

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF

MEMOIRE

Présenté à l'Institut d'Optique et de Mécanique de Précision

Pour l'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

École Doctorale des Technologies et des Applications Spatiales

Option : Optique Spatiale et Mécanique de Précision

Par

Souhil LYZIDI

THEME

ETUDE THEORIQUE DES MATERIAUX COMPOSITES

ET

NANOMATERIAUX POUR INSTRUMENTS SPATIAUX

Soutenu le / / 2011 devant le jury composé de :

| | | | | |
|---------------------|------------------|------------|-------------|-------------------|
| M. BOUZID | Djamel | Pr. | UFAS | Président |
| M. BENIAICHE | Abdlekrim | M.C | UFAS | Rapporteur |
| M. MANALLAH | Aissa | M.C | UFAS | Examineur |
| M. ALLIOUANE | Toufik | M.C | UFAS | Examineur |

Dédicace

Je dédier ce modeste travail :

A *Ma source éternelle d'inspiration, de motivation et de bénédiction ... Ma mère*
Mon maître de passion, de patience et de persévérance ... Mon père
Mes soeurs et mes frères
Mes amis
Ma promotion

S. lyzidi

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au niveau de l'institut d'optique et mécanique de précision à l'université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie.

Mes remerciements vont tout d'abord à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il m'a donné durant toutes ces années d'études.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères à monsieur **BENIAICHE ABDLEKRIM**, docteur à l'université Ferhat Abbas et directeur de mon mémoire, pour m'avoir encadré, initié à la recherche et pour sa patience et soutien permanent. J'ai tout particulièrement apprécié ses encouragements et ses conseils qui m'ont été très précieux et qui m'ont permis de mener à bien mon travail.

Mes profonds remerciements à monsieur **BOUZIDE DJAMEL**, professeur à l'université Ferhat Abbas qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens également à remercier vivement monsieur **MANALLAH AISSA**, docteur à l'université Ferhat Abbas et Monsieur **ALLIOUANE TOUFIK**, docteur à l'université Ferhat Abbas pour avoir consacré leurs temps précieux à lire et à évaluer ce travail.

S. lyzidi

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

Chapitre I : Interactions rayonnement-matière

| | | |
|---------|--|----|
| I. 1. | Introduction..... | 2 |
| I.2.. | Les rayons cosmique..... | 2 |
| I.2.1 | Définition et caractéristiques des rayons cosmiques..... | 2 |
| I.2.2 | Les rayons cosmiques dans l'environnement terrestre..... | 3 |
| I.2.3 | Les rayons cosmiques ans l'atmosphère..... | 4 |
| I.3 | Interactions rayonnement-matière..... | 4 |
| I.3.1 | Généralités sur les interactions rayonnement-matière..... | 4 |
| I.3.2 | Interaction des particules chargées lourdes avec la matiè..... | 5 |
| I.3.2.1 | Pertes d'énergie des particules chargées lourdes..... | 5 |
| I.3.3 | Interaction des particules chargées légères avec la matiè..... | 7 |
| I.3.4 | Interaction des photons avec la matière..... | 8 |
| I.3.4.1 | Loi d'atténuation du rayonnement électromagnétique..... | 9 |
| I.3.4.2 | Effet photoélectrique..... | 10 |
| I.3.4.3 | L'effet Compton..... | 11 |
| I.4 | Conclusion..... | 14 |

Chapitre II : Les nanomatériaux

| | | |
|--------|---|----|
| II .1 | Introduction..... | 15 |
| II.2. | Descriptif des grandes familles de nanomatériaux..... | 15 |
| II.2.1 | Propriétés des nanomatériaux..... | 16 |

| | | |
|----------|--|----|
| II.2.2 | Description des principales propriétés..... | 19 |
| II.2.2.1 | Propriétés morphologiques et structurales..... | 19 |
| II.2.2.2 | Propriétés thermodynamiques et chimiques..... | 19 |
| II.2.2.3 | Propriétés mécaniques..... | 21 |
| II.2.2.4 | Propriétés magnétiques..... | 21 |
| II.2.2.5 | Propriétés optiques..... | 21 |
| II.3 | Méthodes de production des nanomatériaux..... | 23 |
| II.3.1 | Approches « bottom up » et « top down »..... | 24 |
| II.3.2 | Les méthodes physiques..... | 28 |
| II.3.2.1 | Implantation ionique..... | 28 |
| II.3.2.2 | Pulvérisation et évaporation..... | 29 |
| II.3.2.3 | Co-déposition..... | 29 |
| II.3.2.4 | Dépôt alterné..... | 30 |
| II.3.2.5 | Dépôt d'agrégats à faible énergie (LECBD..... | 31 |
| II.4 | Conclusion..... | 32 |

Chapitre III : Les matériaux composites

| | | |
|-----------|--|----|
| III .1 | Introduction | 33 |
| II.2 | Généralités sur les matériaux composite..... | 33 |
| III.2.1 | Les matrice | 34 |
| III.2.1.1 | Les thermoplastiques..... | 35 |
| III.2.1.2 | Les thermodurcissables..... | 35 |
| III.1.2 | Les renforts..... | 36 |
| III.1.2.1 | Les fibres de verre..... | 36 |
| III.1.2.2 | Les fibres de carbone..... | 37 |
| III.1.2.3 | Les fibres céramiques..... | 38 |
| III.1.2.4 | Les fibres synthétiques thermostables..... | 38 |
| III.1.2.5 | Les autres types de fibres..... | 39 |
| II.1.3 | Avantages et inconvénients des composites..... | 41 |

| | | |
|---------|--|----|
| III.1.4 | Mise en œuvre des matériaux composite..... | 42 |
| III.1.5 | Conclusion..... | 43 |

Chapitre IV : Application des nanomatériaux et les matériaux composites pour les instruments spatiaux

| | | |
|------------|--|----|
| IV.1 | Introduction..... | 44 |
| IV.2 | L'instrument télescope spatial EIT..... | 44 |
| IV.2.1 | Sélection de la technique d'observatio..... | 45 |
| IV.2.2 | Technique d'observation : application à l'instrument EIT..... | 46 |
| IV.2.2.1 | Les miroirs multicouches pour l'extrême ultraviolet résistants aux environnements du spatial et des sources EUV..... | 47 |
| IV.2.2.1.1 | Conception des miroirs multicouches..... | 48 |
| IV.2.2.1.2 | Choix du matériau barrière..... | 49 |
| IV.2.2.1.3 | Les avantages et les inconvénients des différents matériaux utilisés..... | 50 |
| IV.2.2.2 | Filtres interférentiels de type allumette..... | 52 |
| IV.3 | Matériaux nanocomposite CIGS..... | 53 |
| IV.4 | | |
| | Conclusion..... | 55 |
| | Conclusion générale..... | 56 |

Introduction général

Introduction générale

Le nanomonde, est celui des nanosciences et des nanotechnologies. Lorsque Richard Feynman lançait la (Définition des nanosciences et nanotechnologies), au cours d'une conférence de presse en 1959. Le physicien américain suggérait en fait à la communauté scientifique des pistes de recherche nouvelles pour stocker l'information ou créer de nouveaux objets dans l'univers de l'infiniment petit. Mais les instruments nécessaires pour cela n'existaient pas encore.

Le monde des nanosciences et des nanotechnologies, le « nanomonde », recouvre les objets de taille nanométrique dont certains phénomènes et effets sont inattendus. Ces spécificités leur ouvrent un large éventail d'applications et même si certaines sont déjà autour de nous, leur potentiel de développement est considérable.

Nous allons nous orientés vers une partie tenant compte des nanotechnologies spatiales (nanomatériaux dans les instruments embarqués).

Le premier satellite civil d'observation de la Terre, Landsat-1 a été lancé par la NASA, le 23 juillet 1972 a révolutionné notre façon de voir et de comprendre notre planète. Depuis, l'observation de la Terre est devenu un enjeu stratégique, aujourd'hui indispensable aux scientifiques comme aux industriels ou aux militaires, chacun d'entre eux ayant une multitude de raisons d'observer la Terre.

Cette thèse est divisée en quatre chapitres :

- Le premier chapitre, est consacré à l'étude des rayons cosmiques dans l'environnement où seront placés nos instruments, ainsi qu'aux généralités sur les interactions entre la matière et le rayonnement.
- Le deuxième et le troisième chapitre, traitent respectivement les nanomatériaux et les matériaux composites ainsi que leurs propriétés physiques, optiques, mécaniques, et leurs différents procédés de fabrication.
- Le quatrième chapitre est consacré aux applications des matériaux composites et les nanomatériaux dans les instruments spatiaux, où on a proposé comme exemple le télescope spatial EIT (Extreme-UV Imaging Telescope) qui a été destiné à être monté sur le satellite d'observation solaire SOHO.

I.1. Introduction

L'univers est traversé de toute part par des particules hautement ionisantes appelées " Rayons Cosmiques " (*RC*). Ce premier chapitre est consacré d'abord à un rappel des rayons cosmiques, puis à la description de sa composition et de son spectre, [1], [2].

I.2. Les rayons cosmiques

I.2.1. Définition et caractéristiques des rayons cosmiques

Le sens de l'expression "Rayon Cosmique" a fluctué au cours du temps. Initialement il désignait uniquement des particules, mais il s'est étendu aussi à certains rayonnements et, aujourd'hui il n'est pas facile d'en donner une définition précise. On pourrait simplement considérer comme « rayon cosmique » tout rayonnement ou toute particule, détecté sur Terre en provenance de l'espace. Mais derrière cette définition très large se cache en fait une multitude de phénomènes physiques de natures différentes. On distingue en effet : différents types de rayonnements (les rayons γ en particuliers), les particules chargées (électron, positon, ou noyau d'atome), les neutrinos et même des ondes gravitationnelles. L'origine des particules ou des rayonnements peut être très variable : solaire, galactique, extragalactique et même peut-être cosmologique [3].

Il est parfois surprenant d'entendre parler des photons dans le cadre des rayons cosmiques, mais au moins trois raisons nous poussent à en parler :

-Les mesures directes des rayons cosmiques, ne peuvent être effectuées qu'à l'intérieur du système solaire situé à 25000 années-lumière du centre de la Voie Lactée [4]. Pour étudier les rayons cosmiques dans toute la galaxie, on observe les rayons gamma émis lorsque les rayons cosmiques entrent en collision avec les molécules des nuages de gaz interstellaires. Par cette technique, les données des télescopes ont permis de conclure que les rayons cosmiques au centre de la Voie Lactée sont plus énergétiques que dans le système solaire, et la densité de rayons cosmiques au centre de notre Galaxie dépasse significativement la densité mesurée localement.

-Le centre de notre Galaxie est une région extrêmement riche en objets astrophysiques exotiques [4]. Il contient en particulier un trou noir super massif, des restes de supernova, des étoiles très massives et des nuages de gaz géants dont la masse représente 50 millions de fois celle du soleil. Si des rayons gamma sont détectés en provenance des nuages, leur flux et leur distribution en énergie permettent d'en déduire la densité et le spectre en énergie des rayons cosmiques à l'intérieur de ces nuages. Cette technique a été utilisée par le satellite EGRET afin de détecter les rayons cosmiques de basse énergie dans notre galaxie [3].

-L'étude des rayons gamma de très haute énergie en provenance du cosmos nous aide à déterminer les sources éventuelles du rayonnement cosmique, de plus, ce rayonnement fournit de multitudes informations sur les objets qui lui donnent naissance, tels que les galaxies actives et les restes de supernova [5].

L'atmosphère terrestre et le champ géomagnétique nous protègent contre une exposition excessive à ces particules. Quand un rayon cosmique entre dans l'atmosphère, il heurte une particule atmosphérique (habituellement un atome d'azote ou un atome d'oxygène), et produit une série de particules secondaires peu énergétiques et inoffensives pour les êtres vivants. Selon leur provenance, on classe les rayons cosmiques en trois catégories :

- Les rayons cosmiques Galactique (RCG) : Ils proviennent de l'extérieur de notre système solaire. Ce sont les particules les plus énergétiques avec des énergies atteignant 10^{21} eV. Ils se composent la plupart du temps des protons. La source du RCG n'est pas très exactement connue. Le flux de RCG dans le système solaire est modulé par l'activité solaire : l'accroissement de l'activité solaire éloigne ces particules de la terre [6].

- Les Rayons Cosmiques Solaire (RCS) : également appelés particules énergétiques solaires, sont pour la plupart originaires d'éruptions solaires. L'éjection de masse coronale et les chocs dans le milieu interplanétaire peuvent aussi produire des particules énergétiques. Les particules de RCS ont généralement une énergie typique de plusieurs centaines de MeV/nucléon, et parfois jusqu'à quelques GeV/nucléon. Au cours de fortes éruptions solaires, la forte augmentation des RCS peut provoquer une augmentation du pourcentage de flux de rayon cosmique sur la terre de quelques centaines par heures et pendant plusieurs jours. C'est ce qu'on appelle événement solaire (Solar Particle Event) [6].

- Les rayons cosmiques anormaux (RCA) : proviennent de l'espace interstellaire au-delà de l'héliopause. La composition des RCA est très différente de celle des RCG et RCS, il comprend, par exemple, plus d'hélium que de protons, et plus d'oxygène que de carbone, et leur mécanisme de production est plus complexe [6].

I.2.2. Les rayons cosmiques dans l'environnement terrestre

La terre possède un vaste et complexe environnement qui se prolonge jusqu'à des distances considérables. Cet environnement comprend une vaste couche gazeuse et un champ d'induction magnétique. Du fait qu'elle se trouve aux abords du soleil elle subit de la part de ce dernier une influence non négligeable. Les particules galactiques ou extragalactiques subissent l'influence du champ magnétique solaire et du champ magnétique terrestre avant d'être détectées dans le voisinage de la Terre. Il faut donc bien connaître ces phénomènes si l'on veut remonter à une information pertinente sur le rayonnement galactique [7].

I.2.3. Les rayons cosmiques dans l'atmosphère

Il est peu probable qu'un rayon cosmique dit primaire atteigne le sol terrestre. Lorsqu'il aborde les hautes couches de l'atmosphère à une trentaine de kilomètres d'altitude, il se heurte aux noyaux des gaz constituant l'atmosphère (oxygène, azote, etc.). Il se brise sous l'effet du choc, et produit toute une série de particules élémentaires dites "rayonnement secondaire", qui à leur tour subissent une série de collisions et d'interactions successives, formant une véritable cascade de particules. La cascade est faite de deux composantes principales [8]. L'une provient directement des collisions nucléaires et est appelée composante «dure». Elle se compose des électrons, de positrons, de protons, de neutrons, d'antiprotons, d'antineutrons, de mésons, des hypérons, de photons γ , des neutrinos [9]. L'autre est surtout constituée de rayons et est appelée la composante «soft» ou composante électromagnétique. Elle provient du rayonnement sous forme de rayons gamma γ d'une partie de l'énergie des électrons, lorsqu'ils passent dans le champ électrique des noyaux atmosphériques. Ce phénomène est connu sous le nom de "Bremsstrahlung" ou rayonnement de freinage. Les deux composantes de la cascade ont différentes largeurs spatiales horizontales. La largeur absolue dépend de l'énergie des particules entrantes : plus la particule est énergétique, plus large est la cascade qu'il génère. Des gerbes de muons de plusieurs dizaines de kilomètres de large ont été détectées, ce qui implique que l'énergie de la particule de RC qui la produite était de l'ordre de 1020 eV. Aucun rayon cosmique primaire n'a de chance d'atteindre directement le sol, à moins qu'il ne soit doté d'une énergie formidable [9].

I.3. Interactions rayonnement-matière

I.3.1. Généralités sur les interactions rayonnement-matière

Pour détecter les rayonnements, ainsi que pour déterminer leurs propriétés (masse, charge, énergie, impulsion,...), de multiples appareils, dont certains sont parfois très complexes ont été construits, ayant tous en commun l'exploitation des effets des interactions des différents types de rayonnement avec la matière. En effet, lors de leur passage à travers la matière, les rayonnements interagissent avec les électrons, ou avec les noyaux des atomes du milieu [10].

Il s'en suit un transfert de l'énergie du rayonnement vers les atomes du milieu ainsi traversé. Le principe de la détection est de mesurer la quantité d'énergie perdue par le rayonnement dans le médium de détection. Selon les effets du rayonnement sur la matière on les classe en rayonnements ionisants et en rayonnements non ionisants. Les rayonnements

rencontrés en physique des particules ou en physique nucléaire sont des rayonnements ionisants. Les rayonnements ionisants sont de deux types :

1. Les rayonnements non directement ionisants, qui comprennent toutes les particules non chargées (photons, neutrons ...); ces particules subissent des modifications majeures de leur trajectoire et de leur énergie à la suite d'interactions rares, mais importantes. Typiquement, ces particules peuvent parcourir de longues distances dans la matière sans interagir et disparaître en une seule interaction.
2. Les rayonnements directement ionisants, qui comprennent toutes les particules chargées (électrons, protons, particules, etc.); ces particules subissent un freinage continu dans la matière, dû à un grand nombre de petites interactions [10].

Les particules qui composent les rayonnements directement ionisants, peuvent être classées en particules légères (essentiellement électrons et positrons) et en particules lourdes qui sont toutes les autres particules chargées. En traversant un milieu, une particule peut : soit céder toute son énergie au milieu (absorption) ; soit changer de direction (diffusion) avec perte d'énergie (diffusion inélastique) ou sans perte d'énergie (diffusion élastique) [11].

Tous les détecteurs ne sont directement sensibles qu'aux particules chargées. Une particule neutre est détectée par l'intermédiaire d'une ou de plusieurs particules chargées qu'elle produit lors d'une interaction avec le milieu de détection. On distingue deux types de détecteur :

- les détecteurs à traces, qui permettent de visualiser la trajectoire suivie par une particule (chambre à bulles, chambres à étincelles, émulsions, ...).
- Les détecteurs électroniques, dans lesquels l'énergie perdue par le passage d'une particule dans un certain volume sensible est convertit en un signal électrique décelable.

Le choix d'un type de détecteur, adapté à la détection d'un rayonnement donné demande la connaissance des mécanismes fondamentaux par lesquels le rayonnement interagit et perd de l'énergie dans la matière. Dans ce chapitre, nous décrirons brièvement les principaux processus des interactions des rayonnements avec la matière.

Nous présenterons les concepts et les équations les plus importantes, sans trop nous attarder sur les démonstrations théoriques [10].

I.3.2. Interaction des particules chargées lourdes avec la matière

I.3.2.1. Pertes d'énergie des particules chargées lourdes

Les particules chargées lourdes dans un milieu interagissent avec les atomes. La force d'interaction dominante, est la force coulombienne entre la particule incidente et les électrons atomiques. Les interactions avec les noyaux, que ce soit par l'intermédiaire des

forces coulombiennes ou des forces nucléaires, sont exceptionnelles (environ 108 fois moins fréquentes qu'avec les électrons). Ces interactions ralentissent la particule, on en conclut que ces particules perdent progressivement leur énergie en la transférant aux électrons du milieu traversé [12].

Ces interactions sont très nombreuses le long de la trajectoire de la particule et les quantités d'énergie échangées sont si petites qu'il convient plutôt de calculer l'énergie perdue par la particule incidente par unité de longueur du milieu traversé, appelé "pouvoir d'arrêt linéique", et noté $-\frac{dT}{dx}$, son unité usuelle est : MeV/cm.

Il est cependant plus pratique d'utiliser le "pouvoir d'arrêt massique $-\frac{dT}{dX}$ " qui représente l'énergie perdue, par unité de longueur et par unité de densité de surface du milieu ralentisseur. Il est obtenue en divisant pouvoir d'arrêt linéique $-\frac{dT}{dx}$ par la masse volumique ρ du milieu ralentisseur.

$$\text{Ainsi } -\frac{dT}{dX} = -\frac{dT}{\rho dx} \text{ avec } X = \rho x. \text{ Son unité usuelle est : } MeVg^{-1}cm^2.$$

Le calcul du pouvoir d'arrêt n'est pas facile ; une première approche, non relativiste, non quantique a été faite en 1913 par Bohr. Mais un calcul à partir de la mécanique quantique relativiste a été fait en 1932 par Bethe et Bloch, qui ont obtenu la célèbre formule de Bethe-Bloch qui prend en considération les effets quantiques :

$$-\frac{dT}{dX} = KZ^2 \frac{Z}{A} \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{1}{2} \ln \frac{2m_e c^2 \beta^2 \gamma^2 T_{\max}}{I} - \beta^2 - \frac{\delta}{2} - \frac{C_e}{Z} \right] \quad (I.1)$$

$$\text{où } \gamma = (1 - \beta^2)^{-\frac{1}{2}} \text{ et } \beta = \left(\frac{V}{C} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

La constante d'ionisation $I = hw$ (en eV), est aussi appelée le potentiel moyen d'excitation, elle regroupe les propriétés globales des atomes (niveaux d'excitation et sections efficaces relatives de ces excitations) [12].

Elle dépend peu de l'énergie au cours du ralentissement. C'est une valeur difficile à calculer. Elle a été mesurée pour différents matériaux, puis paramétrée en fonction de Z.

Lorsque l'énergie transférée est importante, elle peut s'accompagner d'un changement d'état des atomes cibles (ionisation ou excitation), et éventuellement de l'émission de rayonnements électromagnétiques assurant un bilan énergétique équilibré [12].

On parle alors de collisions inélastiques, et le pouvoir d'arrêt est dit électronique car le ralentissement de la particule incidente est occasionné par les électrons du milieu traversé.

- Pour une énergie transférée proche mais légèrement inférieure au potentiel d'ionisation I des atomes cibles, il y a excitation : l'électron de l'atome cible change d'état quantique, l'excitation le fait passer d'un état initial, d'énergie de liaison E_0 , à un état final moins lié, d'énergie E_1 .
- Pour une énergie transférée supérieure au potentiel d'ionisation I des atomes cibles l'électron est arraché de l'atome auquel il était lié : c'est le phénomène d'ionisation. Il y a création d'une paire d'ions (ion positif et électron) dans le milieu. On distingue cependant une ionisation à faible transfert d'énergie et une ionisation à grand transfert d'énergie associée à l'émission d'électrons.
- La perte d'énergie totale est la somme de ces deux contributions : pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique.
- Mais Le second processus est l'effet principal responsable de la perte d'énergie des particules chargées lourdes.

En général, pour une vitesse V de la particule incidente de charge Z très faible devant la vitesse de tous les électrons, $V \ll V_0.Z^{2/3}$ (où V_0 est la vitesse de Bohr), il apparaît un processus appelé capture électronique au cours duquel les électrons passent de l'atome cible vers le projectile.

- Pour une particule de vitesse intermédiaire $V \cong 2V_0.Z^{2/3}$ Le pouvoir d'arrêt passe par un maximum.
- Pour des vitesses grandes devant la vitesse des électrons ($V \gg 2V_0.Z^{2/3}$) [10].

I.3.3. Interaction des particules chargées légères avec la matière

Les électrons et les positrons sont légers. Lors de leur interaction avec les électrons ou les noyaux du milieu traversé, les phénomènes de diffusion sont importants et entraînent des déviations considérables de leur direction, rendant leurs trajectoires sinueuses. La probabilité de rétrodiffusion est non négligeable, de ce fait, la notion de parcours devient extrêmement floue. La portée devient très différente de la longueur de la trajectoire.

Les interactions coulombiennes avec l'électron du milieu cible sont de deux types :

- Les interactions élastiques au cours desquelles le transfert est exclusivement angulaire avec une grande déflexion de l'électron incident et une perte d'énergie extrêmement

faible, et les collisions inélastiques au cours desquelles une fraction importante de l'énergie de la cible est perdue, ce qui conduit à l'ionisation ou à l'excitation des atomes.

- Les interactions avec le noyau sont aussi de deux types : Une diffusion élastique (ou collision) dans le champ coulombien du noyau, sans perte d'énergie appréciable, en raison de la grande différence de masse, et la diffusion inélastique sur le noyau avec émission d'un rayonnement de freinage appelé Bremsstrahlung [13].

Le premier processus (collisions) est nettement prépondérant pour les électrons d'énergie en dessous de l'énergie critique T_C

On appelle énergie critique T_C , l'énergie de l'électron pour laquelle la quantité d'énergie déposée par ionisation et celle déposée par rayonnement sont égales. T_C est donné par l'expression empirique [13] :

$$T_C = \frac{800(MeV)}{Z+1.2} \quad (I.2)$$

On peut aussi caractériser la perte d'énergie des électrons dans la matière par le biais d'un pouvoir d'arrêt $\left(-\frac{dE}{dx}\right)$ qui tient compte d'une part de la contribution due à la collision proprement dite et d'autre part de la contribution due au rayonnement.

On constate alors que la part du rayonnement ne devient effectivement importante que pour des énergies supérieures l'énergie critique T_C . Ces pertes d'énergie par rayonnement sont en première approximation proportionnelle à l'énergie du projectile selon la loi établie par Fermi [10] :

$$\left(\frac{dT}{dT}\right)_{\text{rayonnement}} \approx \frac{T}{X_0} \Rightarrow (T) \approx T_0 e^{-\frac{x}{X_0}} \quad (I.3)$$

X_0 est appelé Longueur de rayonnement (radiation length). C'est une constante caractéristique du milieu, elle est inversement proportionnelle à Z^2 . C'est la distance pour laquelle l'énergie de l'électron est à chaque fois divisée par $e = 2.7$ donc $T(X_0) = \frac{T}{e}$.

$$X_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0)^3 hm^2 c^5}{8\pi e^6 \rho Z(Z+1.3) \left[\log\left(\frac{183}{\sqrt[3]{Z}}\right) + \frac{1}{8} \right]} \quad (I.4)$$

I.3.4. Interaction des photons avec la matière

Au contraire de particules chargées, qui subissent tout au long de leur trajectoire des collisions avec les atomes du milieu et sont progressivement ralentis, les photons peuvent

parcourir de grandes distances dans la matière sans interagir. Toutefois, lorsqu'un photon interagit, il est complètement absorbé en cédant toute son énergie à la cible, où alors il est diffusé très loin de sa direction initiale. Le photon γ interagit dans la matière suivant trois processus principaux:

L'effet photoélectrique, l'effet Compton, et la création de paire e^-e^+ . L'importance relative de ces trois effets dépend de l'énergie du photon, et du numéro atomique Z du milieu atténuateur [12].

I.3.4.1. Loi d'atténuation du rayonnement électromagnétique

Un faisceau parallèle de γ mono-énergétiques d'intensité I (égale par définition au nombre de photons franchissant l'unité de surface pendant l'unité de temps), subit une perte d'intensité $-dI$ (c'est-à-dire la fraction qui est éliminée lors du passage) après avoir traversé une épaisseur dx de matière dI est proportionnelle à l'intensité I et à l'épaisseur infinitésimale

$$dx: -dI = \mu(T, M) I dx \quad (I.5)$$

Le coefficient $\mu(T, M)$ est appelé "coefficient linéaire d'atténuation"; il dépend de l'énergie T des photons et du milieu M . Ce coefficient représente la probabilité pour un photon de subir une interaction lors de la traversée d'une matière d'épaisseur unité $\mu(T, M)$ (que nous noterons par la suite simplement (μ) à la dimension inverse d'une longueur [14].

L'intégration de l'équation (Equation I.5) donne la loi d'atténuation d'un faisceau parallèle monocinétique de rayonnement électromagnétique :

$$I(X) = I_0 e^{-\mu X} \quad (I.6)$$

I_0 est l'intensité du faisceau incident en $x=0$ et $I(x)$ est l'intensité du faisceau après la traversée d'une épaisseur x de matière.

En introduisant $\mu' = \frac{\mu}{\rho}$ où ρ est la masse volumique du milieu d'interaction, on définit ainsi le coefficient d'atténuation massique, on peut alors écrire

$$I(X) = I_0 e^{-\mu' X'} \quad \text{avec} \quad X' = X \text{ en } \frac{g}{cm^2}.$$

Pour des γ de $1MeV$, on a $\mu' \approx 0.05 cm^2/g$ quel que soit le matériau.

On définit l'efficacité intrinsèque de détection γ d'un détecteur d'épaisseur x par la relation:

$$\varepsilon_{\text{int}} = \frac{I_0 - I(X)}{I_0} = (1 - e^{-\mu X}) \quad (I.7)$$

L'efficacité absolue tient compte de l'angle solide de détection

$$\varepsilon_{abs} = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_{int} \quad [14]. \quad (I.8)$$

I.3.4.2. Effet photoélectrique

Lors de cette interaction, le photon incident d'énergie $h\nu$ est complètement absorbé par un atome et cède toute son énergie à un électron e^- de l'atome cible. Ce dernier, appelé photoélectron, est alors éjecté du cortège électronique de l'atome. C'est tout l'atome qui participe à cette interaction. Un électron isolé ne peut pas interagir de cette façon [15].

Cet effet ne se produit que si l'énergie $T_\gamma = h\nu$ du photon est supérieure à l'énergie de liaison T_e de l'électron. Le photoélectron emporte une énergie cinétique $T_C = T_\gamma - T_e$ et épuise cette énergie cinétique en ionisations et excitations. L'électron expulsé appartient en général à une couche électronique profonde. Il laisse une place vacante, le cortège électronique de l'ion résiduel se réarrange, et le vide est comblé par les électrons de couches plus externes ou par un électron extérieur à l'atome. Ce remplacement s'accompagne d'une libération d'énergie T_R qui peut être :

- soit émise sous la forme d'un photon dit photon de fluorescence, caractéristique du milieu.
- soit communiquée à un électron périphérique d'énergie de liaison $T_p < T_R$. Cet électron appelé électron Auger est expulsé avec une énergie cinétique $T_p - T_R$. Ce phénomène, appelé effet Auger, entre en compétition avec l'émission d'un photon de fluorescence. la figure I.3 montre la variation de la section efficace des processus d'interaction du photon dans le plomb. La ligne pleine violette représente la section efficace de l'effet photoélectrique. Les pics dans la figure correspondent aux énergies où commence une nouvelle couche électronique. Plus l'énergie du photon augmente, plus faible est la section efficace, jusqu'à ce qu'on atteigne une nouvelle couche atomique. Ceci dit, les photons de faible énergie ont une forte probabilité d'interaction photoélectrique dans un milieu, ils y pénètrent peu profondément [15].

Quand l'énergie du photon $h\nu$ est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron dans la couche K , l'effet photoélectrique peut avoir lieu avec un électron de n'importe quelle couche, mais en réalité il a lieu sur un électron de la couche K pour près de 4/5 des fois.

Une approximation de la section efficace photoélectrique dans la tranche d'énergie qui nous intéressera par la suite est :

$$\sigma_{ph} \approx Z^5 \lambda^{7/2} \quad (I.9)$$

où λ est la longueur d'onde du photon incident. La section efficace photoélectrique décroît très vite avec l'énergie et augmente rapidement avec Z , l'effet photoélectrique est surtout important pour les éléments lourds et les photons peu énergétiques. Cette caractéristique doit être prise en considération lors de la conception d'un détecteur. Les autres effets que nous verrons ont un comportement différent avec Z , alors un choix judicieux de la matière peut changer l'énergie critique. Ce sera une raison pour préférer un effet par rapport à un autre. En fait, à faible énergie, l'effet photoélectrique est dominant. Mais à haute énergie, la section efficace de la photoémission est faible, et permet aux autres effets de prendre le dessus [11].

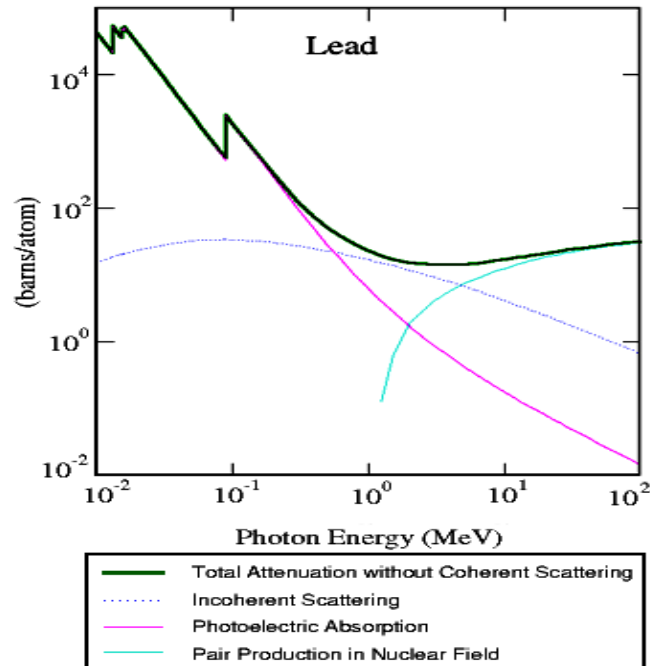


Figure 1.1: Variation de la section efficace en fonction de l'énergie du photon dans le plomb (Pb). Effet photoélectrique en violet. Effet Compton (incohérent) et production de paire. La contribution totale en vert [11].

I.3.4.3. L'effet Compton

L'effet Compton résulte de l'interaction entre un photon incident d'énergie $T_\gamma = h\nu$ et un électron libre ou faiblement lié de la cible (Figure I.4, I.5), dont l'énergie de liaison et l'énergie cinétique sont négligeables devant T_γ . Au cours de cette interaction qui peut être décrite comme une collision, l'électron, dit électron Compton, acquiert une énergie cinétique T_e et le photon est diffusé, avec une énergie $h\nu'$ dans une direction faisant un angle θ avec la direction incidente. On l'appelle alors photon de recul.

La conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie totale permet de calculer l'énergie $h\nu'$ du photon diffusé, et l'énergie cinétique T_e de l'électron mis en

mouvement. L'énergie de l'électron est rapidement perdue dans la matière tandis que le photon Compton a une probabilité importante de s'échapper [14].

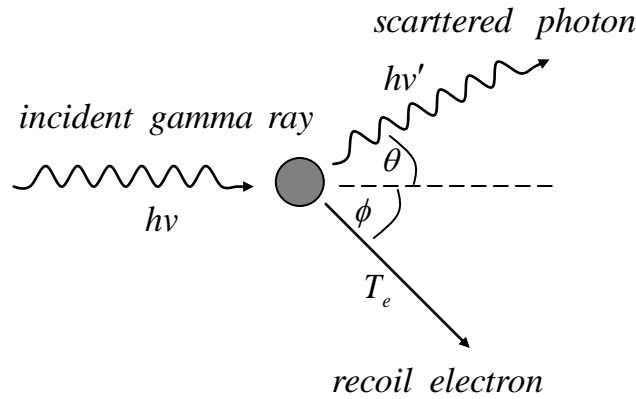


Figure I.2: Schéma de la diffusion Compton [14].

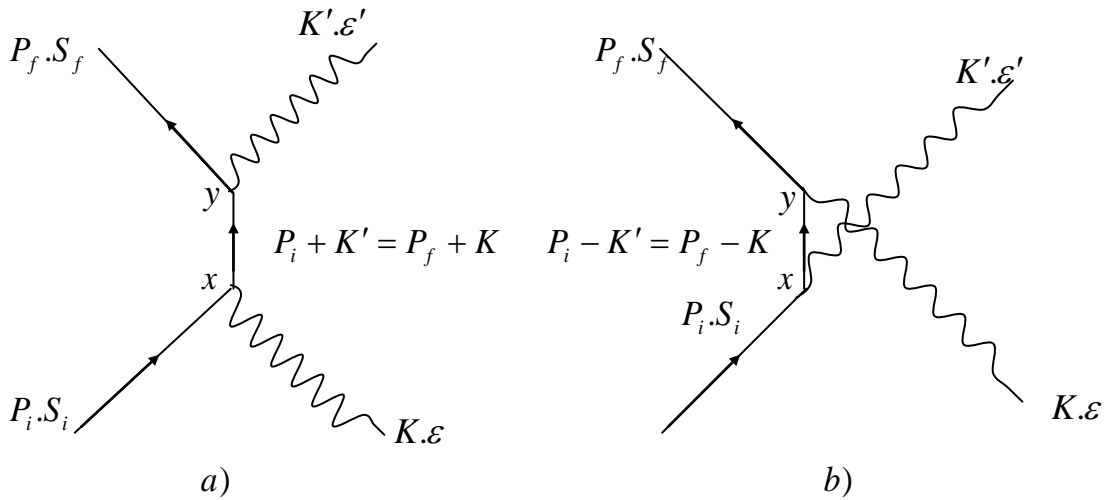


Figure I.3: a) et b) Diagramme de Feynman de la diffusion de Compton [14].

Dans la gamme d'énergie où l'effet Compton est prédominant, la distribution d'énergie va être une composante importante du spectre d'énergie déposée dans le milieu absorbant. Les valeurs respectives de T_e et $h\nu'$ sont liées à θ par les formules de Compton.

Ainsi l'énergie $h\nu'$ du photon diffusé est:

$$h\nu' = \frac{1}{1 + \xi(1 - \cos\theta)} \tag{I.10}$$

avec
$$\xi = \frac{h\nu}{m_e c^2}$$

Cette équation peut se réécrire comme suit :

$$\frac{c}{\nu'} - \frac{c}{\nu} = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos(\theta)) \tag{I.11}$$

Qui donne la relation entre le changement de λ longueur d'onde du photon provoqué par la collision et l'angle de diffusion θ . La constante $\frac{h}{m_e c}$ est appelée la longueur d'onde de Compton. Sa valeur est d'environ 2.43×10^{-12} m.

L'énergie T_e de l'électron mise en mouvement est :

$$T_e = h\nu \frac{\xi(1 - \cos\theta)}{1 + \xi(1 - \cos\theta)} \quad (\text{I.12})$$

L'électron Compton est toujours projeté « vers l'avant » par rapport à la direction du photon incident, mais les photons de recul peuvent éventuellement être émis « vers l'arrière ». On parle alors de rétrodiffusion. Il ya rétrodiffusion du photon lorsque $\theta = \pi$

Dans ce cas on a :

$$h\nu'_{\text{retero}} = h\nu \frac{m_e c^2}{m_e c^2 + 2h\nu} \quad (\text{I.13})$$

Pour des valeurs de $h\nu$ grande devant $m_e c^2$, l'énergie du photon rétrodiffusé tend vers $\frac{1}{2} m_e c^2$. Plus l'énergie incidente est grande, plus les électrons Compton et les photons de recul se regroupent en moyenne autour de la direction du photon incident [16]. Ont donné une formulation de la section efficace adaptée à la plupart des applications courantes. Cette formulation permet de déterminer la section efficace différentielle par angle solide en fonction de l'énergie T_γ du photon incident et de l'angle de diffusion [15].

La section efficace de la diffusion de Compton σ_C est pratiquement indépendante du numéro atomique du matériau cible, parce que le processus implique seulement un électron libre. Cependant, pour un matériau donné, la probabilité qu'un photon interagisse est proportionnelle à la densité d'électrons. Or le nombre de masse atomique A est approximativement proportionnel au nombre atomique Z , donc La probabilité pour qu'un photon γ interagisse avec un atome est proportionnelle au nombre de charge Z du milieu. L'effet Compton, pour une énergie donnée, est donc approximativement proportionnel à la densité du matériau [15].

I.4. Conclusion

Ce chapitre, loin d'être un traitement sur les rayons cosmiques, avait simplement pour but de faire un bref aperçu des connaissances minimales à savoir. Et à la base de la détection des particules, il y a l'interaction de ces dernières avec la matière. Tous les détecteurs sont directement sensibles aux particules chargées, tandis que les particules neutres ne sont détectées que par l'intermédiaire des particules chargées qu'elles produisent.

II.1. Introduction

Les nanotechnologies recouvrent un grand nombre de domaines technologiques ayant pour dénominateur commun la taille nanométrique des structures (un nanomètre = 10^{-9} m). Parmi les domaines d'application, on peut citer par exemple l'électronique et les technologies de l'information et de la communication, qui font appel à des structures de plus en plus petites, atteignant la taille nanométrique [17].

Les matériaux de taille nanométrique sont regroupés sous le terme de « Nanomatériaux ». Ils sont constitués de particules manufacturées dont la taille est inférieure à 100 nm. Ces nanomatériaux, dont l'utilisation est appelée à s'étendre de façon importante dans les prochaines années, constituent de nouvelles sources potentielles d'exposition et il est légitime de poser dès aujourd'hui la question de leur éventuelle toxicité pour l'homme et pour les écosystèmes. De tous temps, les hommes ont été exposés aux particules ultrafines de taille nanométrique, provenant de sources naturelles (incendies, éruptions volcaniques, etc.) ou anthropiques (feux de bois, gaz d'échappement de véhicules, etc.) et ces particules ont pu se révéler toxiques. On distingue de ces nanoparticules générées indirectement à l'occasion d'un processus (comme les particules diesel), les nanomatériaux manufacturés qui sont fabriqués intentionnellement pour être utilisés dans le cadre d'un processus industriel et qui font l'objet de nombreuses recherches technologiques [18].

II.2. Descriptif des grandes familles de nanomatériaux

Les nanomatériaux constituent un champ de recherche et de développement impliquant l'utilisation de procédés permettant la structuration de la matière au niveau atomique, moléculaire ou supramoléculaire à des échelles caractéristiques de 1 à 100 nanomètres (nm). On peut alors observer de nouveaux comportements de la matière dus à la prépondérance des lois de la physique quantique s'exprimant essentiellement à cette échelle. De nouvelles propriétés biologiques, chimiques ou physiques apparaissent et de nombreuses applications industrielles et médicales se développent rapidement. Ainsi, on peut considérer que l'avènement des nanotechnologies constitue un tournant majeur dans le développement industriel du XXI^{ème} siècle. Les nanomatériaux, fabriqués dans un cadre industriel, ne doivent pas être confondus avec les particules de taille nanométrique non manufacturées intentionnellement (comprenant l'ensemble des particules de taille inférieure à 100 nm, issues à la fois du milieu ambiant naturel ou de divers processus industriels ou domestiques) [19].

II.2.1. Propriétés des nanomatériaux

L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructurés connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : métaux, céramiques, diélectriques, oxydes magnétiques, charpentes silicatées, carbones, polymères, etc.

Du fait de leur taille, les nanomatériaux présentent des caractéristiques différentes de l'échelle macroscopique. En effet, lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre de particules par gramme croît considérablement et est multiplié par 1.000.000 lorsque le diamètre d'une particule évolue de 100 nm à 1 nm. Parallèlement, à quantité de matière équivalente (soit un gramme de matière présentant une densité de 10 g/cm^3), la surface particules/environnement est multipliée par un facteur 100 (tableau II-1). D'autre part, la diminution du diamètre des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes présents en surface (5 % des atomes d'une particule de 30 nm sont en surface, contre 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm) (tableau II.1). Une masse donnée de nanomatériaux sous forme de nanoparticules sera donc plus réactive que la même masse constituée de particules de plus grande dimension[20].

| Diamètre (nm) | Surface / g(m ²) Densité =10g/cm ³ | Surface / g (m ²) Densité = 2g/cm ³ | Particules / g Densité = 10g/cm ³ | Particules / g Densité =2g/cm ³ |
|------------------|--|---|---|---|
| 1 | 600 | 3000 | 1,9.1020 | 9,6.1020 |
| 2 | 300 | 1500 | 2,4.1019 | 1,2.1020 |
| 4 | 150 | 750 | 3,0.1018 | 1,5.1019 |
| 6 | 100 | 500 | 8,8.1017 | 4,4.1018 |
| 8 | 75 | 375 | 3,7.1017 | 1,9.1018 |
| 10 | 60 | 300 | 1,9.1017 | 9,6.1017 |
| 12 | 50 | 250 | 1,1.1017 | 5,5.1017 |
| 14 | 43 | 214 | 7,0.1016 | 3,5.1017 |
| 16 | 38 | 188 | 4,7.1016 | 2,3.1017 |
| 18 | 33 | 167 | 3,3.1016 | 1,6.1017 |
| 20 | 30 | 150 | 2,4.1016 | 1,2.1017 |
| 30 | 20 | 100 | 7,2.1015 | 3,5.1016 |
| 40 | 15 | 75 | 3,0.1015 | 1,5.1016 |
| 60 | 10 | 50 | 8,9.1014 | 4,4.1015 |
| 80 | 8 | 38 | 3,8.1014 | 1,9.1015 |
| 100 | 6 | 30 | 1,9.1014 | 9,6.1014 |

Tableau II.1 : Surface spécifique (exprimée en m² par g de matière et nombre de particules par g de matière en fonction du diamètre des particules et pour deux densités (2 et 10 g / cm³)[20].





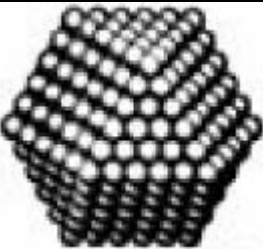

| | | Nombre total d'atomes | Atomes en surface (%) |
|----------------------|---|--------------------------|--------------------------|
| Un motif |  | 13 | 92 |
| Deux motifs |  | 55 | 76 |
| Trois motifs |  | 147 | 63 |
| Quatre motifs |  | 309 | 52 |
| Cinq motifs |  | 561 | 45 |
| Sept motifs |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

Tableau II.2 : Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule [20].

Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir de nouveaux matériaux présentant des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et catalytiques particulières ou des combinaisons de propriétés originales, différent parfois des propriétés du même matériau à une échelle différente.

S'il s'agit d'un solide cristallin, la réduction de la taille du grain conduit à une plus grande interface à l'intérieur du matériau et ainsi peut en modifier les propriétés mécaniques et électriques [20].

II.2.2 Description des principales propriétés

Le passage de l'état massif vers le nano-objet, constitué de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes, conduit à l'apparition de nouvelles caractéristiques spécifiques et de nouvelles propriétés morphologiques/structurales, thermodynamiques, magnétiques, mécaniques, chimiques, optiques, . . . qui sont brièvement présentées dans cette partie [21].

II.2.2.1. Propriétés morphologiques et structurales

Les propriétés structurales des matériaux peuvent changer lorsque leur taille diminue. En effet, le rapport surface-volume, augmente et joue un rôle prédominant dans les propriétés mettant en jeu des échanges à l'interface entre l'objet considéré et son milieu environnant. A l'échelle nanométrique, on observe généralement une contraction du paramètre de maille à (c.-à-d. une diminution des distances inter-atomiques par rapport à celles du massif) et une transition de phase structurale [21].

De même, l'énergie de surface devient de plus en plus importante et peut entraîner un changement de structure cristallographique des particules pour laisser le système dans un état énergétique plus favorable (c.-à-d. avec une énergie surfacique plus faible). Ainsi, des métaux tels que le molybdène, le tungstène ou le tantale de structure cubique centré (cc) à l'état massif adoptent une structure cubique faces centrées (cfc) pour des tailles inférieures à une certaine taille critique [22].

II.2.2.2. Propriétés thermodynamiques et chimiques

Un autre effet de taille bien connu est la diminution de la température de fusion des nanoparticules par rapport à l'état massif. Par exemple, Buffat et al. ont montré que la température de fusion de particules d'or diminue d'un facteur 2 lorsque le rayon des particules passe de 10 nm à 2 nm (figure II.1 (a)) [23].

De même, la figure II.1 (b) présente la diminution de la température de fusion de nanoparticules semi-conductrices de CdS en fonction de leur taille [24].

La raison physique de cette diminution peut être qualitativement expliquée à l'aide du critère de Lindemann, qui mentionne qu'un matériau massif sera fondu si les fluctuations (dus à la température) des distances inter-atomiques atteignent une certaine valeur (10 % du

paramètre de maille environ). Les nombreux atomes de surface, moins contraints dans leur mouvement thermique, fluctueront ainsi plus facilement, abaissant la température de fusion

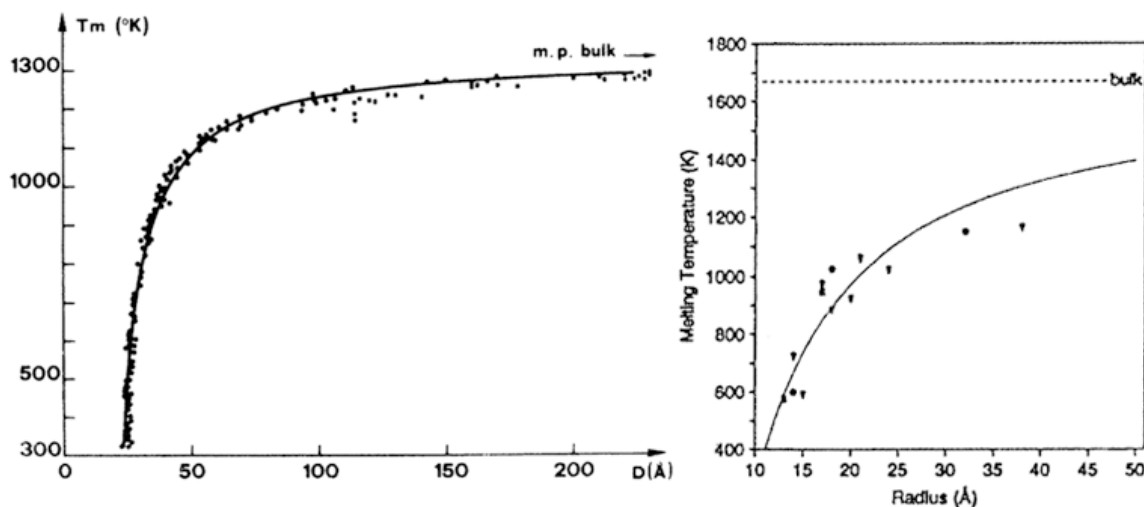


Figure II.1 : Variation de la température de fusion en fonction du rayon de nanoparticules (a) d'or [26] et (b) de CdS [24].

La taille des nanoparticules joue également un rôle prépondérant en chimie, particulièrement dans le domaine de la catalyse [25].

Ainsi, l'or, sous forme de nanoparticules de l'ordre de 3 nm de diamètre, catalyse activement l'oxydation du CO tandis qu'il reste inactif pour des tailles supérieures à 10 nm (figure II.2).

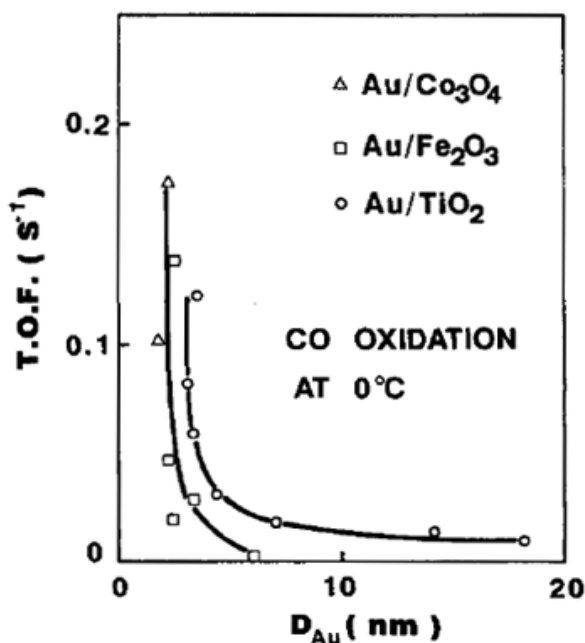


Figure II.2 : Activité catalytique I de nanoparticules d'or en fonction de leur diamètre. La réaction est l'oxydation du monoxyde de carbone à 0°C sur une surface de TiO₂, Fe₂O₃ et Co₃O₄ [27].

II.2.2.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux sont fortement modifiées lorsque la taille diminue. En particulier, la limite d'élasticité Re des matériaux cristallins dépend fortement de la taille de grain : elle augmente lorsque la taille des cristaux diminue [28]. Il s'agit là d'un fait d'expérience de tous temps reconnu, qui est quantifié par la loi de Hall-Petch [29] :

$$Re = Re_0 + k_d d^{-1/2}$$

Où Re est la limite élastique du monocristal, k étant une constante et d le diamètre du grain. Toute fois, cette loi révèle ses limites théoriques à l'échelle nanométrique. En effet, valable pour des tailles de grains « intermédiaires », elle ne s'applique plus pour des tailles inférieures à 10 nm ou 20 nm, et un autre phénomène, nommé effet Hall-Petch inverse, peut alors être observé [30].

II.2.2.4. Propriétés magnétiques

Si les avancées dans le domaine de la microélectronique sont les plus spectaculaires, le magnétisme est aussi un domaine qui utilise largement les processus physiques à l'échelle nanométrique. La compréhension des paramètres clés, qui déterminent les propriétés magnétiques des matériaux, permet d'envisager des applications notamment dans le domaine de l'électronique de spin ou du stockage de l'information [31].

II.2.2.5. Propriétés optiques

Les nanoparticules ont des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible (380 – 780 nm), ce qui permet d'améliorer les propriétés optiques du matériau. La réduction de la taille d'un objet semi-conducteur ou métallique à l'échelle nanométrique conduit à de fortes modifications de sa réponse dans le domaine optique, comparée à celle du massif. Par exemple, le confinement électronique tridimensionnel dans les nanostructures semi-conductrices conduit à des états électroniques discrets et donc à des propriétés optiques spécifiques (figure II.3) [32].

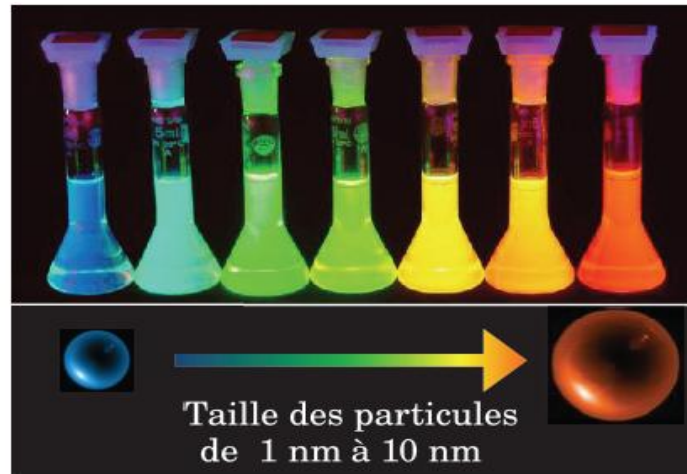


Figure II.3 : Couleur d'émission (luminescence) de nanocristaux semi-conducteurs en fonction de leur taille (typiquement de 1 nm à 10 nm). [32]

Dans le cas de nanoparticules métalliques, le phénomène de résonance plasmon de surface localisée est le plus intéressant.

Le terme plasmon de surface désigne classiquement l'oscillation collective des électrons de conduction à la surface des particules métalliques en réponse à l'excitation d'une onde électromagnétique (figure II.4).

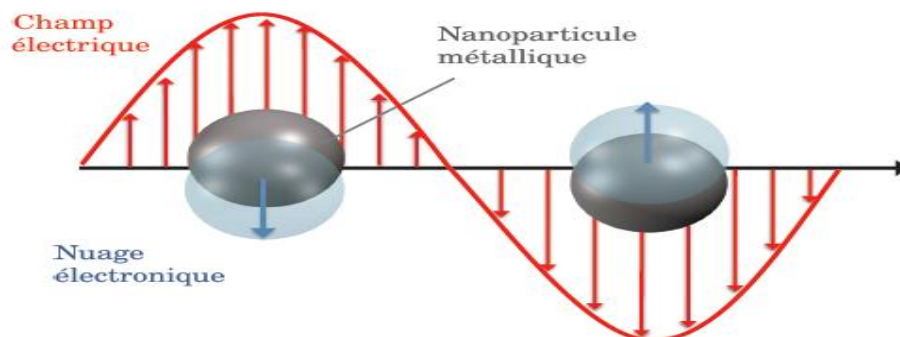


Figure II.4 : Schéma illustrant l'action d'un champ électrique sur la position du nuage électronique par rapport au centre de la nanoparticule métallique [33].

Cette oscillation collective se manifeste dans la réponse optique par une bande d'absorption dont les caractéristiques (position, largeur, amplitude spectrale et sensibilité à la polarisation de la lumière) dépendent à la fois des propriétés intrinsèques des nanoparticules (composition, structure, taille et forme) mais également de leur organisation et environnement local [33]. Comme illustration, la figure II.5 présente la réponse optique de nanoparticules d'or dans l'air en fonction de leur taille variant de 9 nm à 99 nm [34]. Il apparaît que lorsque

la taille des particules diminue, la position spectrale de la résonance plasmon se déplace vers les courtes longueurs d'onde (c.-à-d. vers le bleu).

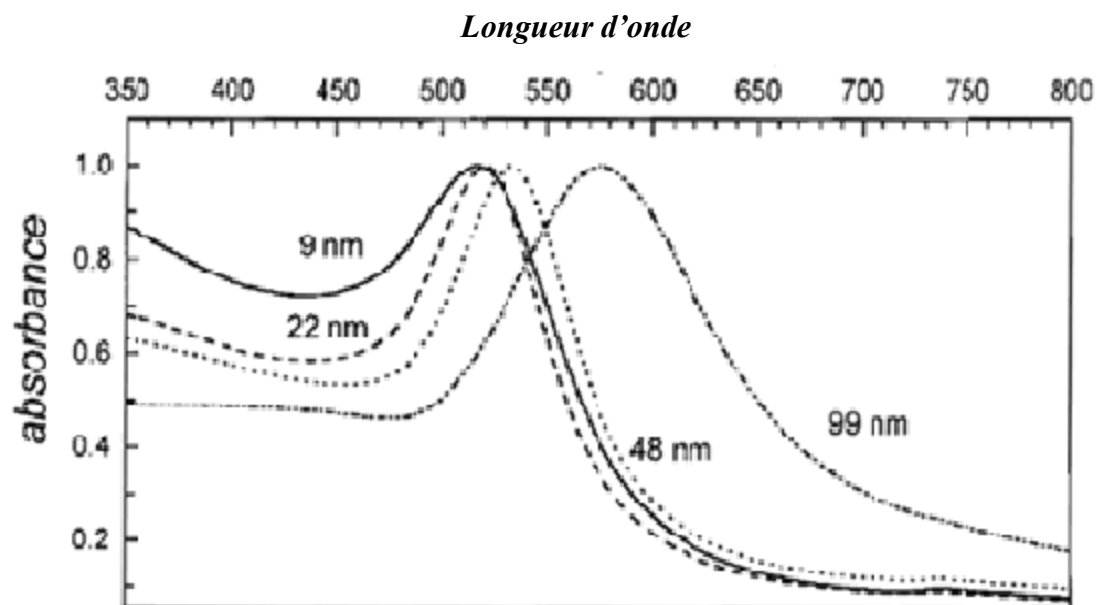


Figure II.5 : Spectres d'absorption lumineuse de nanoparticules d'or sphériques de diamètres différents [34].

II.3. Méthodes de production des nanomatériaux

En fonction des propriétés physiques souhaitées, la taille, la forme et l'organisation des nano-objets sont des paramètres importants à contrôler. Les diverses techniques d'élaboration de nano-objets sont classiquement classées en deux catégories (figure II.6) : l'approche top-down et l'approche bottom-up. Dans cette section, nous présentons brièvement ces deux approches et certaines des méthodes d'élaboration de nano-objets utilisées de nos jours en précisant leurs spécificités et leurs limites [35]

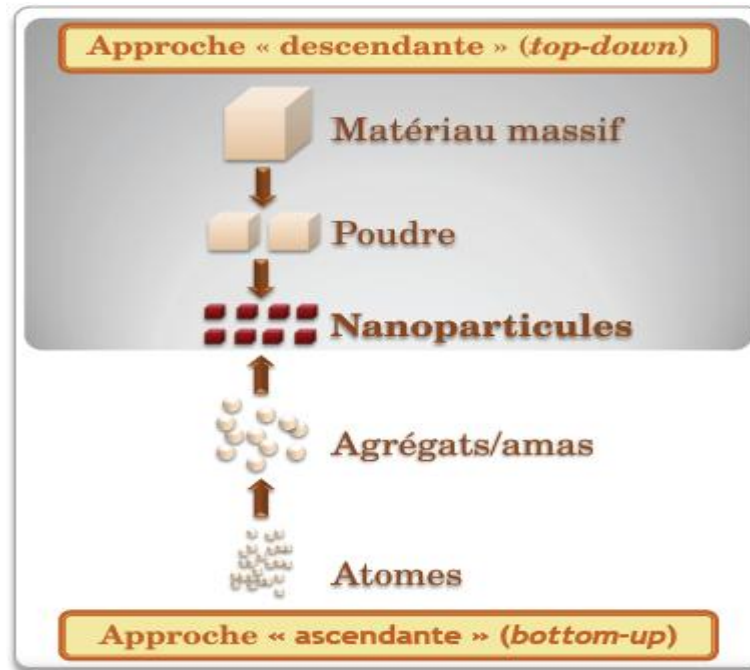


Figure II.6 : Approches classiques pour l'élaboration de nano-objets [35]

II.3.1 Approches « bottom up » et « top down »

De nombreuses techniques permettent de fabriquer des nanomatériaux. A cette fin, plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : la taille, la forme, la composition et le degré d'agglomération des particules pour les systèmes dispersés et les grains pour des matériaux massifs. Deux grands types d'approches sont différenciés :

L'approche « bottom up » et l'approche « top down ». Dans ces approches, des méthodes sont fondées sur des transformations de la matière à partir d'un état gazeux, d'un liquide supercritique ou d'un état solide. On trouve dans ces transformations des principes chimiques et/ou physiques : réaction chimique, transformation de phase, phénomènes diffusionnels, sollicitation mécanique, force d'adhésion et phénomène d'encombrement stérique (auto-organisation) et le couplage de plusieurs phénomènes comme les transformations chimiques et l'auto arrangement (matériaux hybrides organique-inorganique). Il existe également des techniques de contrôle direct de l'état nanométrique, c'est-à-dire une fabrication contrôlée de nano-objets par assemblage à l'échelle atomique grâce à des techniques utilisant les microscopes à force atomique ainsi que la fabrication de nano-objets ou de séries de nanoplots utilisant les techniques de la microélectronique : électrolithographie puis dépôt de matière par jet moléculaire [17].

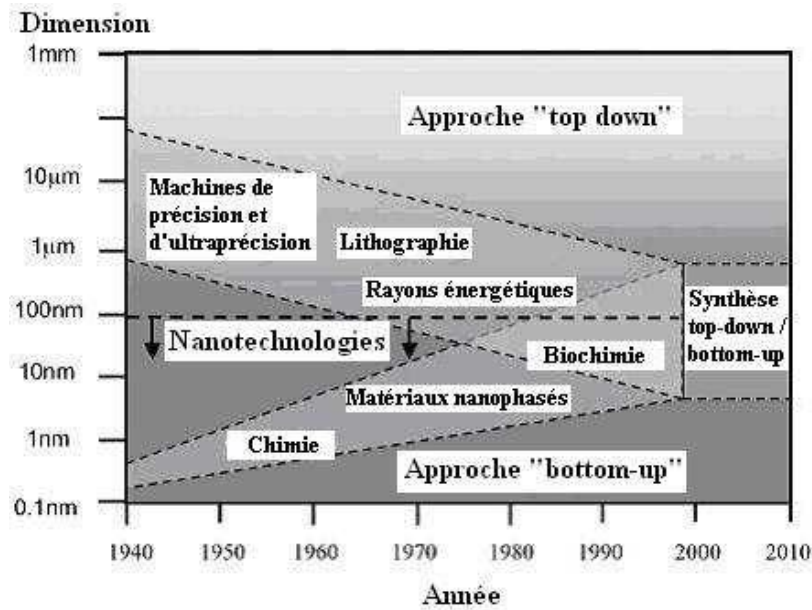


Figure II.7: Approches «bottom-up» et «top-down» (*Nanoscience & Nanotechnologies : Opportunities and uncertainties, [17]*)

Les deux approches tendent à converger en termes de dimension des domaines nanométriques. L'approche « bottom up » paraît plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architectures et de contrôle de l'état nanométrique (taille, dispersion de taille, positionnement des molécules, des phases). L'approche « top down » permet d'obtenir des quantités de matières plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique est plus délicat (dispersion de taille, défauts structuraux, phases hors équilibres). [17]

La fabrication de nanomatériaux selon l'approche « bottom up » consiste en la construction de structures atome par atome ou molécule par molécule. Cela concerne les métaux, céramiques, semi-conducteurs, polymères, fullerènes et nanotubes. Ces structures sont ensuite utilisées directement (ex : catalyse) ou servent de briques élémentaires pour la construction d'architectures nanostructures de complexité variable. Ces architectures se forment « Naturellement » en s'auto-organisant dans des milieux liquides, polymères (matériaux hybrides) ou sont contrôlées par des ensembles d'opérations de transformation : mélange de nanopoudres, ou avec d'autres systèmes (ex : polymères, nanotubes), compaction, traitements thermiques [35].

Les briques élémentaires métalliques, les céramiques, les systèmes hybrides et auto-organisés sont obtenus par des transformations chimiques dites de chimie douce ou de procédés sol-gel.

Les nanopoudres métalliques, les céramiques, les nanotubes et les fullerènes sont aussi obtenus par des procédés physiques de condensation gazeuse. L'état gazeux peut néanmoins provenir de transformations ou de dégradations thermochimiques par exemple dans les procédés de pyrolyse laser ou de dépôt de vapeur chimique.

Dans l'approche « bottom up », certains procédés permettent d'obtenir des nano-matériaux directement mis en forme. C'est le cas de la formation de films minces nanostructurés par pulvérisation plasma ou par électrodéposition, des copolymères à blocs, de nanostructures métalliques et céramiques obtenues par cristallisation d'une phase vitreuse et des nano-objets (NEMS : nano-electromechanical Systems) ou des séries de nano-plots produits par électrolithographie puis dépôt de matière [35].

La manipulation directe d'atomes ou de molécules est plus complexe. L'approche « top down » vise à produire des nanomatériaux à partir de fractionnements successifs d'un matériau « classique » microstructuré. Ces méthodes « top down » sont essentiellement fondées sur l'application de sollicitations mécaniques dites « sévères » : chocs violents, fortes déformations. Nous trouvons dans ces techniques le broyage mécanique et l'effet d'alliage par sollicitation mécanique (mechanical alloying) qui peuvent être suivis de traitements thermiques, de consolidation ou de réactions chimiques. Le second principe est la déformation sévère dont un des principaux procédés est la déformation en canaux déviés (ECAP : equal channel angular pressing) consistant en une déformation confinée par cisaillement : passage sous l'effet d'une pression d'un barreau dans une filière de dimension fixe et coudée.[36]

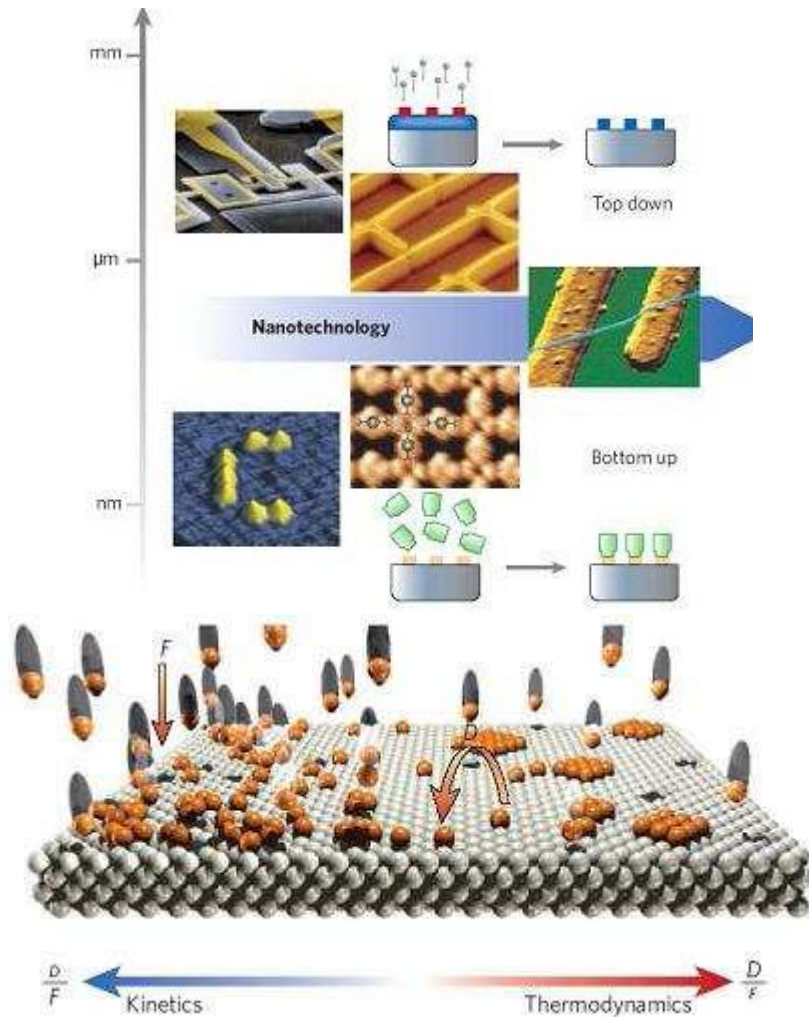
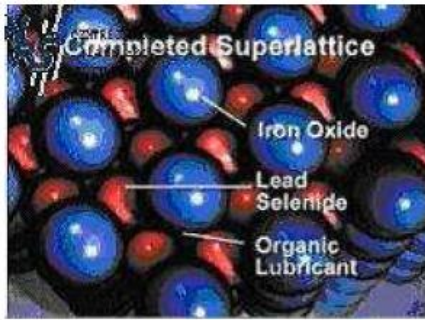


Figure II.8: Illustration des approches « bottom-up » et « top down » [36]

Il existe une méthode intermédiaire permettant de manipuler de plus grandes quantités d'atomes en s'appuyant sur la manipulation de nanoparticules (et non plus d'atomes seuls), ou faisant appel à l'auto-organisation. Cette méthode est encore appelée méta-synthèse. (La figure II.9) illustre cette méthode [36]



Auto-assemblage du réseau de nanoparticules d'oxyde de fer (en bleu) et de sélénure de plomb (en rouge).

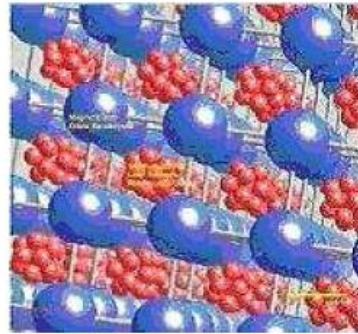


Schéma du réseau binaire du méta-matériau : les agrégats de sélénure de plomb (6 nm en rouge) occupent les espaces entre les nanoparticules d'oxyde de fer (11 nm en bleu).

Figure II.9 : Assemblage en 3 D de nanoparticules magnétiques et semi-conductrices [36].

II.3.2. Les méthodes physiques

Contrairement aux méthodes chimiques, les méthodes physiques offrent une plus grande variété de matrices hôtes et la possibilité de contrôler plus facilement la taille, la forme, la composition et l'environnement local des nanoparticules, indépendamment de la matrice. Cependant, elles nécessitent un appareillage plus lourd et ne permettent, la plupart du temps, que la synthèse de matériaux sous forme de films minces [37].

II.3.2.1. Implantation ionique

L'implantation ionique est une technique qui consiste à bombarder la surface d'une matrice à l'aide d'un faisceau d'ions de masse et d'énergie sélectionnées (typiquement de l'ordre de la centaine d'eV jusqu'à plusieurs MeV). Ces ions pénètrent dans le matériau et dissipent leur énergie cinétique lors de collisions élastiques avec les noyaux de la cible et lors d'interactions inélastiques avec le nuage électronique des atomes de la cible. La répartition finale des ions implantés dans le matériau est fonction de l'énergie de l'ion incident, de sa nature et de celle du substrat. Une fois les ions implantés dans la cible, la nucléation d'inclusions nanométriques (nanoparticules métalliques, nanostructures de carbone, bulles, cavités, . . .) peut s'opérer par diffusion : soit au cours de l'implantation elle-même, soit lors d'une phase de recuit (dans un four, sous une flamme ou par laser) [37].

Le choix indépendant de l'espèce implantée et de la matrice hôte parmi un très grand nombre de matériaux permet d'effectuer diverses combinaisons binaires telles que Au/SiO₂, Au/MgO, Cu/SiO₂, Cu/Al₂O₃, Ag/SiO₂, Fe/C mais aussi des combinaisons ternaires permettant la formation de nanoparticules d'alliage comme Au/Cu ou Au/Ag dans une matrice de silice fondue (figure II.10). Enfin, il est possible d'utiliser l'implantation ionique

comme technique post-traitement, c.-à-d. afin de modifier la structure des matériaux déjà élaborés.

La méthode d'implantation ionique présente toutefois quelques inconvénients, comme l'endommagement de la matrice lors du passage des ions et l'inhomogénéité en profondeur du matériau en composition ainsi qu'en distribution de taille des particules.

De plus, la concentration en espèces implantées est limitée à quelques %.[38]

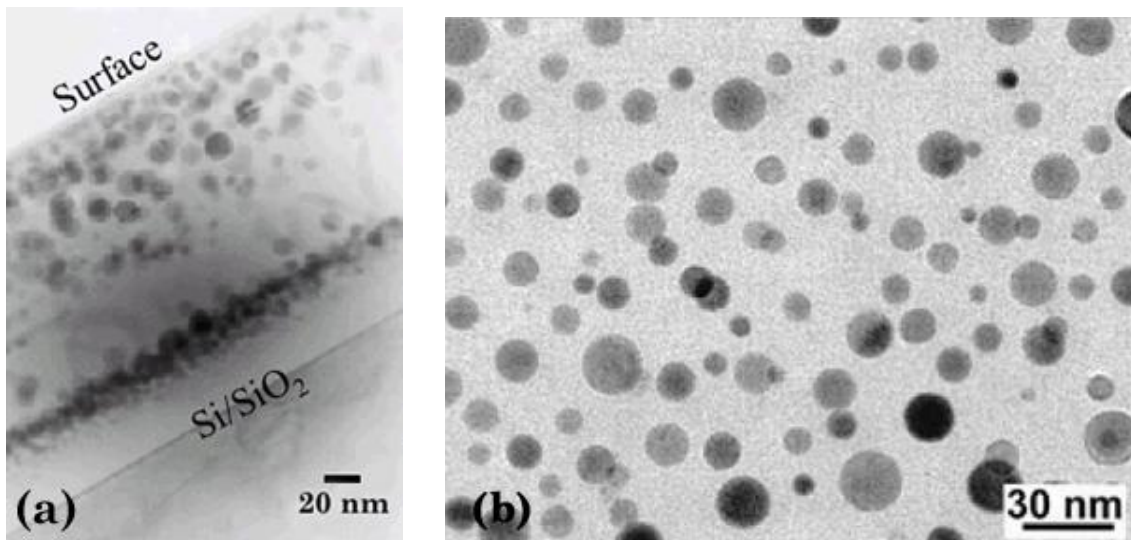


Figure II.10 : (a) Nanocristaux de Co dans une matrice de silice formés par implantation à 600°C (source : INESS/Strasbourg). (b) Nanoparticules d'alliage Au/Ag formées par implantation ionique et recuites sous air à 900°C [38].

II.3.2.2. Pulvérisation et évaporation

Ces procédés permettent d'obtenir des films minces homogènes en épaisseur, constitués de particules métalliques ou bimétalliques en matrice. Les nanomatériaux sont obtenus par le dépôt simultané ou alterné du matériau constituant la matrice et celui constituant les particules.

Plusieurs techniques couramment utilisées peuvent être évoquées comme la pulvérisation ionique, la pulvérisation magnétron, l'ablation par laser pulsé, l'évaporation thermique, l'épitaxie par jets moléculaires, . . .

II.3.2.3. Co-déposition

On appelle co-dépôt le dépôt simultané sur un substrat des atomes des deux matériaux qui forment d'une part les particules et d'autre part la matrice. Contrairement aux techniques présentées précédemment, il est possible avec cette méthode de faire varier la fraction

volumique de métal (et donc la taille des particules), en ajustant indépendamment le flux de particules et la vitesse de dépôt de la matrice. Par ailleurs, la répartition des particules est homogène dans la matrice. Dans le domaine de l'optique, la technique de co-pulvérisation a permis d'élaborer des nanoparticules métalliques dispersées dans des matrices isolantes (figure II.11(a)), et en particulier d'augmenter la susceptibilité non linéaire d'un ordre de grandeur en réalisant des nanomatériaux Au/SiO₂ [39], Ag/Bi₂O₃ [40] et Au/TiO₂ [41].

De même, dans certains cas, le co-dépôt peut induire une croissance colonnaire des particules métalliques (figure II.11 (b)), qui peut être amplifiée lorsque le dépôt est réalisé sous assistance [42].

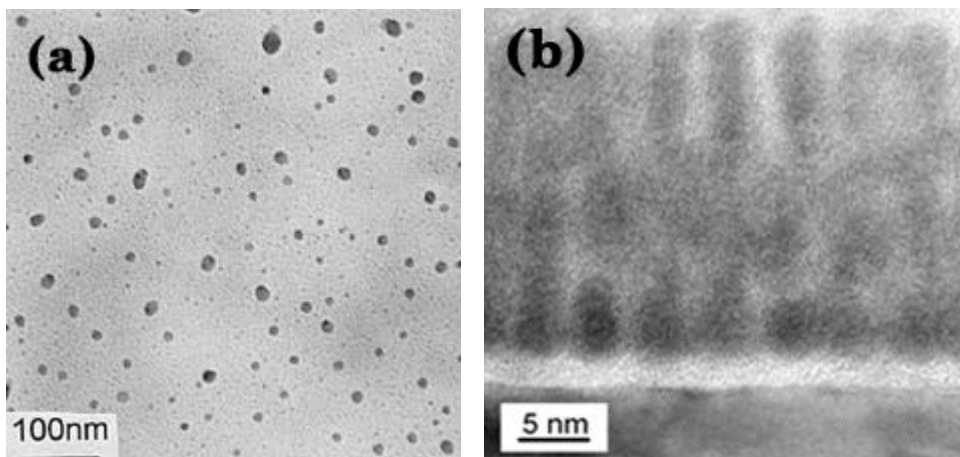


Figure II.11 : (a) Vue plane de nanoparticules d'argent dispersées dans une matrice de BaTiO₃ élaborées par une technique de co-déposition [42]. (b) Cliché TEM en vue transverse d'une croissance colonnaire de nanoparticules de fer dans une matrice de BN [43].

II.3.2.4. Dépôt alterné

Dans le cas d'un dépôt alterné, les atomes des deux matériaux qui forment d'une part les particules et d'autre part la matrice sont déposés successivement. Il est ainsi possible d'élaborer des nanoparticules réparties de façon bidimensionnelle et interposées entre deux couches isolantes ou encore des multicouches métal/isolant de période nanométrique ajustable [44]. A l'inverse du co-dépôt, la concentration en métal, la taille/forme (généralement sphérique ou aplatie) des nanoparticules peuvent être contrôlées indépendamment. De même, il est possible de contrôler précisément la séparation verticale entre deux nanocouches métalliques, déterminée par l'épaisseur de l'isolant. Une autre originalité intéressante des dépôts alternés est qu'il est possible, selon les épaisseurs respectives d'isolant et de métal, d'induire une organisation spontanée des particules d'une

couche à l'autre (figure II.12), ce qui permet la maîtrise des interactions à courte distance pour le magnétisme par exemple [45].

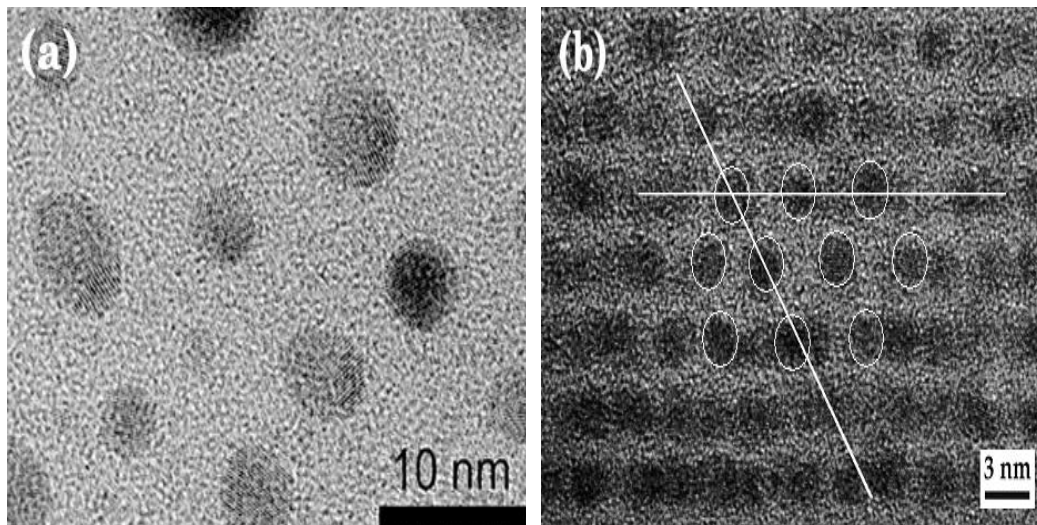


Figure II.12 – (a) Cliché TEM en vue plane de nanoparticules d'argent noyées dans une matrice d'alumine obtenues par ablation par laser pulsé [46]. (b) Vue transverse d'une organisation à symétrie hexagonale de nanoparticules de cobalt dispersées dans une matrice d' Al_2O_3 obtenues par pulvérisation alternée [47].

II.3.2.5. Dépôt d'agrégats à faible énergie (LECBD)

Contrairement aux méthodes présentées précédemment, la technique de dépôt d'agrégats à faible énergie (LECBD, Low Energy Cluster Beam Deposition [48]) consiste à pré-former des agrégats en phase libre, éventuellement les trier en taille à l'aide d'un spectromètre de masse puis les co-déposer avec la matrice sur un substrat. Cette méthode permet de contrôler à la fois la structure et la composition des nanoparticules. En effet, le dépôt a lieu avec une énergie cinétique suffisamment faible pour que les particules ne se « cassent » pas (soft-landing) et que les propriétés structurales de la phase libre (forme sphérique, structure et monodispersité de la taille) soient conservées après dépôt. Aujourd'hui, plusieurs techniques permettent de réaliser de tels échantillons, différent principalement par le type de sources d'agrégats utilisé (thermique, pulvérisation, vaporisation laser [49]).

Ces sources ont presque toutes en commun l'usage d'un gaz rare pour tremper la vapeur métallique produite. Lors de cette trempe, les atomes vont pouvoir se condenser pour former des agrégats préalablement au dépôt lui-même. La pression et la température du gaz rare sont des facteurs déterminants pour la distribution de taille finale des agrégats. La matrice est, quant à elle, toujours évaporée par bombardement d'une cible (canon à électrons, faisceau d'ions), par effet Joule. Cette méthode de dépôt d'agrégats à faible énergie a par exemple permis de mesurer l'énergie d'anisotropie magnétique d'un seul agrégat constitué de 1000 atomes de cobalt dans une matrice de niobium et de mettre en évidence le rôle dominant de la

surface [50], d'étudier les propriétés optiques d'agrégats d'indium dispersées dans des matrices diélectriques de SiO_x [51].

II.4. Conclusion

Les propriétés structurales des matériaux peuvent changer lorsque leur taille diminue, les nanoparticules présentent de meilleures propriétés optiques thermodynamiques, chimiques, mécaniques et magnétiques.

Le recouvrement des nano-objets par une couche protectrice peut alors permettre de les préserver de leur environnement extérieur (oxydation, attaque chimique, ..), des changements de forme et/ou de la coalescence par diffusion des particules et ainsi d'assurer leur stabilité sur le long terme. Des modifications irréversibles de structure et de composition sont susceptibles de se produire, si bien que les propriétés physiques des nanoparticules peuvent être affectées

Le choix des matériaux pour les instruments spatiaux s'est orienté selon les différentes propriétés et pour cela, on conclut que les matériaux nanométriques ont de meilleures propriétés dans le domaine spatial.

III .1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons une revue bibliographique sur les matériaux composites. D'une manière générale, les propriétés des composites seuls sont insuffisantes pour conférer à l'objet que l'on veut fabriquer. toutes les propriétés souhaitées en termes de rigidité, résistance mécanique, légèreté ou autre propriété physico-chimique, électrique, optique...

C'est pourquoi on s'oriente de plus en plus vers les matériaux composites.

II.2. Généralités sur les matériaux composites

Les matériaux composites sont des matériaux solides hétérogènes et anisotropes, constitués par l'association d'au moins deux matériaux non miscibles aux caractéristiques complémentaires. Dans un matériau composite (Figure III.1) on distingue généralement :

- Le renfort qui joue le rôle de squelette ou d'armature ; il assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Souvent il est de nature filamentaire (fibre organique).
- La matrice qui lie les fibres (renfort), repartit les efforts (résistance à la compression ou à la flexion), assure aussi la protection chimique. Les matrices sont souvent des résines organiques thermoplastiques ou thermodurcissables.

Une interphase se crée entre les deux constituants et aura pour rôle de transmettre les contraintes de l'un à l'autre sans déplacement d'où l'établissement d'une bonne adhérence [52].

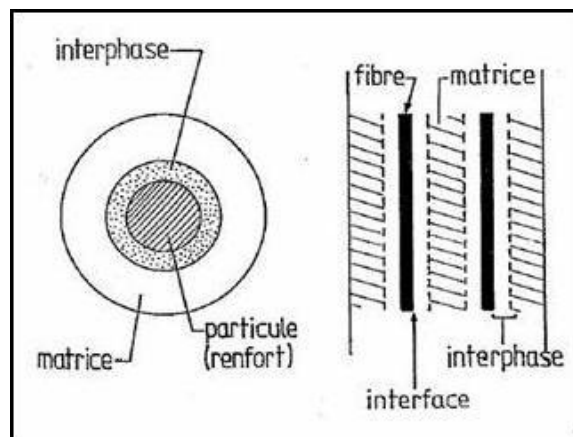


Figure III.1 : Schéma de matériau composite idéal [52].

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice :

- les composites à matrices organiques (CMO) qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle ;

- les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme dans les domaines spatial, nucléaire et militaire, ainsi que le freinage (freins carbone)
- les composites à matrices métalliques (CMM)

Les composites trouvent leurs principales applications dans le transport aérien, maritime et ferroviaire, le bâtiment, l'aérospatial ainsi que les sports et loisirs, notamment grâce à leur bonne tenue mécanique comparable aux matériaux homogènes comme l'acier et à leur faible masse volumique. Généralement la mise en œuvre d'un matériau composite se fait selon un rapport renfort/matrice de 3/7. En plus les deux entités doivent être compatibles, sinon des modifications sont apportées sur le renfort pour les rendre compatibles le cas échéant. Ces modifications peuvent être physiques (le calandrage, l'étirement, la mercerisation), physicochimiques (traitements corona, plasma, à l'UV sous vide, laser et aussi à l'irradiation aux rayons γ) ou chimiques (greffage de molécules capables de copolymériser avec la matrice ou une matrice déjà transformée). Tous ces types de modifications notamment ceux effectués sur la fibre de cellulose ont été reproduits récemment [53].

Les premiers développements des composites ont été liés aux besoins des industries aérospatiales [54].

En fait, le marché des matériaux composites est caractérisé par le pouvoir d'innovation [55].

III.2.1. Les matrices

Les matrices ont essentiellement pour rôle de transférer les contraintes apportées sur le matériau aux fibres, de les protéger contre les agressions extérieures et donnent la forme du matériau. Elles doivent être en outre assez déformable et présenter une certaine compatibilité avec le renfort. Ainsi, pour pouvoir apporter aux matériaux composites des propriétés mécaniques élevées, les résines doivent posséder des masses volumiques faibles. Il existe plusieurs types de résines classées en deux grandes familles : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Une nouvelle classe de résines, ayant les propriétés des deux précédentes familles, a vu le jour, il s'agit des thermostables. Les résines bismaléimides (classe 200°C) et les résines polyimides (classe 300°C) utilisées dans les industries aérospatiales en font partie [55].

III.2.1.1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des chaînes polymères reliées entre elles par de faibles liaisons. Ils sont recyclables et possèdent au moins un solvant. Les thermoplastiques représentent le plus grand tonnage en termes de production à cause de leur facilité de mise en oeuvre et des faibles coûts. Ce sont principalement les plastiques traditionnels (le polychlorure de vinyl PVC, le polyéthylène PE, le polypropylène PP, le polyamide PA, les polycarbonates PC,... etc.). Leur recyclabilité et leur thermo-réversibilité constituent des avantages très importants. Il existe aussi des thermoplastiques à usage spécifique qui peuvent résister à des températures de l'ordre de 200°C voire plus [54].

III.2.1.2. Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des polymères qui ne peuvent être mis en forme qu'une seule fois mais possèdent des propriétés mécaniques et thermomécaniques élevées par rapport aux thermoplastiques. On retrouve dans cette famille les polyesters insaturés (vinyl ester, les dérivés allyliques, les polyesters condensés, etc.), les résines époxydes, les résines de condensation (les phénoliques, les aminoplastes, les furaniques, etc.).

Le Tableau III.1 permet de résumer les caractéristiques mécaniques des résines thermoplastiques et thermodurcissables :

Il est à noter que dans les résines, des charges et des additifs y sont fréquemment incorporés. Leur rôle est d'améliorer les caractéristiques mécaniques et physiques, de diminuer les coûts et de faciliter leur mise en oeuvre ou en forme. Les taux de charges rencontrés dans les résines sont de quelques dizaines de % et les additifs de quelques pourcent. Comme exemple de charge utilisée, on peut citer les microbilles de verre creuses et le noir de carbone ; et comme additifs, les agents de démoulage et lubrifiants, les agents anti UV et anti-retrait, les colorants et pigments [56].

| | P(kg/m ³) | E(GPa) | σ (MPa) |
|-------------------------|-----------------------|-----------|----------------|
| Polypropylène | 900 | 1.1 – 1.4 | 20 – 35 |
| Polyamides | 1140 | 1.2 – 2.5 | 60 -85 |
| Résines polyesters | 1200 | 2.8 – 3.5 | 50 – 80 |
| Résines époxydes | 1100 – 1500 | 3 – 5 | 60 - 80 |
| Résines de condensation | 1200 | 3 | 40 |

Tableau III.1 : Caractéristiques de quelques résines [56]

III.1.2. Les renforts

Le but des renforts dans les matériaux composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc.) et d'améliorer des propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques. Outre les propriétés mécaniques élevées qu'ils procurent, les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en oeuvre. Les renforts peuvent provenir d'origines diverses (animale, végétale, synthétique, ... etc.). Il existe plusieurs types de renforts fibreux [52].

III.1.2.1. Les fibres de verre

Actuellement, c'est de loin le renfort le plus utilisé dans les matériaux composites en raison du rapport performance mécanique/prix. Suivant leur composition, on distingue généralement différents types de verre, notamment le verre E qui rassemble presque l'ensemble de la production (~ 98%) ; le reste étant réparti entre les verres A, C, D, R et S qui sont utilisés pour des applications spécifiques. Les caractéristiques majeures de ces fibres de verre sont répertoriées dans le Tableau III.2:

| Type | Caractéristiques générales |
|------|--|
| A | Haute teneur en alcali |
| C | Bonne résistance chimique |
| D | Hautes propriétés diélectriques |
| E | A usage général ; bonne propriétés électriques |
| R, S | Haute résistance mécanique |

Tableau III.2: Fibres de verre [52]

Ces fibres sont composées principalement d'oxydes, généralement de silice (SiO_2), d'alumine (Al_2O_3), de magnésie (MgO), de chaux (CaO) et d'oxyde de bore (B_2O_3). On y retrouve aussi d'autres oxydes (Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 , etc.) et du fluor en très faibles proportions. Les fibres de verre sont élaborées par vibration du verre fondu à travers des filières à environ 1250°C . Au refroidissement, l'étirage du verre fondu, qui peut être mécanique ou pneumatique, à des vitesses diverses permet d'obtenir des filaments continus ou discontinus.

Les fibres sont traitées au préalable avant toute utilisation à cause, entre autres, de leur

forte sensibilité à l'abrasion et à l'eau mais aussi à l'absence de cohésion entre les filaments. Le traitement le plus utilisé est l'ensimage qui consiste à revêtir la surface des filaments par un agent de couplage à base de silane. Cette couche améliorera la compatibilité avec les résines et permettra d'éviter la création de charges électrostatiques, et de pallier aux problèmes cités précédemment. Les propriétés mécaniques des fibres de verres sont assez intéressantes. Par exemple, leur module d'élasticité avoisine les 100 GPa et leur contrainte à la rupture est de l'ordre de 3 à 4 GPa. Leur problème majeur réside cependant dans leur recyclabilité [55].

III.1.2.2. Les fibres de carbone

Les fibres de carbone ont la structure du graphite. Elles proviennent de fibre acrylique et du brai. Actuellement, il existe deux procédés de préparation de la fibre de carbone l'une des voies permet d'obtenir les fibres de types HM (Haut Module) et THM (Très Haut Module); l'autre donne les fibres HR (Haute résistance) et HT (Haute Ténacité). Une étape de graphitisation, réalisée après les étapes d'oxydation et de carbonisation, dans le procédé de préparation des fibres HM et THM différencie les deux voies (Figure III.2). Une phase d'oxydation ménagée en présence HNO_3 suit les étapes précédentes. La graphitisation permet d'obtenir les fibres HM et THM [56].

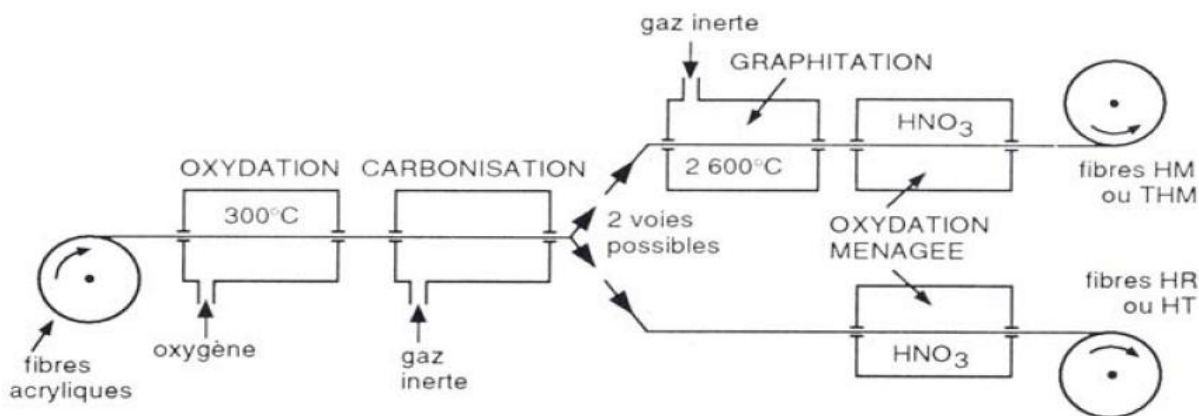


Figure III.2 : Procédés d'élaboration des fibres de carbone [56]

La graphitisation qui consiste en une carbonisation suivie d'une pyrolyse à 2600°C, est à l'origine des hauts modules d'élasticité du fait que la structure hexagonale du réseau de carbone se réoriente suivant l'axe de la fibre. Mais cette réorientation n'est pas toujours favorable car des défauts se créent et ainsi une diminution de l'allongement à la rupture est observée. Les modules d'élasticité de ces fibres sont de quelques centaines de GPa [56].

III.1.2.3. Les fibres céramiques

Les renforts céramiques proviennent de matériaux réfractaires et sont des fibres de type carbure, borure et nitrure. Elles sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur sur un fil support. Les plus couramment produites sont :

- les fibres de bore ;
- les fibres carbure de silicium ;
- les fibres de bore - carbure de bore (B_4C) ;
- les fibres de bore - carbure de silicium : BorSiC.

Ces fibres de matériaux réfractaires sont formées en couche. Leurs caractéristiques mécaniques respectives sont assez voisines (~ 100 GPa : voir Tableau III.3) et se conservent à des températures pouvant aller de 500°C à 1000°C . Les fibres céramiques sont souvent associées à des résines thermodurcissables de type époxyde à cause de leur bonne adhérence avec ces dernières. Elles peuvent également être mélangées avec des thermoplastiques [57].

Dans cette catégorie de renfort une nouvelle génération de fibre est développée par un procédé similaire à celui des fibres de carbone. Ces nouvelles fibres possèdent, en plus des caractéristiques des fibres usuelles de la famille, une tenue en température plus élevée (1200°C à 1600°C). C'est le cas des fibres en carbotitanate de silicium (SiCTi) appelées Tyranno, le carbure de silicium « Nicalon ». Des fibres céramiques à base d'alumine existent comme les borosilico-aluminates (Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3), les aluminosilicates ou les alumines (Al_2O_3) [58].

III.1.2.4. Les fibres synthétiques thermostables

Ces fibres organiques obtenues par synthèse ont la particularité de conserver leurs propriétés mécaniques à des températures élevées. Si elles sont associées à des résines thermostables, elles produisent des matériaux composites à haute tenue en température. Par contre leurs propriétés mécaniques sont nettement plus faibles que celles des fibres usuelles (4 à 16 GPa de module). Dans cette famille, nous retrouvons les fibres Kernel (polyamide imides), les fibres Nomex (polyamides aromatiques) et Apyeil (polymétaphénylène téréphtalamide) de formulation proche du kevlar. Les fibres Kynol constituées de groupes phénoliques liés par des méthylènes tandis que les fibres PBI (polybenzimidazole) sont formées de groupes aromatiques cycliques.

Les fibres thermostables sont très utilisées dans les isolants et les protections thermiques, dans les boucliers de missiles et dans l'aérospatial [59].

III.1.2.5. Les autres types de fibres

Cette partie rassemble toutes les fibres qui ne se retrouvent pas dans les autres groupes. Généralement ces fibres sont utilisées pour des applications spécifiques (papiers spéciaux, pour une bonne conductivité électrique) [60].

Ces fibres possèdent des modules d'élasticités très faibles comparés aux autres fibres.

Les fibres concernées sont :

- les fibres d'origine végétale (cellulose, lin, chanvre, etc.) ;
- les fibres d'origine minérale (amiante, silice) ;
- les fibres synthétiques (tergal, spectra, dacron, etc.) issus des polyesters, depolypropylène ou de polyéthylène ;
- les fibres métalliques (acier, cuivre, aluminium) qui sont utilisées souvent avec des matrices métalliques. Ces fibres sont appréciées pour diverses raisons par exemple :
 - leur prix de revient assez bas ;
 - leur haute capacité d'isolation thermique ;
 - leur bonne conductivité thermique et électrique ;
 - leur propriété d'isolation acoustique ;

Dans ce paragraphe, nous avons tenté de décrire les différents types de renfort fibreux usuels existant dans les matériaux composites.

Le tableau ci après regroupe différentes propriétés mécaniques obtenues par des tests de traction sur les fibres des matériaux composites :

| | ρ (Kg/m ³) | E (GPa) | σ (MPa) | ε (%) |
|---|-----------------------------|-----------|----------------|-------------------|
| Verre E | 2600 | 76 | 3400 | 4,4 |
| Verre R | 2550 | 86 | 4400 | 5,2 |
| Carbone HR | 1750 | 230 | 3000 – 4000 | - |
| Carbone HM | 1810 | 400 | 2800 | - |
| Carbone HM (brai) | 2000 | 280 | 2000 – 2400 | - |
| Carbone THM | 1950 | 600 | 2000 | - |
| Kevlar 29 | 1440 | 60 | 3000 | 3,6 |
| Kevlar 49 | 1450 | 120 | 3000 | 1,9 |
| kevlar 149 | 1470 | 160 | 2400 | 1,5 |
| Bore | 2600 | 430 | 3800 | - |
| SiC | 3000 | 410 | 3900 | - |
| SiC (Nicalon) | 2550 | 200 | 3000 | - |
| Alumine (Al ₂ O ₃) | 3400 – 3950 | 300 - 390 | 1500 – 2000 | - |
| Kernel | 1350 | 7 | 470 | 20 |
| Kynol | 1270 | 4,5 | 280 | 20 – 60 |
| Apyeil | 1380 | 17 | 660 | 40 |

Tableau III.3 : Récapitulatif des principales propriétés mécaniques des renforts [60].

Le contenu de ce paragraphe nous a paru important pour situer notre étude. Etant donné que nous parlons des généralités sur les constituants des matériaux composites, les valeurs des propriétés mécaniques des différents constituants des composites dans les différents tableaux ne constituent que des ordres de grandeur et ne sont données qu'à titre indicatif. Pour de plus amples détails, on peut se référer à des ouvrages spécifiquement dédiés à cet effet [56].

❖ Remarque : Comparaison des fibres

Etant donné que les fibres de verre sont les plus utilisées dans les matériaux composites, toute possibilité permettant de palier à ces fibres ne serait que soutenue. Avec des densités plus faibles que celles de la fibre de verre (Tableau III.4), les fibres cellulosiques peuvent apporter des propriétés mécaniques comparables à celles que donneraient les fibres de verre avec les mêmes résines. En plus de leur caractère biodégradable, les fibres cellulosiques peuvent bien rivaliser avec la fibre de verre [57].

| Fibres | ρ (g/cm ³) | E (GPa) | σ (GPa) |
|---------|-----------------------------|-----------|----------------|
| Verre E | 2,5 | 70 | 2 – 3,5 |
| Aramide | 1,4 | 63 - 67 | 3 – 3,2 |
| Carbone | 1,7 | 230 - 240 | 4 |
| Coton | 1,5 – 1,6 | 5 – 13 | 0,2 – 0,8 |
| Ramie | 1,5 | 61 - 128 | 0,4 – 1 |
| Lin | 1,4 | 12 - 85 | 0,3 – 1,1 |
| Jute | 1,3 – 1,5 | 10 – 30 | 0,4 – 0,8 |
| Sisal | 1,5 | 9 - 22 | 0,4 – 0,6 |
| Coco | 1,2 | 4 - 6 | 0,1 – 0,2 |

Tableau III.4 : Comparaison des propriétés mécaniques des fibres [57]

II.1.3. Avantages et inconvénients des composites

Les composites sont préférés à d'autres matériaux parce qu'ils offrent des atouts liés à :

- leur légèreté ;
- leur résistance à la corrosion et aussi à la fatigue ;
- leur insensibilité aux produits comme les graisses, les liquides hydrauliques, les peintures et les solvants ;
- leur possibilité de prendre plusieurs formes, d'intégrer des accessoires et de permettre la réduction de bruit.

Cependant certains inconvénients freinent leur diffusion :

- les coûts des matières premières et des procédés de fabrication ;
- la gestion des déchets engendrés et la réglementation de plus en plus stricte.

L'industrie des matériaux composites doit donc aujourd'hui relever certains défis tels que :

- la maîtrise des émanations de produits organiques volatiles, par exemple le styrène ;
- la maîtrise des procédés de transformations et des performances des matériaux qui sous-entend une très bonne connaissance des constituants mis en place ;
- la mise en place de technologies et des filières pour la gestion des déchets en fin de vie qui est la partie la plus difficile à satisfaire en raison du caractère thermostable de la plupart des composites.

De plus, dans ce dernier point, le recyclage est actuellement très limité parce que le broyage ou les autres procédés sont très coûteux et fournissent une matière de faible qualité. Ces

quelques inconvénients et défis à relever, ont poussé les chercheurs et les pouvoirs publics à investir et orienter les recherches vers les ressources renouvelables et biodégradables [54].

Il est aussi à noter l'essor de nouveaux matériaux comme les matériaux « intelligents » qui ont vu le jour au Japon sous l'impulsion de spécialiste comme Fukuda; ou les nano composites qui ne font que consolider les attentes des chercheurs pour pallier à la conjoncture actuelle [54].

III.1.4. Mise en œuvre des matériaux composites

Le but de ce paragraphe n'est pas de détailler les différentes techniques d'élaboration des matériaux composites mais de les présenter dans leur globalité et de préciser dans quels cas elles sont utilisées. Il existe plusieurs méthodes pour élaborer et mettre en forme les composites qui peuvent être regroupées en catégorie :

- par extrusion, très utilisée avec les thermoplastiques ;
- par imprégnation, utilisée souvent avec les tissus et les fils ;
- par dépôt pour les composites en sandwichs.

Ces techniques sont souvent suivies d'un moulage qui définit les formes du matériau, ce moulage peut être réalisé de plusieurs façons :

- par compression (à froid, à chaud, par injection de résine) : pour obtenir des formes profondes et délicates. Il s'agit d'une méthode utilisée pour les composites à fort taux de renfort ou des pièces produites en grande quantité ;
- sous pression (au contact, à injection simultanée) : méthode la plus simple permettant l'obtention de pièces en grande série et à bas prix. Le taux de renfort est toutefois limité ;
- sous vide (pour des pièces de petites et moyennes séries) ;
- en continu : les pièces obtenues sont planes ou ondulés, les composites en sandwichs sont souvent préparés par cette technique ;
- par pultrusion qui intervient d'habitude après imprégnation des fibres (fils, stratifils, tissus), les profils obtenus sont rectilignes ou en courbes à section constante. Cette technique donne des matériaux à caractéristiques mécaniques élevées suivant l'axe car les taux de fibres peuvent atteindre 80% ;
- par centrifugation : technique réservée pour les formes cylindriques (tubes, tuyaux) ;
- par enroulement filamentaire (circonférentiel, hélicoïdal, mandrin) permettant la conception de pièces (cylindriques et sphériques) avancées. La proportion de fibres

dans le composite peut atteindre 80% donc de hautes caractéristiques mécaniques. Néanmoins, c'est une méthode très coûteuse [56].

La conception d'un matériau composite dépend du type d'application et de chargement. Ce qui le différencie fortement des matériaux classiques, où la conception d'une structure est adaptée en fonction du matériau constitutif. Il est évident de voir que la qualité et la convenance d'un matériau composite dépendent du choix de ces deux composants de base (matrice et fibres) en fonction des applications spécifiques qui lui sont envisagées. D'après Trejo O'Reilly, l'optimisation des propriétés interfaciales entre les composants doit toujours être prise en compte. Plus spécifiquement, deux dispositifs fondamentaux doivent être atteints [58] :

- il est essentiel que le liquide qui enveloppe les fibres pendant la formation du composé réalise leur mouillage spontanément, c'est à dire que l'énergie d'adhésion résultant de ce contact doit surmonter l'énergie cohésive du polymère.
- les performances mécaniques seront améliorées si la ligne formée par l'interface comporte des enchevêtrements macromoléculaires résultant de la diffusion dans la matrice polymère et des chaînes greffées sur les fibres [58].

III.1.5. Conclusion

Dans les matériaux composites, la matrice et le renfort doivent être compatibles et avoir des propriétés complémentaires. Comme les fibres naturelles sont rarement compatibles avec les résines thermoplastiques, des modifications de l'un des composants s'avèrent nécessaires.

Généralement, les modifications portent plus sur les fibres que sur la matrice. Ces différents traitements apportent le plus souvent des propriétés assez avantageuses aux fibres naturelles (propriétés barrières, énergie de surface abaissée, etc.).

L'essence dans ces modifications, notamment chimiques, est de permettre d'établir de véritables liaisons covalentes entre fibre et matrice par l'intermédiaire d'un agent de couplage qui assure le pont entre les deux composants et transmet les contraintes dans les deux sens.

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux applications des matériaux composites et les nanomatériaux dans les instruments spatiaux. Les tous ces instruments sont basés sur les phénomènes de leurs interactions avec la matière, comme nous avons indiqué dans le premier chapitre.

Les industries du secteur spatial doivent répondre à des enjeux économiques et technologiques considérables. En effet, il s'agit de sélectionner parmi des systèmes variés aptes à remplir une même fonction, le mieux adapté techniquement et économiquement. Les trois critères principaux de la viabilité économique de la technologie spatiale sont la puissance électrique, la capacité et la durée de vie du satellite [61].

Dans les années 60, les premiers systèmes embarqués par satellites offraient des services d'une capacité faible à un coût élevé, la durée de vie d'un satellite était de 3 à 5 ans et de sa faible capacité. La durée de vie du satellite a augmenté et est estimée actuellement à environ 15 ans. Les développements technologiques ont eu une influence primordiale sur ces progrès :

- au niveau des techniques hyperfréquences : antennes multifaisceaux à faisceaux conformés, réutilisation de fréquence, amplificateurs embarqués (d'émission) de puissance plus élevée (passage de 1 kW dans les années 60 à environ 10 kW aujourd'hui),
- au niveau de l'alimentation électrique du satellite (développement de technologies des cellules solaires et des batteries) [61].

Pour cela on s'est intéressé à un instrument spatial comportant des composants en matériaux composite et des nanomatériaux.

IV.2.L'instrument télescope spatial EIT

L'instrument EIT (Extreme-UV Imaging Telescope) était destiné à être monté sur le satellite d'observation solaire SOHO. Cet observatoire est pointée en permanence vers le soleil [62].

IV.2.1 Sélection de la technique d'observation

L'instrument d'observation spatial est élaboré autour du schéma générique repris en figure IV.1, il peut reprendre l'ensemble ou une partie des sous-systèmes, dans une disposition différente de ce qui est présenté dans cette figure

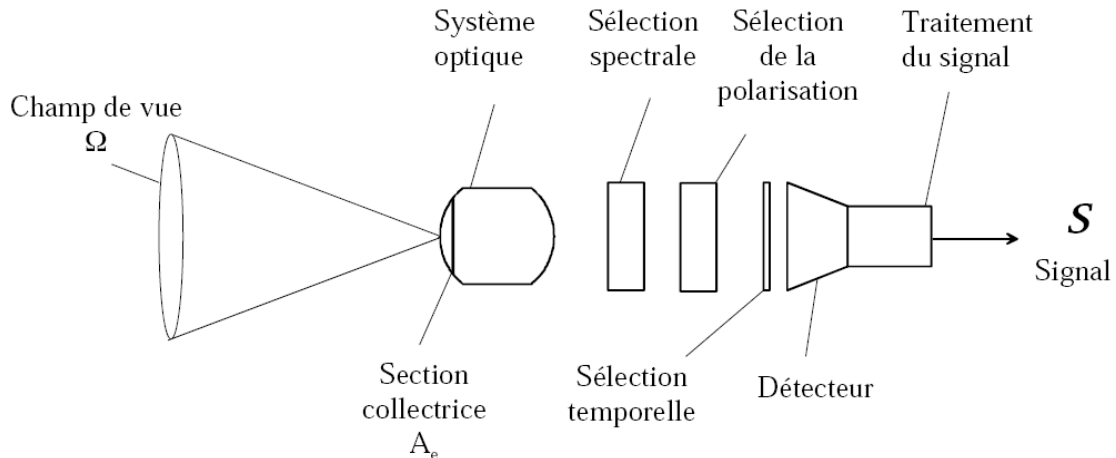


Figure IV.1 : Schéma générique d'un instrument d'observation spatial [63].

- Le système optique joue un double rôle : la collecte des photons et la formation d'une image. Il peut être constitué d'une combinaison de miroirs et/ou de lentilles et participe également à la sélection spectrale.
- La surface collectrice A_e de l'instrument est un paramètre important, elle définit la puissance électromagnétique utile à l'entrée de l'instrument. Elle est définie par la pupille d'entrée du système optique.
- Un système de filtre réalise la sélection spectrale finale. Des mécanismes peuvent être utilisés pour insérer différents types de filtres et obtenir différents canaux d'observation.
- La polarisation du rayonnement collecté peut être sélectionnée au moyen d'un filtre polarisant.
- La durée des observations peut être définie par un mécanisme complémentaire.
- Un obturateur mécanique qui bloque ou libère l'entièreté du faisceau utile. Il peut également être définie au niveau du détecteur.
- Un dispositif de détection réalise la conversion photons / signal S , après codage, qui constituera l'information retransmise au sol. Les photons sont d'abord convertis en une quantité physique mesurable (tension, courant, ...). Dans les instruments imageurs, le

détecteur est divisé en pixels qui collectent les photons incidents dans un angle solide, w , le champ de vue du pixel. Le champ total W de l'instrument est la somme des champs de vue des pixels [63].

IV.2.2. Technique d'observation : application à l'instrument EIT

L'EIT est destiné à réaliser des observations dans le domaine EUV. Dans ce domaine spectral, il faut avoir recours à des techniques d'imagerie et de détection très particulières en raison de l'absorption intrinsèque de tous les matériaux à ces longueurs d'onde. Les revêtements multicouches interférentiels permettent d'envisager un télescope compact à incidence normale, tandis qu'un détecteur à couplage de charges aminci et illuminé par l'arrière fournit la capacité de détection et d'imagerie. C'est autour de ces deux éléments essentiels que s'articule la conception de l'instrument, qui est schématisé en figure IV.2.

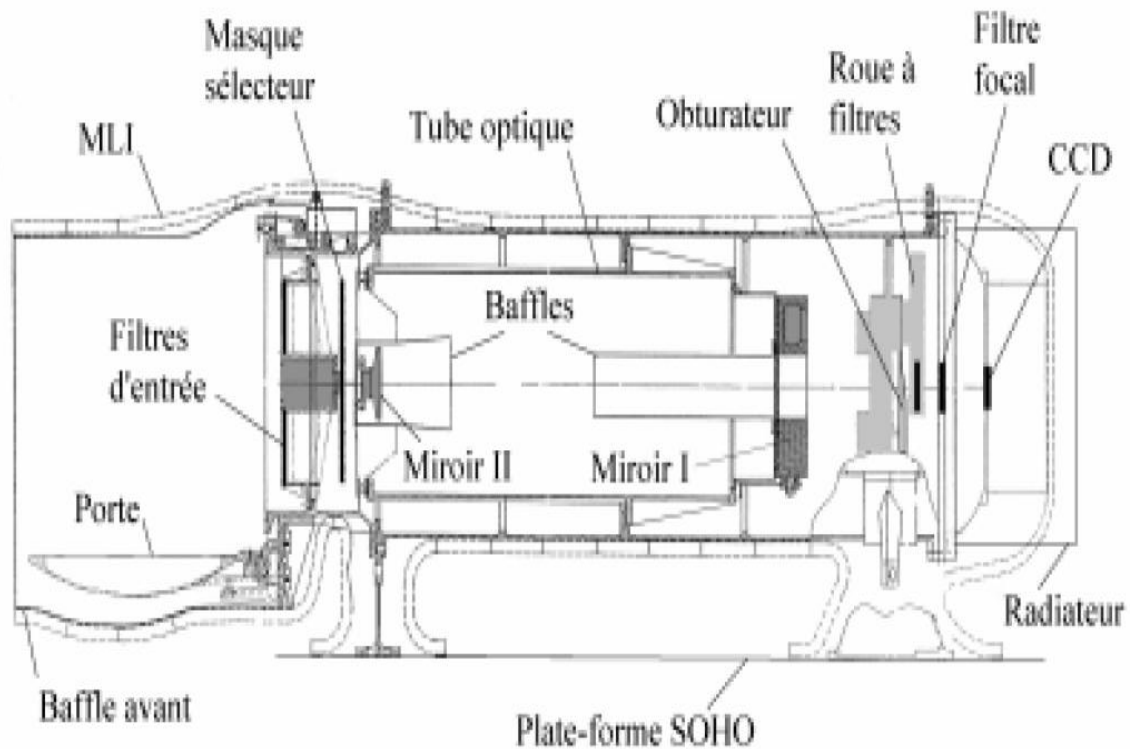


Figure IV.2: Vue schématique de l'instrument EIT [64]

- Champ de vue : Défini par le détecteur et la distance focale.
- Système optique : Télescope de type Ritchey-Chrétien. Deux miroirs hyperboliques revêtus de dépôts multicouches interférentiels de 4 types différents, fournissent un pouvoir réflecteur en incidence normale de l'ordre de 30 %.
- Sélection spectrale : La réjection de la lumière visible et IR est obtenue au moyen de filtres en aluminium localisés en 3 endroits : à l'entrée de l'instrument, à proximité du détecteur et dans une roue à filtres qui permet d'insérer 4 types de filtres supplémentaires. Les revêtements multicouches des miroirs définissent les fenêtres précises des 4 canaux EUV de l'instrument. Un masque sélecteur est utilisé pour n'éclairer qu'un quart de la surface du miroir primaire, qui correspond à un type de revêtement multicouche, donc à un canal EUV.
- Surface collectrice : La surface collectrice est définie par l'aire éclairée du miroir primaire, soit un quart de sa surface totale.
- Polarisation : Pas de sélection relative à la polarisation, mais les revêtements multicouches peuvent présenter une réflectivité variable selon l'état de la polarisation.
- Sélection temporelle : Un obturateur mécanique définit la durée des expositions.
- Détecteur : Le détecteur est un CCD spécialement développé pour l'instrument EIT. Constitué de 1024 x 1024 pixels, il est aminci et illuminé par l'arrière pour fournir une efficacité de détection améliorée dans l'EUV. Il est également efficace dans le domaine visible. Le CCD est refroidi à -70°C au moyen d'un radiateur externe faisant face à l'espace froid.
- Traitement du signal : La chaîne de traitement délivre un signal digital [64].

Dans cet instrument nous intéressons essentiellement à la partie spectrale

IV.2.2.1. Les miroirs multicouches pour l'extrême ultraviolet résistants aux environnements du spatial et des sources EUV

Le concept qui consiste à utiliser les miroirs interférentiels multicouches pour réfléchir la lumière X-UV fut proposé en incidence rasante puis en incidence normale [64]. Les progrès dans les moyens de dépôt des couches minces et de leur métrologie au milieu des années soixante dix ont permis le développement des revêtements multicouches et leur modélisation. Les

miroirs multicouches ont alors connu un développement grandissant. Aujourd'hui, l'intérêt pour les miroirs multicouches est en grande partie motivé par le développement des applications utilisant le rayonnement X-UV [61].

IV.2.2.1.1. Conception des miroirs multicouches

Comme nous l'avons vu précédemment, la structure multicouche Mo/a-Si permet l'obtention des meilleures performances à 13,5 nm. Le diagramme de phase Mo-Si indique que différents composés sont susceptibles de se former. Les interfaces Mo/a-Si sont un mélange de composés de type Mo_xSi_y . La présence de ce mélange aux interfaces Mo/a-Si a pour effet de diminuer le contraste d'indice et par conséquent le pouvoir réflecteur de la multicouche. Lorsque l'on chauffe la structure, les deux matériaux tendent à s'équilibrer en formant plus de siliciures aux interfaces qui sont plus denses et présentent des cristallisations. Ceci a pour effet de diminuer le contraste aux interfaces et donc de diminuer le pouvoir réflecteur. La formation de cette interface est accompagnée par une contraction de la période de la bicouche, puisque la densité du composé de Si et de Mo est plus élevée que la moyenne pondérée de la densité du composé formé. Etant donné que la longueur d'onde d'utilisation des miroirs multicouches dépend de leur période, il est important que les interfaces soient les plus stables possibles afin de ne pas induire un décalage en longueur d'onde sur le pic de réflectivité. Il peut alors être nécessaire d'ajouter une couche interfaciale de matériau, lors du procédé de dépôt, pour éviter cette contraction. L'idée est de limiter l'interdiffusion du Mo et du Si en utilisant un troisième matériau, très stable thermodynamiquement, agissant comme une barrière, et lequel serait transparent aux radiations EUV. Cette idée fut aussi utilisée afin d'améliorer la stabilité thermique des multicouches [62].

En effet, lors de leur utilisation, nous avons vu que la puissance des sources est partiellement absorbée par les revêtements multicouches. Leur résistance à la chaleur est alors un facteur important à considérer quant à la fiabilité de leurs performances. Du fait des méthodes de dépôt des miroirs multicouches, les matériaux composites qui les composent, et dont les périodes sont de l'ordre de grandeur du nm, sont hors d'équilibre thermodynamique. Ils ne sont alors pas stables à température élevée, spécialement dans le cas du système Mo/Si en raison du phénomène d'interdiffusion. Le matériau barrière à considérer doit alors avoir un point de fusion élevé, ce qui est le critère de sa stabilité. L'insertion d'une couche barrière dans le système Mo/Si a aussi un

autre intérêt, loin d'être négligeable pour l'application souhaitée. En effet, elle permet de diminuer les contraintes résiduelles des multicouches. De trop fortes contraintes internes peuvent entraîner une déformation du substrat, voire même le décollement de la multicouche. Globalement, le système Mo/Si est généralement en compression. L'idée est de rajouter un matériau barrière dont la contrainte est en tension, et donc de compenser les contraintes internes de la multicouche. La structure multicouche a-Si/Mo dans laquelle on introduit des couches barrières d'un matériau X aux 2 interfaces est définie sur la Figure IV.3 [64].

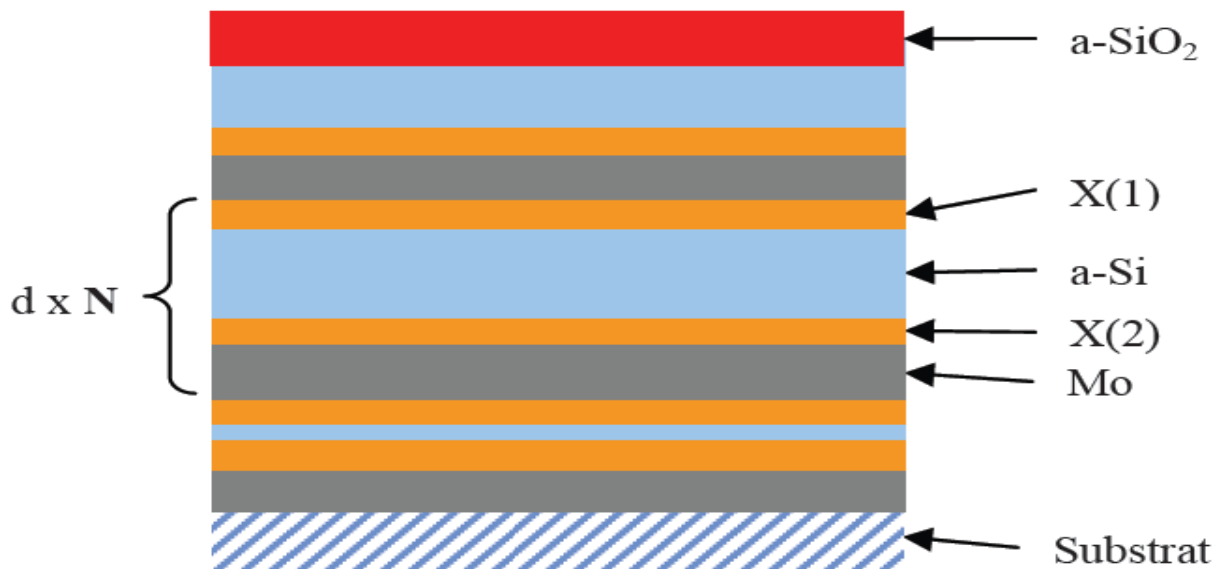


Figure IV.3 : Définition de la structure multicouche avec un matériau barrière X [64].

IV.2.2.1.2. Choix du matériau barrière

Comme nous l'avons vu précédemment, la résistance à la température est améliorée en introduisant aux interfaces des matériaux qui limitent la formation de composé de type Mo_xSi_y [65] et dont l'interdiffusion avec le Mo ou le a-Si est moins pénalisante. Afin de choisir un matériau barrière répondant à nos différentes spécifications, il a été nécessaire de faire une recherche dans la littérature sur l'état de l'art actuel des couches interfaciales dans les multicouches Mo/Si. Différents matériaux ont en effet été étudiés, et l'un d'entre eux nous paraît être assez prometteur. Les principaux matériaux étudiés dans la bibliographie sont le carbure de molybdène Mo_2C , le carbure de bore B_4C , le carbure silicium SiC et le carbure de molybdène Mo_2C montre de bonnes performances [66].

Le carbone est particulièrement polluant dans les bâtis de dépôt. De plus a-SiC a déjà montré de bonnes performances dans des études concernant des couches barrières menées précédemment au sein du laboratoire. Le a-SiC est donc retenu pour la suite de l'étude comme matériau barrière. Il est inséré aux 2 interfaces de la structure comme montré sur la figure IV.3. La structure tri-matériaux [B₄C/Mo/a-Si] permet l'obtention d'un pouvoir réflecteur supérieur à celui des structures a-Si/Mo sur le domaine spectral de 17 à 40 nm [67].

IV.2.2.1.3. Les avantages et les inconvénients des différents matériaux utilisés

➤ **B₄C**

- Avantages : augmente la réflectivité R et limite l'interdiffusion du Mo et du Si ce qui limite la contraction de période transparent à l'EUV retarde la cristallisation du Mo (2,2 nm au lieu de 2 nm) augmente la stabilité thermique de la multicouche et par conséquent augmente la résistance à la température.
- Inconvénients : réduit la formation de siliciures (MoSi₂) aux interfaces mais ne l'empêche pas complètement. Le B₄C en tant que couche barrière dans le système Mo/Si est déjà breveté [68,69,70].

➤ **C**

- Avantages : limite la perte en réflectivité R, limite l'interdiffusion du Mo et du Si ce qui limite plus la contraction de période que le B₄C. Quand il est à l'interface Mo sur Si retarde la cristallisation du Mo (le seuil de cristallisation est de 2,45 nm au lieu de 2 nm) augmente la stabilité thermique de la multicouche et augmente la résistance à la température diminue les contraintes internes. La taille des cristallites de Mo sont plus petites dans le système Mo/Si/C que dans le système Mo/Si ce qui implique moins de rugosité aux interfaces
- Inconvénients : réduit la formation de siliciures (MoSi₂) aux interfaces mais ne l'empêche pas complètement [62,67].

➤ **Ag**

- Avantages : en théorie, l'argent est un matériau noble donc une faible réactivité chimique qui doit améliorer la qualité des interfaces et donc la réflectivité.

- Inconvénients : expérimentalement il y a croissance en îlots donc des couches peu denses qui augmente la rugosité aux interfaces et diminue fortement la réflectivité ne réduisant pas l'interdiffusion du Mo et du Si [67].

➤ **Ru**

- Avantages : pour le système Mo/Ru/Si, la réflectivité est élevée quelque soit l'épaisseur de la couche de Ru car fort contraste d'indice. Le Ru améliore le système Mo/Si mais moins bien que le C ou le B4C.

- Inconvénients : pour les systèmes Si/Ru/Mo/Ru et Si/Ru/Mo, la réflectivité diminue lorsque l'épaisseur de la couche de Ru augmente [67, 71].

➤ **SiO₂**

- Avantages : augmente la stabilité thermique de la multicouche et augmente la résistance à la température.

- Inconvénients : le SiO₂ est absorbant et son insertion dans le système Mo/Si diminue fortement la réflectivité [72].

➤ **Mo₂C**

- Avantages : augmente la stabilité thermique de la multicouche et augmente la résistance à la température [66].

➤ **SiC**

- Avantages : l'état de liaison du C du SiC d'une multicouche recuite est plus stable que celui d'une multicouche non recuite en augmente la stabilité thermique de la multicouche et augmente la résistance à la température contrairement aux autres matériaux. Le SiC ne diminue pas la réflectivité [73].

➤ **SiN_x**

- Avantages : diminue peu la réflectivité.

L'utilisation d'une multicouche est envisagée pour résoudre deux problèmes importants: tout d'abord, diminuer la propagation des défauts, ensuite palier aux problèmes de craques a forte épaisseur, soit en diminuant l'épaisseur totale, soit en permettant la gestion des contraintes dans des empilements à forte épaisseur [67].

IV.2.2.2. Filtres interférentiels de type allumette

Les dépôts multicouches sont très réfléchissants dans le domaine visible, grâce à la dernière couche de SiO₂ habituellement utilisée pour protéger le revêtement des agressions extérieures. Cette propriété est intéressante pour réaliser les contrôles de surface et l'alignement des optiques avec de la lumière visible dans des conditions ambiantes. Par contre, EIT est un instrument destiné à observer le soleil dans l'EUV, alors que l'émission solaire dans le visible est près de 108 fois plus importante que dans les raies EUV. Ce problème est classique pour les instruments astronomiques travaillant dans l'EUV, il peut être solutionné en utilisant des filtres en aluminium. Ce métal présente l'avantage de réfléchir près de 90 % du rayonnement visible incident, ce qui permet de limiter le rayonnement infrarouge dès l'entrée de l'instrument. Une deuxième propriété capitale de l'aluminium est sa fenêtre de transmission entre 17 et 90 nm, qui couvre l'ensemble des 4 plages d'observations d'EIT. A partir d'un film de 150 nm déposé sous vide, il est possible d'obtenir des facteurs de transmission variant entre 30 et 70 %. En représentant la transmission d'un film d'aluminium pur (non oxydé) de 150 nm d'épaisseur [62].

Les instruments solaires utilisent classiquement un filtre à l'entrée combiné à un filtre proche du plan focal. Le filtre d'entrée assure la réjection de l'infrarouge et protège ainsi les optiques, tandis que le second filtre permet d'obtenir l'atténuation suffisante de la lumière visible [64].

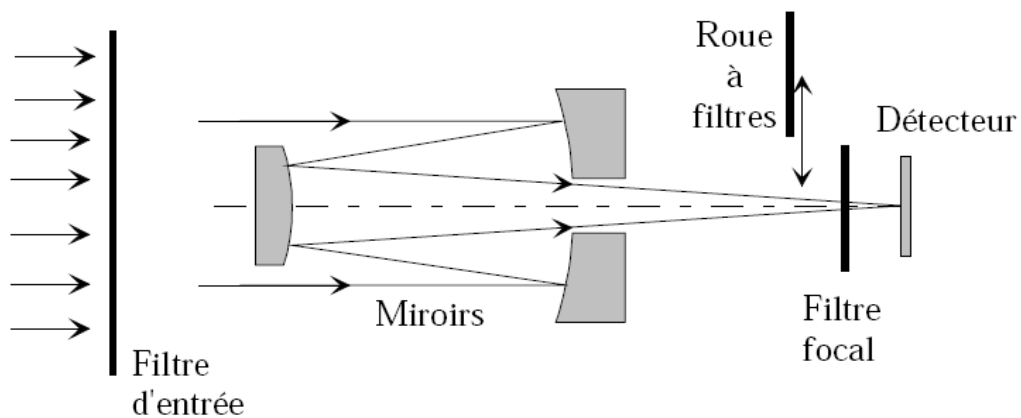


Figure IV.4: Localisation des filtres dans le faisceau optique de l'instrument EIT [64].

IV.3. Matériaux nanocomposite CIGS

les cellules solaires de type CIGS sont utilisées à la place des cellules classiques en silicium sur les satellites. Ces cellules sont composées de Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium pour des nouvelles cellules solaires.

Une cellule solaire à couche mince est faite par le dépôt d'une ou plusieurs couches minces nanométrique de matériaux photovoltaïques sur un substrat. Un nano-matériaux composites de cellules solaires comprend les combinaisons possibles de CdTe, TiO₂, CdS, CuInS₂, CuInGaSe₂ (CIGS), ZnS, ZnO, ZnTe, HgS, CuSCN, Ge, PbS, etc Certains d'entre eux deviennent des produits commerciaux, par exemple CdTe, CuInGaSe₂ (CIGS) [74].

Une attention considérable est donnée pour les ressources d'énergie propre pour résoudre le problème de l'énergie alternative au pétrole et de l'environnement problème dans l'échelle à travers le monde. Il est nécessaire de fabriquer à des faibles coûts et à haute efficacité des cellules solaires sans matériel dégradable afin d'étendre le système largement [75].



Figure IV.5 : *L'utilisation des cellules solaires de type CIGS à la place des cellules classiques en silicium sur les satellites [75].*

L'énergie photovoltaïque constitue un domaine de développement majeur en tant que source d'énergie nomade. Pour les applications civiles comme pour les militaires, ces dispositifs photovoltaïques doivent répondre à de nombreux critères tels que le rendement de conversion, l'ergonomie, le poids, la robustesse et l'intégrabilité dans divers objets ou vêtements. Les

technologies dites de 2^{ème} (couches minces) et 3^{ème} génération (nano-objets) sont susceptibles de répondre à ces exigences notamment par le gain en poids et les hauts rendements qu'elles sont susceptibles d'apporter. Parmi les matériaux candidats, le déjà connu CIGS ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{SSe}_2$) et l'émergent CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) présentent des performances remarquables. A l'état de l'art, le rendement de cellules à CIGS est supérieur à 20%. Le CIGS possède des propriétés physico-chimiques avantageuses pour sa mise en application telles qu'un gap variable (fonction de la chimétrie), de bonnes performances pour une large gamme de longueur spectrale et d'intensités d'éclairement et la possibilité d'être appliqué sur des substrats souples [76].

Les cellules en couches minces produites à partir du diséléniure de cuivre-iridium-gallium (CIGS) ont atteint 19,9% de rendement en laboratoire, établissant ainsi un nouveau record. Les cellules solaires à base de silicium multicristallin ont montré un rendement pouvant atteindre les 20,3%. Les cellules CIGS nécessitent des matériaux semi-conducteurs en couches minces dont le coût se révèle être assez faible si on les compare avec le silicium. De plus, ces cellules ont besoin de moins d'énergie pour être fabriquées. De ce fait, elles offrent une voie prometteuse dans la démocratisation des cellules solaires à destination du résidentiel [77]. Les cellules CIGS présentent également un intérêt dans les applications spatiales et pour le marché de l'électronique embarquée en raison de leur faible poids. Enfin, l'élaboration en couche mince ouvre la possibilité de les déposer sur substrat « flexible », ouvrant ainsi toute une gamme de débouchés [78].

IV.4.Conclusion

Au cours de ce chapitre on a fait une étude bibliographique sur un instrument embarqué qui contient des composants optique, ces composants sont de base de nanomatériaux et matériaux composite, et diffèrent de celle de la première génération en micromatériaux pour les instruments spatiaux, parce que les nanomatériaux et les matériaux composites ont des facteurs plus importants et nécessaires pour le développement de la technologie spatial comme la durée de vie des satellites, l'efficacité des composants optique et l'augmentation du rendement des instruments.

Conclusion Générale

Le travail entrepris dans ce mémoire consiste à étudier théoriquement les matériaux composite et nanomatériaux pour les instruments spatiaux.

Cette étude se compose de la manière suivante :

- Dans une première phase, nous avons étudié les interactions lumière-matière ainsi que leur influence sur les instruments spatiaux. Le comportement face aux variations thermiques, électriques et physique, la stabilité à long terme, la vieillissement, et le comportement face à un flux important de particules.

On distingue que la durée de vie des instruments spatiaux est liée aux conditions de l'environnement spatial.

- Dans la seconde phase l'étude des matériaux composites et les nanomatériaux nous a permis de déduire que ces matériaux ont de meilleures propriétés mécaniques, thermiques, optiques, chimiques et électriques...etc.
- Dans la troisième phase nous avons faire une étude bibliographique sur un instrument spatiale (télescope spatial EIT (Extreme-UV Imaging Telescope)) cet instruments contient un miroir multicouches composées des matériaux composite et des nanomatériaux. Grace à ses matériaux, le fonctionnement du miroir est optimisé, cela est dû à la différence des propriétés des nanomatériaux, le défaut commit par un nanomatériau est corrigé par un autre.

A la fin on a conclure que les nanomatériaux et les matériaux composite sont des nouveaux matériaux nécessaires beaucoup plus pour les composants optiques et les semi-conducteurs pour améliorer leurs propriétés, le rendement et l'efficacité, et la durées de vie des instruments spatiaux.

Bibliographies

- [1] I.N. Toptygin, Cosmic Rays in Interplanetary Magnetic Fields, D.Redel Publ.Co., Dordrecht, 2005.
- [2] M. S. Longair, High Energy Astrophysics, second edition, Cambridge University press, 2004.
- [3] Cronin J.W., T.K. Graisser et S.P. Swordy, Sci. Amer. 276, January 44 (1997).
- [4] J. R. Hörandel, Journal of Physics : Conf. Series 47, A Review of Experimental Results at the Kneee,2006
- [5] T. K. Gaisser : Cosmic Ray and Particle Physics, Cambridge, 1990
- [6] V. S. Berezinsky, A. Z. Gazizov and A. Olinto, Astroparticle Physic, 20, On Astrophysical Solution to Ultra High Energy Cosmic Rays, 2002
- [7] R. Aloisio et al., Astropart. Phys. 27 (2007) 76-91
- [8] M. A. Shea, editor. XIX International Cosmic Ray Conference, volume 4, La Jolla, USA, 1985.
- [9] L'environnement terrestre, les rayonnements cosmiques et leurs interactions, David Bernad, Xavier Dumonceau, Vincent Lafon: I.U.P. G.S.I. technologie Desrayonnements Juin 1996.
- [10] B.Daniel Survey and Realization of Space Detectors 2009
- [11] B. Bengston and M. Moszinsky. Nucl. Instr. Meth., 117, 227, 1974.
- [12] V. V. Balashov; Interaction of particles and radiation with matter, Springer, (1997).
- [13] "Stopping Powers for Electrons and Positrons," ICRU Report No. 37 (1984).
- [14] M. J. Weber, "Scintillation: mechanisms and new crystals ", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, vol.527, p. 9_14, juil. 2004.
- [15] A. Raviart and V. Koechlin. Nucl. Instr. Meth., 29, 45, 1964.
- [16] L. Koblinger Nucl. Sci. Eng., 56, (1975) 218.
- [17] Wang H, Wang J, Deng X, Sun H, Shi Z, Gu Z, Liu Y. and Zhao Y. Biodistribution of carbon single-wall carbon nanotubes in mice. J Nanosci Nanotechnol. (2004).
- [18] Shakesheff A. J. Problems and solutions of current manufacture of nanoparticles. Nanomaterials- a risk to health at work - First International Symposium on Occupational Health Implications of Nanomaterials Buxton p94-102. (2004).

- [19] Waychunas G.A., Kim C.S., Banfield J.F. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments : unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *J. of Nanoparticle Research* 7 : 409-433 (2005).
- [20] Schmidt G. In: K.J. Klabunde (Ed.), *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, pp. 23– 24. (2001).
- [21] C. Solliard and P. Buffat. Variation de la maille cristalline de petits cristaux d'or par effet de taille. *J. Physique, Colloque C2 7 (38)*, 167–170 (1977).
- [22] D. Tomanek, S. Mukherjee, and K. H. Bennemann. Simple theory for the electronic and atomic structure of small clusters. *Phys. Rev. B* 28, 665 (1983).
- [23] P. Buffat and J. P. Borel. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A* 13, 2287 (1976).
- [24] A. P. Alivisatos. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem.* 100, 13226 (1996).
- [25] M. Haruta, T. Nakamura, S. Tsubota, and G. R. Bamwenda. The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation. *Catalysis Letters* 44, 83–87 (1997).
- [26] J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, M. I. Ortiz, and C. Ballesteros. Production of self-aligned metal nanocolumns embedded in an oxide matrix film. *Appl. Phys. Lett.* 88, 093107 (2006).
- [27] M. Haruta. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today* 36,153–166 (1997).
- [28] Marinova D. and McAleer M. *Nanotechnology* 14 R1–R7 (2003).
- [29] E. O. Hall. The deformation and aging of mild steel. iii. *Discuss. Proc. Phys. Soc., Ser. B*64, 747–753 (1951).
- [30] Y. M. Zhou, R. Asaki, K. Higashi, W. H. Soe, and R. Yamamoto. Sliding wear behavior of polycrystalline TiN/CrN multilayers against an alumina ball. *Surface and Coatings Technology* 130, 9–14 (2000).
- [31] J. C. Slonczewski. Current-driven excitation of magnetic multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.* 159, L1–L7 (1996).
- [32] T. Steiner. *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications*. Artech House Publishers (2004).
- [33] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag, Berlin (1995).

- [34] S. Link and M. A. El-sayed. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *J. Phys. Chem. B* 103, 8410–8426 (1999).
- [35] S. Matsui. Nanostructure fabrication using electron beam and its application to nanometer devices. *Proc. IEEE* 85, 629–643 (1997).
- [36] Marinova D. and McAleer M. *Nanotechnology* 14 R1–R7 (2003).
- [37] R. A. Wood, P. D. Townsend, N. D. Skelland, D. E. Hole, J. Barton, and C. N. Afonso. Annealing of ion implanted silver colloids in glass. *J. Appl. Phys.* (1993).
- [38] D. Babonneau, J. Briatico, F. Petroff, T. Cabioch, and A. Naudon. Structural and magnetic properties of Fe_x-C_{1-x} nanocomposite thin films. *J. Appl. Phys.* 87, 3432–3443 (2000).
- [39] S. H. Cho, S. Lee, D. Y. Ku, T. S. Lee, B. Cheong, W. M. Kim, and K. S. Lee. Growth behavior and optical properties of metal-nanoparticle dispersed dielectric thin films formed by alternating sputtering.
- [40] P. Zhou, G. You, J. Li, S. Wang, S. Qian, and L. Chen. Annealing effect of linear and nonlinear optical properties of Ag :Bi₂O₃ nanocomposite films. *Optics Express* 13, 1508–1514 (2005).
- [41] A. Dakka, J. Lafait, C. Sella, S. Berthier, M. Abd-Lefdil, J. C. Martin, and M. Maaza. Optical properties of Ag-TiO₂ nanocermet films prepared by cosputtering and multilayer deposition techniques. *Appl. Optics* 39, 2745–2753 (2000).
- [42] B. Wang and L. Zhang. Optical absorption of small Ag particles embedded in BaTiO₃ thin films. *Appl. Surf. Sci.* 133, 152–155 (1998).
- [43] Babonneau, F. Pailloux, J. P. Eymery, M. F. Denanot, and Ph. Guérin. Spontaneous organization of columnar nanoparticles in Fe-BN nanocomposite films. *Phys. Rev. B* 71, 035430 (2005).
- [44] J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, M. I. Ortiz, and C. Ballesteros. Production of self-aligned metal nanocolumns embedded in an oxide matrix film. *Appl. Phys. Lett.* 88, 093107 (2006).
- [45] F. Luis, F. Petroff, J. M. Torres, L. M. Garcia, J. Bartolomé, J. Carrey, and A. Vaurès. Magnetic relaxation of interacting Co clusters : crossover from two- to three-dimensional lattices. *Phys. Rev. Lett.* 88, 217205 (2002).

- [46] J. P. Barnes, A. K. Petford-Long, R. C. Doole, R. Serna, J. Gonzalo, A. Suarez-Garcia, C. N. Afonso, and D. Hole. Structural studies of Ag nanocrystals embedded in amorphous Al₂O₃ grown by pulsed laser deposition. *Nanotechnology* 13, 465–470 (2002).
- [47] D. Babonneau, F. Petroff, J. L. Maurice, F. Pettar, A. Vaurès, and A. Naudon. Evidence for a self-organized growth in granular Co/Al₂O₃ multilayers. *Appl. Phys. Lett.* 76, 2892 (2000).
- [48] A. Perez, P. Mélinon, V. Dupuis, B. Prevel, L. Bardotti, J. Tuailon-Combes, B. Masenelli, M. Treilleux, M. Pellarin, J. Lerme, E. Cottancin, M. Broyer, M. Jamet, M. Negrier, F. Tournus, and M. Gaudry. Nanostructured materials from clusters : Synthesis and properties. *Mater. Trans.* 421460
- [49] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, and M. Vollmer. Width of cluster plasmon resonances : Bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Phys. Rev. B* 48, 18178 (1993)
- [50] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, and A. Pérez. Magnetic anisotropy of a single cobalt nanoparticle. *Phys. Rev. Lett.* 86, 4676–4679 (2001).
- [51] C. Martet, M. Treilleux, B. Cabaud, G. Fuchs, and A. Hoareau. Optical properties of In-SiO_x cermets produced by low-energy cluster beam deposition. *J. Phys. D : Appl. Phys.* 30, 2788–2793 (1997).
- [52] Dufresne, A., "Etude de l'interface / interfase de composites modèles DGEBA-DDA / billes de verre par fluage thermostimulé, in Toulouse", Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse: Toulouse. p. 120. 1991
- [53] Belgacem, M.N. and Gandini, A., "Surface modification of cellulose fibers: a review". *Proceedings of the Annual Meeting of the Adhesion Society.* 27th: p. 483-486, 2004.
- [54] Bathias, C., "Matériaux composites". Dunod/ ed. L'Usine Nouvelle, ed. T.e. Ingénierie. Paris.432 p. 2005.
- [55] Pouzet S., Le Bolay N., Ricard A., Jousse F., Chemical synthesis and microwave properties of polypyrrole in polycarbonate matrix, *Synthetic Metals*, 55-57 (1993).
- [56] Berthelot, J.-M., "Matériaux composites : Comportement mécanique et analyse des structures." Masson ed " 1996.

- [57] Baley, C., Grohens, Y., and Pillin, I., "State of the art regarding biodegradable composites". *Revue des Composites et des Matériaux Avances*. 14(2): p. 135- 166, 2004.
- [58] Trejo-O'Reilly, J.-A., Cavaille, J.-Y., Belgacem, N.M., and Gandini, A., "Surface energy and wettability of modified cellulosic fibers for use in composite materials". *Journal of Adhesion*. 67(1-4): p. 359-374,1998.
- [59] P. Croce and B. Pardo, "Sur l'application des couches interférentielles a l'optique des rayons x et des neutrons," *Nouvelle Revue d'Optique Appliquée*, vol. 1, no. 4, pp. 229–232, 1970.
- [60] Mohanty, A.K., Misra, M., and Hinrichsen, G., "Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites : An overview." *Macromolecular Materials and Engineering*. 276/277: p. 1-24, 2000.
- [61] A. Vinogradov and B. Zeldovich, "Multilayer mirrors for x-ray and far-ultraviolet radiation," *Optics and Spectroscopy*, vol. 42, pp. 404–407, Apr. 1977.
- [62] R. F. Smith, J. Dunn, J. R. Hunter, J. Nilsen, S. Hubert, S. Jacquemot, C. Remond, R. Marmoret, M. Fajardo, P. Zeitoun, L. Vanbostal, C. L. Lewis, M. F. Ravet, and F. Delmotte, "Longitudinal coherence measurements of a transient collisional x-ray laser," *Opt. Lett.*, vol. 28, no. 22, pp. 2261–2263, 2003.
- [63] P. Croce and B. Pardo, "Sur l'application des couches interférentielles a l'optique des rayons x et des neutrons," *Nouvelle Revue d'Optique Appliquée*, vol. 1, no. 4, pp. 229–232, 1970.
- [64] J. W. M. DuMond and J. P. Youtz, "Selective x-ray diffraction from artificially stratified metal films deposited by evaporation," *Phys. Rev.*, vol. 48, p. 703.
- [65] J. P. Chambaret, F. Canova, R. Martens, G. Lopez-Cheriaux, G. Mourou, A. Cotel, C. L. Blanc, F. Druon, P. Georges, N. Forget, F. Ple, and M. Pittman, "Ile 25pw single laser beamline: The french step for the european extreme light infrastructure (eli)," *Quantum Electronics and Laser Science Conference*, 2007. QELS '07, pp. 1–2, 2007.
- [66] G. A. Mourou, C. L. Labaune, M. Dunne, N. Naumova, and V. T. Tikhonchuk, "Relativistic laser-matter interaction: from attosecond pulse generation to fast ignition," *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 49, no. 12B, pp. B667–B675, 2007.

- [67] A. D. Rousseau, D. L. Windt, B. Winter, L. Harra, H. Lamoureux, and F. Eriksson, “Stability of euv multilayers to long-term heating, and to energetic protons and neutrons, for extreme solar missions,” vol. 5900, p. 590004, SPIE, 2005.
- [68] E. Gerstner, “Laser physics: Extreme light,” *Nature*, vol. 446, pp. 16–18, March 2007.
- [69] P. Zeitoun, P. Balcou, S. Bucourt, F. Delmotte, G. Dovillaire, D. Douillet, J. Dunn, G. Faivre, M. Fajardo, K. Goldberg, S. Hubert, J. Hunter, M. Idir, S. Jacquemot, S. Kazamias, S. le Pape, X. Levecq, C. Lewis, R. Marmoret, P. Mercère, A. Morlens, P. Naulleau, M. Ravet, C. Rémond, J. Rocca, R. Smith, P. Troussel, C. Valentin, and L. Vanbostal, “Recent developments in x-uv optics and x-uv diagnostics,” *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 78, pp. 983–988, Mai 2004.
- [70] D. Evans and J. Katzenstein, “Laser light scattering in laboratory plasmas,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 12, pp. 207–271, January 1969.
- [71] F. Delmotte, M.-F. Ravet, F. Bridou, F. Varnière, P. Zeitoun, S. Hubert, L. Vanbostal, and G. Soullie, “X-ray-ultraviolet beam splitters for the michelson interferometer,” *Appl. Opt.*, vol. 41, no. 28, pp. 5905–5912, 2002.
- [72] L. Golub and D. M. Hassler, “High resolution coronal imaging with multilayers,” *Advances in Space Research*, vol. 29, pp. 1999–2008, June 2002.
- [73] E. M. Gullikson, P. Denham, S. Mrowka, and J. H. Underwood, “Absolute photoabsorption measurements of mg, al, and si in the soft-x-ray region below the L_{2,3} edges,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 16283–16288, Jun 1994.
- [74] Kois, J., Ganchev, M., Kaelin, M., Bereznev, S., Tzvetkova, E., Volobujeva, O., Stratieva, N. & Tiwari, A. N. Electrodeposition of Cu–In–Ga thin metal films for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells. *Thin Solid Films*, 516, 5948-5952 (2008).
- [75] I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi, *Progress in photovoltaics : Research and Applications*, 16 235-239(2008).
- [76] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To and R. Noufi, “19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Solar Cell with 81.2% Fill Factor”, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol.16, pp.235-239, 2008.
- [77] T. Nakada and M. Mizutani, “18% Efficiency Cd-Free Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells Fabricated Using Chemical Bath Deposition (CBD)-ZnS Buffer Layers”, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, vol.41, pp.L165- L167, 2002.
- [78] P. Pranyies, «Implantation de filtres allumettes sur un plan focal », presented at CNESCCT Assemblages optiques complexes, Toulouse, France, 12-13 June 2008.

Résumé

Dans ce travail on va faire une étude théorique sur les nanomatériaux et les matériaux composite dans le domaine de la technologie spatial. Les différentes propriétés des matériaux seront présentées, ainsi que les instruments spatiaux qui sont constituées des composants optiques et optoélectroniques. Les conditions d'environnement et de travail de ces instruments seront aussi present en compte.

ملخص

لقد قمنا في هذا العمل بدراسة نظرية حول المواد النانوية و المواد المركبة في مجال تكنولوجيا الفضاء، و قد قمنا بعرض خصائص هذه المواد وكذلك دراسة مدي تأثيرها بالمحيط الفضائي وتطبيقاتها في مختلف الأجهزة الفضائية المتكونة من عناصر بصرية و إلكتروبصرية و في الأخير استنتجنا مدي فعالية و أهمية تطبيق هذه المواد .