittage par des dégagements gazeux ainsi que des variations brutales de la dimension des pastilles (retrait). Il s'agit là d'un phénomène de plus pouvant expliquer l'écart observé entre les deux voies de synthèse vis-à-vis de la densification.

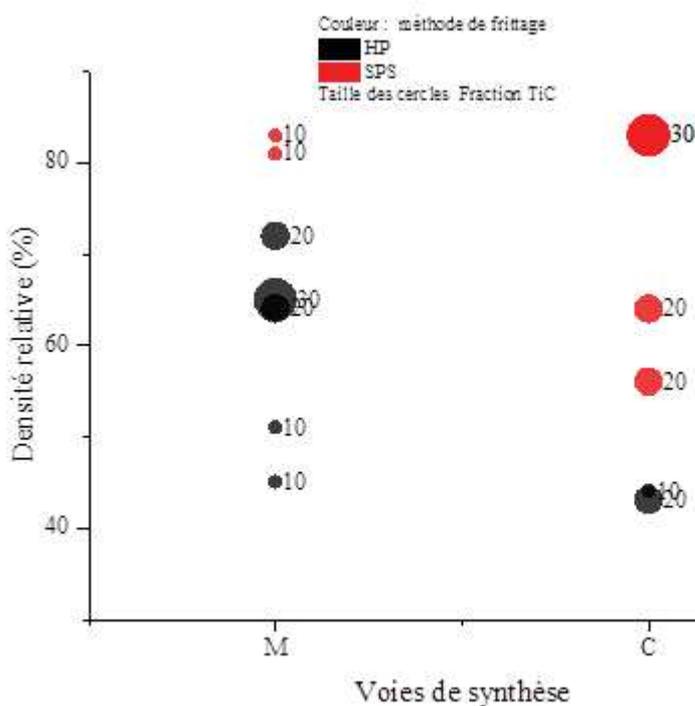


FIGURE 5.27 – Graphique d'évolution de la densité relative en fonction de la voie de synthèse

Au vu des résultats issus de la première série de synthèses aucune corrélation claire n'a pu être établie entre la fraction de *TiC* et l'aptitude à la densification des échantillons (Figure 5.28). Cela est probablement lié aux fortes teneurs en carbone libre présentes dans ses échantillons et qui aurait tendance à masquer certains effets. Toutefois, concernant la seconde série d'échantillons élaborés par

voie semi-moléculaire ($E01 - 2$, $E2 - 2$, $E03 - 2$ et $E04 - 2$) et dont la composition a été contrôlée, il semble se dessiner une tendance (Figure 5.29). En effet, à l'exception de l'échantillon $E01 - 2$, il peut être noté que la densité relative augmente lorsque la fraction de TiC augmente. Le TiC se fritte plus facilement comme le montre le taux de densification de 100% pour seulement une température de frittage de $1300^{\circ}C$ (Tableau 5.3). Le SiC quant à lui semble plus difficile à frittage comme le montre le taux de densification de 74% pour une température de frittage de $1950^{\circ}C$. On peut ainsi facilement concevoir qu'un composite $SiC - TiC$ à mesure que sa fraction en TiC augmente verra sa densité relative augmenter pour une même température et méthode de frittage ($1750^{\circ}C$).

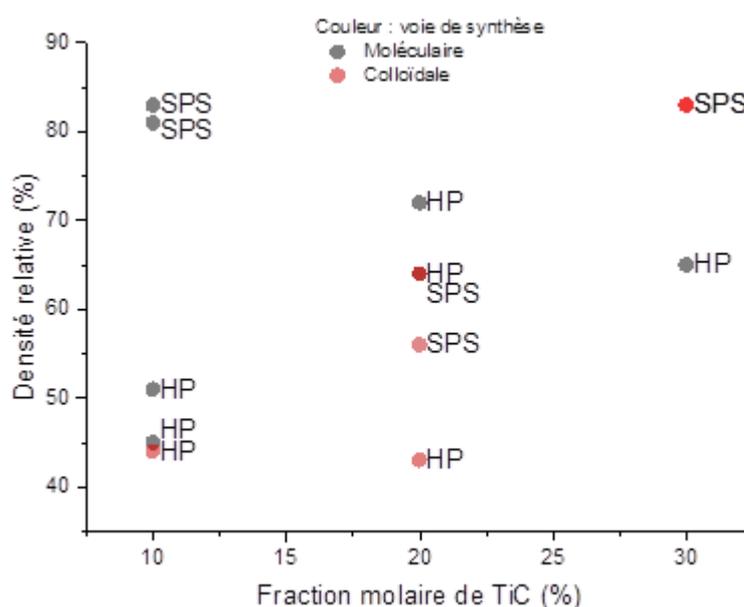


FIGURE 5.28 – Évolution de la densité relative en fonction de la fraction de TiC

TABLE 5.3 – Liste des échantillons frittés-voie semi-moléculaire série 2-variation de composition

Echantillon	SiC	TiC	$E01 - 2$	$E02 - 2$	$E03 - 2$	$E04 - 2$
Mode de Frittage	SPS	SPS	SPS	SPS	SPS	SPS
Mode de Synthèse	SM	SM	SM	SM	SM	SM
Fraction Molaire TiC (%)	0	100	10	20	30	50
Rapport R			1,18	1,05	0,89	0,68
Carbone libre (%)	0	0	1,58	2,54	-1,07	-2,22
Densité relative (%)	74	100	91,55	74,18	86,22	92,4
Température de Frittage ($^{\circ}C$)	1950	1300	1750	1750	1750	1700

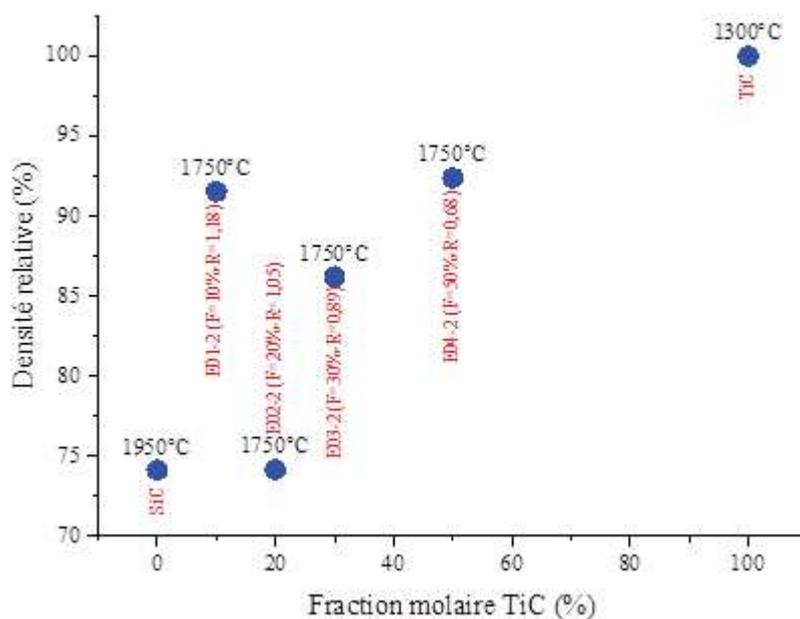


FIGURE 5.29 – Évolution de la densité relative en fonction de la fraction molaire de TiC (voie semi-moléculaire série 2^{ème} série-SPS)

Du point de vue de la température de frittage, c'est sans surprise que l'on a pu constater que la densité relative augmentait à mesure que cette dernière croissait pour l'ensemble des autres paramètres fixé (Tableau 5.4 et Figure 5.30).

TABLE 5.4 – Liste des échantillons frittés-voie semi-moléculaire série 2-variation de température

Echantillon	<i>E03-2-a</i>	<i>E03-2-b</i>	<i>E03-2-c</i>	<i>E03-2-d</i>
Mode de Frittage	SPS	SPS	SPS	SPS
Mode de Synthèse	SM	SM	SM	SM
Fraction Molaire TiC (%)	30	30	30	30
Rapport R	0,89	0,89	0,89	0,89
Carbone libre (%)	-1,07	-1,07	-1,07	-1,07
Densité relative (%)	48,72	73,21	82,4	86,22
Température de Frittage (°C)	1450	1550	1650	1750

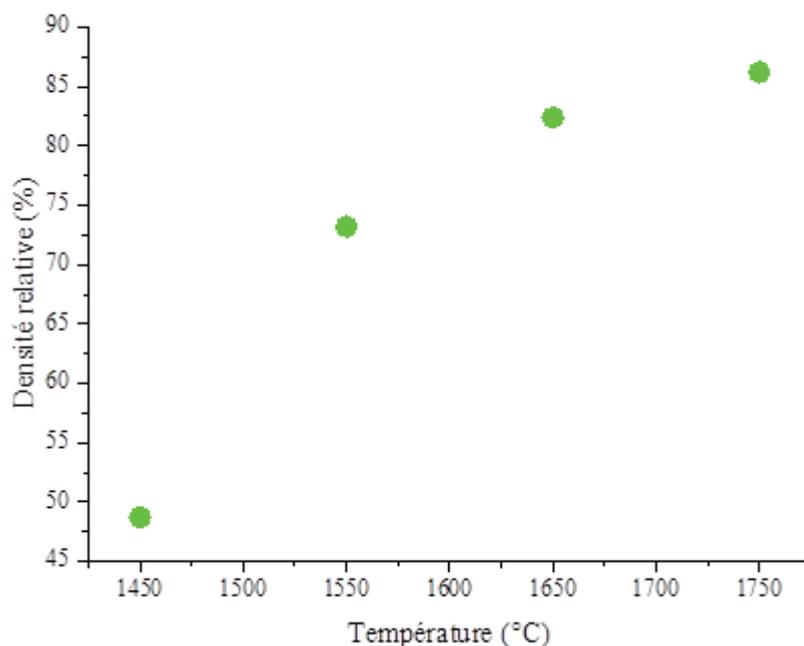


FIGURE 5.30 – Évolution de la densité relative en fonction de la température de frittage (échantillon *E03 – 2-F=0,3-R=0,89-SPS*)

5.3.2 Analyses optiques

Des analyses optiques ont été réalisées sur les pastilles frittées. Ces caractérisations ont été faites avec les spectromètres UV-Visible et IR tous deux équipés d'un module de sphère d'intégration. Après mesure des réflectances, les données obtenues ont fait l'objet d'un traitement mathématique afin d'en obtenir les grandeurs qui sont l'absorbance dans l'UV-visible et l'émittance dans l'infrarouge.

5.3.2.1 Influence de la densité

Compte tenu du fait que les propriétés optiques sont des caractéristiques surfaciques et que ces dernières peuvent être modifiées par le taux de densification, il convenait de regarder en premier lieu l'influence que cela pouvait avoir.

L'évolution en fonction de la densité (à travers la température de frittage SPS) a donc été étudiée pour l'échantillon *E03 – 2* (fraction molaire de $TiC = 0,3$) issu de la seconde série de synthèses par voie semi-moléculaire. Il peut être noté que, lorsque la densité relative augmente, la réflectance augmente (Figure 5.31) et donc l'émittance dans l'infrarouge diminue (Figure 5.32).

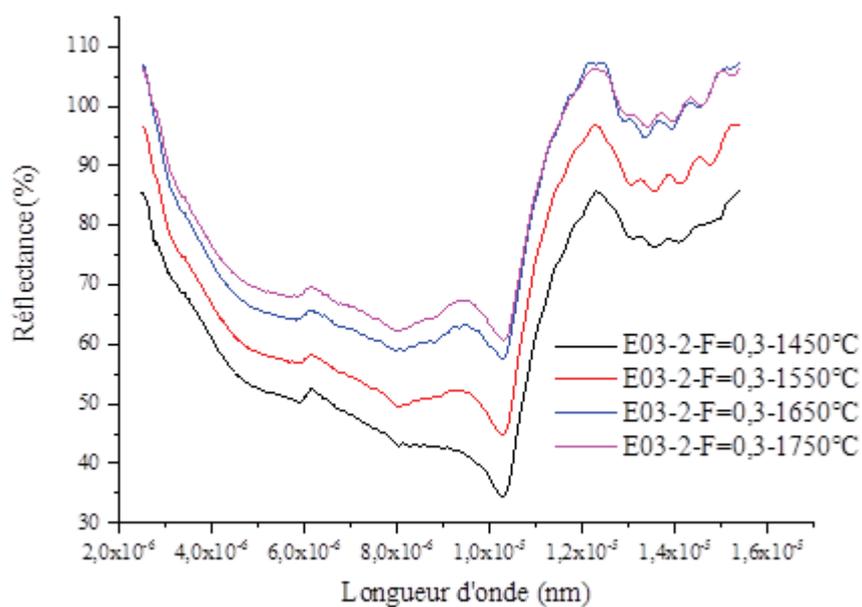


FIGURE 5.31 – : Évolution de la réflectance en fonction de la température de frittage SPS (densité relative)

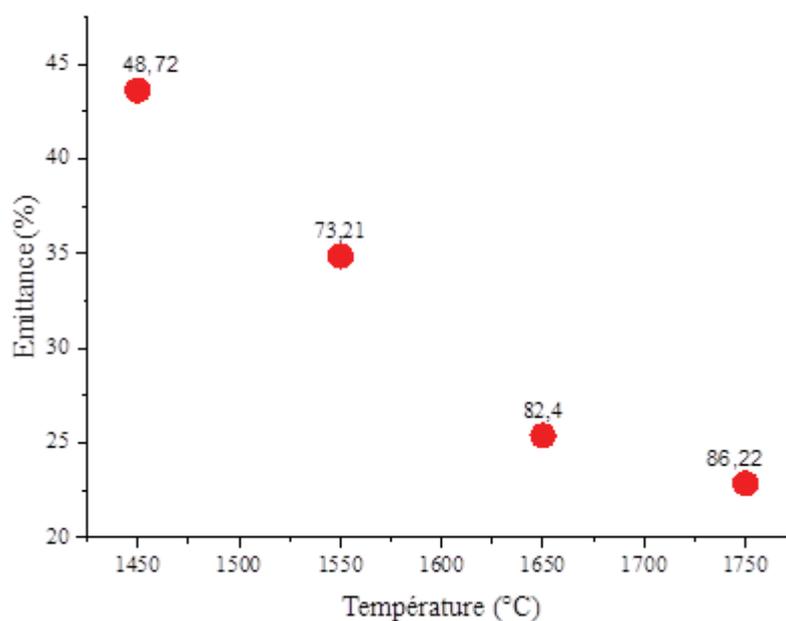


FIGURE 5.32 – : Évolution de l'émittance en fonction de la température de frittage (densité relative) ($E03 - 2-F=30\%-R=0,89$ -SPS)

L'évolution décrite précédemment ne semble pas être impactée par la présence potentielle de carbone, d'oxydes ou encore d'oxycarbures dans les échantillons comme l'attestent les résultats présentés sur la Figure 5.33. Celle-ci représente les mesures effectuées sur la première série d'échantillons élaborés par voie colloïdale et semi-moléculaire et densifiés soit par frittage HP ou SPS. Il peut être noté que l'absorbance diminue également lorsque la densité augmente Figure 5.34.

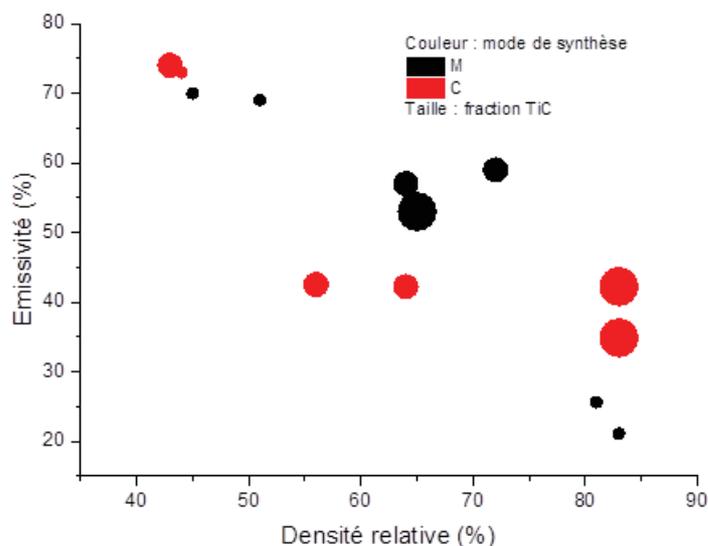


FIGURE 5.33 – Évolution de l'émissivité en fonction de la densité relative (HP et SPS)

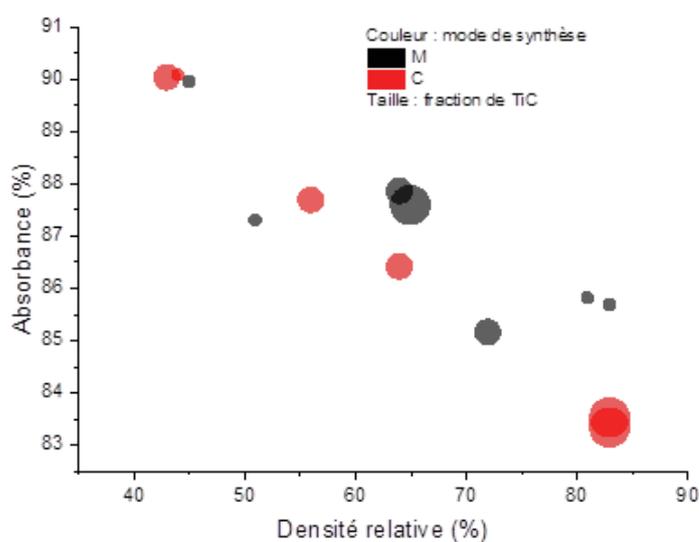


FIGURE 5.34 – Evolution de l'absorbance en fonction de la densité relative (HP et SPS)

Les propriétés optiques mesurées sont des caractéristiques intrinsèques des échantillons élaborés. Cependant, elles sont également impactées par les traitements antérieurs à la synthèse comme le frittage par exemple qui conditionne le taux de densité relative. Ce dernier paramètre peut significativement influencer sur la réflectance mesurée d'un échantillon sur la base même du principe de la méthode de caractérisation utilisée à savoir des mesures de spectroscopie infrarouge et UV-visible avec un module de sphère d'intégration. Rappelons que, le principe de mesure consiste à radier la surface d'un échantillon avec un faisceau de rayonnement infrarouge puis à collecter grâce à une sphère d'intégration la réflectance totale qui inclut la composante diffuse et spéculaire (Figure 5.35).

Ainsi, nous pouvons mener le raisonnement suivant qui consiste à dire que, lorsqu'un échantillon est densifié à 100% (sa surface radiée sera alors exempte de pores), alors la totalité des rayonnements réfléchis sera renvoyée vers la cavité intérieure de la sphère intégrante puis collectés par le détecteur. Tandis que, pour un échantillon moins dense (avec donc de la porosité en surface), une partie du rayonnement incident initial pénétrera dans les pores. Après la réflexion initiale, une partie des rayonnements parviendra à « sortir de la porosité » pour atteindre la surface de la cavité sphérique et par la suite celle du détecteur. Cependant, il semble évident qu'une autre partie des rayonnements initialement réfléchis dans un pore se verra redirigé à nouveau vers cette dernière. Autrement dit, elle restera dans la porosité en faisant l'objet d'un phénomène de réflexion multiple. Compte tenu du fait que l'échantillon en soit n'est pas un réflecteur parfait ($R\% < 100\%$), alors une partie sinon la totalité du rayonnement finira par être absorbée.

Cela aura pour conséquence vis-à-vis de la méthode de caractérisation, de nous mener à conclure que le second échantillon poreux est un moins bon réflecteur que le premier. Même si, sous l'hypothèse d'une composition identique entre les échantillons, le taux de réflexion initial avait été égal dans les deux cas.

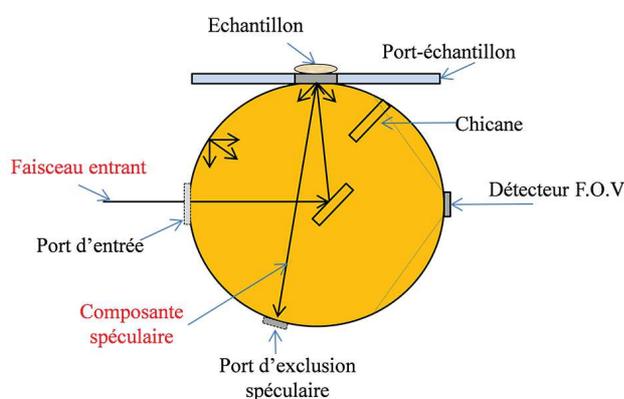


FIGURE 5.35 – Schéma d'illustration d'une sphère d'intégration

5.3.2.2 Influence de la composition

Afin d'estimer les effets de la composition sur les propriétés optiques, des analyses optiques ont été effectuées sur les échantillons issus de la seconde série de synthèse par voie semi-moléculaire. Les analyses permettent de conclure qu'à mesure que la fraction de TiC dans les échantillons augmente, la réflectance dans l'infrarouge croît et donc l'émittance dans le même domaine spectral diminue (Figure 5.36). Il en va de même pour l'absorbance qui voit sa valeur diminuer lorsque la fraction de *TiC* dans les échantillons augmente (Figure 5.37).

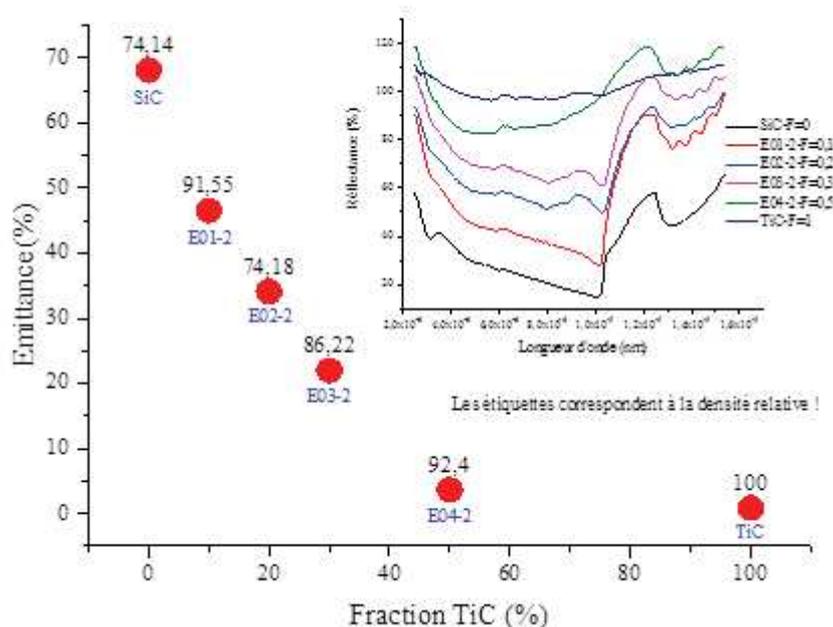


FIGURE 5.36 – Evolution de la réflectance/émittance en fonction de la composition (voie semi-moléculaire série 2-SPS)

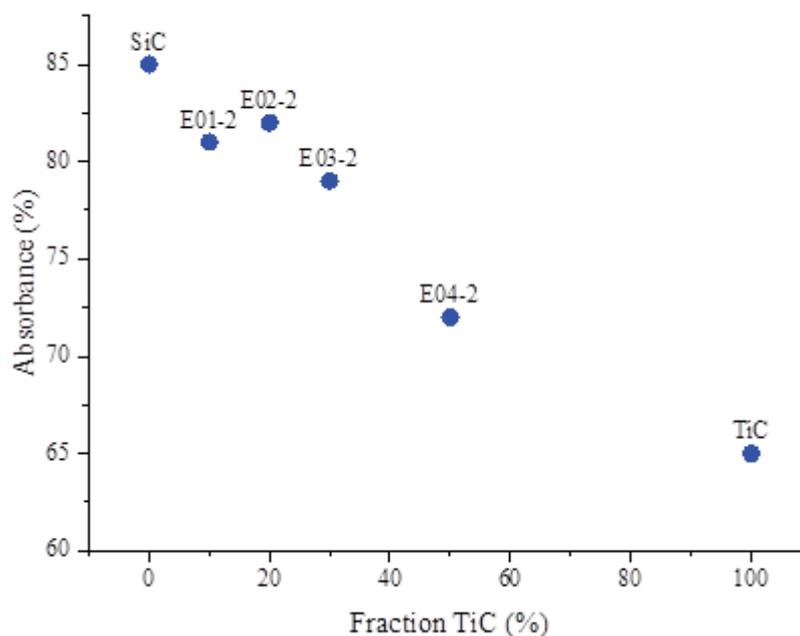


FIGURE 5.37 – Evolution de l’absorbance en fonction de la composition (voie semi-moléculaire série 2-SPS)

Ces résultats sont bien entendus à mettre en face des conclusions tirées précédemment sur l’influence de la composition sur la densité relative. Certainement, dans le cas présent, nous avons un effet conjugué des deux paramètres à savoir la densité relative et la composition. Sous l’hypothèse que la densité relative influe de la même façon dans l’UV-visible et dans l’infrarouge, afin de s’affranchir de l’effet de la densité relative, il convient de faire le rapport des deux caractéristiques optiques à savoir l’absorbance (α) et l’émittance (ϵ). D’ailleurs, ce rapport $\alpha(\lambda)/\epsilon(\lambda)$ est utilisé dans le domaine des absorbeurs solaires photothermique comme critère de sélectivité spectrale. On remarque ainsi que, lorsque la fraction de TiC dans les échantillons augmente, alors le critère de sélectivité augmente également (Figure 5.38). Donc, l’ajout de *TiC* au *SiC* dans une structure de type nanocomposite permet de conférer au matériau final une sélectivité spectrale d’autant plus importante que la fraction de carbure de titane est grande.

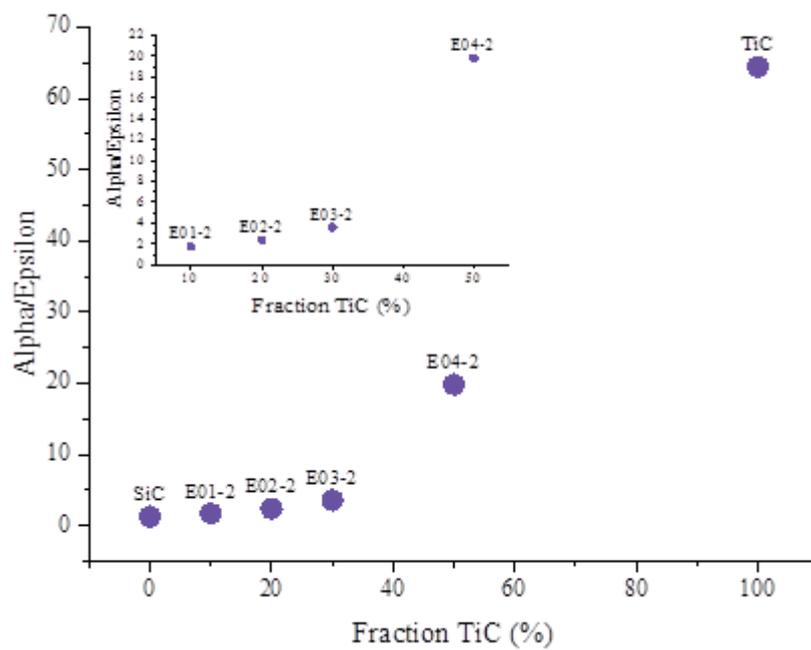


FIGURE 5.38 – Evolution du rapport α/ϵ en fonction de la composition (voie semi-moléculaire série 2-SPS)

5.4 Conclusion

Dans cette étude, une partie des échantillons élaborés auparavant par voie de synthèse colloïdale ou semi-moléculaire ont fait l'objet de procédé de densification soit par frittage HP ou SPS. L'analyse des données de caractérisations chimiques, structurales et optiques révèle des disparités comportementales tant au niveau des méthodes de synthèse employées que des procédés de densification mis en oeuvre.

Le frittage HP et SPS d'échantillons issus de la voie de synthèse colloïdale, a permis de mettre en évidence une poursuite des réactions de carboréduction alors que celles-ci étaient incomplètes à la suite des premiers cycles de traitement de thermique. En effet, les conditions de température et de pression atteintes lors de la densification sont telles que cette réaction peut aisément avoir lieu et induit par la même occasion des modifications structurales à travers des phénomènes de cristallisation de phase (apparition de pic relatif au carbone graphitique sur les diagrammes DRX) et de croissance granulaire.

Aucune évolution au niveau de la composition chimique n'a pu être notée en ce qui concerne les échantillons élaborés par voie semi-moléculaire. En effet, il apparaît une fois de plus que cette méthode conduit à une transformation complète des réactifs. Néanmoins, ces échantillons ont été également le siège de changements structuraux via la cristallisation de phase amorphe tels que le carbone ou encore de croissance granulaire. Cette dernière évolution survient à la fois lors du frittage HP et SPS, bien qu'il soit plus marqué dans le premier cas.

Du point de vue des analyses optiques, à la fois l'émittance et l'absorbance mesurées sur pastilles diminuent lorsque la fraction de TiC augmente. Du point de vue de la première caractéristique optique, cette évolution permet de conforter l'idée principale de l'étude à savoir l'association du TiC au SiC afin d'aboutir à un composite spectralement sélectif. Le critère de cette sélectivité optique a été jusqu'à présent la manifestation de faible valeur d'émittance dans l'infrarouge. Néanmoins, les limitations liées à cela ont été révélées par la décroissance de l'absorbance en même temps que l'émittance. Or, la notion de sélectivité spectrale repose justement sur à la fois sur la grande absorbance dans l'UV-visible et la faible émittance dans l'infrarouge. Compte tenu du fait que les analyses optiques sont également impactées par le taux de densification, il convenait d'avoir recours à un nouveau critère de sélectivité, le rapport de l'absorbance sur l'émittance. L'interprétation des résultats d'analyse optiques sur la base de ce nouveau critère de sélectivité permet de conforter l'ensemble des conclusions tirées jusqu'à présent ainsi que l'idée générale de cette étude. Toutefois, il faut rappeler que l'augmentation de la fraction de TiC est susceptible de nuire à la tenue à l'oxydation du composite final. La conclusion définitive vis-à-vis de la composition idéale que devrait avoir un absorbeur ne peut donc pas être tirée uniquement sur la base de ces résultats. Ces derniers montrent malgré tout

une tendance concernant l'évolution des propriétés optiques en fonction d'un certain nombre de paramètres. La dépendance des caractéristiques optiques vis-à-vis de la densité relative mérite qu'on en tire des conclusions pertinentes sans donner l'impression de vouloir contourner le problème. Ainsi, une possibilité d'interprétation de ces résultats consiste à l'associer à la méthode de mesure employée à savoir des spectromètres UV-visible et Infrarouge tous deux équipés d'un module de sphère d'intégration. En effet, plus le matériau est dense, plus nous pouvons penser qu'après une réflexion initiale du rayonnement du rayonnement incident (quel que soit le domaine spectral), celui-ci sera renvoyé vers la cavité sphérique puis collecté sur le détecteur (Figure 5.39). Cela confère aux échantillons denses, une faible absorbance dans l'uv-visible et une faible émittance dans l'infrarouge car dans les deux cas, la réflectance augmente. En aucun cas, ces résultats ne remettent en question le caractère sélectif des matériaux élaborés, car comme le montre le second critère de sélectivité spectrale, les variations relatives d'absorbance ne suffisent pas à contre-balancer les gains induits au niveau de l'émittance du fait de l'ajout de TiC .

Cette étude illustre simplement une problématique qui est d'actualité dans le domaine des centrales solaires à concentration à savoir qu'elle "forme physique octroyée au matériau absorbeur (mousses céramiques [4, 113, 114], plaquette densifiée, structure en nid d'abeilles [5], etc.). En effet, une fois de plus les caractéristiques optiques observées demeurent toujours des propriétés surfaciques des matériaux [115].

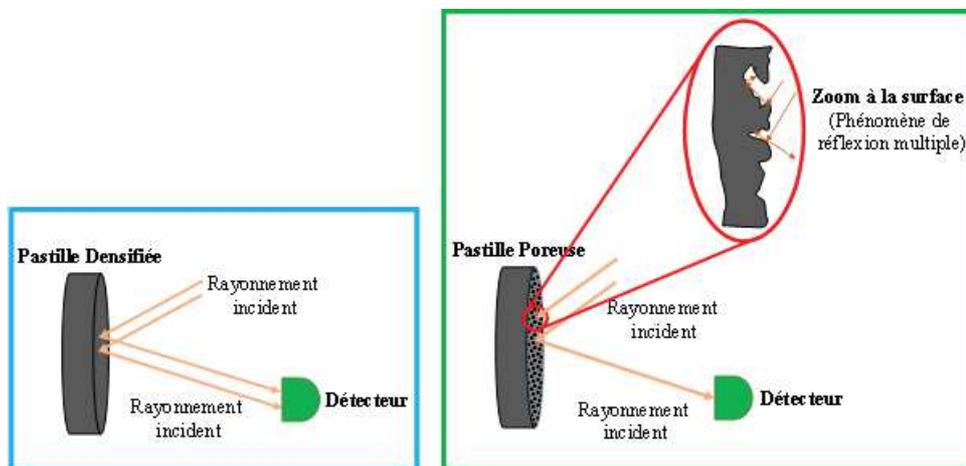


FIGURE 5.39 – Illustration de l'influence de la densification sur la réflectance

Chapitre 6 : Conclusion Générale

Chapitre 6

Conclusion Générale

Ce travail de thèse a été consacré d'une manière générale à la synthèse et à l'étude des propriétés optiques de carbures nanocomposites à base de SiC pour des applications en tant qu'absorbeur photothermique dans les centrales solaires à concentration.

En effet, les carbures de métaux de transition sont des matériaux céramiques réfractaires présentant une sélectivité optique intrinsèque qui se caractérise par une grande absorbance dans l'UV-visible et une faible émittance dans l'infrarouge. Cette particularité leur vaut de faire l'objet de nombreuses études dans le domaine des absorbeurs sélectifs où un tel comportement permettrait d'améliorer les rendements globaux de ses dispositifs de production d'électricité en réduisant les pertes par émission radiative. Cependant, compte tenu des températures de fonctionnement visées (au-delà de 1000°C), les carbures de métaux de transition présentent une limitation majeure, qui est leur faible tenue à l'oxydation (à partir de 400°C). Cela explique pourquoi le carbure de silicium est à l'heure actuelle utilisé comme matériau absorbeur du fait de sa grande tenue à l'oxydation (jusqu'à 1400°C) et malgré qu'il ne présente aucune sélectivité spectrale. L'idée générale de la thèse visant à associer le carbure de silicium à un carbure de métal de transition afin d'aboutir à un composé présentant une sélectivité spectrale a germé delà.

La première étape de la démarche expérimentale a consisté en l'identification parmi une série de carbures (*TiC*, *ZrC* et *HfC*) celui présentant les meilleures propriétés optiques en termes de réflectance dans l'infrarouge. Pour ce faire, les différents carbures ont été élaborés par voie colloïdale et leurs propriétés optiques ont été directement analysées sur poudre. Cette étude a permis d'identifier le *TiC* comme étant le matériau le plus intéressant dans les conditions de synthèse et de caractérisation établies dans le cadre de cette étude. Le *TiC* a donc par la suite fait l'objet d'une investigation plus poussée visant à l'étude de l'évolution de ses caractéristiques structurales et optiques en fonction de sa composition. Cette étape s'est conclue sur la validation du concept à travers la réalisation d'un composite *SiC – TiC* et qui s'est avéré optiquement sélectif.

La deuxième étape de l'étude avait alors pour objectif l'évaluation de différentes voies de synthèse sur la base de leur aptitude à conduire à de grands volumes de composites $SiC - TiC$ pour une température de carboréduction fixée à $1550^{\circ}C$ et une durée de palier de 4 h. Trois voies ont été étudiées à savoir la méthode colloïdale, la moléculaire et la voie semi-moléculaire. La voie colloïdale s'est avérée inefficace compte tenu des quantités importantes synthétisées. De fait, elle a systématiquement conduit à des systèmes dans lesquels la réaction de carboréduction était inachevée. Cela a été attribué à la faible homogénéité de mélange des réactifs que permet d'atteindre cette méthode ainsi qu'à une probable température dans le four qui est inférieure à celle de la consigne du fait d'une étendue réduite de zone chaude.

La voie moléculaire s'est avérée également inadaptée pour l'élaboration d'aussi grande quantité à la fois en nombre et en volume d'échantillon. En effet, il s'agissait d'effectuer une série de synthèses dans l'optique de fritter les échantillons par la suite ce qui impose une certaine quantité minimale. Les principales limitations liées à la méthode résidaient donc la relative manœuvrabilité vis-à-vis de la quantité de carbone introduite ainsi que des nombreuses étapes que comportait la procédure de synthèse. La dernière voie ayant été mise en œuvre est la semi-moléculaire. A la suite d'une première série de synthèses, la méthode avait conduit à des composés présentant systématiquement un excès de carbone. Cela a été attribué à l'agent complexant du *TTIP* à savoir l'acide citrique qui a été introduit et dont initialement l'apport en carbone avait été évalué à zéro. Toutefois, par le biais d'un plan d'expérience, cette contribution de l'acide citrique à la quantité totale de carbone dans les compositions a été estimée et quantifiée. Cela a permis la réalisation d'une seconde série de composites $SiC - TiC$ dont la composition a pu être contrôlée.

L'objet de la dernière étape de la démarche expérimentale était de fritter soit par HP ou par SPS certains échantillons issus de l'étape précédente. L'objectif étant de mesurer les propriétés optiques sur échantillons densifiés car il s'agit d'une caractéristique qui dépend bien entendu de la composition mais également de l'état physique sous lequel le matériau se présente. Cela a permis de mettre en évidence la contribution de différents facteurs influents sur cette caractéristique physique du matériau à savoir essentiellement la composition et le taux de densification. Néanmoins, d'autres paramètres de synthèse ont également impacté les matériaux élaborés d'un point de vue structurale, mais leur influence sur les propriétés optiques n'a pas pu être établie de manière claire.

L'étude dans son ensemble a tenu ses objectifs qui étaient à la fois la synthèse de composites $SiC - MC$ et la mise en évidence de l'influence positive qu'a l'association d'un carbure de métal de transition au carbure de silicium vis-à-vis des propriétés optiques et notamment de la sélectivité optique. Toutefois, un second volet de cette étude reste à traiter. Il s'agit d'étudier la tenue à l'oxydation

d'un tel composé car bien entendu si les carbures de métaux remplissent leur rôle, il reste à vérifier que le *SiC* fasse de même.

Table des figures

1.1 Répartition des différentes sources d'électricité. Source www.cnrs.fr «sagascience» . . .	24
1.2 Centrales solaires à concentration en activité. Source www.cnrs.fr «sagascience» . . .	24
2.1 Principe de fonctionnement d'une centrale solaire à concentration (source SER)	30
2.2 Zones à fort ensoleillement direct dans le monde [2] (sources : ESTELA)	31
2.3 Centrale solaire cylindro-parabolique de Nevada Solar One (USA)	31
2.4 Centrale solaire à miroirs de Fresnel Puerto Errado 2 (Murcia-Espagne)	32
2.5 Centrale solaire à tour Gemasolar (Fuentes de Andalousia-Espagne)	32
2.6 Centrale solaire à capteur parabolique Dish-Stirling (Phoenix-Arizona)	33
2.7 Centrales en construction (source www.cnrs.fr «sagascience»)	33
2.8 Les centrales à l'état de projet (source www.cnrs.fr «sagascience»)	34
2.9 1)-Spectre solaire, 2)-Spectre de radiation du corps noir à 170°C, 3)-Réflectance d'un absorbeur sélectif idéal	36
2.10 Diagramme de phase Si-C [21]	40
2.11 Quelques polytypes du SiC, (a) empilement 3C avec la maille rhomboédrique dans la symétrie cubique; (b) 3C; (c) 2H; (d) 6H	40
2.12 Courbe de réflectance du SiC en fonction de la longueur d'onde	41
2.13 : Structure cristalline du carbure de titane (TiC)	43
2.14 Diagramme de phase binaire Ti-C [43]	44
2.15 Évolution du paramètre de maille TiC_x [45]	45
2.16 Évolution du paramètre de maille de ZrC_xO_y [43]	45
2.17 Evolution de la réflectance des carbures de IVA en fonction de la longueur d'onde	46
2.18 Différents chemins réactionnels (cas d'alcoxyde de silicium) [72]	52
2.19 Effet du pH sur un colloïdale silice-eau [74]	54
2.20 Mécanisme de complexation du tétraisopropoxyde de titane par l'acide citrique	56
2.21 Représentation chimique du « <i>Tyzor</i> [®] La »	56
2.22 Schéma illustrant le principe de la voie colloïdale	61
2.23 Schéma illustrant la voie de synthèse moléculaire	63
2.24 (a) saccharose, (b) sorbitol, (c) dulcitol, (d) mannitol	63

2.25	Fonctionnalisation du saccharose avec le 3-isocyanatopropyl-triéthoxysilane [80, 81] . . .	64
2.26	Schéma illustrant le principe de la voie semi-moléculaire	65
3.1	Courbes ATG et cycle thermique de décomposition du saccharose	71
3.2	Courbes d'évolution des pressions partielles de gaz lors de la décomposition du saccharose	72
3.3	Diagrammes DRX de TiO_2 , ZrO_2 et HfO_2	73
3.4	Diagramme de phase Zr-O [43]	74
3.5	Diagramme de phase Hf-O [43]	74
3.6	Courbes ATG des différents oxydes	76
3.7	Cycles de traitements thermique 1 : décomposition de saccharose 2 : carboréduction .	78
3.8	Diagrammes DRX des différents carbures	79
3.9	Courbes de réflectance des différents carbures	81
3.10	Diagrammes DRX d'échantillon TiC pour différentes valeurs de R	82
3.11	Histogramme des teneurs en carbone pour différentes rapport R	83
3.12	Evolution de la massique des phases oxydes et oxycarbures en fonction du rapport R . .	84
3.13	Evolution du paramètre de maille en fonction du rapport R	85
3.14	Evolution de la réflectance pour différentes valeurs de R	86
3.15	Diagramme DRX SiC-TiC (m% TiC = 50% - R=1.7)	87
3.16	Image MEB du composite SiC-TiC	88
3.17	Comparaison des données optiques SiC, TiC et SiC-TiC	89
3.18	Courbes ATG SiC-TiC et TiC sous flux d'air	90
4.1	Procédure de synthèse d'oxydes mixtes par voie colloïdale	97
4.2	schéma de principe d'une suspension d'oxydes mixte - voie colloïdale	97
4.3	Cycles de traitements thermique 1 : décomposition de saccharose 2 : carboréduction .	97
4.4	Diagrammes DRX des oxydes de départ - voie colloïdale	98
4.5	Diagrammes DRX voie colloïdale R = 1 pour différentes fractions molaires Si/Ti	100
4.6	Données affinement de Rietveld - voie colloïdale R = 1	100
4.7	Diagrammes DRX voie colloïdale R = 1,7 pour différentes fractions molaires Si/Ti . . .	101
4.8	Données de l'affinement de Rietveld - voie colloïdale R = 1,7	101
4.9	Analyses carbone voie colloïdale	103
4.10	Observation MEB TiO_2	104
4.11	Observation MEB TiO_2 + Saccharose (R = 1,7)	105
4.12	Observation MEB-3 TiC R = 1,7	105
4.13	Approche moléculaire pour la mise en œuvre de matériaux hybride par co-condensation d'un organosilane et un alcoxyde de silicium et titane	107
4.14	Schéma réactionnel pour la synthèse des organosilanes à base de saccharose	108
4.15	Schéma du montage de fonctionnalisation du saccharose	108

4.16 Procédure de fonctionnalisation et de récupération du saccharose	109
4.17 Analyse ATG - décomposition Sac - 3C3	112
4.18 Analyse ATG - décomposition Sac 3C10	113
4.19 Diagramme DRX des composés élaboré avec le Sac-3C3 et le Sac – 3C10	114
4.20 Approche semi-moléculaire pour la mise en œuvre de matériaux hybride	116
4.21 Analyse ATG de l'acide citrique	116
4.22 Procédure de synthèse	118
4.23 Schéma du montage à reflux	118
4.24 Schéma d'extraction de la phase liquide	118
4.25 Illustration des états d'avancement de la procédure de synthèse	119
4.26 Diagramme DRX-1 voie moléculaire R = 1	121
4.27 Diagramme DRX-2 voie semi-moléculaire R = 1,2	122
4.28 Diagramme DRX-3 voie semi-moléculaire R = 1,5	122
4.29 Diagramme DRX-4 voie semi-moléculaire R = 1,7	123
4.30 Distribution de taille par DLS (précurseurs $SiO_2 - TiO_2$ -asynchro)	124
4.31 Observation MEB - (précurseurs $SiO_2 - TiO_2$ -asynchro)	124
4.32 Observation MEB - Cartographie $SiC - TiC$ (50%) semi-moléculaire	124
4.33 Observation MEB-1 voie semi-moléculaire E01	125
4.34 Observation MEB-2 voie semi-moléculaire E01	125
4.35 Observation MEB-1 voie semi-moléculaire E53 (F=50% et R=1,2)	126
4.36 Observation MEB-2 BSE voie moléculaire E53 (F=50% et R=1,2)	126
4.37 Teneur en carbone "libre" - voie semi-moléculaire	127
4.38 Influence du carbone libre sur les propriétés optiques	129
4.39 Extraction du carbone libre sous ammoniac sur $TiC + 10\%C$	130
4.40 Teneur en carbone libre avant et après traitement sous NH_3	131
4.41 Image du montage de traitement sous NH_3	131
4.42 Variation de la réponse en fonction du rapport R pour des valeurs de F constantes	133
4.43 Rapport R en fonction de F pour $\%C_{excédentaire} = 0\%$	133
4.44 Diagramme DRX - voie semi-moléculaire 2	135
4.45 Observations MEB - échantillon E02-2	136
4.46 Réflectance dans l'UV-visible des échantillons de la voie semi-moléculaire 2	138
4.47 Absorbance dans l'UV-visible des échantillons de la voie semi-moléculaire 2	138
4.48 Courbes de réflectance R = 1 - voie colloïdale	139
4.49 Courbes de réflectance R = 1,7 - voie colloïdale	140
4.50 Evolution d'émittance en fonction de la composition - voie colloïdale (Rouge R=1,7 et Noir R=1)	140
4.51 Réflectance des échantillons de la voie semi-moléculaire	142

4.52 Réflectance des échantillons de la voie semi-moléculaire (E11-24-39-50)	142
4.53 Emittance des échantillons de la voie semi-moléculaire	143
4.54 Réflectance des échantillons de la voie semi-moléculaire 2	143
4.55 Emittance des échantillons de la voie semi-moléculaire 2	144
5.1 Schéma de principe du frittage HP (pressage à chaud) [110]	151
5.2 Cycles de température - frittage HP	152
5.3 Schéma de principe d'un montage de frittage SPS	153
5.4 Exemple de cycle de traitement thermique (SPS)	154
5.5 Analyse DRX sur pastilles-voie colloïdale	156
5.6 Diagramme DRX-comparaison avant-après frittage ($F02-F=10\%-R=1,7-HP-1950^{\circ}C$) . .	157
5.7 Analyse carbone sur pastilles-voie colloïdale	158
5.8 Observation MEB - F04 1-a-SPS	158
5.9 Observation MEB - F04 1-b-SPS	159
5.10 Observation MEB - F04 1-c-SPS	159
5.11 Observation MEB - F04-a-HP	159
5.12 Observation MEB - F04-b-HP	160
5.13 Observation MEB - F04-c-HP	160
5.14 Analyses DRX sur pastilles - voie semi-moléculaire	161
5.15 Diagramme DRX comparaison avant-après frittage voie semi-moléculaire ($E30-F20\%-R=1,7-HP-1950^{\circ}C$)	162
5.16 Analyses carbone sur pastilles - voie semi-moléculaire	163
5.17 Diagramme DRX comparaison avant-après frittage voie semi-moléculaire ($E01-F=10\%-R=1-HP-1950^{\circ}C$)	163
5.18 Observation MEB - E01 1-a-SPS	164
5.19 Observation MEB - E01 1-b-SPS	164
5.20 Observation MEB - E01 1-c-SPS	164
5.21 Observation MEB cartographie X 1	165
5.22 Observation MEB cartographie X 2	165
5.23 Image MEB - E01-a-HP	165
5.24 Image MEB - E01-b-HP	166
5.25 Image MEB - E01-c-HP	166
5.26 Image MEB - E06 -d-HP	166
5.27 Graphe d'évolution de la densité relative en fonction de la voie de synthèse	167
5.28 Évolution de la densité relative en fonction de la fraction de TiC	168
5.29 Évolution de la densité relative en fonction de la fraction molaire de TiC (voie semi-moléculaire série 2 ^{ème} série-SPS)	169

5.30 Évolution de la densité relative en fonction de la température de frittage (échantillon E03 – 2-F=0,3-R=0,89-SPS)	170
5.31 : Évolution de la réflectance en fonction de la température de frittage SPS (densité relative)	171
5.32 : Évolution de l'émittance en fonction de la température de frittage (densité relative) (E03 – 2-F=30%-R=0,89-SPS)	171
5.33 Évolution de l'émissivité en fonction de la densité relative (HP et SPS)	172
5.34 Evolution de l'absorbance en fonction de la densité relative (HP et SPS)	172
5.35 Schéma d'illustration d'une sphère d'intégration	173
5.36 Evolution de la réflectance/émittance en fonction de la composition (voie semi-moléculaire série 2-SPS)	174
5.37 Evolution de l'absorbance en fonction de la composition (voie semi-moléculaire série 2-SPS)	175
5.38 Evolution du rapport α/ϵ en fonction de la composition (voie semi-moléculaire série 2-SPS)	176
5.39 Illustration de l'influence de la densification sur la réflectance	178
A.1 Photo de l'appareil LECO CS230	192
A.2 Diffractomètre D8 Advance Bruker	193
A.3 Illustration de la géométrie Bragg-Brentano	193
A.4 Illustration du fichier résultat de FullProf	196
A.5 a. mesure de la référence, b. mesure de l'échantillon (méthode VN), c. mesure de l'échantillon (méthode VW) (M1 et M2 : miroirs 1 et 2, R : référence et S : échantillon) [86,87]	197
A.6 Sphère d'intégration	199
A.7 Echange radiatif entre deux éléments de surfaces diffusantes	199
A.8 Échange radiatif entre deux surfaces élémentaires d'une enceinte sphérique	200
A.9 Caractéristiques géométriques d'un flux radiatif, rapporté à la surface dS et à l'angle solide $d\Omega$, autour de l'axe Δ	202
A.10 Réflectance diffuse au sein d'une sphère d'intégration	202
A.11 Multiplicateur de la sphère en fonction de la réflectance pour différentes fraction de port f204	
A.12 Réflexion multiples et régime permanent	206
A.13 UV 3600 Shimadzu + ISR 3100	207
A.14 PerkinElmer Spectrum 100 + PikeTechnologies IntegratIR	207
B.1 Spectre d'émission du corps noir à différentes températures	214
C.1 Construction du plan d'expérience	230
C.2 Illustration de la corrélation du modèle et de la réponse	234
C.3 Variation de la réponse en fonction du rapport R pour des valeurs de F constantes	235
C.4 Rapport R en fonction de F pour % <i>Cexcédentaire</i> = 0%	236

D.1 Représentation schématique nuage électronique diffusant	238
D.2 Sommation des ondes diffusées par l'ensemble du nuage électronique	238
D.3 Illustration des conditions de Laue	242

Annexe A

Annexe A : Méthodes de caractérisation

A.1 Méthodes de caractérisation

Dans le cadre de cette étude, différentes méthodes de caractérisation ont été mises en œuvre. Certaines visent à l'étude structurale des échantillons comme la diffraction des rayons X (DRX) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). D'autres sont destinées à la caractérisation thermique des composés élaborés comme l'Analyse Thermogravimétrique, la Calorimétrie Différentielle à Balayage et le spectromètre de masse. Des méthodes de mesure de propriétés optiques ont également été utilisées, il s'agit notamment de Spectromètre UV-Visible et Infrarouge équipés de modules de sphère d'intégration. Par ailleurs, il est possible que des résultats issus de techniques de caractérisation non présentées dans ce chapitre soient malgré tout rencontrés dans le manuscrit. Compte tenu du grand nombre de méthodes d'investigations auquel, nous avons eu recours, cela aurait eu pour conséquence d'alourdir de manière conséquente le manuscrit en lui-même. Ainsi, les principales méthodes seront présentées ici de manière plus ou moins succincte en fonction de leur originalité ou du poids qui leur sera affecté lors des discussions.

A.1.1 Analyses thermiques

Des analyses thermogravimétriques et calorimétriques différentielles à balayage ont été réalisées avec le dispositif Sestys-1750 CS Evol, Setaram, afin de suivre l'évolution des variations de masse et des échanges thermiques associés en fonction de la température lors des cycles de traitement thermique. Le dispositif est équipé d'une canne de mesure en tungstène et permet de coupler les deux types d'analyse citées précédemment. Cela est possible grâce à la présence d'un second creuset servant de référence, la mesure de la différence de température entre ce dernier et le creuset contenant l'échantillon permet de remonter à un flux thermique. Un spectromètre de masse relié à l'appareil précédent permet d'analyser la composition de l'atmosphère gazeuse présente dans la chambre thermique. Ainsi, il identifie et quantifie *in-situ* les composés gazeux émis lors des transformations à travers l'évolution

de leurs pressions partielles et sur la base de leur masse molaire.

A.1.2 Analyseur carbone LECO CS230

L'analyseur LECO CS230 permet la détermination simultanément des teneurs en carbone et en soufre d'un échantillon (poudre ou autre) par combustion dans un four à induction. Pour la quantification des composés par analyse de gaz, l'appareil utilise un spectromètre infrarouge non dispersif (NDIR) comme méthode de détection. Compte tenu du caractère réfractaire de certains échantillons (cas par exemple des carbures), il est parfois nécessaire d'utiliser un fondant qui a pour rôle de former un eutectique à une température inférieure à la température de fusion du composé. La combustion sous atmosphère oxygène s'opère à des températures supérieures à 2500°C permettant ainsi un avancement total de la réaction. Le carbone issu de la réaction s'oxyde en présence du gaz de balayage dans le four (O_2) en CO_2 , et CO qui sont acheminés vers le détecteur. Le calcul de la quantification s'opère sur la base des masses introduite et du modèle modèle de Student.



FIGURE A.1 – Photo de l'appareil LECO CS230

A.1.3 Diffractomètre D8 Advance Bruker

Lors de ce travail de thèse, les analyses *DRX* (voir annexe C pour la théorie de la diffraction des rayons X) ont été essentiellement effectuées sur le modèle D8 Advance de Bruker (Figure A.2). Il s'agit d'un diffractomètre de type Bragg-Brentano fonctionnant en $\theta - \theta$ (Figure A.3), l'échantillon restant toujours à l'horizontal avec la possibilité de le faire autour de l'axe vertical. Le dispositif est équipé d'un tube de rayon X « céramique » à anode cuivre (Cu). La radiation utilisée pour les analyses est donc

la K_{α} du Cu. La présence d'un monochromateur arrière en graphite permet d'éliminer la radiation K_{β} mais ne permet pas de séparer les $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,54060\text{\AA}$) et $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1,54439\text{\AA}$). Ces deux radiations existent avec un ratio $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ de 0,488 et lors des traitements dans le cas d'une analyse quantitative, cela devra être pris en compte. L'ensemble des acquisitions a été fait entre 10° et 120° avec un pas de $0,019^{\circ}$. Cependant, dans les représentations graphiques de certains diagrammes il arrive qu'ils soient tronqués pour n'illustrer que les parties importantes.

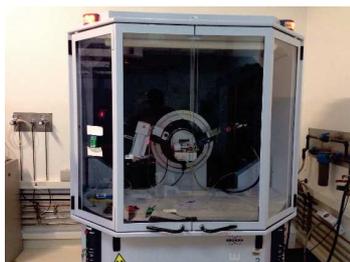


FIGURE A.2 – Diffractomètre D8 Advance Bruker

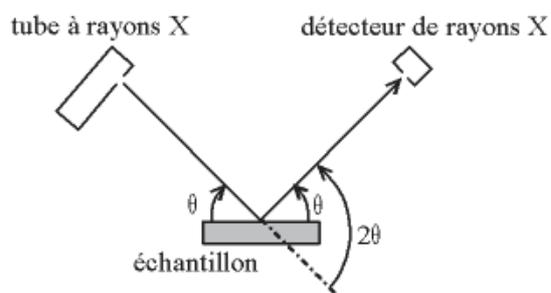


FIGURE A.3 – Illustration de la géométrie Bragg-Brentano

Traitement des données

La détermination structurale *ab initio* à partir de diagrammes de poudre est une technique aujourd'hui qui a fait ses preuves mais dont l'exécution demeure délicate. Elle nécessite en effet de nombreuses étapes, chacune permettant d'accéder à une information supplémentaire sur la structure mais présente son lot de difficultés. Cette détermination peut être résumée en trois étapes : la recherche de la maille et du groupe d'espace, la recherche d'une structure approchée (modèle structural de départ) et enfin l'affinement à proprement dite.

La première étape de la résolution d'une structure consiste à chercher si le matériau est totalement, partiellement ou non connu du point de vue de sa structure cristalline. Il s'agit là d'une étape importante dans la mesure où elle permet de récolter les informations déjà disponibles sur le matériau étudié et facilite ainsi grandement la démarche dans son ensemble. Ainsi, si le matériau d'étude présente une structure ayant déjà fait l'objet d'une résolution, il est possible de passer directement à l'étape finale d'affinement. Toutefois, il se peut que la maille ait été déterminée mais pas la structure, dans ce cas, il est nécessaire d'effectuer d'abord un affinement de Le Bail. Pour finir, lorsque la position des raies caractéristiques de la substance a été référencée sans qu'aucune information structurale n'ait été trouvée, cela impose alors de réaliser la détermination structurale dans son ensemble [82].

« Niveaux » de diffraction :

Il peut exister plusieurs niveaux d'affinement dont deux sont généralement mis en œuvre successivement dans la procédure de détermination structurale car ils ont un niveau de difficulté croissant et les informations obtenues dans une étape permettent de faciliter l'affinement dans l'étape suivante notamment en mettant des contraintes sur les facteurs.

- « Profil matching » : le but est de vérifier si la ou les mailles identifiées lors des étapes précédentes sont correctes afin d'affiner les paramètres de maille le cas échéant. Il s'agit d'une méthode qui utilise l'ensemble du diagramme de poudre pour affiner le paramètre de maille sans connaître le modèle structurale. Cette étape est nécessaire pour commencer l'affinement et permet d'affiner les paramètres de profil et de maille par la méthode des moindres carrés. Les intensités de chaque réflexion hkl sont calculées indépendamment les uns des autres. La méthode initialement proposée par Pawley [83] pour l'analyse des données de diffraction de neutrons sur poudre a été étendue à celle des rayons X et améliorée par Armel Le Bail [82–84].
- La méthode de LeBail : elle ne nécessite pas d'introduire les intensités de chaque réflexion dans la procédure d'affinement. Initialement, toutes les réflexions sont affectées de la même valeur puis les intensités sont ajustées par itération au diagramme expérimental lors des cycles suivants. L'affinement de LeBail est une procédure basée sur la méthode des moindres carrés des intensités calculées en chaque point de mesure par rapport au diagramme expérimental [82].
- L'affinement de Rietveld : il s'agit de l'étape ultime dans le processus de détermination structurale. La méthode de Rietveld est une technique d'affinement et non de recherche par comparaison à des données disponibles dans une base, d'où l'importance de la détermination d'une structure approximative au travers des étapes antérieures. La technique permet de faire varier tous les facteurs intervenant dans le diagramme DRX, de la résolution instrumentale aux paramètres structuraux du composé étudié. Il est ainsi possible d'affiner les paramètres de maille, le zéro, les paramètres influençant l'intensité des raies tels que les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique et d'orientation préférentielle, les paramètres de profil de la fonction utilisée tels que la forme et la largeur des raies, les paramètres d'asymétrie éventuellement et enfin le fond continu. L'objectif est d'obtenir à l'issue de l'affinement le meilleur accord possible entre le diagramme calculé et l'expérimental par la méthode des moindres carrés.

Les facteurs d'accord :

Afin de relater la progression et la qualité de l'affinement, il existe différentes grandeurs regroupées sous le nom de facteur de mérite qui sont disponibles dans l'ensemble des programmes destinés à ce type de traitement [85, 86]. Ces facteurs rendent compte de l'accord entre le diagramme de diffraction observé et celui calculé. Ils peuvent être regroupés en deux catégories, à savoir :

- Ceux faisant intervenir les intensités de chaque point de mesure (ils sont calculés pour tous les types d'affinement)
- Ceux faisant intervenir les intensités intégrées des réflexions de Bragg (ces derniers sont calculés uniquement pour les affinements de modèles structuraux)

Les facteurs de la première catégorie sont révélateurs de l'écart entre le diagramme expérimental et calculé en tous points. Les deux principaux facteurs sont le facteur de profil RP et le facteur de profil pondéré RWP dont les expressions sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_k |I_k^{obs} - I_k^{cal}|}{\sum_k |I_k^{obs}|} \\ R_F = 100 \sqrt{\frac{\sum_k W_k (I_k^{obs} - I_k^{cal})^2}{\sum_k W_k I_k^{obs2}}} \end{array} \right. \quad (A.1)$$

Les deuxièmes types de facteurs de mérite permettent de rendre compte de la qualité du modèle structural. Ils sont calculés sur les intensités intégrées de chaque réflexion hkl et ont les mêmes expressions que les précédentes à ceci près que le paramètre k cette fois-ci n'est pris qu'aux points où la condition de diffraction de Bragg est remplie.

Dans certains programmes (FullProf par exemple), l'ajustement entre le diagramme calculé et l'expérimental est illustré sous la forme de superposition de courbes. Le diagramme expérimental en rouge, le calculé en noir et figure en dessous des deux précédents une courbe issue de la différence des figures calculée et mesurée en bleue (Figure A.4).

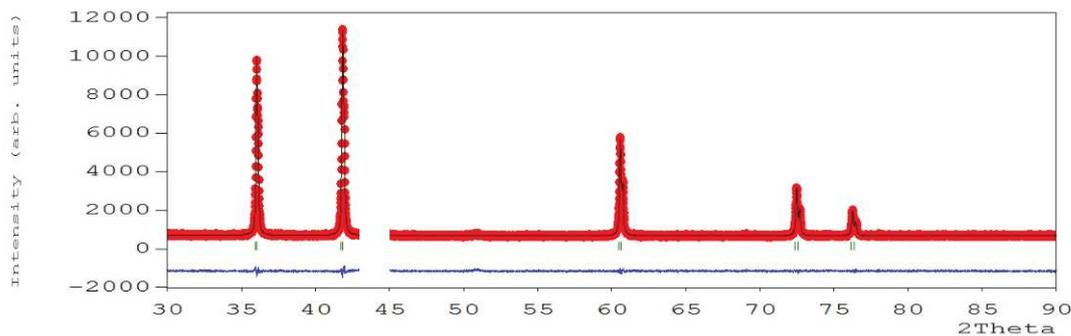


FIGURE A.4 – Illustration du fichier résultat de FullProf

A.1.4 Analyses optiques

A.1.4.1 Méthodes de caractérisation des propriétés optiques

Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse particulièrement à deux grandeurs physiques chacune dans un domaine spectral différent. En effet, les matériaux étudiés pour une application dans l'industrie solaire à concentration se caractérisent généralement d'une part par leur absorbance dans le l'UV-Visible et d'autre part par leur émittance dans l'infrarouge. Ces grandeurs seront définies plus précisément dans l'annexe A.

Dans la pratique, l'accès à ces grandeurs se fait de manière indirecte. En effet, l'une des caractérisations surfaciques les plus couramment mise en œuvre dans l'industrie solaire est la mesure de réflectance. Il s'agit de la portion de lumière réfléchié par la surface d'un matériau, elle est donc le rapport entre le flux lumineux réfléchi et le flux lumineux incident et s'exprime en pourcentage. Il existe deux types de réflectance [87] :

- La réflectance spéculaire qui est générée par des surfaces lisses (sans rugosité) conduisant à une réflexion qui est dépendante de l'angle d'observation. L'angle d'incidence sera effectivement égal à l'angle de réflexion ainsi de tels objets peuvent s'apparenter à des miroirs. La mesure de la réflectance spéculaire peut s'effectuer avec différentes accessoires de types : Réflectance Universelle (*URA*), *VW* (double réflexion sur l'échantillon) ou encore *VN* (réflexion unique sur l'échantillon) (Figure A.5).
- La réflectance diffuse qui est associée à des surfaces rugueuses. Après réflexion, le rayon incident est décomposé en une multitude de rayonnement réfléchis d'égale intensité dans toute les directions (cas des surfaces idéalement Lambertienne). Ceci fait ainsi disparaître la dépendance angulaire par apport à l'observateur. La réflectance diffuse se mesure couramment à l'aide d'une sphère d'intégration et deux tailles sont disponibles sur le marché : la petite avec un diamètre de 60 mm et la grande avec un diamètre de 150 mm.

Malheureusement, la plupart des matériaux réels présentent à la fois une composante spéculaire et diffuse de réflectance ce qui s'avère être une difficulté supplémentaire quant au choix de l'accessoire adapté pour l'acquisition des données d'intensité réfléchi. Ceci explique le recours massif aux dispositifs de type « sphère d'intégration » pour la mesure de la réflectance diffuse et totale (spéculaire plus diffuse). Ainsi, les principales raisons d'utilisation de la sphère d'intégration peuvent être énumérées comme suite :

- Mesure efficace de combinaison de réflectance diffuse et spéculaire
- Détection uniforme de la réflectance y compris sur des échantillons inhomogènes
- Détection isotropique de la réflectance y compris sur des échantillons présentant une direction de réflexion préférentielle (en adaptant le choix de la référence)
- Mesure de réflectance absolue (avec des dispositifs spécifiques)

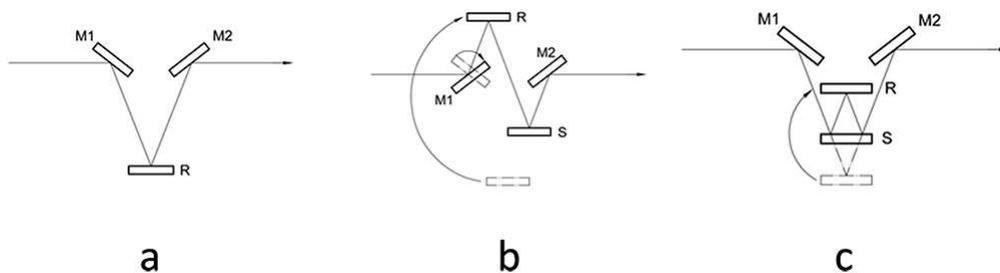


FIGURE A.5 – a. mesure de la référence, b. mesure de l'échantillon (méthode VN), c. mesure de l'échantillon (méthode VW) (M1 et M2 : miroirs 1 et 2, R : référence et S : échantillon) [86,87]

A.1.4.2 Quelques rappels historiques [88,89]

Historiquement, la sphère d'intégration a été par excellence la méthode de caractérisation quantitative de la réflectance de matériaux fortement diffusant et aujourd'hui encore elle demeure parmi les techniques les plus utilisées. Le développement des dispositifs de mesure de réflectance diffuse repose sur l'accumulation de connaissances et de savoir-faire acquis au cours des cent dernières années. La base du concept a été démontrée pour la première fois en 1892 par W.E. Sumpner. Puis en 1916, E.B. Rosa et A.H. Taylor ont mis au point la première technique de mesure de réflectance absolue sur surface diffusante avec une sphère d'intégration. Jusqu'en 1960, la plupart des accessoires de sphère d'intégration dans le domaine UV-Visible/proche infrarouge utilisait du MgO comme revêtement interne, puis le $BaSO_4$ a fait son apparition. De la même façon, pendant des décennies, les mesures de réflectance diffuse dans le moyen infrarouge s'effectuaient à l'aide de spectromètre à miroir conique du fait de l'absence de revêtement adapté pour la paroi interne de la sphère. Ce nouveau palier fut franchi en 1976 grâce à une avancée majeure dans l'instrumentation à travers l'introduction du spectromètre

infrarouge de R.R. Willey. Sa technologie utilisait un interféromètre de Michelson, un revêtement interne diffusant d'orée ainsi qu'une géométrie à double faisceau. Aujourd'hui, sont disponibles sur le marché essentiellement des spectromètres Infrarouges à Transformée de Fourier (FT-IR).

A.1.4.3 La sphère d'intégration : théorie et rendement

La sphère d'intégration est une cavité sphérique dont la surface interne est recouverte d'un revêtement hautement diffusant. Sa fonction principale consiste à intégrer spatialement le flux radiatif. Pour ce faire, deux caractéristiques sont cruciales : la première est la qualité du revêtement interne qui doit être parfaitement diffusant (surface Lambertienne) et la seconde concerne la forme sphérique de la cavité. Ceci conditionne le principe de base sur lequel repose le fonctionnement de la sphère à savoir qu'un rayonnement incident doit résulter en une multitude de rayonnement diffus uniformément redistribués en tout point de la surface interne. De fait, un détecteur placé à la surface de la sphère recevra un flux directement proportionnel au flux incident et ce de façon indépendante à son emplacement.

Pour des mesures de réflectance, la sphère d'intégration peut être utilisée pour collecter avec précision la totalité du flux réfléchi lorsqu'un faisceau incident arrive directement à la surface de l'échantillon. En effet, il s'agit d'un accessoire particulièrement adapté pour la mesure de réflectance sur des échantillons à fort coefficient de diffusion. Il est donc utilisé pour la caractérisation de poudre et d'autres matériaux présentant une forte rugosité.

Principe de mesure :

Le principe consiste à effectuer un orifice sur la paroi de la sphère. Par-dessus de ce dernier on peut mettre un porte échantillon équipé d'une fenêtre transparente dans les domaines spectraux de l'analyse (UV-Visible Proche IR et IR). Dans le cas d'échantillon solide, celui-ci peut être directement posé sur la sphère sans porte échantillon. Le faisceau d'entrée est réfléchi à la surface de l'échantillon et les rayonnements diffusés résultant sont collectés par la sphère d'intégration avant d'être mesurés par un détecteur à Champ de Vision (*FOV*). Une chicane dans la sphère permet d'empêcher les rayonnements issus de la première réflexion sur l'échantillon d'atteindre directement le détecteur. La mesure permet typiquement l'accès à la réflectance totale. Mais si nécessaire, elle offre la possibilité d'obtenir indépendamment la réflectance diffuse par exclusion de la composante spéculaire à travers une ouverture prévue à cet effet (Figure A.6).

à la paroi diffusante (Figure A.8). Dans la mesure où, la distance S peut s'écrire comme suite :

$$S = 2R \cos \theta_1 = 2R \cos \theta_2 \text{ la relation devient alors :}$$

$$dF_{dA_1-dA_2} = \frac{dA_2}{4 * \pi * R^2} \quad (\text{A.3})$$

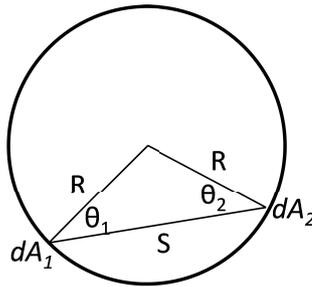


FIGURE A.8 – Échange radiatif entre deux surfaces élémentaires d'une enceinte sphérique

Cette relation est intéressante car elle ne dépend ni de l'angle d'observation ni de la distance entre les deux surfaces. Ainsi, la fraction de flux reçue par dA_2 est la même que n'importe quelle partie de la surface de la sphère.

Si la surface élémentaire dA_1 échangeait plutôt avec une surface finie A_2 , alors l'expression de l'équation (Équation A.3) devient :

$$dF_{dA_1-dA_2} = \frac{1}{4 * \pi * R^2} \int_{A_2} dA_2 \frac{A_2}{4 * \pi * R^2} \quad (\text{A.4})$$

Ce résultat est également indépendant de dA_1 :

$$F_{A_1-A_2} = \frac{A_2}{4 * \pi * R^2} = \frac{A_2}{A_s} \quad (\text{A.5})$$

avec A_s la surface totale de la sphère. Ainsi, la fraction de flux lumineux reçue par A_2 est le rapport de sa surface sur la surface totale de la sphère.

On peut donc introduire une première façon d'appréhender la notion de rendement d'une sphère d'intégration. Il s'agit de la fraction de flux d'entrée qui atteint le détecteur et il s'exprime comme suite :

$$\rho = \frac{A_d}{A_s} * \frac{\rho_p}{\rho_{p,m}} \quad (\text{A.6})$$

avec A_d la surface du détecteur, A_s la surface de la sphère, ρ_p la réflectance hémisphérique de la paroi de la sphère, $\rho_{p,m}$ la réflectance moyenne de la paroi de la sphère. Ce rendement sera d'autant plus élevé que la nature de la paroi interne sera proche de celle d'une surface Lambertienne.

avec A_d la surface du détecteur, A_s la surface de la sphère, ρ_p la réflectance hémisphérique de la paroi de la sphère, $\rho_{p,m}$ la réflectance moyenne de la paroi de la sphère. Ce rendement sera d'autant plus élevé que la nature de la paroi interne sera proche de celle d'une surface Lambertienne.

Equation de la luminance dans une sphère d'intégration :

Soit une surface élémentaire d'aire dS autour d'un point O , Δ une droite passant par O et faisant un angle θ avec la normale ON à la surface, et $d\Omega$ (en sr) l'angle solide élémentaire d'axe Δ (Figure A.9). Le flux radiatif $d\Phi$ (en W) dans l'intervalle de longueur d'onde compris entre λ et $\lambda + d\lambda$, se propageant vers dS ou provenant de dS , à l'intérieur de $d\Omega$ s'écrit :

$$d\phi(O, \Delta, \lambda) = L_\lambda(O, \Delta, \lambda) * dS * \cos\theta * d\Omega * d\lambda \quad (\text{A.7})$$

On définit ainsi une luminance monochromatique $L_\lambda(O, \Delta, \lambda)$ (en $W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1}$) qui est la grandeur fondamentale du rayonnement thermique. Elle se définit rigoureusement comme l'intensité du rayonnement, d'une source lumineuse étendue, par unité de surface rapportée à la direction de l'observation. Il s'agit d'une grandeur physique importante dans l'ingénierie dans la mesure où elle est utilisée pour prédire la quantité de flux pouvant être collectée par un système optique susceptible d'être éclairée par la surface illuminée.

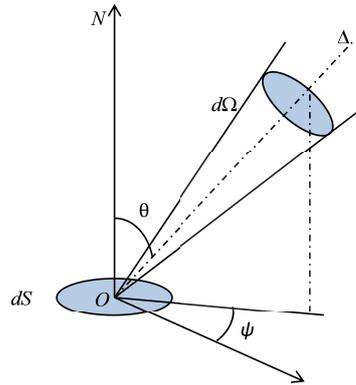


FIGURE A.9 – Caractéristiques géométriques d'un flux radiatif, rapporté à la surface dS et à l'angle solide $d\Omega$, autour de l'axe Δ

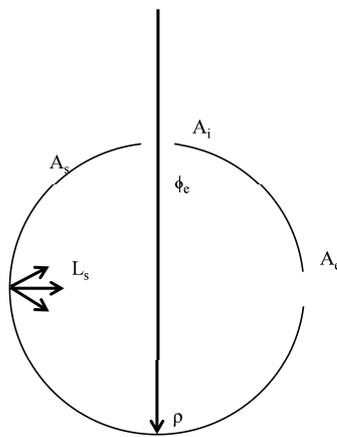


FIGURE A.10 – Réflectance diffuse au sein d'une sphère d'intégration

L'expression de la luminance dans le cas d'une sphère d'intégration découle de celle d'une surface diffusante (L) avec un flux d'entrée Φ_e :

$$L = \frac{\Phi_e * \rho}{\pi * A} \quad (W/m^2/sr) \tag{A.8}$$

avec, A l'aire de la surface et ρ sa réflectance.

Cependant, dans le cas d'une sphère d'intégration, cette expression doit tenir compte des phénomènes de réflexion multiples à la surface ainsi que des pertes à travers les orifices que nécessitent les différents instrumentations (source de lumière et détecteur). Le flux d'entrée est entièrement « diffusé » à l'issue de la première réflexion (Figure A.10). De fait, la quantité totale de flux incident sur la surface interne de la sphère aura alors pour expression :

$$\Phi_i = \Phi_e \rho \left(\frac{A_s - A_i - A_e}{A_s} \right) \tag{A.9}$$

avec A_i et A_e les surfaces respectives des orifices d'entrée pour faisceau incident et celui dédié à la collecte du faisceau réfléchi. A_s est la surface totale de la sphère.

Dans la relation précédente, le terme entre parenthèse désigne la fraction réelle de surface de la sphère qui reçoit le flux, elle s'écrit comme $(1 - f)$ avec $f = (A_i + A_e)/A_s$. En raisonnant de la même façon, on peut écrire l'expression du flux dans la sphère après une seconde réflexion :

$$\Phi_i = \Phi_e \rho^2 (1 - f)^2 \quad (\text{A.10})$$

Et après une troisième réflexion :

$$\Phi_i = \Phi_e \rho^3 (1 - f)^3 \quad (\text{A.11})$$

Ainsi de suite, jusqu'à la $n^{\text{ième}}$ réflexion :

$$\Phi_i = \Phi_e \rho (1 - f) \left\{ 1 + \rho (1 - f) + \dots + \rho^{n-1} (1 - f)^{n-1} \right\} \quad (\text{A.12})$$

La précédente expression peut alors être simplifiée (pour un nombre infini de réflexions et sachant que $\rho(1 - f) < 1$). Ainsi, le flux réellement incident sur la paroi de la sphère a pour expression :

$$\Phi_i = \frac{\Phi_e \rho (1 - f)}{1 - \rho (1 - f)} \quad (\text{A.13})$$

De cette dernière relation, on déduit la luminance de la surface interne effective de la sphère :

$$L_s = \frac{\Phi_e}{\pi A_s (1 - f)} * \frac{\rho (1 - f)}{1 - \rho (1 - f)} = \frac{\Phi_e}{\pi A_s} * \frac{\rho}{1 - \rho (1 - f)} \quad (\text{A.14})$$

Cette expression est utilisée pour prédire la luminance d'une sphère d'intégration pour un flux d'entrée donnée en fonction de son diamètre, sa réflectance et la fraction de port. On peut noter que la luminance décroît lorsque le diamètre de la sphère augmente.

L'expression précédente (Équation A.14) contient deux parties, la première est approximativement égale à l'équation (Équation A.8) c'est-à-dire à la luminance d'une surface diffusante. La seconde partie est une quantité adimensionnelle qui peut être assimilée au facteur de multiplicateur de la sphère :

$$M = \frac{\rho}{1-\rho(1-f)} \quad (\text{A.15})$$

Ce coefficient exprime l'augmentation de la luminance dans la sphère du faite des phénomènes de réflexion multiple. La Figure A.11 illustre son ordre de grandeur ainsi que sa forte dépendance lié à la fraction de port ainsi que la réflectance de la surface interne de la sphère.

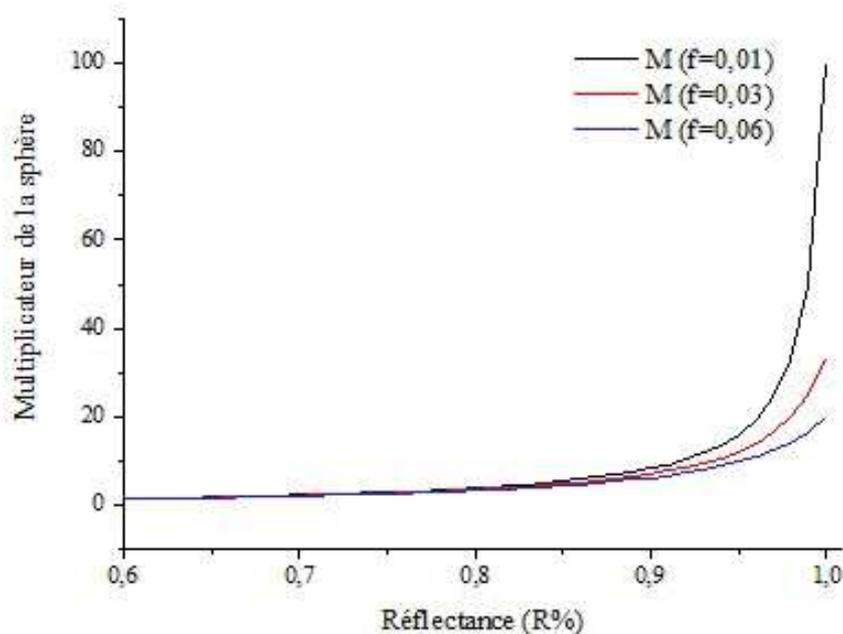


FIGURE A.11 – Multiplicateur de la sphère en fonction de la réflectance pour différentes fraction de port f

Une approche simple et intuitive permettrait d'assimiler la densité de flux au sein de la sphère comme étant égale au rapport du flux d'entrée par la surface de cette dernière. Cependant, comme nous venons de le voir, l'effet des réflexions multiples font que la luminance de la sphère est au moins un ordre de grandeur supérieure à celle prévue par cette simple prédiction. D'une manière générale, une règle pratique consiste à adopter un domaine de variation de ce coefficient multiplicateur entre 10 et 30. Ainsi, les sphères réelles devraient avoir une réflectance comprise entre 94% et 99% avec une fraction de port de 2% à 5%.

Réflectance moyenne :

L'expression précédente du coefficient multiplicateur de la sphère repose sur certaines hypothèses

comme le fait que le faisceau incident arrive directement sur la paroi de la sphère, l'uniformité de la réflectance de cette dernière ainsi qu'une réflectance nul pour l'ensemble des ouvertures.

L'expression générale serait donc :

$$M = \frac{\rho_0}{1 - \rho_p(1 - \sum_{i=0}^n f_i) - \sum_{i=0}^n \rho_i f_i} \quad (\text{A.16})$$

Avec ρ_0 la réflectance de la surface d'incidence initiale (en l'occurrence l'échantillon)
 ρ_p la réflectance de la paroi de la sphère
 ρ_i la réflectance de l'ouverture i
 f_i la fraction surfacique de l'ouverture i

La quantité $1 - \rho_p(1 - \sum_{i=0}^n f_i) - \sum_{i=0}^n \rho_i f_i$ peut être décrite comme la réflectance moyenne de l'intégralité de la sphère $\bar{\rho}$. De fait, le coefficient multiplicateur de la sphère aura pour expression :

$$M = \frac{\rho_0}{1 - \bar{\rho}} \quad (\text{A.17})$$

Il s'agit là d'une autre façon d'aborder la notion de rendement d'une sphère d'intégration à travers son coefficient multiplicateur. Ce rendement sera d'autant élevé que le flux lumineux atteignant le détecteur sera grand du fait notamment des réflexions multiples. De la même façon, plus la fraction d'ouverture destinées aux instrumentations est petite, plus rendement énergétique sera grand.

Intégration spatiale :

L'effet de la réflectance et de la fraction de port sur l'intégration spatiale peut être illustré en considérant le nombre de réflexions nécessaires dans la cavité sphérique pour atteindre la quantité totale de flux incident à la surface donnée par la relation (Équation A.13). L'expression du flux après seulement n réflexions est la suivante :

$$\Phi_i^n = \Phi_e * \sum_{n=1}^n \rho^n (1 - f)^n \quad (\text{A.18})$$

La luminance produite près n réflexions peut alors être comparée en régime permanent pour différentes configurations de sphère (Figure A.12).

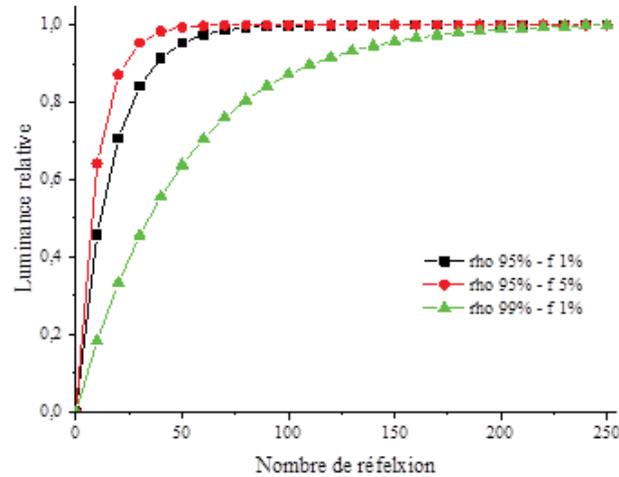


FIGURE A.12 – Réflexion multiples et régime permanent

Puisque la sphère d'intégration est la plupart du temps en régime permanent qui est atteint pour un nombre élevée de réflexion, alors, sa conception doit viser à optimiser les deux paramètres ci-dessus illustrés (réflectance de la paroi et fraction de port) pour une intégration spatiale optimale.

De la même façon, l'ensemble des analyses jusqu'alors effectuées supposent un niveau de rayonnement constant et pendant suffisamment longtemps dans la cavité sphérique afin de faire abstraction de toutes les réponses transitoires. Ainsi, dans le cas de signaux à variation rapide de type « courtes impulsions » ou ceux modulés à haute fréquences (fréquences radio), le signal de sortie peut être déformé de façon notable par la « prolongation de l'impulsion » par les réflexions multiples. La forme du signal de sorti est alors obtenu par convolution du signal d'entrée avec la réponse impulsionnelle de la sphère. Cette dernière est de la forme : $\exp(-t/\tau)$

Avec τ la constante de temps calculée comme :

$$\tau = -\frac{2}{3} \frac{D_s}{c} \frac{1}{\ln \bar{\rho}} \quad (\text{A.19})$$

où $\bar{\rho}$ est la réflectance moyenne de la sphère, c la vitesse de lumière et D_s le diamètre de la sphère d'intégration.

La constante de temps typique d'une sphère d'intégration est de quelques nanosecondes à quelques dizaines de nanosecondes.

TABLE A.1 – Caractéristiques des appareils utilisés pour les mesures des propriétés optiques

	Moyen IR	UV - Visible et Proche IR
Spectromètre	PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR	UV 3600 UV - V IS- NIR
Détecteur	MCT refroidi à l'azote liquide	PMT (UV-Vis), InGaAs et PbS (NIR)
Sphère d'intégration	Pike Technologies Integrate IR	ISR-3100 Integrating Sphere
Revêtement interne	<i>Or</i>	<i>BaSO₄</i>
Diamètre de la sphère	<i>15cm</i>	<i>6cm</i>
Domaine spectral	<i>1280 – 18100nm</i>	<i>220 – 2600nm</i>
Chicane	Yes	Non
Échantillons	Solides - Poudres	Solides - Poudres



FIGURE A.13 – UV 3600 Shimadzu + ISR 3100

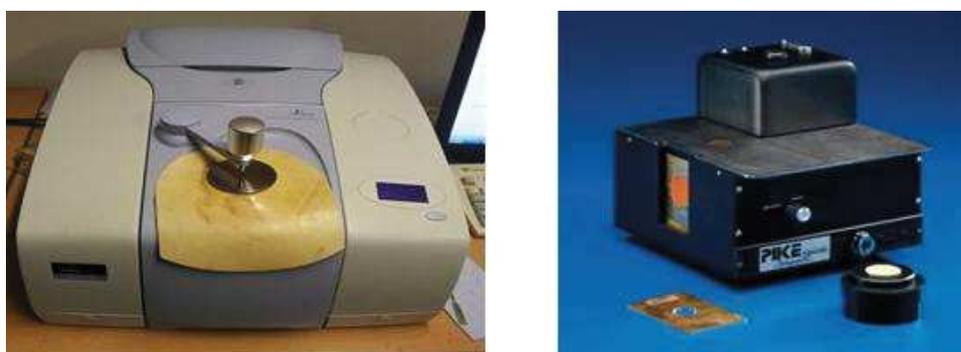


FIGURE A.14 – PerkinElmer Spectrum 100 + Pike Technologies Integrate IR

Annexe B

Annexe B : Des interactions rayonnement-matière aux propriétés du milieu

B.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'introduire des notions théoriques relatives à la description du comportement d'un milieu matériel soumis à un champ électromagnétique. C'est bien de ça dont il s'agit ici dans la mesure où l'on s'intéresse aux propriétés d'absorption (dans l'UV-Visible) et d'émission dans l'IR de matériaux jouant le rôle d'absorbeur solaire. Ainsi, il est d'un intérêt certain d'avoir entre les mains un certain nombre d'outils théoriques permettant d'appréhender les résultats de caractérisation optiques et d'y apporter des interprétations réalistes. Il s'agit en somme à travers la théorie générale des interactions rayonnement-matière d'introduire des grandeurs physiques caractéristiques des matériaux étudiés et d'expliquer l'origine des considérations phénoménologiques associées. Nous serons dès lors à même d'être en mesure de comprendre, d'expliquer et de moduler les propriétés optiques des milieux étudiés.

Pour se faire, nous effectuerons une description rapide du spectre électromagnétique, établirons les mécanismes d'excitation d'un milieu diélectrique placé dans un champ électromagnétique à travers les caractéristiques physiques microscopiques à l'origine des propriétés optiques macroscopiques et pour finir, on abordera les méthodes de caractérisation de ces grandeurs.

B.1.1 Spectre électromagnétique

Rappelons rapidement l'étendue du spectre électromagnétique, en introduisant non seulement les fréquences et les longueurs d'ondes, mais aussi les nombres d'ondes (utilisés principalement en

spectroscopie) et l'énergie des photons associés. Le spectre électromagnétique est la description de l'ensemble des rayonnements électromagnétiques classés par fréquence, longueur d'onde ou énergie. Dans cette partie du manuscrit, nous allons les aborder sous deux aspects, la première sera une subdivision en fréquence (ou longueur d'onde) et la seconde portera sur les aspects énergétiques des rayonnements électromagnétiques.

B.1.2 Subdivision en fréquence ou longueur d'onde

Pour des raisons historiques et techniques, le domaine spectral de l'onde électromagnétique, qui s'étend en fréquences (ou en longueurs d'onde) de zéro à l'infini est divisé en plusieurs intervalles aux frontières parfois assez floues. Pour des valeurs de longueurs d'ondes λ inférieures à 10^{-11} m (0.1 \AA) on est dans le domaine des rayons γ , produits par le retour à l'état fondamental de noyaux atomiques excités. Pour des valeurs comprises entre 10^{-11} m et 10^{-8} m il s'agit des rayons X, produits par le retour à l'état fondamental des électrons profonds des atomes (électrons des orbitales 1s, 2s, 2p, etc.). Pour des valeurs de λ comprises 10^{-8} m et $4 * 10^{-7}$ m se sont des rayons ultraviolets, produits par le retour à l'état fondamental des électrons périphériques des atomes. Pour des valeurs entre $4 * 10^{-7}$ m et $8 * 10^{-7}$ m on est dans le visible. La lumière est une onde électromagnétique et elle aussi produite par le retour à l'état fondamental des électrons périphériques des atomes. Du point de vue du mécanisme d'émission, elle ne se différencie pas des rayons ultraviolets et la frontière entre les deux domaines est uniquement physiologique (ce qu'on voit de ce qu'on ne voit pas). Pour des valeurs comprises $8 * 10^{-7}$ m et 1 mm on a affaire aux rayons infrarouges, produits par des vibrations et des rotations des molécules. Enfin, au-delà de 1 mm, ce sont des ondes radios issus des rotations et des transitions de plus faibles énergie.

B.1.3 Aspect énergétique

La description moderne du champ électromagnétique fait en réalité apparaître une dualité. Selon le phénomène étudié, il se comporte tantôt comme l'onde et tantôt comme un flot de particules sans masse appelés photons ou grains de lumières. Cette dualité se retrouve aussi au niveau de la matière. On peut donc décrire l'onde électromagnétique plane progressive comme un « jet » uniforme de photons, chacun transportant une quantité d'énergie proportionnelle à la pulsation ou à la fréquence de l'onde :

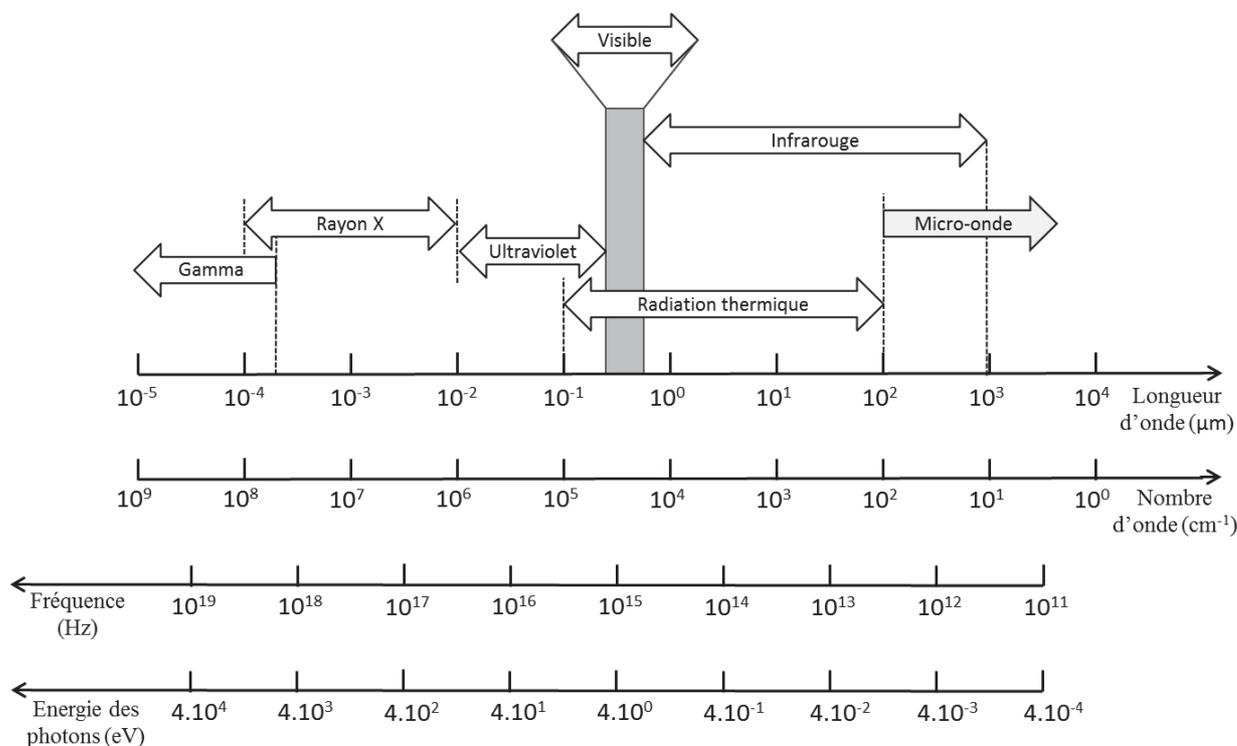
$$E = h\nu \quad (\text{B.1})$$

Avec : $h = 4.13566733 * 10^{-15} \text{ eV.s}^{-1}$ la constante de Planck et ν la fréquence en Hz

Le spectre de l'onde électromagnétique est donc aussi un spectre d'énergie, on comprend alors la hiérarchie des sources décrites précédemment. Les photons γ sont les plus énergétiques ($\sim 10^7$ eV) et sont associés aux réactions nucléaires. Viennent ensuite les photons X ($\sim 10^5$ eV) émis lors des variations d'énergie atomiques les plus élevées. Les photons ultraviolets et visibles ($\sim 10^2$ eV) sont émis par des transitions aux niveaux superficiels et correspondent à des énergies beaucoup plus faibles. Les photons infrarouges (~ 1 eV) ne sont associés qu'à des processus énergétiques très modestes, correspondant aux variations d'énergies cinétiques de vibrations et de rotations des molécules. Enfin, les photons du domaine radio transportent des quantités d'énergies dérisoires ($< 10^{-3}$ eV). Comme les liaisons moléculaires se font par des électrons périphériques, tout photon de fréquence supérieure à celle du domaine visible est capable de rompre la liaison covalente et donc de « casser » une molécule

B.1.4 Rayonnement thermique

Il s'agit d'une catégorie de rayonnement électromagnétique et comme son nom l'indique, il est issu d'un milieu du fait uniquement de sa température. Comme expliqué précédemment cette définition limite la gamme de longueur d'onde à considérer dans cette catégorie, plus précisément, il s'étend de 10^{-7} m (ultraviolet) à 10^{-4} m (infrarouge moyen).



B.2 Les matériaux face au rayonnement

Lorsqu'une onde électromagnétique se propageant atteint l'interface entre deux milieux, elle peut être totalement ou partiellement réfléchi. Le reste de l'onde pénètre alors dans le second milieu (dans le cas d'une réflexion partielle) pourra être continuellement atténuée. Si cette atténuation est complète de telle sorte qu'aucune radiation n'émerge de la face opposé du milieu, celui sera qualifié d'opaque. Par contre, si l'onde parvient à traverser le milieu sans aucune atténuation, on parlera de milieu transparent ou semi-transparent lorsque l'onde n'est que partiellement atténuée. Le fait qu'un milieu soit transparent, semi-transparent ou encore opaque dépend à la fois de sa nature et de son épaisseur (c'est-à-dire la distance que l'onde doit couvrir pour traverser le milieu). Ainsi, les métaux sont généralement opaque tandis que les non-métaux doivent être beaucoup plus épais pour présenter cette caractéristique, parfois certains sont même transparent sur un large domaine spectrale.

On appelle corps noir, tout milieu opaque ne réfléchissant aucune radiation. Ainsi, lorsque nous « voyons » un objet, notre œil absorbe des ondes électromagnétiques, dans la gamme visible, issues du soleil ou d'une source artificielle et qui auraient été réfléchies par l'objet vers notre nos yeux. Nous ne pouvons donc pas voir les surfaces ne réfléchissant pas les radiations, elles paraissent « noires » à nos yeux. Puisque le corps noir absorbe le maximum possible d'énergie radiative, il sert de standard pour la classification de tous les matériaux.

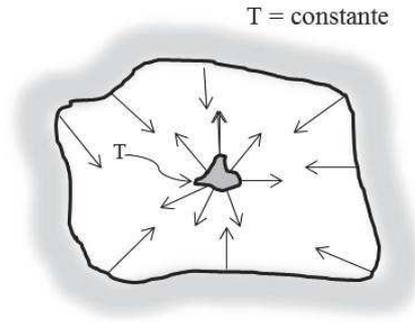
B.2.1 Lois basiques de la radiation thermique

Nous allons introduire quelques lois relatives aux radiations thermiques car ces dernières constitueront un aspect très important de notre étude. En effet, une attention particulière sera aux caractères absorbant et émissif des matériaux d'études dans les gammes de longueur d'onde UV-Visible et IR soient celles des radiations thermiques comme on peut le voir sur la figure précédente. Ainsi, il est capital d'établir les lois régissent le comportement des matériaux face à ces ondes.

B.2.2 Le corps noir : loi de Kirchhoff

Partant du postulat précédent sur le corps noir, il devient alors facile de montrer que ce dernier, comparativement à tous les autres milieux pris à la même température, émettra également le maximum possible de quantité d'énergie radiative. Pour se faire, nous utilisons une des multiples variantes de la loi de Kirchhoff : soient deux enceintes fermées aux parois noires et identiques, on met dans chaque un objet, l'un étant noir et l'autre non. Au bout d'un temps suffisamment long, d'après le second principe de la thermodynamique, il s'établit un équilibre thermique entre chaque parois interne et l'objet qu'il contient. Ceci implique que chaque surface élémentaire, aussi bien de l'enceinte que de l'objet émet

autant qu'elle absorbe. Les deux objets dans des enceintes différentes reçoivent exactement la même quantité d'énergie radiative. Mais dans la mesure où l'objet absorbe plus d'énergie, il doit aussi émettre d'avantage à savoir le maximum possible.



Par le même raisonnement, il est possible de montrer qu'un corps noir est à la fois un émetteur et un absorbeur parfait à toute longueur d'onde et dans toutes les directions (entrantes et sortantes du milieu), et la densité d'énergie radiative est la même en tout point et dans toutes les directions (flux radiatif isotrope).

B.2.3 Spectre d'émission du corps noir : loi de Planck

Les scientifiques ont essayé pendant plusieurs années de prédire théoriquement le spectre d'émission solaire, que nous savons aujourd'hui se comporter comme un corps à la température de $5777K$. La radiation solaire est significativement atténuée lorsqu'elle pénètre dans l'atmosphère. Plusieurs scientifiques ont proposé différentes théories permettant de décrire cette radiation solaire, mais c'est seulement en 1904 que Max Planck a publié ces travaux sur les statistiques quantiques : supposant que les molécules ne peuvent émettre des photons qu'à des niveaux d'énergie discrets, il trouva la distribution du spectre d'émission du corps noir limité par un milieu transparent d'indice de réfraction n , plus connu aujourd'hui sous le nom de « loi de Planck »

$$L_{\Omega,\lambda}^0(\lambda, T) = \frac{2\pi h c_0^2}{n^2 \lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{h c_0}{\lambda k_z T}\right) - 1} \quad (W.m^{-3}sr^{-1}) \quad (B.2)$$

C'est la luminance énergétique spectrale du corps noir par unité de longueur d'onde. Avec, $\lambda(m)$ la longueur d'onde du rayonnement dans le milieu, h la constante de Planck ($h = 6.62606957 * 10^{-34}$ J.s), k_z la constante de Boltzman ($k = 1.3806488 * 10^{-23}$ JK⁻¹), c la vitesse de la lumière dans le milieu ($c = \frac{c_0}{n}$), c_0 vitesse de la lumière dans le vide ($c_0 = 299792458$ ms⁻¹), n l'indice de réfraction du milieu et $T(K)$ la température de la surface du corps noir.

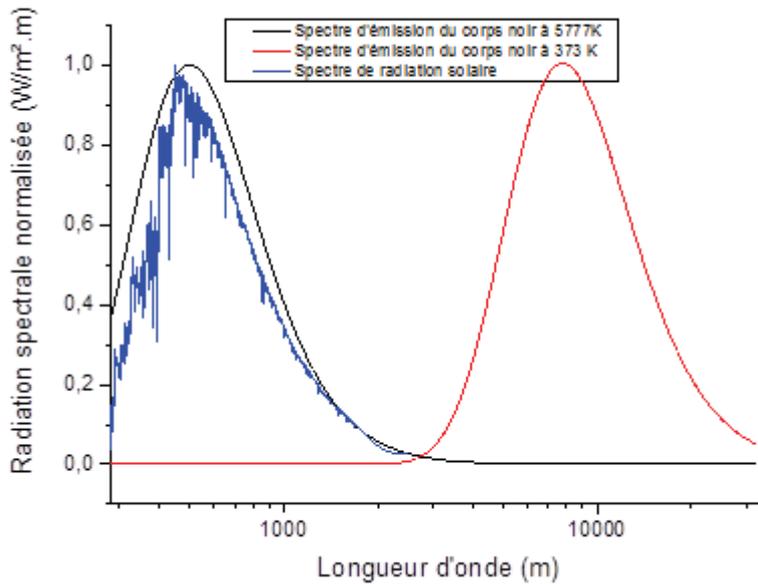


FIGURE B.1 – Spectre d’émission du corps noir à différentes températures

B.2.4 Loi de déplacement de Wien

La figure B.1 représente des courbes d’émission du corps noir à différentes températures. Comme on peut le voir, la quantité d’énergie émise augmente avec la température comme le prévoit le second principe de la thermodynamique, tandis que la longueur d’onde de la contribution maximale dans la densité d’énergie émise diminue.

Selon la loi de Planck, à une température T donnée, la distribution d’énergie rayonnée par un corps noir $L_{(\Omega,\lambda)}^0(T)$ passe par un maximum pour une longueur d’onde λ_{max} . La loi de Wien décrit la relation liant cette longueur d’onde et la température et elle s’obtient de la manière suivante :

Réécrivons l’équation précédente de la luminance du corps noir :

$$\frac{L_{\Omega,\lambda}^0(\lambda,T)}{n^3 T^5} = \frac{C_1}{(n\lambda T)^5 \left[\frac{C_2}{\exp n\lambda T} - 1 \right]} \tag{B.3}$$

Avec : $C_1 = 2\pi hc_0^2$ et $C_2 = \frac{hc_0}{k}$

L’expression précédente, est une fonction uniquement de $(n\lambda T)$, on peut donc calculer son maximum en déterminant la valeur pour laquelle sa dérivée s’annule :

$$\frac{d}{d(n\lambda T)} \frac{I_{\Omega,\lambda}^0(\lambda, T)}{n^3 T^5} = 0 \quad (\text{B.4})$$

Après résolution numérique, on en déduit :

$$(n\lambda T)_{max} = 2829 \mu m K \quad (\text{B.5})$$

Ceci est connu comme étant la loi de déplacement de Wien car découvert par Wilhem Wien en 1891 bien avant la publication de Planck sur la loi de la densité de puissance émise. Cette loi stipule donc que plus un corps est chaud plus la longueur du rayonnement qu'il émet est courte.

B.2.5 Loi de Stefan Boltzmann

Cette loi découverte expérimentalement en par Josef Stefan en 1879 et expliquée théoriquement par Ludwig Boltzmann en 1884, stipule que la densité de puissance surfacique émise par un noir est directement proportionnelle à la puissance quatrième de sa température

$$P = \sigma T^4 \quad (\text{B.6})$$

Avec $\sigma = 5.67 * 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$, la constante de Stefan Boltzmann.

Cette relation peut être démontrée à partir de la loi de Planck sur la luminance énergétique du corps noir.

Dans les interactions de ces ondes avec les solides nous serons plus particulièrement intéressés par l'infrarouge et l'ultraviolet, qui donnent de nombreux renseignements sur les structures électroniques des corps, et, bien sûr, par le visible qui a, en plus, de nombreuses applications regroupées sous le nom d'optique.

B.3 Propriétés optiques et nature des matériaux

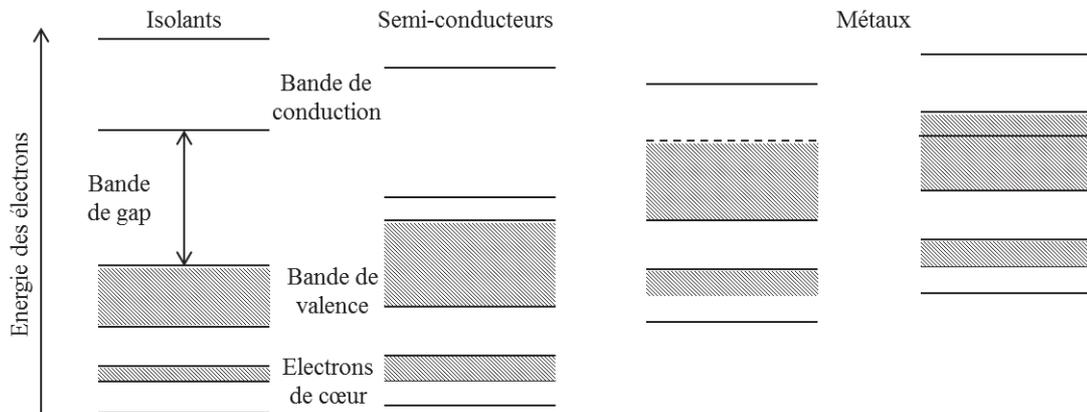
Si les propriétés radiatives d'une surface doivent être évaluées théoriquement à partir de la théorie d'onde électromagnétique, l'indice de réfraction complexe m doit être connu sur l'ensemble de la gamme spectrale d'étude. Un certain nombre de théories de la dispersion basées sur la mécanique classique et quantique ont été développées pour prédire le coefficient phénoménologique ϵ (permittivité du milieu) en fonction de la fréquence d'une onde électromagnétique pour un certain nombre de phénomènes d'interaction et de types de surface. Tandis que l'indice de réfraction complexe m est plus adapté pour le traitement de la propagation d'onde, la fonction diélectrique complexe ϵ est quant à elle plus appropriée lorsqu'on considère des phénomènes microscopiques pour déterminer l'ordre de grandeur des coefficients phénoménologiques.

Tout matériau peut absorber ou émettre de l'énergie radiative à différentes longueurs d'onde du fait d'impuretés (présence d'atomes étrangers) et d'imperfections dans le réseau cristallin ionique. Cependant, un certain nombre de phénomène tend à dominer le comportement optique d'un matériau. Notamment, dans la gamme de fréquence d'intérêt de cette étude, c'est-à-dire celle du transfert de chaleur (ultraviolet à moyen infrarouge), les ondes électromagnétiques sont d'abord absorbées par les électrons libres et liés ou par changement de niveau d'énergie dans le réseau de vibration (en convertissant un photon en un phonon c'est-à-dire le quantum de vibration). Puisque l'électricité est conduite par les électrons libres et puisque les électrons sont les principaux contributeurs à la capacité des solides à absorber de l'énergie radiative, il y a donc des différences comportementales au niveau des propriétés optiques entre les conducteurs et les isolants électriques.

Tous les solides possèdent un grand nombre d'électrons résultant en des états d'énergie quasi-continue (et donc des fréquences quasi-continues de photons pouvant être absorbés). Ainsi, ces états d'énergies permis se présentent comme des bandes. Entre ces états d'énergies permis, il peut y avoir des gaps c'est-à-dire des états d'énergies interdits. Si un matériau présente un gap entre des bandes d'énergies complètement remplies et des bandes d'énergies complètement vide, alors il s'agira d'un isolant (gap large) ou d'un semi-conducteur (gap étroit). Si la bande d'état d'énergie permis n'est pas complètement remplie ou chevauche une autre bande vide, alors les électrons peuvent être excités dans un état d'énergie adjacent résultant en un courant électrique, il s'agira alors d'un conducteur. L'absorption électronique par les isolants est probablement valable uniquement pour des photons avec une énergie supérieure à la bande gap. Une transition intrabande survient lorsqu'un électron change son niveau d'énergie mais reste au sein de la même bande (ceci ne peut arriver que dans un conducteur). Lorsqu'un électron franchi la bande gap (c'est-à-dire se déplace dans une autre bande permise) on parle de transition interbande (ceci peut survenir à la fois dans les conducteurs et les isolants). Cette différence comportementale entre conducteurs et isolants est à l'origine de propriétés optiques sensiblement différentes : les isolants tendent à être transparents et faiblement réfléchissants

pour des photons avec des énergies inférieures à la bande gap. Tandis que les métaux tendent à être très absorbants et réfléchissants entre le visible et l'infrarouge.

Tous solides ou liquides peuvent absorber des photons dont le contenu énergétique correspond à la différence entre les niveaux d'énergie électroniques pleins et vides des bandes distinctes. Puisque ces transitions nécessitent une quantité importante d'énergie, elles surviennent généralement dans le domaine ultraviolet (c'est-à-dire à haute fréquence). Des niveaux d'énergie électroniques quasi-continus conduisent à des régions étendues de forte absorption (et souvent beaucoup de bandes qui se chevauchent). Il y a besoin de beaucoup moins d'énergie pour exciter les modes vibrationnel du réseau cristallin, résultant en une bande d'absorption dans l'infrarouge moyen (autour de $100 \mu m$). Puisque généralement, il existe peu de différent mode de vibration dans un réseau, ces transitions peuvent être modélisées par la première expression de $\epsilon(\nu)$ avec une unique bande.



B.4 Equations de Maxwell dans la matière

Les équations de Maxwell sont des équations linéaires aux dérivées partielles reliant le champ électromagnétique aux distributions de charges et de courants. Elles sont locales, c'est-à-dire valables en tout point d'un milieu matériel quelconque et à tout instant.

Si on se place à l'échelle atomique, les notions de champ, de charge et de courant n'ont guère de sens car leurs variations très brusques représentent autant de discontinuités. Dans le but d'éviter ce problème, on se place à une échelle dite mésoscopique (ordre de grandeur du micromètre). A celle-ci, la matière devient continue et les grandeurs physiques dites locales sont en fait des moyennes spatiales et deviennent aussi continues. Par contre, à cette échelle, on ne peut plus distinguer, par exemple, les charges électriques apparues par polarisations qui sont uniquement discernables à l'échelle atomique. De fait, pour étudier les phénomènes de polarisation, il faut se placer à une échelle dite semi-mésoscopique, qui est située entre les deux précédentes et à laquelle nous supposons que

les équations de Maxwell restent vraies.

Un milieu matériel soumis à un champ électromagnétique ne reste pas inerte mais réagit, parfois de manière intense en créant son propre champ. Ainsi, nous pouvons aisément comprendre que les orbitales d'un atome ou d'une molécule puissent être perturbés par un champ exciteur.

D'une manière générale, la réaction d'un milieu se manifeste par l'apparition de densité de charges et de courants microscopiques, indépendamment des densités macroscopiques observées ou imposées par l'observateur. Bien que inobservables, ces densités créent à leur tour un champ électromagnétique qui se superpose au champ exciteur initial et modifie ainsi le champ total mesuré à l'échelle macroscopique.

Les équations de Maxwell font intervenir le champ total en mesurant celui dans le milieu matériel. Par conséquent, elles englobent toutes les sources, c'est-à-dire les densités de charges et de courants macroscopiques et microscopiques. Or l'observateur n'a pas accès à ces derniers, aucun récepteur n'étant capable de discerner le champ exciteur du champ total. On ne peut alors que faire un constant en faisant un bilan énergétique :

$$\operatorname{div}(\vec{E}_{tot}) \neq \frac{\rho_{macro}}{\epsilon_0} \quad (\text{B.7})$$

Avec \vec{E}_{tot} et ρ_{macro} qui sont des grandeurs mesurables.

Afin de rétablir l'égalité, il faut introduire une densité de charges supplémentaire :

$$\rho_{micro} = \epsilon_0 \vec{E} - \rho_{macro} \quad (\text{B.8})$$

Avec ρ_{macro} qui n'est autre que cette perturbation microscopique que subit le milieu dans la répartition de ses charges. On qualifie habituellement de charges liées, celles apparaissant dans le milieu car elles ne peuvent être séparées. Par opposition, on qualifie de libres, les charges macroscopiques, chacune étant indépendante et distincte des autres. Afin de ne pas raisonner sur des grandeurs non mesurables, les équations reliant les champs à leurs sources seront écrites en remplaçant les champs \vec{E} et \vec{B} par de nouveaux champs notés \vec{D} et \vec{H} , qui correspondent à une constante multiplicative près (qui seront judicieusement choisies) aux parties de \vec{E} et \vec{B} créées par les distributions de charges et de courant macroscopiques (mesurables). L'utilisation de ces nouveaux vecteurs permet de ne pas se préoccuper de la réponse du milieu matériel. On peut donc poser en guise de définition que :

$$\operatorname{div}(\vec{D}) = \rho_{libre} \quad C.m^{-2} \quad (B.9)$$

\vec{D} est le vecteur de déplacement électrique et est égale à $\epsilon_0 \vec{E}$ si le milieu n'est pas excitable car on aurait alors :

$$\rho = \rho_{libre} \quad (B.10)$$

Le vecteur \vec{H} est défini de la même façon et lorsque le milieu n'est pas excitable, on aurait :

$$\vec{J} = \vec{J}_{libre} \quad (B.11)$$

$$\text{Avec } \overrightarrow{\operatorname{rot}}(\vec{B}) = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \mu_0 \vec{J}_{libre} + \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

$$\text{On pose donc } \overrightarrow{\operatorname{rot}}(\vec{H}) = \vec{J}_{libre} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \text{ en } (Cm^{-1})$$

\vec{H} est le vecteur d'excitation magnétique et est égale à $\frac{\vec{B}}{\mu_0}$ si le milieu n'est pas excitable.

Les équations de « Maxwell dans la matière » s'écrivent donc :

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(\vec{D}) &= \rho_{libre} \\ \overrightarrow{\operatorname{rot}}(\vec{H}) &= \vec{J}_{libre} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \overrightarrow{\operatorname{rot}}(\vec{E}) &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \operatorname{div}(\vec{B}) &= 0 \end{aligned} \quad (B.12)$$

En réalité, ces équations ne sont pas plus dans la « matière » que dans le « vide », elles permettent simplement de faire abstraction des charges et des courants microscopiques aux premiers abords. Néanmoins, elles ne font que remplacer une difficulté, l'inaccessibilité des densités de charges et de courants liées, par une autre, la détermination des relations existant entre \vec{D} , \vec{H} , \vec{E} , \vec{B} . Du point de vue de la réactivité à un champ électrique, on distingue deux grands types de milieux, les isolants ou diélectriques qui réagissent en se polarisant et les conducteurs qui créent un courant électrique. Par contre, en présence de champ magnétique, ils réagissent tous de la façon en s'aimantant.

B.4.1 Equation de propagation

Reprenons les équations de Maxwell établies précédemment :

$$\begin{aligned}
 \operatorname{div}(\vec{D}) &= 0 \\
 \operatorname{div}(\vec{B}) &= 0 \\
 \overrightarrow{\operatorname{rot}}(\vec{H}) &= \mu\epsilon \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\
 \overrightarrow{\operatorname{rot}}(\vec{E}) &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}
 \end{aligned} \tag{B.13}$$

Deux de ces équations sont couplées reliant la dérivée temporelle d'un champ aux dérivées spatiales de l'autre. L'idée consiste ici à les découpler pour obtenir l'équation aux dérivées partielles satisfaite par chaque champ. Pour se faire, nous prenons le rotationnel de l'équation de Maxwell-Faraday et on y reporte l'équation de Maxwell-Ampère :

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}}\left(\overrightarrow{\operatorname{rot}}(\vec{E})\right) = -\overrightarrow{\operatorname{rot}}\left(\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}\right) = -\frac{\partial}{\partial t}\left(\overrightarrow{\operatorname{rot}}(\vec{B})\right) = -\mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \tag{B.14}$$

Donc :

$$\mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \overrightarrow{\Delta} \vec{E} = \vec{0} \tag{B.15}$$

Soit :

$$\frac{\epsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \overrightarrow{\Delta} \vec{E} = \vec{0} \quad \text{avec} \quad c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} \tag{B.16}$$

De la même façon,

$$\mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} - \overrightarrow{\Delta} \vec{B} = \vec{0} \tag{B.17}$$

Nous avons là deux équations de d'Alembert signifiant la possibilité de propagation de ces deux champs dans un milieu diélectrique. De plus, la permittivité dans un tel milieu peut aussi être complexe d'où une relation de dispersion avec un terme imaginaire relatif aux phénomènes d'absorption.

B.4.2 Relation de dispersion

En considérant les solutions de l'équation précédente sous la forme d'onde plane sinusoïdale, en notation complexe, le champ électrique peut s'écrire :

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}_0 \exp^{j(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (\text{B.18})$$

En reportant cette équation dans l'équation précédente, on obtient :

$$\left(-\frac{\epsilon_r \omega^2}{c^2} + k^2\right) \vec{E} = \vec{0} \quad (\text{B.19})$$

D'où la relation de dispersion :

$$k^2 - \frac{\epsilon_r \omega^2}{c^2} = 0 \Leftrightarrow k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_r} \quad (\text{B.20})$$

On peut donc définir l'indice de réfraction complexe $\underline{m} = n - ik = \sqrt{\epsilon_r}$

B.4.3 Modèle de l'électron élastiquement lié

Au début du 20ème siècle, Lorentz a développé une théorie classique pour évaluer la fonction diélectrique en supposant que les électrons et les ions sont des oscillateurs harmoniques (c'est-à-dire des ressorts) soumis à des forces issues d'interactions avec une onde électromagnétique. Son résultat est équivalent à celui obtenu ultérieurement par le développement de la mécanique quantique. Pour établir les expressions de la fonction diélectrique et de l'indice de réfraction, nous allons utiliser un modèle d'interaction lumière-matière le plus simple, dit de l'électron élastiquement lié.

Il s'agit d'un modèle qui repose sur plusieurs hypothèses qui sont les suivantes :

- Le terme magnétique de la force de Lorentz ($\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$) est négligeable devant le terme électrique pour toutes les interactions mises en jeu, ce qui suppose des mouvements non relativistes et donc l'application des lois de la mécanique classique,
- Les électrons sont distribués uniformément dans le volume de l'atome et se passe comme si chacun baignait dans une distribution volumique continue constituée par la répartition des charges des autres électrons ; c'est comme cela que sont modélisées les interactions entre électrons,

- Chaque électron est soumis en plus au champ électrique de la charge volumique positive uniformément répartie,
- Lorsqu'un électron voit son mouvement perturbé dans l'atome par une cause extérieure, il devient source d'une onde électromagnétique et puis l'énergie ainsi rayonnée sur son énergie mécanique ; cette perte d'énergie est modélisée par l'action d'une force dissipative fictive de type visqueux appelée force radiative.

B.4.4 Mouvement d'un électron

Sachant qu'un atome ne crée pas de champ électrique à l'extérieur de lui-même, nous allons nous intéresser au mouvement d'un électron, dans le référentiel supposé galiléen lié à son atome d'appartenance, lorsqu'il est soumis à une onde électromagnétique. Nous supposons la longueur d'onde de l'onde excitateur suffisamment grand devant les dimensions atomique de manière à considérer le champ extérieur comme uniforme pour le mouvement de l'électron. L'expression du champ complexe sera alors le suivant :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 \exp^{j\omega t} \quad (\text{B.21})$$

Avec

$\vec{E}_0 = \exp^{-j\vec{k}\vec{r}_0}$ l'amplitude contenant la composante spatial, où \vec{r}_0 est le vecteur position du centre de l'atome depuis un point origine. Il ne faut pas confondre le donné ci-dessus avec le champ extérieur ou encore le champ total. Les relations qui les lient étant les suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{loc} &= \left(1 + \frac{\chi_e}{3}\right) \vec{E} \\ \vec{E} &= \vec{E}_{ext} - \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \\ \vec{P} &= \chi_e \epsilon_0 \vec{E} \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

Soit a le rayon de l'atome, O son centre et Z le nombre d'électrons qu'il contient. L'un d'entre eux, repéré par le point M , est soumis aux forces suivantes (les deux premières s'obtenant à partir du théorème de Gauss) :

- L'action de la sphère positive portant la charge Ze uniformément répartie dans son volume, soit $\rho_{atome} = \frac{Ze}{\frac{4}{3}\pi a^3}$ et donc :

$$\vec{F}_a = -e \vec{E}_{atome} = -e \frac{\rho_{atome}}{3\epsilon_0} \vec{OM} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} \vec{r} \quad (\text{B.23})$$

- L'action des autres électrons, en quantité $Z - 1$, supposés uniformément répartis dans le volume de l'atome, soit $\rho_{electrons} = \frac{(Z-1)e}{\frac{4}{3}\pi a^3}$ et donc :

$$\vec{F}_e = -e\vec{E}_{electrons} = -e\frac{\rho_{electrons}}{3\epsilon_0}\vec{OM} = -\frac{(Z-1)e^2}{4\pi\epsilon_0 a^3}\vec{r} \quad (\text{B.24})$$

- L'action du champ de l'onde $\vec{F}_{onde} = -e\vec{E}_{loc}$
- Enfin, la force radiative causée par \vec{F}_{onde} est représentée par un frottement visqueux, soit :
- $\vec{F}_{rad} = -\frac{m}{\tau}\frac{d\vec{r}}{dt} = -\frac{m\vec{v}}{\tau}$, m étant la masse de l'électron et τ une constante ayant la dimension d'un temps et représentant l'intensité de la dissipation. Elle représentait initialement la capacité de l'électron excité à rayonner de l'énergie, mais pour améliorer le modèle, on y a inclus tous les processus dissipatifs (conversion du rayonnement en énergie interne).

Appliquons maintenant la relation fondamentale de la dynamique :

$$m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \vec{F}_a + \vec{F}_e + \vec{F}_{rad} - e\vec{E}_{loc} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a^3}\vec{r} - \frac{m}{\tau}\frac{d\vec{r}}{dt} - e\vec{E}_{loc} \quad (\text{B.25})$$

Soit l'équation différentielle linéaire du second ordre :

$$\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} + \frac{1}{\tau}\frac{d\vec{r}}{dt} + \omega_0^2\vec{r} = -\frac{\vec{E}_{loc}}{m} \quad (\text{B.26})$$

Dans laquelle on introduit la constante $\omega_0 = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 m a^3}}$ qui caractérise la pulsation propre du mouvement de l'électron dans l'atome. Elle a pour solution la superposition d'un régime exponentiellement amorti, du fait de l'égalité des signes des trois coefficients de \vec{r} , $\frac{d\vec{r}}{dt}$ et $\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}$, et d'un régime forcé de même déplacement temporelle que \vec{E}_{loc} . Faisant abstraction du régime libre évanescent, on recherche la solution sous forme complexe $\underline{\vec{r}} = \underline{\vec{r}}_0 \exp^{j\omega t}$, ce qui donne plus simplement :

$$-\omega^2 \underline{\vec{r}} + \frac{j\omega}{\tau} \underline{\vec{r}} + \omega_0^2 \underline{\vec{r}} = -\frac{e\vec{E}_{loc}}{m} \quad (\text{B.27})$$

$$\text{Soit } \underline{\vec{r}} = -\frac{e\vec{E}_{loc}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + j\frac{\omega}{\tau})} \quad (\text{B.28})$$

Ce régime forcé correspond à un mouvement parallèle au champ exciteur mais déphasé à cause du terme de dissipation. L'électron « essaie » de suivre \vec{E}_{loc} , mais d'autant plus mal que τ est petit

(donc qu'il rayonne à son tour).

B.4.5 Polarisation du milieu : pulsation plasma

En supposant que seul l'électron le plus périphérique de l'atome est excité par l'onde, nous pouvons calculer son moment dipolaire. Soit la relation suivante permettant de calculer le moment dipolaire en un point O d'une distribution de charge q_i placées aux points M_i :

$$\vec{p}_0 = \sum_i q_i \vec{OM}_i \quad (\text{B.29})$$

Lorsque la distribution a une charge totale nulle, elle ne dépend pas du point O pris pour référence et on ne le fait pas figurer en indice. Ceci est le cas dans notre atome, on obtient donc :

$$\vec{p} = \sum_{i=1}^{Z-1} -e \vec{OM}_i - e \vec{r} \quad (\text{B.30})$$

Les $Z - 1$ autres électrons, supposés non excités par l'onde, gardent une distribution isotrope. Donc la somme des \vec{OM}_i est nulle et on obtient simplement $\vec{p} = -e \vec{r}$. Le milieu étant homogène, il présente une polarisation $\vec{P} = n \vec{p}$ que l'on peut exprimer sous la forme complexe :

$$\vec{P} = -ne \vec{r} = \frac{ne^2 \vec{E}_{loc}}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + j\frac{\omega}{\tau})} \quad (\text{B.31})$$

On introduit alors la pulsation plasma (caractéristique du milieu), définie par $\omega_p = e \sqrt{\frac{n}{m\epsilon_0}}$ de manière à alléger la notation :

$$\vec{P} = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2 \vec{E}_{loc}}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\frac{\omega}{\tau}} \quad (\text{B.32})$$

En pratique, pour qu'une onde électromagnétique puisse pénétrer un milieu, sa pulsation doit être supérieure à la pulsation plasma du milieu en question, ω_p est donc d'une caractéristique du milieu agissant comme un filtre passe haut.

B.4.6 Les mécanismes de polarisation

Il existe deux types de matériaux diélectriques selon leur structure microscopique : les milieux polaires et les milieux non-polaires. Les premiers sont à base de molécules présentant un moment

dipolaire individuel permanent du à la différence d'électronégativité des atomes les constituants. Inversement, les milieux non-polaires sont formés d'atomes ou de molécules ne présentant pas de moment dipolaire individuel. Pour les milieux de structure ionique, il n'y a pas lieu de parler de moment individuel puisque les particules sont chargées. On raisonne alors à l'échelle de la maille et retrouvons des milieux polaires et non-polaires.

Il faut noter qu'au niveau macroscopique, le moment dipolaire d'un diélectrique est toujours nul. Ceci paraît moins évident lorsqu'il s'agit de milieux polaires. Dans ces derniers, les collisions dues à l'agitation thermique réorientent sans cesse de manière aléatoire les dipôles rendant ainsi le moment total nul. De fait, aucun diélectrique n'est spontanément polarisé.

En ce qui concerne les mécanismes de polarisation des diélectriques, on en dénombre au total quatre :

- La polarisation électronique : lorsqu'un matériau non-polaire est placé dans un champ électrique, celui-ci déforme les orbitales atomiques et transforme ainsi chaque atome en un petit moment induit, appartenant ou non à une molécule ou un ion. On parle dans ce cas de polarisation électronique qui concerne en fait tous les corps.
- La polarisation ionique : lorsqu'il cristal ionique est soumis à un champ électrique, on observe un décalage des ions dans des sens différents selon leur charges et l'orientation des contraintes. De fait, la maille se polarise et on parle de polarisation ionique.
- Polarisation dipolaire ou d'orientation : lorsqu'un milieu polaire est plongé dans un champ électrique extérieur, les moments sont soumis à un couple tendant à les orienter parallèlement au champ. Il apparaît alors à l'échelle macroscopique une polarisation dite d'orientation.
- Les matériaux ferroélectriques : lorsqu'un solide ionique de type nitrates, phosphates, sulfates, etc. est soumis à un champ électrique extérieur, il se polarise comme dit précédemment. Mais, dans le cas particulier des familles citées précédemment, lorsque la température est suffisamment basse, l'interaction des dipôles est tellement forte que la polarisation est maintenue même après disparition du champ exciteur. Par contre au-dessus d'une température seuil, ils présentent une polarisation d'orientation « normale ».

B.4.7 Susceptibilité du milieu

On peut alors exprimer la susceptibilité diélectrique, définie dans le cas d'un milieu isotrope par la relation $\vec{P} = \chi_e \epsilon_0 \vec{E}$. En raisonnant sur des grandeurs complexes, on fait apparaître le champ macroscopique dans l'expression de la polarisation :

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\frac{\omega}{\tau}} \left(1 + \frac{\chi_e}{3}\right) \vec{E} \\ \underline{\chi_e} &= \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\frac{\omega}{\tau}} \left(1 + \frac{\chi_e}{3}\right)\end{aligned}\tag{B.33}$$

D'où on déduit :

$$\underline{\chi_e} = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \frac{\omega_p^2}{3} - \omega^2 + j\frac{\omega}{\tau}}\tag{B.34}$$

La susceptibilité électrique est une grandeur macroscopie sans dimension caractérisant la polarisation d'un milieu matériel (souvent diélectrique) soumis à un champ électromagnétique exciteur. Elle est complexe du fait d'un déphasage entre les oscillations du champ électrique de l'onde et le mouvement forcé de l'électron.

B.4.8 Permittivité relative du milieu

Elle est décrite par la relation :

$$\underline{\epsilon_r} = 1 + \underline{\chi_e} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \frac{\omega_p^2}{3} - \omega^2 + j\frac{\omega}{\tau}} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_1^2} \frac{1}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_1^2} + j\frac{\omega}{\omega_1 \tau}}\tag{B.35}$$

En posant $\omega_1^2 = \omega_0^2 - \frac{\omega_p^2}{3}$, nouvelle constante proche de ω_0^2 . En décomposant $\underline{\epsilon_r}$ en sa partie réelle et imaginaire :

$$\underline{\epsilon_r} = 1 + \frac{\frac{\omega_p^2}{\omega_1^2} \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_1^2}\right)}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_1^2}\right)^2 + \frac{\omega^2}{\omega_1^4 \tau^2}} - j \frac{\frac{\omega_p^2}{\omega_1^2} \frac{\omega}{\omega_1 \tau}}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_1^2}\right)^2 + \frac{\omega^2}{\omega_1^4 \tau^2}} = \epsilon_{rr} - j\epsilon_{ri}\tag{B.36}$$

Annexe C

Annexe C : Plan d'expérience

C.1 Réalisation d'un plan d'expérience pour le choix des échantillons de la voie semi-moléculaire

Pour le choix des synthèses à réaliser par voie semi-moléculaire, la démarche a été différente de celle employée pour la voie colloïdale. Il existait un nombre plus important de paramètres à faire varier ce qui mènerait à un nombre considérable d'échantillons. De plus, il est souhaitable que l'étude de l'influence de ces différents paramètres de synthèse sur des caractéristiques telles que la composition, les propriétés optiques ou encore la tenue à l'oxydation, conduise à l'obtention d'un modèle permettant de moduler ces dites propriétés au gré de la volonté de l'expérimentateur. Ces deux aspects ont ainsi contribué à la décision de la mise en œuvre d'un plan d'expérience pour un choix judicieux des échantillons et une interprétation des résultats qui iraient au-delà d'un simple discours sur des tendances de variation. En effet, dès lors, il sera possible d'estimer et de quantifier non seulement l'influence d'un paramètre sur une caractéristique donnée mais également les effets synergiques.

Description du système et construction du plan par arrangement orthogonal :

Comme cela a été dit plutôt, la voie semi-moléculaire ici permet de faire varier quatre paramètres (facteurs) qui pourraient prendre différentes valeurs ou états (modalités) :

- La quantité de *TiC* à travers la fraction molaire *F* qui prendra comme valeur : 0.1 – 0.2 – 0.3 – 0.5
- La quantité de carbone à travers le rapport *R* qui pourra être de : 1 – 1.2 – 1.5 – 1.7
- La quantité d'eau à travers le taux d'hydrolyse *r* qui peut prendre les valeurs : 4 ou 8
- Et le mode de mélange qui peut être simultanée (synchro) ou décalé (asynchro)

Le système tel quel est donc constitué de quatre facteurs dont deux possèdent deux modalités et les deux autres en ont quatre. Si toutes les combinaisons devaient être testées, le nombre total

d'expérience serait de soixante-quatre ce qui constitue le domaine expérimental. L'objectif ici consiste à hiérarchiser l'effet des différents facteurs sur une réponse donnée en vue par la suite de tendre vers une optimisation de cette dernière c'est-à-dire une valeur ou un état particulier. Il n'est donc pas possible de proposer une solution intuitive, puisqu'il s'agit d'estimer et de comparer les effets moyens respectifs de chacun des paramètres expérimentaux agissant sur le processus de synthèse. De même, la recherche d'un réglage particulier permettant d'atteindre une cible donnée avec une dispersion minimale, résulte rarement d'une première intuition. La mise en œuvre également de corrections successives à partir de ce réglage intuitif conduit fréquemment à la réalisation d'un grand nombre d'essais, à partir desquels il est souvent délicat d'obtenir une information rationnelle. Le recours à un modèle empirique constitue alors une alternative intéressante. Ce dernier permettra de relier de la meilleure façon possible les paramètres synthèse à une variable de réponse sur la base de réglages particuliers. L'idée consiste alors à extraire un sous ensemble, de la façon la plus équitable et la moins partisane possible, des réglages particuliers définissant les essais à réaliser. C'est l'objectif de la construction d'un plan d'expériences.

Il existe un grand nombre de façon de construire un plan d'expérience. Dans le cas présent, le système étudié est tel que l'utilisation d'un carré hyper-gréco-latin semble le plus adapté. Bien que celui-ci soit fait initialement destiné à des études où tous les paramètres ont le même nombre de modalités, ce principe de construction reste néanmoins adaptable dans le cas présent par des techniques de constructions d'arrangements asymétriques, pour lesquelles le nombre de modalités peut différer suivant les facteurs. Ceci permet ainsi d'adapter le plan au domaine expérimental exploré dans le cas présent. La construction d'un carré gréco-latin est ludique. Elle repose sur une disposition particulière et structurée, dans les cellules d'un carré, de caractères issus des premières lettres des alphabets grecs et latins. On retrouve ainsi l'origine de l'expression "carré gréco-latin". La matrice d'expériences issue de la construction d'un carré gréco-latin respecte le principe de comparaison équitable. Chacun des facteurs est en effet mis en œuvre, un même nombre de fois suivant l'ensemble de ses modalités. Par ailleurs, lorsqu'on conserve pour un facteur une modalité particulière, l'ensemble des autres facteurs intervient un même nombre de fois suivant l'ensemble de leurs modalités respectives. Ainsi, l'étude d'aucune modalité particulière n'est privilégiée : les effets moyens des facteurs seront donc estimés avec la même incertitude. Cette incertitude sera alors minimale. Ce constat est à la base de ce qui est appelé « arrangement orthogonal », propriété fondamentale facilitant par la suite l'estimation des inconnues du modèle et l'interprétation des résultats d'essais, à partir d'une simple grille de dépouillement. En reprenant la représentation du domaine expérimental (schéma sur la Figure C.1), il est possible de matérialiser les traitements définis à partir d'un carré hyper-gréco-latin (tableaux sur la Figure C.1).

La diffusion de nombreux plan d'expérience au travers de livres et de logiciels facilite aujourd'hui grandement la construction du plan et le dépouillement des résultats d'expérience. Ainsi, dans le cadre de cette étude, un logiciel nommé Lumière a été utilisé pour la partie interprétation et détermination du modèle. Les détails de ces parties ne seront pas présentés dans le manuscrit tant ce dernier n'a pas vocation à traiter de l'ensemble des aspects mathématiques de cet outil.

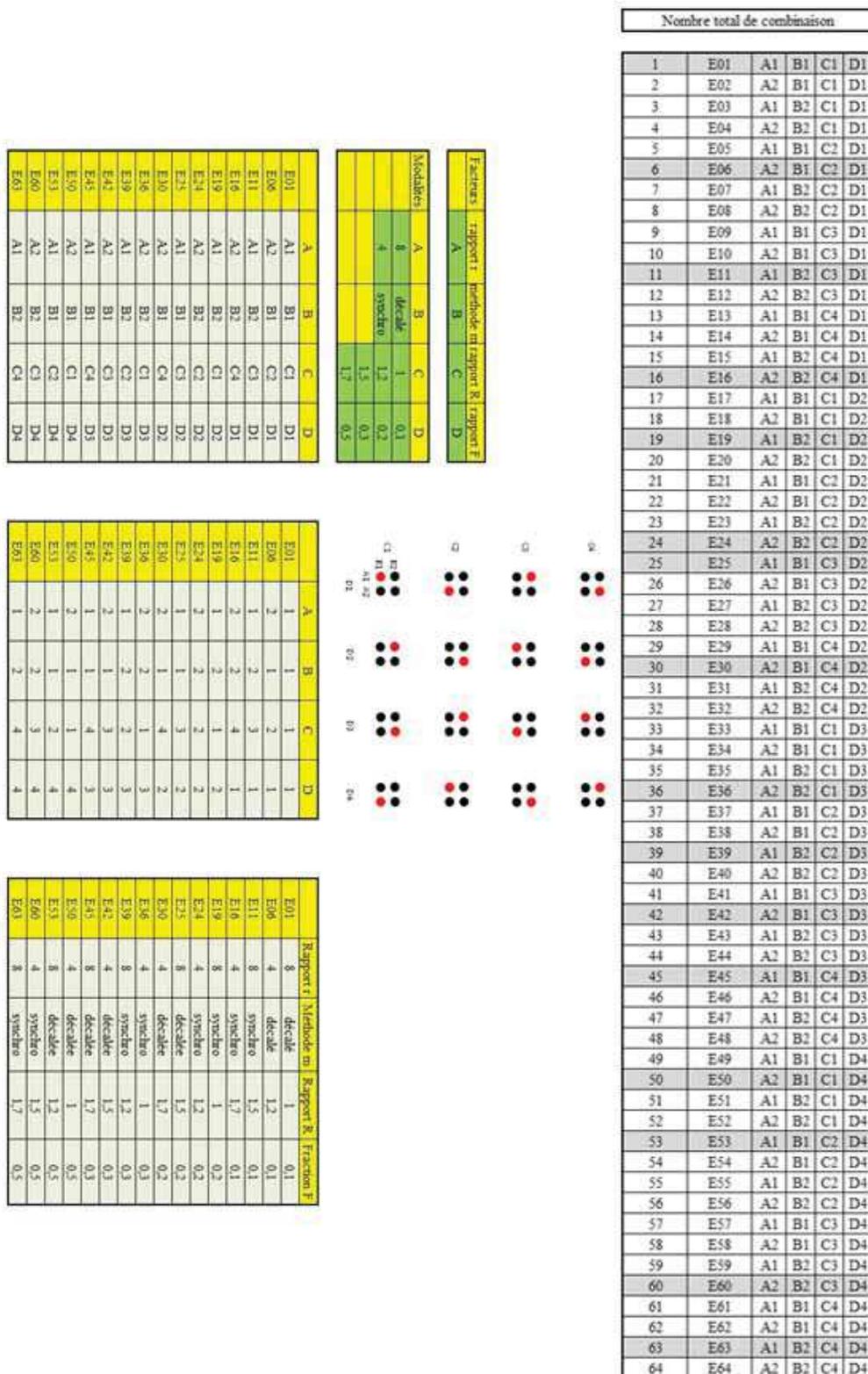


FIGURE C.1 – Construction du plan d'expérience

Les différents paramètres ont été renommés pour des raisons de simplification de la construction du plan d'expérience. Ainsi la quantité d'eau introduite à travers le rapport r est représentée par la lettre « A » et peut prendre deux valeurs 8 et 4. Ces états sont respectivement notés A1 et A2. Les modes mélange pouvant être synchro et asynchro seront notés B1 pour la manière décalée et B2 pour la simultanée. La lettre C représente la quantité de carbone contrôlée à travers le rapport R. Celui prend 4 valeurs de 1 à 1,7 et les états correspondant seront respectivement notés dans l'ordre croissant C1, C2, C3 et C4. Le dernier paramètre est la fraction molaire de Ti noté F et représenté par la lettre D. Ce dernier prend également 4 valeurs possibles entre 0,1 et 0.5 qui seront notés dans l'ordre croissant D1, D2, D3 et D4. Le tableau nombre total de combinaison de la Figure C.1 représente l'ensemble des combinaisons possibles de tous les états des différents paramètres cités précédemment. Sur le schéma en dessous, chaque point représente une expérimentation donnée avec une combinaison particulière des paramètres de synthèse. La construction du plan hyper-gréco-latin se fait par permutation circulaire et permet d'obtenir un sous ensemble de 16 expériences du domaine expérimental complet qui en comptait 64. Ces derniers sont regroupés dans les 3 tableaux en dessous avec différentes notations alphanumériques.

C.2 Analyse des résultats du plan d'expérience

Une analyse des données du plan d'expérience avec comme réponse le taux de carbone résiduel a été effectué afin d'estimer et de quantifier l'influence des différents paramètres. Le Tableau C.1 représentant la structure des essais réalisés a été saisi sous le logiciel Lumière afin d'effectuer une modélisation sur la base du plan hyper-gréco-latin présenté précédemment et dont les résultats sont récapitulés dans le Tableau C.2. Le recours à l'utilisation d'outils mathématiques se limitera ici à la notion de moyenne arithmétique, les aspects statistiques plus complexes n'étant le cœur des travaux menés seront ignorés au moins dans une première approche.

	Rapport R	Fraction F	Mode de mélange	Rapport r	Réponse
E01	1	0,1	1	4	-0,0707
E53	1,2	0,5	1	4	0,088
E25	1,5	0,2	1	4	0,1463
E45	1,7	0,3	1	4	0,1711
E63	1,7	0,5	1	8	0,23
E42	1,5	0,3	1	8	0,1221
E06	1,2	0,1	1	8	-0,0217
E19	1	0,2	1	8	-0,0037
E36	1	0,3	0	4	0,0331
E24	1,2	0,2	0	4	0,0848
E60	1,5	0,5	0	4	0,2047
E16	1,7	0,1	0	4	0,1465
E50	1	0,5	0	8	0,124
E39	1,2	0,3	0	8	0,0671
E11	1,5	0,1	0	8	0,0913
E30	1,7	0,2	0	8	0,1693

TABLE C.1 – Structure des essais

Régression Linéaire Multiple

Niveau de Confiance défini : 95,00 %

Matrice des corrélations

Corrélations significatives à 95,00 %

r = 0,4973 (16 - 2)

	MOQ#	RAR#	F_#	RAR#*F_#
MOQ#	1,0000			
RAR#	0,0000	1,0000		
F_#	0,0000	0,0000	1,0000	
RAR#*F_#	0,1569	0,0000	0,0000	1,0000

Domaine de variation des Facteurs

Facteurs	Minimum	Moyenne	Maximum	Ecart-type
MOQ	0,0000	0,5000	1,0000	0,5164
RAR	1,0000	1,3500	1,7000	0,2781
F_#	0,1000	0,2750	0,5000	0,1528

Régression de REP
Echantillon Individus ESS#**Synthèse sur les Coefficients**

Tableau avec l'écart-type résiduel.

Sr = 0,0305 - Nur = 11

Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %	Centrage
Constante	0,1948	0,0076	25,5401	100,00	0,00	-
MOQ#	0,0257	0,0154	1,6651	87,58	12,41	Oui
RAR#	0,2994	0,0283	10,5726	100,00	0,00	Oui
F_#	0,2899	0,0516	5,6226	99,98	0,02	Oui
RAR#*F_#	-0,4671	0,1939	-2,4092	95,53	3,47	-

Intervalle de Confiance à 95,00 %

Variable	Coeff	Min (2,50 %)	Max (97,50 %)
Constante	0,1948	0,1780	0,2115
MOQ#	0,0257	-0,0083	0,0597
RAR#	0,2994	0,2371	0,3518
F_#	0,2899	0,1764	0,4034
RAR#*F_#	-0,4671	-0,8939	-0,0404

Analyse de la Variance

Source	Somme des Carrés	Dof	Carrés Moyens	Fisher	Confiance %	Risque %
Régression	0,1404	4	0,0351	37,7242	100,00	0,00
Résidus	0,0102	11	0,0009			
Total	0,1506	15	0,0100			

Ecart-Type Résiduel Sr :	0,0305	Dof	11
--------------------------	--------	-----	----

Analyse des Contributions des Effets.

Effets	Contributions	%
MOQ#	0,0020	1,36
RAR#	0,1040	69,04
F_#	0,0294	19,53
RAR#*F_#	0,0049	3,28
Résidus	0,0102	6,79
Total	0,1506	100,00

Histogramme des Contributions des Effets.

Effets	-	+	%
RAR#		-----	69,04
F_#		-----	19,53
RAR#*F_#	---		3,28
MOQ#			1,36

TABLE C.2 – Données de modélisation

L'analyse de données présentes dans le tableau précédent, permet l'écriture d'un modèle dont l'expression est la suivante :

$$\begin{aligned} \%C_{exc} = & cste + coeff_{C/O} * \left(\frac{C}{O} - \bar{m}_C \right) + coeff_{O_{12}} * (O_{12} - \bar{m}_{O_{12}}) \\ & + coeff_{Mel} * (Mel - \bar{m}_{Mel}) + coeff_{\frac{C}{O} \# O_{12}} * \left(\frac{C}{O} - \bar{m}_C \right) * (O_{12} - \bar{m}_{O_{12}}) \end{aligned} \quad (C.1)$$

$$\begin{aligned} \%C_{exc} = & 0.195 + 0.0257 * (Mel - 0.5) + 0.2994 * \left(\frac{C}{O} - 1.35 \right) \\ & + 0.2899 * (O_{12} - 0.275) - 0.4671 \left(\frac{C}{O} - 1.35 \right) * (O_{12} - 0.275) \end{aligned} \quad (C.2)$$

Où $\frac{C}{O}$, O_{12} et Mel correspondent respectivement aux valeurs des facteurs : rapport R (noté RAR), fraction F (noté F) et mode de mélange (noté MOQ). Les mêmes notations précédées de coeff (coefficient) ou \bar{m} (moyenne) correspondents aux coefficients ainsi qu'à la valeur moyenne relatives de chaque des paramètres.

L'interprétation des résultats de la modélisation permet d'affirmer que la modèle explique les variations de la réponse à plus ou moins 5% soit avec un intervalle de confiance d'environ 95%. En effet, la corrélation entre les valeurs observées et les valeurs calculées montre que le modèle ajuste bien la réponse (Figure C.2). Néanmoins, il ne faut pas se limiter à l'établissement d'un modèle sous forme d'équation ou de représentation graphique car c'est bien son interprétation qui permettra d'apporter des conclusions capitalisables.

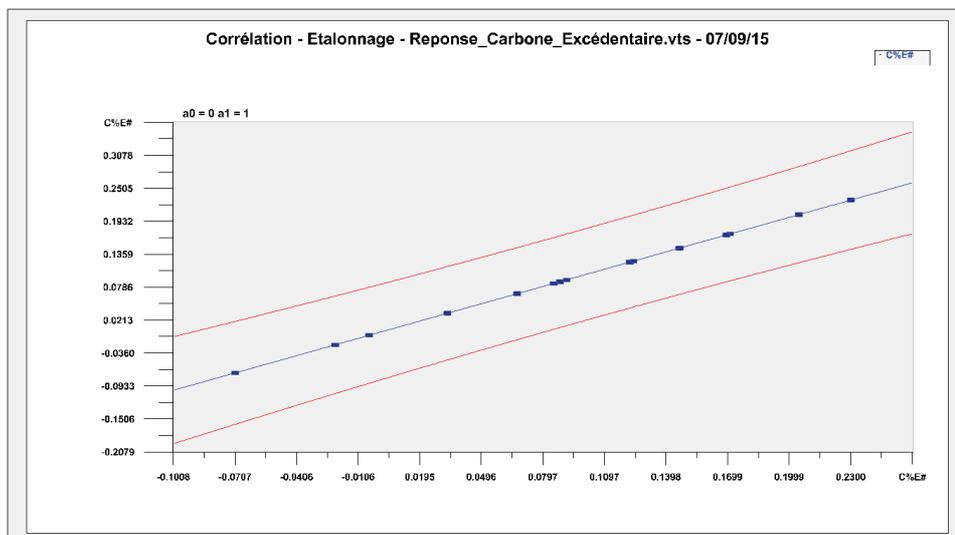


FIGURE C.2 – Illustration de la corrélation du modèle et de la réponse

La valeur moyenne de la réponse est estimée à 0.0989 soit 9.89% de carbone résiduel dans les échantillons. Ces variations s'expliquent à 69% à travers celles du rapport R et à 19.5% par les variations de la fraction F. Il apparaît qu'il existe une intégration entre les deux paramètres précédents ($C/O\#O_{12}$) et celle s'interprète facilement grâce à la Figure C.3. Il s'agit en fait une synergie négative puisque lorsque F augmente, l'effet de R sur la réponse $\%C_{excédentaire}$ diminue. Ceci s'explique à travers le fait qu'à mesure que la fraction de titane augmente, la quantité d'acide citrique augmente également. Donc, la quantité de carbone résiduelle pouvant être attribuée à l'apport du saccharose diminue.

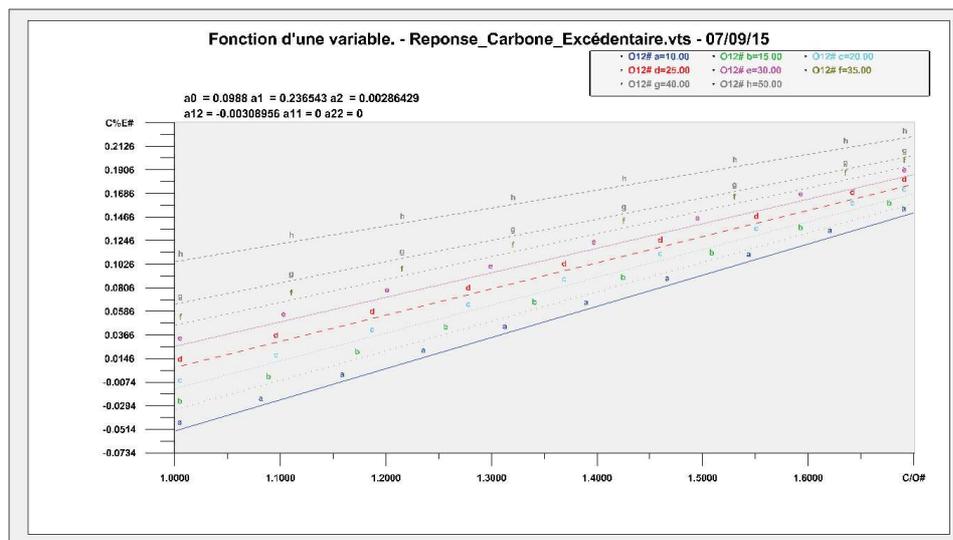


FIGURE C.3 – Variation de la réponse en fonction du rapport R pour des valeurs de F constantes

Par la suite, une validation expérimentale du modèle établi viendra compléter et enrichir les analyses mathématiques et statistiques faites précédemment. Cette validation s'effectue à travers la définition de nouvelles synthèses expérimentales qui contribueront à conforter l'interprétation des premiers résultats. Une série de nouvelle synthèse sera donc effectuée sur la base d'une courbe iso-réponse établie à partir du modèle. Cette dernière correspond au tracé de l'évolution du rapport R en fonction de la fraction F pour une valeur de carbone excédentaire donnée à savoir zéro (Figure C.4). Ainsi, pour chaque fraction de titane dans le composite, il est possible de savoir la quantité de saccharose à introduire sachant qu'une partie du carbone sera issue de l'ajout d'acide citrique. Il peut être noté qu'à mesure que la fraction F augmente, la quantité de saccharose nécessaire pour la carboréduction diminue et il existe même une limite (F à peu près égale à 60% molaire) à partir de laquelle, l'acide citrique rapporte suffisamment de carbone pour qu'il ne soit pas nécessaire d'en introduire à travers le saccharose.

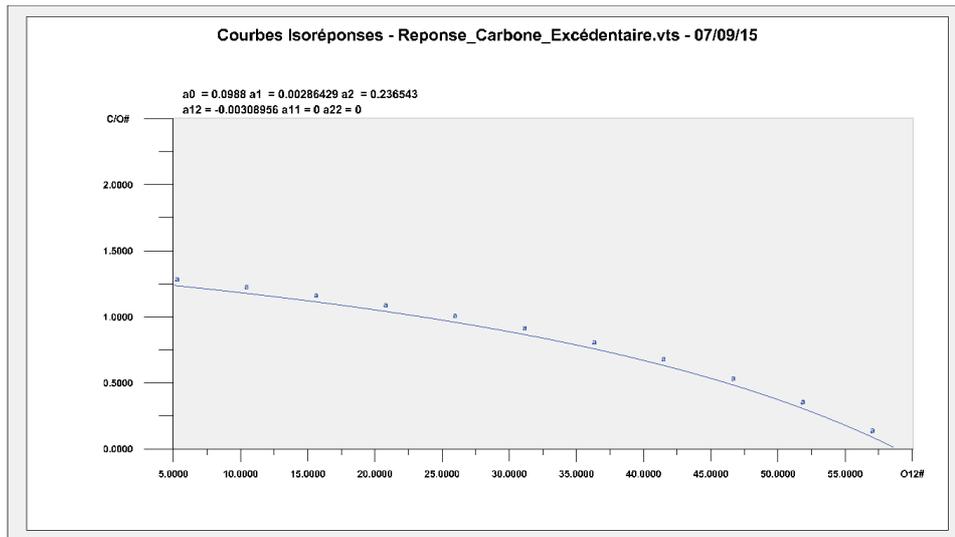


FIGURE C.4 – Rapport R en fonction de F pour %Cexcédentaire = 0%

Annexe D

Annexe D : Aspects Théorique Diffraction des Rayons X

D.0.1 Diffraction des rayons-X (DRX)

Lorsque de la matière est irradiée par des photons de rayons X, celle-ci réagit en émettant à son tour un faisceau de rayons X dont la longueur d'onde sera proche ou identique à celle du faisceau incident. Ce phénomène s'appelle diffusion. D'une manière générale, l'énergie diffusée est très faible, mais dans le cas d'une diffusion élastique, c'est-à-dire sans changement de longueur entre le faisceau incident et diffusé, lorsque les centres de diffusion (à savoir les atomes) sont à des distances relatives non quelconques (cas des cristaux), les ondes diffusées peuvent interférer donnant lieu à des ondes d'intensité plus grande, il s'agit alors de diffraction. L'étude par diffraction des rayons X consiste en l'analyse des figures de diffraction, c'est-à-dire de la distribution spatiale des intensités diffractées, ce qui permet de caractériser la structure du matériau étudié [?].

D.0.1.1 Quelques notions

Lorsqu'un faisceau de rayon de X rentre en interaction de la matière, il peut se produire deux phénomènes :

- L'interaction est inélastique, c'est-à-dire sans conservation d'énergie cinétique entre l'onde incidente et l'onde diffusée. Ce phénomène est liée à l'effet photoélectrique ce qui donne lieu à la création de photoélectron, de fluorescence X (désexcitation radiative) et des électrons Auger (désexcitation non-radiative). Ce type d'interaction permet de caractériser la matière par des méthodes de spectrométrie d'émission et d'absorption [43].
- L'interaction est élastique, c'est-à-dire qu'il y a conservation d'énergie cinétique mais avec changement de direction de propagation. Dans ce cas, lorsque les longueurs d'onde diffusée et incidente sont différentes, la diffusion est qualifiée d'incohérente (diffusion de Compton [116])

et dans le cas contraire elle est cohérente (diffusion de Thomson [117]). L'analyse par diffraction des rayons X rentre dans de cadre de cette dernière catégorie [43].

Diffusion cohérente dans un atome : facteur de diffusion atomique

Dans un matériau, les rayons X interagissent essentiellement avec le cortège électronique des atomes, ces derniers correspondent donc aux centres de diffusion. Les ondes diffusées de manière cohérente par chacun des électrons interfèrent puisqu'elles ont la même longueur d'onde et l'amplitude totale de l'onde diffusée sera la somme amplitudes diffusées par chaque [?].

$$\left\{ \begin{array}{l} f_i = \iiint \rho_i(\vec{r}_i) \exp^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_i} dV \quad \text{facteur de diffusion électronique} \\ f = \sum_1^Z f_i \quad \text{facteur de diffusion atomique} \end{array} \right. \quad (\text{D.1})$$

Avec ρ_i la densité de charge de l'électron lié à un volume élémentaire dV quelconque de son orbitale, (\vec{r}_i) est le vecteur représenté sur la Figure D.1 et la Figure D.2 et \vec{s} est le vecteur de diffusion

$$\vec{s} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} \quad \text{et} \quad \|\vec{s}\| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

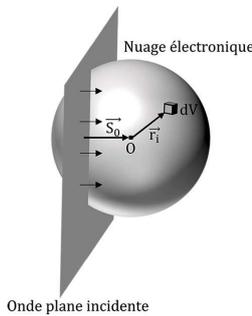


FIGURE D.1 – Représentation schématique nuage électronique diffusant

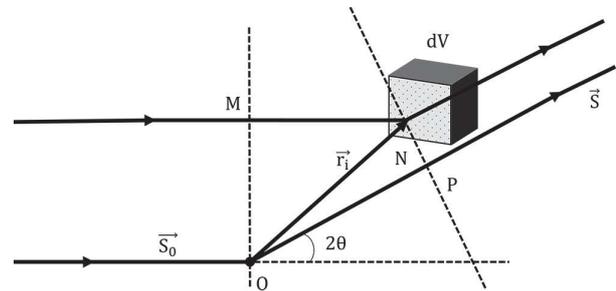


FIGURE D.2 – Somme des ondes diffusées par l'ensemble du nuage électronique

Compte tenu des considérations précédentes, il peut être noté que la détection d'un atome léger c'est-à-dire avec un faible nombre d'électron, sera délicate en présence d'un atome lourd. De la même façon, des éléments ayant un numéro atomique voisin seront difficilement discernable l'un de l'autre.

Diffusion cohérente dans un cristal parfait : facteur de structure et de forme

Soit une maille cristalline d'origine M située en un point quelconque du réseau cristallin. Soit N un point tel que $\vec{MN} = \vec{r}_i$ avec $\vec{r}_i = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$ où \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} sont des vecteurs de base de la maille. Lorsque cette maille est irradiée par un faisceau de rayons X se propageant selon le vecteur \vec{s}_0 , l'amplitude diffusée par la maille peut être calculée par analogie à la démarche précédente :

$$F(\vec{S}) = \iiint f_i(\vec{r}_i) \exp^{-2.\pi\vec{s}.\vec{r}_i} dV \quad \text{facteur de structure de la maille} \quad (\text{D.2})$$

Le facteur de structure ne dépend que de la nature des atomes qui la constituent et de leur position relative à travers respectivement le facteur de diffusion f_j et le produit scalaire dans l'exponentiel $(\vec{s} . \vec{r}_i)$. L'amplitude diffractée par l'ensemble des atomes du cristal est la somme de toutes les amplitudes diffusées par chaque maille (chaque maille diffusant la même amplitude). Soit $\vec{R} = X\vec{A} + Y\vec{B} + Z\vec{C}$ le vecteur donnant la position relative de chacune des mailles dans le cristal, alors l'amplitude diffractée peut s'écrire :

$$A(\vec{S}) = F(\vec{S}) \sum_X \sum_Y \sum_Z \exp^{-2.\pi\vec{s}.\vec{r}_i} \quad (\text{D.3})$$

Le facteur de forme peut alors être introduit :

$$L(\vec{S}) = \sum_X \sum_Y \sum_Z \exp^{-2.\pi\vec{s}.\vec{r}_i} \quad (\text{D.4})$$

Intensité diffractée :

L'intensité qui est le flux d'énergie traversant en une seconde une unité de surface est égale au produit de l'amplitude par l'amplitude conjuguée notée A^* :

$$I(\vec{S}) = I_e F(\vec{S}) F^*(\vec{S}) L(\vec{S}) L^*(\vec{S}) = I_e |F(\vec{S})|^2 |L(\vec{S})|^2 \quad (\text{D.5})$$

Avec

$$I_e = I_0 r_e^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad \text{Forme de Thomson} \quad (\text{D.6})$$

Où I_0 est l'intensité du faisceau incident et r_e le rayon de l'électron.

Cette relation joue un rôle important car pour un objet donné, elle permet de calculer le nombre d'électrons par lequel il faudrait remplacer pour obtenir la même intensité diffusée.

D.0.1.2 Conditions de diffraction

Quelques aspects cristallographiques :

Réseau direct :

Un cristal est une répétition tridimensionnelle d'un motif atomique donnée ; La maille élémentaire est l'unité de répétition par translation qui définit par ses vecteurs la base du réseau cristallin $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ avec les angles associés $\alpha = (\vec{b}, \vec{c}), \beta = (\vec{a}, \vec{c})$ et $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$. Il existe un certain nombre de notation permettant la description d'un cristal, ici seront présentées quelques-unes, l'objet étant simplement de donner les outils nécessaires à la compréhension des phénomènes de diffraction.

- Un rangée d'atome constitué d'un groupe de nœuds est défini par la droite joignant un point du groupe (u,v,w) et l'origine du réseau $(0,0,0)$.
- De même, par chaque nœud du réseau passe une droite parallèle à celle définie précédemment et contenant le même nombre de nœuds. L'ensemble des rangées parallèles et régulière constitué ainsi se regroupe sous le nom de rangée d'indice $[u,v,w]$.
- Le réseau peut également être décrit en famille de plan parallèles et équidistants caractérisées par trois nombres (h,k,l) connus sous le nom d'indice de Miller. Le plan de cette famille passant par l'origine est immédiatement suivi d'un autre coupant l'axe \vec{a} en a/h , l'axe \vec{b} en b/h et l'axe \vec{c} en c/h .

Réseau réciproque :

L'intérêt de ce concept mathématique en diffraction des rayons X est qu'il permet d'associer chaque famille de plan du réseau direct à sa normale dans le réseau réciproque à une rangée de nœuds. Les vecteurs de la base du réseau $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ sont définis tels que :

$$\begin{cases} \vec{a}^* \cdot \vec{a} = 1 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0 \end{cases} \quad (D.7)$$

$$\begin{cases} \vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0 \\ \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 1 \\ \vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0 \end{cases} \quad (D.8)$$

$$\begin{cases} \vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0 \\ \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \\ \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1 \end{cases} \quad (\text{D.9})$$

Pour une famille de plan (h,k,l) défini par sa normale $\vec{r}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ du réseau réciproque, la distance entre les plan de cette famille aussi appelée distance interréticulaire est définie telle que :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\|\vec{r}_{hkl}^*\|} \quad (\text{D.10})$$

Condition de Laue :

Dans le cadre de la théorie cinématique de la diffraction des rayons X, l'expression de l'intensité diffractée par un cristal donnée précédemment peut être réécrite de la façon suivante :

$$I(\vec{S}) = I_e |F(\vec{S})|^2 \frac{\sin^2 \pi \vec{s} \cdot N_1 \vec{a}}{\sin^2 \pi \vec{s} \cdot \vec{a}} \frac{\sin^2 \pi \vec{s} \cdot N_2 \vec{b}}{\sin^2 \pi \vec{s} \cdot \vec{b}} \frac{\sin^2 \pi \vec{s} \cdot N_3 \vec{c}}{\sin^2 \pi \vec{s} \cdot \vec{c}} \quad (\text{D.11})$$

Où $(N_1 a, N_2 b, N_3 c)$ et (a, b, c) sont respectivement les dimensions et paramètres de maille du cristal.

Donc, il peut être noté par analyse de l'expression précédente que le carré du module de facteur de structure et donc l'intensité passe par un maximum lorsque $(\vec{s} \cdot \vec{a})$ est un entier (de même pour les axes $(\vec{b} \text{ et } \vec{c})$). Ainsi, sous l'hypothèse d'un cristal infini et en considérant trois entier (h,k,l) il peut être affirmé que l'intensité diffractée est non nulle lorsque :

$$\begin{cases} \vec{s} \cdot \vec{a} = h \\ \vec{s} \cdot \vec{b} = k \\ \vec{s} \cdot \vec{c} = l \end{cases}$$

Ces trois équations constituent les conditions de Laue qui sont celles nécessaire et suffisante pour qu'une onde incidente soit diffractée par un cristal. Elles expriment le fait que les ondes diffusées par chacun des nœuds d'une rangée doivent être en phase c'est-à-dire que leur différence de marche δ soit un multiple de la longueur d'onde : $\delta = \overline{HA} + \overline{AH'}$ (Figure D.3).

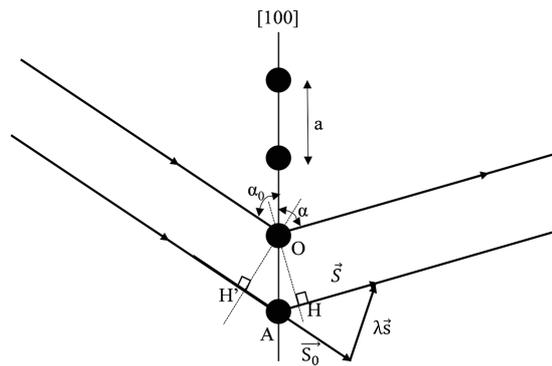


FIGURE D.3 – Illustration des conditions de Laue

Loi de Bragg :

Soit une famille de plans (h,k,l) caractérisée par la distance interréticulaire d_{hkl} et irradiée par un faisceau monochromatique de rayons X sous l'angle θ . Sous l'hypothèse que toutes les ondes diffusées soient en phase dans le plan π perpendiculaire à la direction de diffusion, alors elles interfèrent et donnent lieu à une onde diffractée de forte intensité dans cette direction. Soit π_0 le plan perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde incidente, la condition de diffraction est que la différence de marche entre les deux plans cités précédemment doit être un multiple de la longueur d'onde. Sachant que d_{hkl} est la distance interréticulaire caractérisant la famille de plan, l'expression de la différence de marche peut devenir :

$$\delta = \overline{HA} + \overleftarrow{HA'} = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{D.12})$$

Ainsi la loi de Bragg s'écrit :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{D.13})$$

Où n est un entier positif.

Cette relation constitue la manière la plus simple de décrire le phénomène de diffraction car elle montre comment à partir de la mesure d'angles de diffraction, il est possible de calculer la distance interréticulaire caractéristique d'un cristal donné.

Bibliographie

- [1] *World Energy Outlook 2012*. International Energy Agency, 2012.
- [2] Clefs cea n°61 - les énergies à bas carbone. Report, CEA, 2013.
- [3] Rapport sur l'industrie des énergies décarbonées - 6 solaire thermodynamique. Technical report, Direction générale de l'énergie et du climat, 2010.
- [4] Y. Mastai, S. Polarz, and M. Antonietti. Silica-carbon nanocomposites : A new concept for the design of solar absorbers. *Advanced Functional Materials*, 12(3) :197–202, 2002.
- [5] C.C. Agrafiotis, I. Mavroidis, A.G. Konstandopoulos, B. Hoffschmidt, P. Stobbe, M. Romero, and V. Fernandez-Quero. Evaluation of porous silicon carbide monolithic honeycombs as volumetric receivers/collectors of concentrated solar radiation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(6) :474–488, 2007.
- [6] J. Spitz and A. Aubert. Matériaux sélectifs pour la conversion photothermique de l'énergie solaire. *Revue de Physique Appliquée*, 14 :67, 1978.
- [7] P. Beucherie. Selective absorbant surfaces for high temperature solar collectors. *Electric Power Systems Research*, 3(1–2) :125–137, 1980.
- [8] W. F. Bogaerts and C. M. Lampert. Review materials for photothermal solar energy conversion. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 18, 1983.
- [9] Xavier Deschanel. Comparison of two soft chemistry routes for the synthesis of mesoporous carbon β -sic nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 48(11) :4097–4108, 2013.
- [10] S. M. El-Sheikh, Z. I. Zaki, and Y. M. Z. Ahmed. In situ synthesis of zrc/sic nanocomposite via carbothermic reduction of binary xerogel. *Journal of Alloys and Compounds*, 613(0) :379–386, 2014.
- [11] G. Flamant, X. Py, P. Papillon, S. Abanades, L. Luo, K. Johannes, G. Tanguy, D. Lincot, A. Slaoui, J.P. Kleider, P. Roca, N. Naghavi, J.F. Guillemoles, A. Dollet, S. Berson, C. Brochon, F. Sauvage, S. Collin, A. Fave, C. Alonso, and G. Debizet. Cnrs sagascience - énergie solaire, 2013.

- [12] S.D.E.R. Principe de fonctionnement du solaire thermodynamique. Technical report, Syndicat des énergies renouvelables, 2012.
- [13] Rapport sur l'industrie 12 : Pétrole, gaz, énergies décarbonées. Report, Direction générale de l'énergie et du climat, 2011.
- [14] J. Spitz. Selective surfaces for high temperature solar photothermal conversion. *Thin Solid Films*, 45(1) :31–41, 1977.
- [15] E. Sani, L. Mercatelli, P. Sansoni, L. Silvestroni, and D. Sciti. Spectrally selective ultra-high temperature ceramic absorbers for high-temperature solar plants. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 4(3) :033104, 2012.
- [16] Diletta Sciti, Laura Silvestroni, Luca Mercatelli, Jean Louis Sans, and Elisa Sani. Suitability of ultra-refractory diboride ceramics as absorbers for solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 109(0) :8–16, 2013.
- [17] Clifford K. Ho and Brian D. Iverson. Review of high-temperature central receiver designs for concentrating solar power. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29(0) :835–846, 2014.
- [18] L. Mercatelli, E. Sani, D. Jafrancesco, P. Sansoni, D. Fontani, M. Meucci, S. Coraggia, L. Marconi, J. L. Sans, E. Beche, L. Silvestroni, and D. Sciti. Ultra-refractory diboride ceramics for solar plant receivers. *Energy Procedia*, 49(0) :468–477, 2014.
- [19] J. Spitz and D.M. Bèzes. Matériaux sélectifs pour la conversion photothermique de l'énergie solaire. *Journal de l'optique*, 15(5) :325–332, 1984.
- [20] C.E. Kennedy. Review of mid-to-high-temperature solar selective absorber materials. Report, National renewable Energy Laboratory, 2002.
- [21] S. Contreras and J. Camassel. Matériaux semi-conducteur à grand gap : le carbure de silicium (sic). *Technique de l'ingénieur*, 2012.
- [22] A. Neckel. Recent investigations on the electronic structure of the fourth and fifth group transition metal monocarbides, mononitrides, and monoxides. *International Journal of Quantum Chemistry*, 23(4) :1317–1353, 1983.
- [23] W. Lengauer, S. Binder, K. Aigner, P. Ettmayer, A. Guillou, J. Debuigne, and G. Groboth. Solid state properties of group ivb carbonitrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 217(1) :137–147, 1995.
- [24] M. Sigrist, G. Chassaing, J. François, P. Gravier, L. Armand, R. Pierrisnard, L. Roux, D. Pailhary, P. Kayoun, and J. Chevallier. Propriétés optiques des nitrures et carbonitrides de titane - sélectivité spectrale. *Journal de Physique*, 1(42) :C1–453, 1981.

- [25] L. Roux, J. Hanus, J. C. Francois, and M. Sigrist. The optical properties of titanium nitrides and carbides : Spectral selectivity and photothermal conversion of solar energy. *Solar Energy Materials*, 7(3) :299–312, 1982.
- [26] Lars Ramqvist. Electronic structure of cubic refractory carbides. *Journal of Applied Physics*, 42(5) :2113–2120, 1971.
- [27] Clefs cea n°59 - les matériaux au coeur du processus d'innovation. Report, CEA, 2010.
- [28] Elisa Sani, Luca Mercatelli, Paola Sansoni, Laura Silvestroni, and Diletta Sciti. Spectrally selective ultra-high temperature ceramic absorbers for high-temperature solar plants. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 4(3), 2012. Times Cited : 6 1st International Workshop on Diffusion of New Energy Technologies in China Mar 25-26, 2011 Shanghai, PEOPLES R CHINA.
- [29] D. Pizon, R. Lucas, S. Chehaidi, S. Foucaud, and A. Maitre. From trimethylvinylsilane to zrc-sic hybrid materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 31 :2687–2690, 2011.
- [30] Z. Fang, C. Lu, C. Guo, Y. Lu, D. Gao, Y. Ni, J. Kou, Z. Xu, and P. Li. Suitability of layered Ti_3SiC_2 and $\text{Zr}_3[\text{Al}(\text{Si})_4\text{C}_6]$ ceramics as high temperature solar absorbers for solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 134(0) :252–260, 2015.
- [31] O. Bahloul. *Evolutions en fonction de la température de propriétés élastiques de bétons réfractaires à base de carbure de silicium*. Matériaux céramiques et traitement de surface, 2009.
- [32] O. P. A. Lindquist, M. Schubert, H. Arwin, and K. Järrendahl. Infrared to vacuum ultraviolet optical properties of 3c, 4h and 6h silicon carbide measured by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*, 455–456(0) :235–238, 2004.
- [33] G. Katumba, J. Lu, L. Olumekor, G. Westin, and E. Wackelgard. Low cost selective solar absorber coatings : Characteristics of carbon-in-silica synthesized with sol-gel technique. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 36(1) :33–43, 2005.
- [34] C. Cobet, K. Wilmers, T. Wethkamp, N. V. Edwards, N. Esser, and W. Richter. Optical properties of sic investigated by spectroscopic ellipsometry from 3.5 to 10 ev. *Thin Solid Films*, 364(1–2) :111–113, 2000.
- [35] M. Kildemo. Optical properties of silicon carbide polytypes below and around bandgap. *Thin Solid Films*, 455–456(0) :187–195, 2004.
- [36] Olivier Swedek. *Amélioration du comportement à l'oxydation à très haute température des composites carbone/carbone par des revêtements alternés SiC/HfC*. Thesis université de bordeaux, 2010.

- [37] D.M. Liu. Oxidation of polycrystalline α -silicon carbide ceramic. *Ceramics International*, 23(5) :425–436, 1997.
- [38] E. Sani, L. Mercatelli, F. Francini, J. L. Sans, and D. Sciti. Ultra-refractory ceramics for high-temperature solar absorbers. *Scripta Materialia*, 65(9) :775–778, 2011.
- [39] K. A. Khor, L. G. Yu, O. Andersen, and G. Stephani. Effect of spark plasma sintering (sps) on the microstructure and mechanical properties of randomly packed hollow sphere (rhs) cell wall. *Materials Science and Engineering : A*, 356(1–2) :130–135, 2003.
- [40] G. Antou, M. Gendre, E. Laborde, A. Maître, and G. Trolliard. High temperature compressive creep of spark plasma sintered zirconium (oxy-)carbide. *Materials Science and Engineering : A*, 612 :326–334, 2014.
- [41] Romain Lucas, Claire E Davis, William J Clegg, David Pizon, Florence Babonneau, Sylvie Foucaud, Guy Antou, and Alexandre Maître. Elaboration of zrc-sic composites by spark plasma sintering using polymer-derived ceramics. *Ceramics International*, 40(10, Part A) :15703–15709, 2014.
- [42] G. Antou, M. D. Ohin, R. Lucas, G. Trolliard, W. J. Clegg, S. Foucaud, and A. Maître. Thermo-mechanical properties of a spark plasma sintered zrc–sic composite obtained by a precursor derived ceramic route. *Materials Science and Engineering : A*, 643 :1–11, 2015.
- [43] Jérémy David. *Etude des mécanismes de réduction carbothermique d'oxydes métalliques du groupe IV par MET : apport de précurseurs de type polymères de coordination*. Thèse, université de limoges, 2013.
- [44] Alexandra Maitre, Philippe Cathalifaud, and Pierre Lefort. Thermodynamics of titanium carbide and the oxycarbide $\text{Ti}_2\text{O}_2\text{C}$. 1(3) :393–408, 1997.
- [45] J.A. Montes de Oca-Valero. *Elaboration du carbure et du nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure*. Thesis, 2002.
- [46] A. J. Perry, M. Georgson, and W. D. Sproul. Variations in the reflectance of tin, zrn and hfn. *Thin Solid Films*, 157(2) :255–265, 1988.
- [47] Ludovic Charpentier, Marianne Balat-Pichelin, Diletta Sciti, and Laura Silvestroni. High temperature oxidation of zr- and hf-carbides : Influence of matrix and sintering additive. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(15–16) :2867–2878, 2013.
- [48] M. Gherrab, V. Garnier, S. Gavarini, N. Millard-Pinard, and S. Cardinal. Oxidation behavior of nano-scaled and micron-scaled tic powders under air. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41(0) :590–596, 2013.

- [49] J. Sempere, R. Nomen, E. Serra, B. Sempere, and D. Guglielmi. Thermal behavior of oxidation of tin and tic nanoparticles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105(2) :719–726, 2011.
- [50] Shiro Shimada. A thermoanalytical study on the oxidation of zrc and hfc powders with formation of carbon. *Solid State Ionics*, 149(3–4) :319–326, 2002.
- [51] I.P. Borovinskaya A.G. Merzhanov. Self-propagating high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds. *Doklady Chemistry*, 204(2) :429–431, 1972.
- [52] A.G. Merzhanov. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, 14(12) :1779–1786, 2004.
- [53] A. Varma and A.S Mukasyan. Combustion synthesis of advanced materials : Fundamentals and applications. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 21(2) :527–536, 2004.
- [54] J.J. Moore and H.J Feng. Combustion synthesis of advanced materials. *Progress in materials science*, 39 :243–273, 1995.
- [55] A. S. Mukasyan and P. Dinka. Novel approaches to solution-combustion synthesis of nano-materials. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 16(1) :23–35, 2007.
- [56] M. Sherif El-Eskandarany. Structure and properties of nanocrystalline tic full-density bulk alloy consolidated from mechanically reacted powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 305(1–2) :225–238, 2000.
- [57] Takeshi Tsuchida, Masato Kawaguchi, and Kohei Kodaira. Synthesis of zrc and zrn in air from mechanically activated zrc powder mixtures. *Solid State Ionics*, 101–103, Part 1 :149–154, 1997.
- [58] B.K. Yen. X-ray diffraction study of mechanochemical synthesis and formation mechanisms of zirconium carbide and zirconium silicides. *Journal of Alloys and Compounds*, 268(1–2) :266–269, 1998.
- [59] Akio Kato, Junichi Hojo, and Takanori Watari. *Some Common Aspects of the Formation of Nonoxide Powders by the Vapor Reaction Method*, volume 17 of *Materials Science Research*, book section 9, pages 123–135. Springer US, 1984.
- [60] D.A. Hansen and S.J. Gerdemann. Producing titanium powder by continuous vapor-phase reduction. *JOM*, 50(11) :56–58, 1998.
- [61] J. Bouix, M. Cromer, J. Dazord, H. Mourichoux, J. L. Ponthenier, J. P. Scharif, C. Vincent, H. Vincent, and C. Bernard. Approche thermodynamique de la cvd réactive de sic et de tic à partir du système hétérogène mcl4-h2-c ($m = si, ti$). *Revue internationale des hautes températures et des réfractaires*, 24(5), 1987.

- [62] Y. Leconte, H. Maskrot, N. Herlin-Boime, D. Porterat, C. Reynaud, A. Swiderska-Sroda, E. Grzanka, S. Gierlotka, and B. Palosz. Elaboration of sic, tic, and zrc nanopowders by laser pyrolysis : From nanoparticles to ceramic nanomaterials. *Glass Physics and Chemistry*, 31(4) :510–518, 2005.
- [63] E. Kokmeijer, C. Scholte, F Blömer, and R. Metselaar. The influence of process parameters and starting composition on the carbothermal production of sialon. *Journal of Materials Science*, 25(2) :1261–1267, 1990.
- [64] Edward Goodrich Acheson. *Carborundum ; its history, manufacture and uses*. 1893.
- [65] J.P. Murray, A. Steinfeld, and E.A. Fletcher. Metals, nitrides, and carbides via solar carbothermal reduction of metal oxides. *Energy*, 20(7) :695–704.
- [66] C.J. Brinker and G.W. Scherrer. *Sol-gel science : the physics and chemistry of Sol-Gel processing*. 1990.
- [67] G.L. Gulley and J.E. Martin. Stabilization of colloidal silica using polyols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 241(2) :340–345.
- [68] Mahandrimanana Andrianainarivelo, Robert Corriu, Dominique Leclercq, P. Hubert Mutin, and Andre Vioux. Mixed oxides $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ by a non-hydrolytic sol-gel route. *Journal of Materials Chemistry*, 6(10) :1665–1671, 1996.
- [69] D.P. Debecker and P.H. Mutin. Non-hydrolytic sol-gel routes to heterogeneous catalysts. *Chemical Society Reviews*, 41(9) :3624–3650, 2012.
- [70] L. Bourget, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, and A. Vioux. Non-hydrolytic sol-gel routes to silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 242(2–3) :81–91, 1998.
- [71] X. Deschanel, M. El Ghazzal, C. Delchet, D. Herault, V. Magnin, A. Grandjean, R. Podor, G. Cerveau, T. Zemb, and R. Corriu. Synthesis of carbide compounds derived from colloidal oxide and carbohydrate. *Trends in Colloid and Interface Science Xxiii*, 137 :47–52, 2010. Times Cited : 1 Bucak, S 23rd Meeting of the European-Colloid-and-Interface-Society (ECIS) Sep 06-11, 2009 Antalya, TURKEY Atomika ; Anton Paar ; BiolinSci ; Springer ; RSC ; Yeditepe Univ ; Yeditepe Univ, Chem Engn Dept ; European Colloid & Interface Soc 978-3-642-13461-6.
- [72] R. Corriu and T.A. Nguyễn. *Chimie moléculaire Sol-Gel & Nanomatériaux*. 2008.
- [73] C.J. BRINKER et G.W. SCHERER. *Sol-gel science*. 1990.
- [74] Miomandre Fabien and Audebert Pierre. Procédé sol-gel de polymérisation. *Techniques de l'ingénieur Procédés industriels de base en chimie et pétrochimie*, base documentaire : TIB329DUO(ref. article : j5820), 2005.

- [75] U. Schubert. Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36) :3701–3715, 2005. Times Cited : 177 Schubert, Ulrich/C-9191-2009 0 177.
- [76] Y. S. Shin, X. H. S. Li, C. M. Wang, J. R. Coleman, and G. J. Exarhos. Synthesis of hierarchical titanium carbide from titania-coated cellulose paper. *Advanced Materials*, 16(14) :1212–+, 2004. Times Cited : 59 0 63.
- [77] P. Audebert and F. Miomandre. Procédé sol-gel de polymérisation. *Techniques de l'ingénieur*, 2005.
- [78] D. Morselli, F. Bondioli, M. Sangermano, and M. Messori. Epoxy networks reinforced with tio₂ generated by nonhydrolytic sol-gel process : A comparison between in situ and ex situ syntheses to obtain filled polymers. *Polymer Engineering and Science*, 55(7) :1689–1697, 2015. Morselli, Davide Bondioli, Federica Sangermano, Marco Messori, Massimo Messori, Massimo/C-9745-2011 Messori, Massimo/0000-0003-3598-4241.
- [79] Xavier Deschanel, Damien Hérault, Guilhem Arrachart, Cyrielle Rey, Agnès Grandjean, Guillaume Toquer, Renaud Podor, Thomas Zemb, Geneviève Cerveau, and Robert Corriu. Comparison of two soft chemistry routes for the synthesis of mesoporous carbon/ β -sic nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 48(11) :4097–4108, 2013. Deschanel, Xavier Herault, Damien Arrachart, Guilhem Rey, Cyrielle Grandjean, Agnes Toquer, Guillaume Podor, Renaud Zemb, Thomas Cerveau, Genevieve Corriu, Robert.
- [80] Young Bum Yoo, Jee Ho Park, Kie Moon Song, Se Jong Lee, and Hong Koo Baik. Non-hydrolytic ester-elimination reaction and its application in solution-processed zinc tin oxide thin film transistors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 64(1) :257–263, 2012. Times Cited : 4 0 4.
- [81] B. Boury and S. Plumejeau. Metal oxides and polysaccharides : an efficient hybrid association for materials chemistry. *Green Chemistry*, 17(1) :72–88, 2015. Times Cited : 1 0 1.
- [82] D.M. Elyes. *Synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction des RX des oxalates mixtes à base de Plomb, de Lanthane et de Zirconium*. Thesis, 2010.
- [83] G.S. Pawley. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *Journal of Applied Crystallography*, 14 :357–61, 1981. Times Cited : 0 0.
- [84] J.L Fourquet A. Le Bail, H. Duroy. Abinitio structure determination of libw₀₆ by x-ray powder diffraction. *Materials Research Bulletin*, 23(3) :447–452, 1988. Times Cited : 1446 Le Bail, Armel/B-2880-2008 Le Bail, Armel/0000-0002-6097-3635 6 1449.
- [85] P.E. Werner. On the use of guinier-hagg data for structurall studies. *Chemica Scripta*, 26A :57–64, 1986. Times Cited : 14 0 14.

- [86] R. J. Hill and R. X. Fischer. Profile agreement indexes in rietveld and pattern-fitting analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 23 :462–468, 1990. Times Cited : 68 6 0 68.
- [87] J.L. Taylor. Reflectance measurements of materials used in the solar industry. Report, PerkinElmer, 2009.
- [88] Leonard M. Hanssen and Keith A. Snail. *Integrating Spheres for Mid- and Near-Infrared Reflection Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [89] Leonard Hanssen. Integrating-sphere system and method for absolute measurement of transmittance, reflectance, and absorptance of specular samples. *Applied Optics*, 40(19) :3196–3204, 2001.
- [90] R. J. P. Corriu. Ceramics and nanostructures from molecular precursors. *Angewandte Chemie-International Edition*, 39(8), 2000. Times Cited : 227.
- [91] Haisheng Chen, Binlin Dou, Yongchen Song, Yujie Xu, Yi Zhang, Chao Wang, Xuehui Zhang, and Chunqing Tan. Pyrolysis characteristics of sucrose biomass in a tubular reactor and a thermogravimetric analysis. *Fuel*, 95(0) :425–430, 2012.
- [92] Bo Jiang, Na Hou, Shanyan Huang, Gege Zhou, Jungang Hou, Zhanmin Cao, and Hongmin Zhu. Structural studies of tic1-xox solid solution by rietveld refinement and first-principles calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, 204 :1–8, 2013. Times Cited : 6.
- [93] Lars Ramqvist. Electronic structure of cubic refractory carbides. *Journal of Applied Physics*, 42(5) :2113–2120, 1971.
- [94] L. E. Koutsokeras, N. Hastas, S. Kassavetis, O. Valassiades, C. Charitidis, S. Logothetidis, and P. Patsalas. Electronic properties of binary and ternary, hard and refractory transition metal nitrides. *Surface and Coatings Technology*, 204(12–13) :2038–2041, 2010.
- [95] Magdalena Nowacka, Damian Ambrozewicz, and Teofil Jesionowski. Tio2-sio2/ph-poss functional hybrids : Preparation and characterisation. *Journal of Nanomaterials*, 2013. Times Cited : 0 Jesionowski, Teofil/N-1623-2014 0.
- [96] Norio Nakayama and Toyoharu Hayashi. Preparation of tio2 nanoparticles surface-modified by both carboxylic acid and amine : Dispersibility and stabilization in organic solvents. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 317(1–3) :543–550, 2008.
- [97] S. Mahata, B. Mondal, S. S. Mahata, K. Usha, N. Mandal, and K. Mukherjee. Chemical modification of titanium isopropoxide for producing stable dispersion of titania nano-particles. *Materials Chemistry and Physics*, 151 :267–274, 2015. Times Cited : 0 0.

- [98] Igor Djerdj, Denis Arçon, Zvonko Jagličić, and Markus Niederberger. Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles : Short review and doped titanium dioxide as case study for the preparation of transition metal-doped oxide nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(7) :1571–1581, 2008.
- [99] Jeong Ah Chang, Muga Vithal, In Chan Baek, and Sang Il Seok. Morphological and phase evolution of tio₂ nanocrystals prepared from peroxotitanate complex aqueous solution : Influence of acetic acid. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(4) :749–756, 2009. Times Cited : 32 SEOK, SANG IL/F-4763-2013 0 32.
- [100] Dorian Hanaor, Marco Michelazzi, Cristina Leonelli, and Charles C. Sorrell. The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of zro₂. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(1) :235–244, 2012. Times Cited : 78 Hanaor, Dorian/G-7012-2012 Hanaor, Dorian/0000-0003-4455-7006 0 79.
- [101] H. Zhu, Z. J. Guo, W. D. Yang, W. F. Chang, and C. C. Wang. Preparation and characterization of nanometer-sized (pb_{1-x},ba_x)tio₃ powders using acetylacetone as a chelating agent in a non-aqueous sol-gel process. *Ceramics International*, 37(8) :3203–3209, 2011. Zhu, Hong Guo, Zhijun Yang, Wein-Duo Chang, Wein-Feng Wang, Cheng-Chin.
- [102] M. R. Vaezi. Two-step solochemical synthesis of zno/tio₂ nano-composite materials. *Journal of Materials Processing Technology*, 205(1-3) :332–337, 2008. Vaezi, M. R.
- [103] D. K. Yi, S. S. Lee, G. C. Papaefthymiou, and J. Y. Ying. Nanoparticle architectures templated by sio₂/fe₂o₃ nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 18(3) :614–619, 2006. Times Cited : 237 Lee, Su Seong/B-8485-2014 ; Ying, Jackie/A-8402-2012 Lee, Su Seong/0000-0002-2968-5707 ; 1 242.
- [104] Joachim Allouche, Corinne Chaneac, Roberta Brayner, Michel Boissiere, and Thibaud Coradin. Design of magnetic gelatine/silica nanocomposites by nanoemulsification : Encapsulation versus in situ growth of iron oxide colloids. *Nanomaterials*, 4(3) :612–627, 2014. Times Cited : 1 boissiere, michel/A-4598-2011 0 1.
- [105] Castellani Romain. *Caractérisation rhéologique et structurale de gels colloïdaux utilisés pour la décontamination nucléaire*. Thesis, université de lorraine, 2013.
- [106] C. Verdon, O. Szwedek, A. Allemand, S. Jacques, Y. Le Petitcorps, and P. David. High temperature oxidation of two- and three-dimensional hafnium carbide and silicon carbide coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(4) :879–887, 2014. Times Cited : 1.
- [107] J.J. Moore and H.J Feng. Combustion synthesis of advanced materials. *Progress in materials science*, 39 :243–273, 1995.

- [108] Kashinath C. Patil, Singanahally T. Aruna, and Sambandan Ekambaram. Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2(2) :158–165, 1997.
- [109] S.T. Oyama. *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*. 1996.
- [110] Mathieu Gendre. *Approche des mécanismes de synthèse par carboréduction et de frittage « flash » de l'oxycarbure de zirconium*. Thesis, 2010.
- [111] Zhijian Shen, Mats Johnsson, Zhe Zhao, and Mats Nygren. Spark plasma sintering of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(8) :1921–1927, 2002.
- [112] Hong Peng. *Spark Plasma Sintering of Si₃N₄*. Thesis, stockholm university, 2004.
- [113] Y. Tian and C. Y. Zhao. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. *Applied Energy*, 104 :538–553, 2013.
- [114] Thomas Fend, Robert Pitz-Paal, Oliver Reutter, Jörg Bauer, and Bernhard Hoffschmidt. Two novel high-porosity materials as volumetric receivers for concentrated solar radiation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 84(1–4) :291–304, 2004.
- [115] S. Wijewardane and D. Y. Goswami. A review on surface control of thermal radiation by paints and coatings for new energy applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4) :1863–1873, 2012.
- [116] A.H Compton. A quantum theory of the scattering of x-rays by light elements. *American Physical Society*, 21(5) :483–502, 1923.
- [117] J. J. Thomson. Proceedings of the cambridge philosophical society. *Cambridge Philosophical Society*, 9 :372–393, 1898.
- [118] S.W. Depner, K.R. Kort, and Sarbajit Banerjee. Precursor control of crystal structure and stoichiometry in twin metal oxide nanocrystals. *Crystengcomm*, 11(5) :841–846, 2009. Times Cited : 7 Banerjee, Sarbajit/0000-0002-2028-4675 0 7.
- [119] Robert Corriu, Philippe Gerbier, Christian Guérin, and Bernard Henner. Poly [(silylene) diacetylene]–metal oxide composites : A new approach to sic–metal nitride ceramics. *Advanced Materials*, 5(5) :380–383, 1993.
- [120] Omar Behar, Abdallah Khellaf, and Kamal Mohammedi. A review of studies on central receiver solar thermal power plants. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23 :12–39, 2013.
- [121] R. Guinebretière. *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*. Hermes Lavoisier, 2 edition, 2006.