

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF



جامعة الشاذلي بن جديد - الطارف

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

# MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

## Thème

# CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE POUDRES DE Si-P

Présenté par :  
M<sup>elle</sup> GASMI Fatma Zohra

Dirigé par :  
Pr. TEBIB Wassila

## Jury de soutenance :

|                                 |               |        |                     |
|---------------------------------|---------------|--------|---------------------|
| Dr. BENSEBAA Zohra              | Présidente    | M.C.B. | Université -El Tarf |
| Dr. TEBIB Wassila               | Rapporteur    | Prof.  | Université -El Tarf |
| M <sup>elle</sup> HARKATI Sarra | Co-Rapporteur | Doct.  | Université -El Tarf |
| Dr. LAMROUS Douniazed           | Examinatrice  | M.C.B. | Université -El Tarf |

Année Universitaire : 2020/2021

# Remerciements

*Je remercie d'abord et avant tout, DIEU le tout puissant de m'avoir donné la santé, le courage et la patience pour réaliser ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de physico-Chimie des matériaux (LPCM) de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université Chadli Bendjedid El-tarf.*

*Je tiens à remercier profondément, mon encadrant, **M<sup>me</sup> TEBIB Wassila**, Professeur de L'Université Chadli Bendjedid El-tarf pour ses encouragements, ses directives, ses précieux conseils ainsi que pour le temps qu'elle a investi pour mener à bien ce travail.*

*Je remercie, **M<sup>lle</sup> HARKATI Sarra**, Doctorante en physique du LPCM et Co-encadrant de ce travail pour ses encouragements et son aide très efficace.*

*Je tiens à remercier également **M<sup>me</sup> BENSEBAA Zohra**, Docteur de l'Université Chadli Bendjedid El-tarf, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi à **M<sup>me</sup> LAMROUS Douniazed**, Docteur de l'Université Chadli Bendjedid, El-tarf, pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail.*

*Un grand Merci à **M<sup>me</sup> BOUKEFFA Saida** Doctorante en physique au LPCM pour les mesures DRX et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail surtout **M<sup>lle</sup> BRINIS Marwa** Doctorante en physique du LPCM pour la formation sur logiciels.*

*Un remerciement très spécial à mes chers parents-que Dieu les protège- pour le soutien qu'ils m'ont toujours apporté.*

**M<sup>lle</sup> GASMI Fatma Zohra**

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes chers parents pour leur soutien, aide et amour ;*

*Mes frères et ma sœur ;*

*Mes amis et camarades ;*

*Toute ma famille ;*

*Tous ceux qui me sont chers.*

**Fatma Zohra**



## SOMMAIRE

|                            |    |
|----------------------------|----|
| LISTE DES FIGURES.....     | 01 |
| LISTE DES TABLEAUX.....    | 03 |
| LISTE DES SYMBOLES.....    | 04 |
| INTRODUCTION GÉNÉRALE..... | 06 |

### ***CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE*** 07

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. LES NANOMATÉRIAUX .....                                                 | 08 |
| 1.1. Définition.....                                                       | 08 |
| 1.2. Structure .....                                                       | 08 |
| 1.3. Classification .....                                                  | 11 |
| 1.3.1. Cluster d'atomes .....                                              | 11 |
| 1.3.2. Multicouches nanocristallines et films minces polycristallins ..... | 11 |
| 1.3.3. Matériaux nanophasés .....                                          | 12 |
| 1.4. Caractéristiques des nanomatériaux .....                              | 13 |
| 1.4.1. Atomes en surface .....                                             | 13 |
| 1.4.2. Énergie de surface et tension élevées .....                         | 14 |
| 1.5. Propriétés des nanomatériaux .....                                    | 15 |
| 1.5.1. La dureté .....                                                     | 15 |
| 1.5.2. La ductilité .....                                                  | 16 |
| 1.5.3. Énergie et diffusion .....                                          | 17 |
| 1.6. Procédés d'élaboration .....                                          | 17 |
| 2. LES PHOSPHURES DE SILICIUM .....                                        | 18 |
| 2.1. Diagramme d'équilibre du système Si-P .....                           | 19 |
| 2.2. Structures des phosphures de silicium .....                           | 21 |
| 2.2.1. Le phosphure SiP .....                                              | 22 |
| 2.2.2. Le phosphure SiP <sub>2</sub> .....                                 | 22 |
| 3. TRAVEAUX ANTÉRIEURS .....                                               | 23 |
| 4. CONCLUSION .....                                                        | 24 |

### ***CHAPITRE II : TECHNIQUE EXPÉRIMENTALES*** 25

#### ***ET MÉTHODES DE CALCULS***

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| 1. LE BROyage MÉCANIQUE HAUTE ÉNERGIE ..... | 26 |
|---------------------------------------------|----|

|                                                                                                    |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1.1. Définition .....                                                                              | 26     |
| 1.2. Principe.....                                                                                 | 27     |
| 1.3. Paramètres de contrôle du broyage .....                                                       | 28     |
| 1.3.1. La nature des poudres.....                                                                  | 28     |
| 1.3.2. Types de broyeurs.....                                                                      | 29     |
| 1.3.3. Intensité, Température et temps de broyage .....                                            | 30     |
| 1.3.4. Le rapport massique bille / poudres .....                                                   | 31     |
| 1.3.5. L'atmosphère de broyage .....                                                               | 31     |
| 1.4. Transformations de phase .....                                                                | 32     |
| 2. ELABORATION DES POUDRES DE PHOSPHURES DE SILICIUM .....                                         | 32     |
| 2.1. Conditions d'élaboration.....                                                                 | 32     |
| 2.2. Principe de fonctionnement du broyeur planétaire type <i>Retsch PM400</i> .....               | 33     |
| 3. CARACTÉRISATION DES POUDRES BROYÉES.....                                                        | 33     |
| 3.1. Conditions de mesure.....                                                                     | 33     |
| 3.2. Principe de fonctionnement du diffractomètre de rayons X.....                                 | 34     |
| 3.3. Affinement des diffractogrammes de rayone X .....                                             | 35     |
| 3.3.1. La théorie de <i>Reitveld</i> .....                                                         | 35     |
| 3.3.2. Calcul du paramètre de maille .....                                                         | 36     |
| 3.3.3. Calcul de la taille de grain et du taux de microcontraintes .....                           | 37     |
| 3.3.4. Calcul de la densité de dislocations .....                                                  | 37     |
| 4. CONCLUSION .....                                                                                | 38     |
| <br><b>CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS</b>                                                 | <br>39 |
| 1. ÉTUDE STRUCTURALE .....                                                                         | 40     |
| 1.1. Analyse des diffractogrammes de rayons X .....                                                | 40     |
| 1.2. Diffractogrammes de rayons X du $\text{Si}_{60}\text{P}_{40}$ (mass.%) broyé pendant 1h.....  | 41     |
| 1.3. Diffractoframmes de rayons X du $\text{Si}_{60}\text{P}_{40}$ (mass.%) broyé pendant 2h ..... | 44     |
| 1.4. Diffractogrammes de rayons X du $\text{Si}_{60}\text{P}_{40}$ (mass.%) broyé pendant 3h ..... | 45     |
| 1.5 . Évolution des paramètres cristallins.....                                                    | 47     |
| 1.5.1. Le phosphore.....                                                                           | 47     |
| 1.5.2. Le silicium .....                                                                           | 48     |
| 1.5.3. Le phosphure $\text{SiP}_2$ .....                                                           | 49     |
| 1.5.4. Le phosphure $\text{SiP}$ .....                                                             | 50     |
| 2. ÉTUDE MICROSTRUCTURALE .....                                                                    | 51     |

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| 2.1. Évolution de la taille moyenne des grains ..... | 51 |
| 2.2. Évolution des taux de microcontraintes .....    | 52 |
| 2.3. Évolution des proportions de phases .....       | 54 |
| 2.4. Évolution des densités de dislocations .....    | 55 |
| 3. CONCLUSION.....                                   | 56 |
| CONCLUSION GÉNÉRALE.....                             | 58 |
| BIBLIOGRAPHIE.....                                   | 59 |
| WEBOGRAPHIE.....                                     | 64 |

## LISTE DES FIGURES

| <i>Figure</i>        | <i>Titre</i>                                                                                                                                                                                                                                                                      | <i>Page</i> |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>Figure (1.1)</b>  | <i>Orientation cristallographique dans un matériau.</i>                                                                                                                                                                                                                           | <b>08</b>   |
| <b>Figure (1.2)</b>  | <i>Schéma d'un nanomatériau bidimensionnel.</i>                                                                                                                                                                                                                                   | <b>09</b>   |
| <b>Figure (1.3)</b>  | <i>Variation de fraction atomique en fonction de la taille de grain.</i>                                                                                                                                                                                                          | <b>10</b>   |
| <b>Figure (1.4)</b>  | <i>Classification des nanomatériaux selon leur dimensionnalité.</i>                                                                                                                                                                                                               | <b>11</b>   |
| <b>Figure (1.5)</b>  | <i>Pourcentage d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium en fonction de son diamètre.</i>                                                                                                                                                                    | <b>13</b>   |
| <b>Figure (1.6)</b>  | <i>Les deux approches de fabrication des nanomatériaux.</i>                                                                                                                                                                                                                       | <b>18</b>   |
| <b>Figure (1.7)</b>  | <i>Structure des phosphores blancs, rouges et noir.</i>                                                                                                                                                                                                                           | <b>19</b>   |
| <b>Figure (1.8)</b>  | <i>Diagramme d'équilibre du système Si-P.</i>                                                                                                                                                                                                                                     | <b>20</b>   |
| <b>Figure (1.9)</b>  | <i>Variation de l'enthalpie de formation dans le système <math>P_x-Si_{1-x}</math>.</i>                                                                                                                                                                                           | <b>21</b>   |
| <b>Figure (1.10)</b> | <i>Représentation de la maille et la structure de phosphore SiP : (a) la maille élémentaire, (b) la structure du phosphore SiP.</i>                                                                                                                                               | <b>22</b>   |
| <b>Figure (1.11)</b> | <i>Représentation de la maille et la structure du phosphore <math>SiP_2</math> : (a) la maille élémentaire (b) la structure du phosphore <math>SiP_2</math>.</i>                                                                                                                  | <b>22</b>   |
| <b>Figure (2.1)</b>  | <i>Principe de broyage mécanique : formation d'agrégats par chocs mécanique.</i>                                                                                                                                                                                                  | <b>27</b>   |
| <b>Figure (2.2)</b>  | <i>Les différents états de l'évolution de poudres élémentaires sous broyage.</i>                                                                                                                                                                                                  | <b>28</b>   |
| <b>Figure (2.3)</b>  | <i>Schéma de différents broyeurs.</i>                                                                                                                                                                                                                                             | <b>30</b>   |
| <b>Figure (2.4)</b>  | <i>Equipement d'élaboration : (a) Broyeur planétaire Retsch PM400, (b) Boite à gants type Plas-LabsInc.</i>                                                                                                                                                                       | <b>32</b>   |
| <b>Figure (2.5)</b>  | <i>Schéma de fonctionnement du broyeur planétaire et du mouvement à l'intérieure des jarres.</i>                                                                                                                                                                                  | <b>33</b>   |
| <b>Figure (2.6)</b>  | <i>Diffractomètre de rayons X Bruker D8.</i>                                                                                                                                                                                                                                      | <b>34</b>   |
| <b>Figure (2.7)</b>  | <i>Réflexion des rayons X par les plans réticulaires de distance d.</i>                                                                                                                                                                                                           | <b>34</b>   |
| <b>Figure (3.1)</b>  | <i>Évolution des diffractogrammes de rayons X du mélange <math>Si_{60}P_{40}</math> (mass.%) en fonction du temps de broyage</i>                                                                                                                                                  | <b>40</b>   |
| <b>Figure (3.2)</b>  | <i>Affinement Reitveld du diffractogramme de rayons X du mélange <math>Si_{60}P_{40}</math> (mass.%) broyé pendant 1 h.</i>                                                                                                                                                       | <b>41</b>   |
| <b>Figure (3.3)</b>  | <i>Représentation des sous spectres des phases utilisées dans l'affinement Reitveld du diffractogramme de rayons X du mélange <math>Si_{60}P_{40}</math> (mass.%) broyé pendant 1h et les formes des grains : (a) Si, (b) <math>SiP_2</math>.</i>                                 | <b>43</b>   |
| <b>Figure (3.4)</b>  | <i>Affinement Reitveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudre <math>Si_{60}P_{40}</math> (mass.%) broyé pendant 2 h.</i>                                                                                                                                             | <b>44</b>   |
| <b>Figure (3.5)</b>  | <i>Représentation des sous spectres des pics les plus intenses et les formes des grains des phases : (a) <math>SiP_2</math>, (b) Si, (c) SiP, (d) P de l'affinement Reitveld du diffractogramme de rayons X du mélange <math>Si_{60}P_{40}</math> (mass.%) broyé pendant 2 h.</i> | <b>45</b>   |

|                      |                                                                                                                                                                                                                                                                         |           |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figure (3.6)</b>  | <i>Affinement Reitveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudre <math>\text{Si}_{60}\text{P}_{40}</math> (mass.%) broyé pendant 3 h.</i>                                                                                                                     | <b>46</b> |
| <b>Figure (3.7)</b>  | <i>Représentation des sous spectres des pics les plus intenses et les formes des grains des phases : (a) Si, (b) SiP, (c) P de l'affinement Reitveld du diffractogramme de rayons X du mélange <math>\text{Si}_{60}\text{P}_{40}</math> (mass.%) broyé pendant 3 h.</i> | <b>47</b> |
| <b>Figure (3.8)</b>  | <i>Evolution du paramètre de maille « a » du phosphore en fonction du temps de broyage .</i>                                                                                                                                                                            | <b>48</b> |
| <b>Figure (3.9)</b>  | <i>Évolution du paramètre de maille «a» de la structure Si en fonction du temps de broyage.</i>                                                                                                                                                                         | <b>48</b> |
| <b>Figure (3.10)</b> | <i>Evolution du paramètre de maille « a » de la structure <math>\text{SiP}_2</math> en fonction du temps de broyage.</i>                                                                                                                                                | <b>49</b> |
| <b>Figure (3.11)</b> | <i>Evolution du paramètre de maille « a », « b » et « c » de la structure SiP en fonction du temps de broyage .</i>                                                                                                                                                     | <b>50</b> |
| <b>Figure (3.12)</b> | <i>Evolution de la taille moyenne des grains, <math>\langle L \rangle</math>, des différentes phases en fonction du temps de broyage.</i>                                                                                                                               | <b>51</b> |
| <b>Figure (3.13)</b> | <i>Évolution des taux de microcontraintes en fonction du temps de broyage des phases Si, P et <math>\text{SiP}_2</math>.</i>                                                                                                                                            | <b>52</b> |
| <b>Figure (3.14)</b> | <i>Évolution des taux de microcontraintes et tailles des grains du phosphure SiP en fonction du temps de broyage.</i>                                                                                                                                                   | <b>53</b> |
| <b>Figure (3.15)</b> | <i>Évolution des proportions de phases des réactants P et Si en fonction du temps de broyage.</i>                                                                                                                                                                       | <b>54</b> |
| <b>Figure (3.16)</b> | <i>Evolution des proportions des phosphures dans le mélange <math>\text{Si}_{60}\text{P}_{40}</math> (mass.%) en fonction du temps de broyage.</i>                                                                                                                      | <b>55</b> |
| <b>Figure (3.17)</b> | <i>Evolution de la densité de dislocation des phases en fonction du temps de broyage.</i>                                                                                                                                                                               | <b>56</b> |

## ***LISTE DES TABLEAUX***

| <b><i>Tableau</i></b>       | <b><i>Titre</i></b>                                                                                              | <b><i>Page</i></b> |
|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| <b><i>Tableau (1.1)</i></b> | <i>Les différentes familles des nanomatériaux.</i>                                                               | <b>12</b>          |
| <b><i>Tableau (1.2)</i></b> | <i>Relation entre le nombre total d'atomes présents dans les clusters et le pourcentage d'atomes de surface.</i> | <b>14</b>          |
| <b><i>Tableau (1.3)</i></b> | <i>Réactions invariantes qui se produisent dans le système Si-P</i>                                              | <b>20</b>          |
| <b><i>Tableau (1.4)</i></b> | <i>Les différentes phases du système Si-P.</i>                                                                   | <b>21</b>          |

## LISTE DES SYMBOLES

|                      |                                                          |
|----------------------|----------------------------------------------------------|
| $C_t$                | : Fraction volumique d'interface.                        |
| $\Delta$             | : Épaisseur moyenne des joints de grains.                |
| $d$                  | : Taille moyenne des grains.                             |
| $\Delta G_s$         | : Énergie de Gibbs.                                      |
| $\gamma$             | : Énergie de surface spécifique.                         |
| $S_s$                | : Surface interne.                                       |
| $\Delta H_s$         | : Énergie de surface.                                    |
| $N_A$                | : Nombre d'Avogadro.                                     |
| $S_a$                | : Surface par atome.                                     |
| $F$                  | : Force tangentielle de surface.                         |
| $a$                  | : Paramètre de maille.                                   |
| $P_L$                | : Tension de Laplace.                                    |
| $R$                  | : Rayon des nanoparticules.                              |
| $\sigma$             | : Limite élastique.                                      |
| $\sigma_0$           | : Contrainte du réseau.                                  |
| $K$                  | : Constante ( $K=0.9$ ).                                 |
| $G^*$                | : Enthalpie libre.                                       |
| $L$                  | : Taille des grains.                                     |
| $\gamma_s$           | : Énergie superficielle.                                 |
| $K_0$                | : Coefficient de distribution.                           |
| $n$                  | : Ordre de diffraction.                                  |
| $\lambda$            | : Longueur d'onde des rayons X incident.                 |
| $\theta$             | : Angle de Bragg.                                        |
| $d_{h,k,l}$          | : Distance interréticulaire.                             |
| $h, k \text{ et } l$ | : Indice de Miller.                                      |
| $M$                  | : Fonction résidu.                                       |
| $Y_i$                | : Intensité observée.                                    |
| $Y_{ci}$             | : Intensité calculée.                                    |
| $w_i$                | : Poids associé à l'intensité $Y_i$ .                    |
| $Y_{bi}$             | : Intensité du bruit de fond à la position $2\theta_i$ . |
| $S$                  | : Facteur d'échelle.                                     |

|                                  |                                                                             |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| $J_{\Phi k}$                     | : Facteur de multiplicité de la $K^{i\text{ème}}$ réflexion.                |
| $L_{P\Phi k}$                    | : Facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation pour les rayons X. |
| $O_{\Phi k}$                     | : Facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle.             |
| $A$                              | : Facteur d'absorption.                                                     |
| $F_{\Phi k}$                     | : Facteur de structure.                                                     |
| $\Omega_{i\Phi k}$               | : Fonction de profil des pics.                                              |
| $R_p$                            | : Facteurs de profil.                                                       |
| $R_{wp}$                         | : Facteur de profil pondéré.                                                |
| $R_{exp}$                        | : Facteur de profil attendu.                                                |
| $N$                              | : Nombre de points du diagramme de diffraction expérimental.                |
| $P$                              | : Nombre de paramètres affinés.                                             |
| $\chi^2$                         | : Paramètre de qualité de l'affinement.                                     |
| $\beta$                          | : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.                               |
| $\beta_f$                        | : Contribution de la gaussienne.                                            |
| $\sigma$                         | : Déformation relative.                                                     |
| $\rho$                           | : Densité de dislocations.                                                  |
| $b$                              | : Vecteur de Burgers.                                                       |
| $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ | : Taux de microdéformations.                                                |
| $\langle L \rangle$              | : Taille moyenne des grains.                                                |
| $\Delta H$                       | : Variation de l'enthalpie de formation.                                    |

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'énergie solaire est reconnue comme l'une des sources les plus prometteuses d'énergie propre et inépuisable. Cependant, la pénurie de matières premières avec une grande pureté et un faible coût limite son approvisionnement. L'utilisation relativement peu coûteuse de silicium de qualité métallurgique moins cher comme matière première pour la production du silicium de qualité solaire à grande échelle est l'un des moyens de fabriquer des cellules solaires par des techniques complexes. A ce stade, les niveaux de ces impuretés doivent être contrôlés strictement car ils agissent comme des dopants qui déterminent l'efficacité des cellules.

Le dopage dans les nanocristaux de *Si* est actuellement un grand défi pour développer les nano-dispositifs de haute performance. Basé sur le *Si* nanocristallin, la nouvelle génération de diode électroluminescente (*Mu et al., 2014*), les cellules solaires (*Song-Mao et al., 2014 ; Cao et al., 2015*), les mémoires non volatiles (*De Salvo et al., 2001*), les photodétecteurs (*Yu et al., 2016*) et d'autres dispositifs ont été largement étudié. Pour continuer à concevoir et à améliorer les dispositifs à base de *Si*, il est important de réaliser le dopage efficace dans les nanocristaux de *Si* pour obtenir des échantillons comme dans leur homologue micrométrique via le dopage au phosphore (*P*). Cependant, une question reste ouverte pour comprendre l'effet du dopant dans les nanocristaux de *Si* à travers peu d'études réalisées (*Arduca et al., 2017 ; Li et al., 2018 ; Chen et al., 2020*).

L'objectif de ce travail de recherche est d'optimiser les conditions d'élaboration du binaire *Si-P* stable par broyage mécanique haute énergie, à partir de poudres élémentaires de silicium et phosphore rouge, en utilisant un broyeur planétaire de type *Retsch PM400*. Les changements structuraux et microstructuraux seront suivis par la diffraction des rayons *X* et affinés grâce au logiciel *MAUD* basé sur la méthode *Rietveld* dans le but est de comprendre le mécanisme de formation des phosphures de silicium nanostructurés à l'état solide.

Ce manuscrit est structuré en une introduction générale et trois chapitres. Le premier chapitre traitera des généralités sur les nanomatériaux ainsi que les phosphures de silicium. Le second chapitre sera consacré aux techniques d'élaboration et de caractérisation à savoir : le broyage mécanique à haute énergie et la diffraction des rayons *X* ainsi qu'aux théories de calculs. Le troisième chapitre sera consacré à la présentation et la discussion de nos résultats. Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et les perspectives de ce travail de recherche. A la fin, une riche bibliographie et webographie est présentée.

# Chapitre I

## *Synthèse Bibliographique*

*Ce chapitre présente un rappel bibliographique sur les notions de base des nanomatériaux leurs classification, leurs propriétés physiques et procédés de fabrication. De ce chapitre nous présentons le système Si-P et les travaux antérieurs le concernant.*

## 1. LES NANOMATÉRIAUX

### 1.1. Définition

Un nano-matériau est un matériau composé ou constitué de nano-objets dont les dimensions sont comprises entre  $1$  et  $100\text{ nm}$  et présentant des propriétés spécifiques à l'échelle nanométrique. Les nano-objets peuvent apparaître sous forme de particules, fibres, tubes, couches minces ou de constituants structurels (Gaffet, 2008). Ces matériaux peuvent être classés selon trois familles :

- Les matériaux nano-renforcés :

Les nano-objets sont compacts ou produit dans une matrice pour fournir de nouvelles fonctions ou modifier des propriétés physiques (Gaffet, 2008).

- Les matériaux nanostructurés en surface :

Les nano-objets sont composés des éléments de revêtement de surface. Les processus de manufacture de ces revêtements de surface sont basés sur les principes de dépôt physique ou chimique (Gaffet, 2008).

- Les matériaux nanostructurés en volume :

Les nano-objets peuvent aussi être des objets de matériau massif grâce à leur structure nanométrique intrinsèque (porosité, microstructure, réseau nanocristallin) (Gaffet, 2008).

### 1.2. Structure

La structure des nanomatériaux est représentée sur la figure (1.1). Cette structure est constituée de deux parties (Popa, 2008) :

- Les grains cristallisés sont définies comme un ensemble d'atome au même réseau cristallin de la même orientation (Popa, 2008).
- Les joints de grains (l'interface entre deux grains adjacentes dirigée différemment) est une région atomique plus ou moins désordonnés qui permet d'adapter la désorientation entre deux grains (Godon, 2010). Selon (Gleiter, 1989), la structure des joints de grains des nanomatériaux est différente de celle des matériaux de taille de grains d'  $1\mu\text{m}$ .

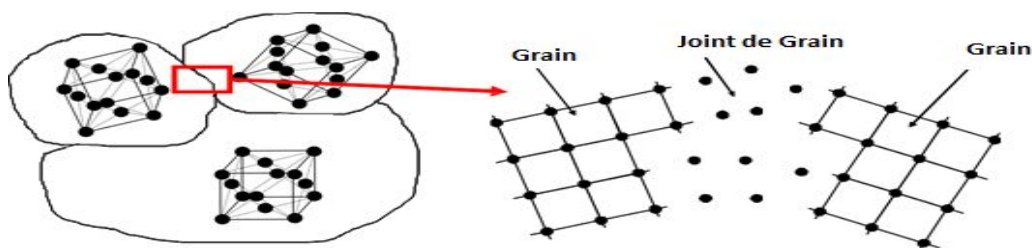
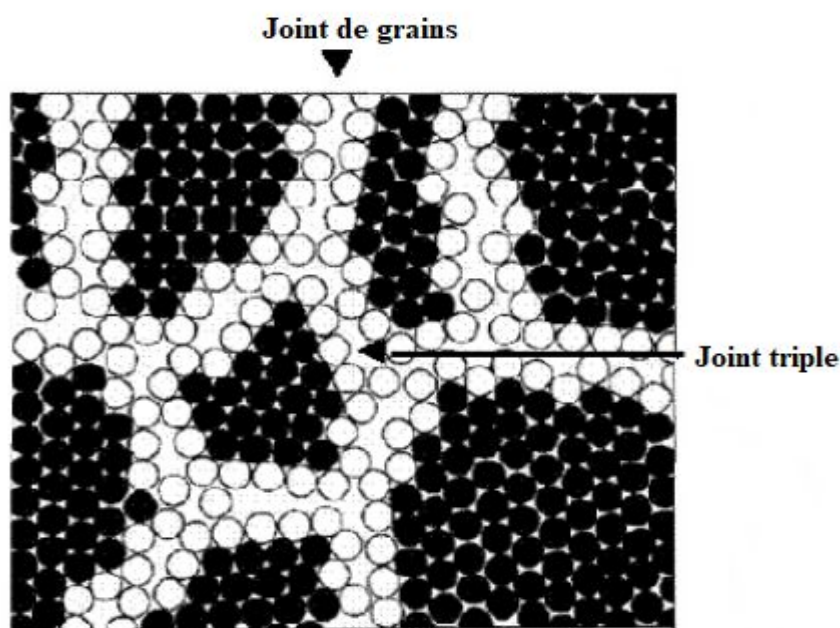


Figure (1.1) : Orientation cristallographique dans un matériau (Godon, 2010).

Pour mieux montrer la structure d'un nanomatériau la figure (1.2) représente un schéma d'un nanomatériau bidimensionnel qui illustre la localisation des joints de grains et des joints triples où : les points noirs illustrent les atomes des grains et les points blancs les atomes des zones intergranulaires (région de transition entre deux grains voisins). Les atomes intergranulaires sont divisés en deux types :

- Les atomes situés entre deux grains (joint de grains) ;
- Les atomes situés entre au moins trois grains (joint multiples) (Afsset, 2006).



**Figure (1.2) :** Schéma d'un nanomatériau bidimensionnel (Afsset, 2006).

Les matériaux nanocristallins sont caractérisés par une grande fraction de volume des joints de grains. Cette fraction volumique peut modifier considérablement leurs propriétés physiques, mécaniques et chimiques par rapport aux matériaux polycristallins à gros grains qui ont des tailles de grain comprise entre 10 et 300  $\mu\text{m}$  (Mayers et al., 2006).

En supposant que les grains possèdent une forme sphérique ou cubique, la fraction volumique d'interface est donnée par l'expression suivant :

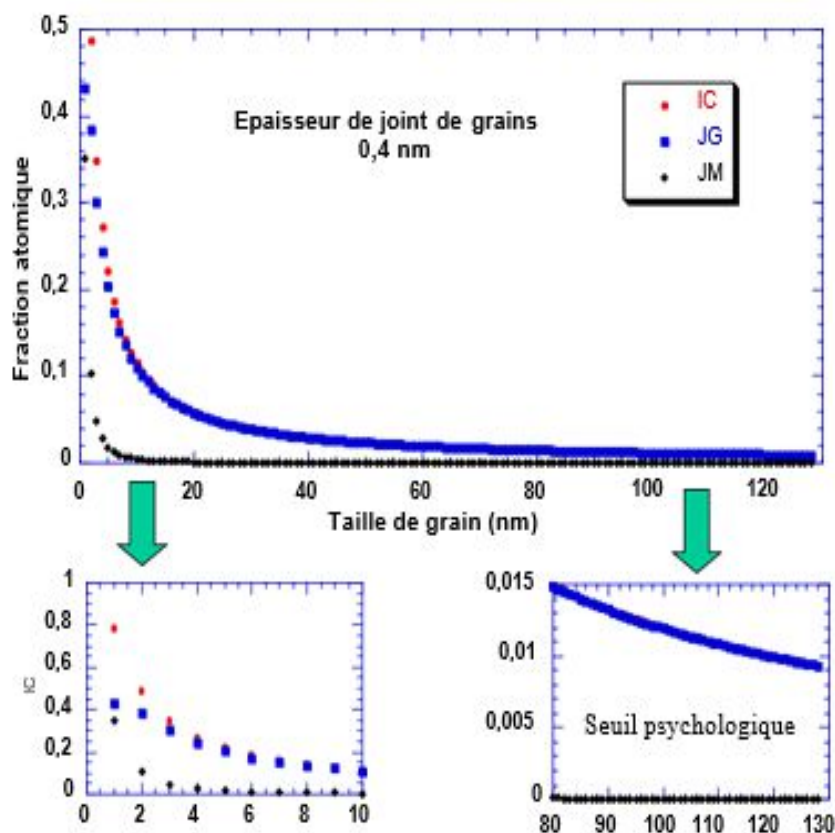
$$C_i = 3\Delta/d \quad (1.1)$$

Avec :

$\Delta$  : l'épaisseur moyenne des joints de grains.

$d$  : la taille moyenne des grains (Mutschele et al., 1987).

Pour mieux comprendre la relation qui relie la fraction volumique des joints de grains à la taille des cristallites, on peut considérer la figure (1.3) qui représente la fraction volumique en fonction de la taille de grain.



**Figure (1.3):** Variation de fraction atomique en fonction de la taille de grain. IC : La fraction d'atomes dans les zones inter granulaires, JC : La fraction d'atomes situés dans les joints de grains, JM : la fraction d'atomes dans les joints multiples (Afsset, 2006).

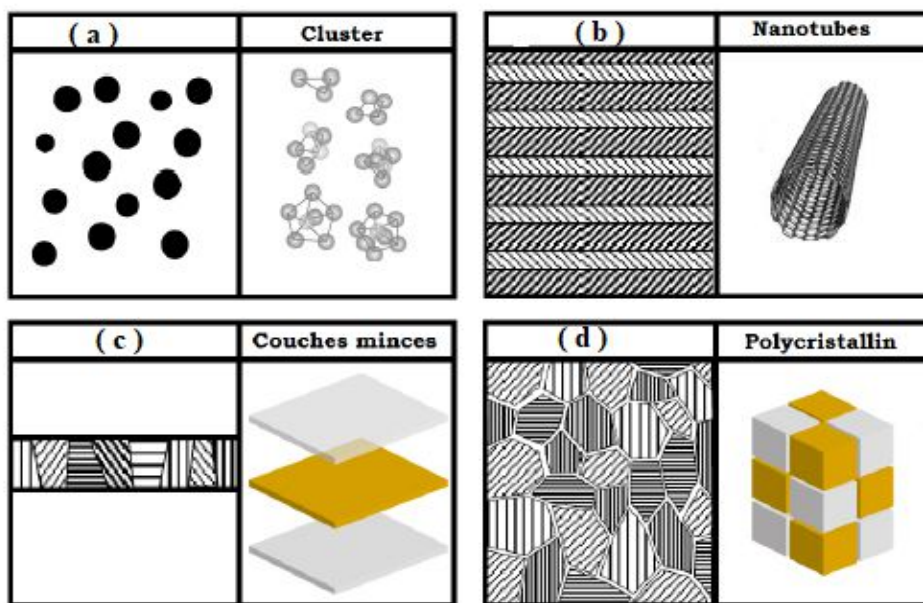
La courbe rouge montre la fraction d'atomes situés dans les régions intergranulaires (proportion du nombre de points blanc sur le nombre de points blanc et noirs) en fonction de la taille des grains. La courbe bleue montre la fraction d'atomes dans les joints de grains et la courbe noire montre la fraction d'atomes dans les joints multiples.

L'agrandissement (à droite) montre qu'à environ 100 nm de taille de grain ; 1% environ des atomes sont dans les régions intergranulaires (en particulier dans les joints de grains) n'est plus considérée comme négligeable.

L'agrandissement (à gauche) montre que pour la taille de grain d'environ 2 nm, 50% des atomes sont dans les régions intergranulaires et pour la taille de grain 1 nm, il y a beaucoup d'atomes dans les joints de grains que dans les joints multiples (Afsset, 2006).

### 1.3. Classification

Les nanomatériaux sont classés suivant leurs dimensionnalités en quatre catégories, Fig.(1.4). 0-Dimension **(a)** : Clusters d'atomes, 1-Dimension **(b)** : Multicouches nanocristallines nanotubes, 2-Dimension **(c)** : Couches minces polycristallins, 3-Dimension **(d)** : Matériaux nanophasés polycristallin (Ricaud, 1993).



**Figure (1.4) :** Classification des nanomatériaux selon leur dimensionnalité (Ricaud, 1993).

#### 1.3.1. Clusters d'atomes

Un cluster c'est un agrégat d'un nombre de particules détachables, compris entre 2 et  $10^6$  ; où  $n$  peut atteindre 6 ou 7 (Adlim, 2006), ce dernier est obtenue à partir d'une phase vapeur sursaturée. L'étude des propriétés chimiques et physiques des clusters permet d'explorer la transition progressive des systèmes atomiques ou moléculaires vers la matière condensée. Les clusters fournissent vraiment un système unique pour comprendre les mécanismes comme la nucléation, l'adsorption ou les transitions de phases (Guérault, 2000).

#### 1.3.2. Multicouches nanocristallines et films minces polycristallins

Dans cette catégorie sont regroupés les matériaux à nanocouches, dans lesquels la dimension nanométrique caractérise l'épaisseur du revêtement formé d'un composé nanocristallin (1 dimension), ou polycristallin (2 dimensions). Le matériau multicouche est engendré lorsqu'on fait croître plusieurs films minces monocristallins d'épaisseurs nanométriques. Les multicouches composées de couches monocristallines possèdent la même structure cristalline. Ils présentent alors aux interfaces un arrangement atomique parfait et sont

appelées super-réseaux. En dehors de ce cas idéal, l'épaisseur des interfaces sera plus grande que la solubilité mutuelle entre les matériaux de chacune des couches sera grande. Dans certains cas, il est même possible qu'une troisième phase apparait dans l'interface (Guérault, 2000).

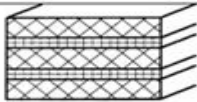
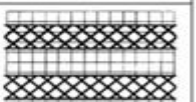
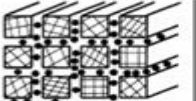
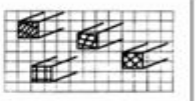
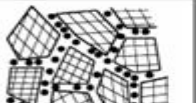
### 1.3.3. Matériaux nanophasés

Les matériaux nanophasés sont composés de grains mono ou polyphasés dont la taille est comprise entre 1 à 100 nm. Les matériaux nanophasés sont composées de deux familles d'atomes :

- Les atomes appartenant aux grains cristallisés.
- Les atomes appartenant aux interfaces.

Selon le matériau et la technique d'élaboration, les joints de grains présentent des épaisseurs variables. Ils peuvent aller d'une couche à plusieurs couches atomiques (Guérault, 2000). Le tableau (1.1) regroupe la classification des nanomatériaux selon leur composition chimique et la dimension des cristallites. Les régions des joints de grains de la première et de la deuxième famille sont indiquées en noir pour remarquer les différents arrangements atomiques dans les grains et dans les joints de grains. Trois formes sont utilisées : couche, tige et équiaxe cristallisé (Gleiter, 2000).

**Tableau (1.1) :** Les différentes familles des nanomatériaux (Mayers et al., 2006)

| Composition chimiques des cristallites | La même composition                                                                 | Différentes composition pour les différentes cristallites                           | Compositions différentes des cristallites et joints de grains                        | Dispersions des cristallites dans une matrice de compositions différentes             |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Formes des cristallites                |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                      |                                                                                       |
| Couche                                 |  |  |  |  |
| Tige                                   |  |  |  |  |
| Equiaxe cristallisé                    |  |  |  |  |

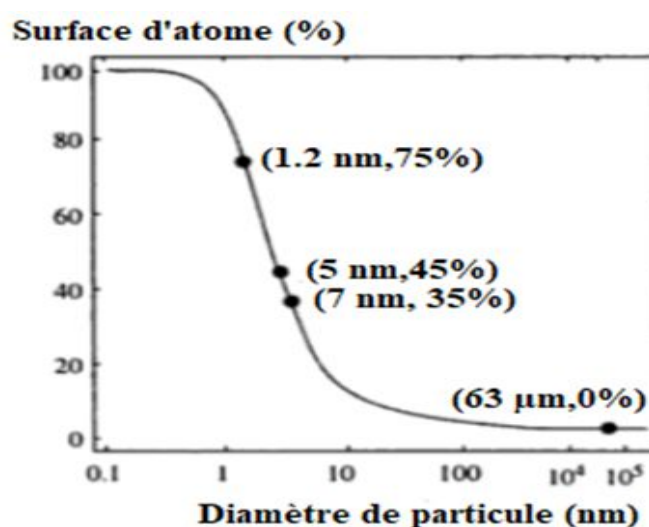
Selon la composition chimique des cristallites, les trois catégories de nanomatériaux peuvent être rassemblées en quatre familles. Dans la première famille, toutes les cristallites et les régions interfaciales ont la même composition chimique. Dans la seconde famille les cristallites sont constituées de composition chimique différente. Si la variation de la composition se produit principalement entre les cristallites et les régions interfaciales, la troisième famille de nanomatériaux est obtenue de sorte que la modulation structurelle est couplée à la modulation chimique locale. La quatrième famille est formée par des cristallites nanométriques dispersées dans une matrice de composition chimique différente (Gleiter, 2000).

#### 1.4. Caractéristiques des nanomatériaux

Les nanomatériaux ont de nombreuses caractéristiques différentes par rapport aux autres matériaux, nous indiquerons quelques-unes ci-dessous :

##### 1.4.1. Atomes en surface

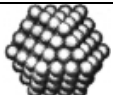
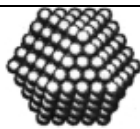
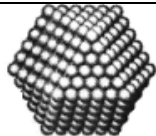
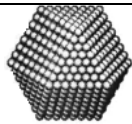
La figure (1.5) représente la variation du pourcentage d'atomes de surface d'une particule de palladium en fonction de la taille de cette particule. Cette figure montre que lorsque la taille de particule diminue, le pourcentage d'atomes en surface augmente. Cela signifie que la proportion d'atomes qui se situent à la surface augmente considérablement en dessous de 10 nm. Cette propriété implique que l'énergie de surface va augmenter lorsque la taille des particules diminue (Cao, 2004).



**Figure (1.5) :** Pourcentage d'atomes se trouvant à la surface d'une particule de palladium en fonction de son diamètre (Cao, 2004).

Le rapport surface/volume est plus important que la taille des grains est petite. Par exemple pour des tailles de grains de 100, 10 et 5 nm, la fraction d'atomes situés aux interfaces est de 1-2, 10-15 et 20-30% respectivement (Guérault, 2000). En effet, si le nombre de particule par gramme croît considérablement la taille d'une particule diminue. Ce nombre est multiplié par  $10^6$  lorsque la taille de particule diminue de 100 à 1 nm. En parallèle de la quantité de matière équivalente, la surface particules/environnement est multipliée par 100. D'autre part, la diminution de la taille des particules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes situés en surface, Tableau (1.2). En effet, 5 % des atomes d'une particule de taille 30 nm sont en surface, contre 20 % pour une particule de 10 nm et 50 % pour une particule de 3 nm (Afsset, 2006).

**Tableau (1.2) :** Relation entre le nombre total d'atomes présents dans les clusters et le pourcentage d'atomes de surface (Kenneth et al., 2001).

| <b>Ordre du cluster</b>                                                               | <b>Nombre total d'atomes</b> | <b>Atomes en surface (%)</b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1   | 13                           | 92                           |
| 2  | 55                           | 76                           |
| 3  | 147                          | 63                           |
| 4  | 309                          | 52                           |
| 5  | 561                          | 45                           |
| 7  | 1451                         | 35                           |

#### 1.4.2. Energie de surface et tension élevées

Dans un matériau nanostructure la proportion d'atomes qui se trouve en surface est importante, ceci peut modifier le domaine de stabilité thermodynamique. L'énergie thermodynamique inclue deux termes : un terme de volume et un terme de surface. Le terme

de surface vient d'excédant d'énergie essentiel pour crée la surface (Noël, 2014), l'énergie de Gibbs devient donc :

$$\Delta G_s = \gamma . S_s \quad (1.2)$$

Où  $S_s$  est la surface interne,  $\gamma$  est l'énergie de surface spécifique, ou énergie par unité de surface (Pokropivny et al., 2007) :

$$\gamma \approx \Delta H_s / N_A . S_a \quad (1.3)$$

Où  $\Delta H_s$  : l'énergie de surface,  $N_A$  : le nombre d'Avogadro et  $S_a$  : la surface par atome.

L'énergie de surface engendre la tension superficielle ou la force tangentielle de surface (Pokropivny et al., 2007):

$$F = \gamma \cdot a \quad (1.4)$$

Où  $F$  : force tangentielle de surface et  $a$  : paramètre de maille.

Pour les nanoparticules de rayon  $R$  de carbure, la tension de Laplace  $P_L$  supplémentaire est donnée par (Pokropivny et al., 2007):

$$P_L = 2\gamma / R \quad (1.5)$$

Cette tension est responsable des phénomènes capillaires et du mouillage des liquides. La tension de Laplace pour les particules solides est considérée comme une pression comprimant une particule. Par exemple, la pression de Laplace est trop fort pour les petites nanoparticules liquides ( $R=10 \text{ nm}$ ) et égale à  $200 \text{ MPa}$ , ce qui est semblable à la pression de la poudre à canon (Pokropivny et al., 2007).

## 1.5. Propriétés des nanomatériaux

Les structures des nanomatériaux ont permis d'obtenir de nouveaux matériaux caractérisés par un ensemble de propriétés originales telles que les propriétés, électriques, mécaniques et magnétiques. Parmi ces principales propriétés on cite (Afsset, 2006):

### 1.5.1. La dureté

Plus le métal est dur, plus il est constitué de grains fins. A l'intérieur d'un métal il existe des dislocations et des défauts. Lorsque le métal est pressé, on provoque un

déplacement des dislocations et la déformation de ce dernier. Or, dans les nanomatériaux, la fraction des joints de grains et les joints triples est très grande par rapport à la fraction des dislocations. En l'absence de ces défauts, la résistance à la déformation devient donc plus importante. Ainsi, le nanomatériau est plus dur qu'un métal polycristallin (*Deyab et al., 2017 et Sakher, 2019*). La relation de *Hall-Petch* indique que la dureté des matériaux augmente lorsque la taille des grains diminue. Cette loi est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma = \sigma_0 + K d^{1/2} \quad (1.6)$$

Où :  $\sigma$  est la limite élastique,  $\sigma_0$  est la contrainte du réseau due au déplacement des dislocations,  $K$  est une constante et  $d$  la taille de grain (*Suryanayana et al., 1992*).

Dans les nanomatériaux préparés par mécano-synthèse et par électrodéposition, l'augmentation de la dureté a été observée (*Jang et al., 1990*). Pour le cuivre (Cu) et le palladium (Pd) nanocristallins préparés par condensation, dont des tailles de grains compris entre 3 et 50 nm, la dureté augmente d'un facteur de 2 à 5 fois (*Nieman et al., 1991*). La dureté des métaux et alliages monocristallins obtenue par le broyage mécanique est dépendante de la taille des grains et du taux de microdéformations (*Loudjani et al., 2016*).

### 1.5.2. La ductilité

L'importance des nanomatériaux réside dans la possibilité de combiner une ductilité et une résistance mécanique élevées. La direction inverse de la ductilité est observée, lorsque l'augmentation de la résistance mécanique par rapport aux matériaux microcristallins est vérifiée (*loi de Hall-Petch*), L'instabilité plastique se manifeste à la striction et/ou par l'apparition de bandes de déformation (*Wei et al., 2002 et Tebib, 2009*).

L'augmentation de la ductilité résulte de la réduction de la taille de grain. Ainsi, lorsque la taille de grain est réduite à l'échelle nanométrique, il faut s'attendre à une augmentation de la ductilité (*Taufeeque, 2016*). Dans ce cas, la constante élastique des matériaux nanocristallins est réduite de 30 % (*Gleiter, 1989*). Le module d'élasticité est identique dans le cas des alliages de Cu, Ni et de Cu-Ni préparés par broyage mécanique (*Shen et al., 1995*) et comparable dans les matériaux nanocristallins très denses comme le nickel électrodéposés à des matériaux à gros grains (*Wong et al., 1993*).

### 1.5.3. Énergie et diffusion

Les propriétés cinétiques et thermodynamiques des nanomatériaux sont principalement soumises aux joints de grains. Les énergies de surface ne sont plus négligées par rapport aux énergies de volume, d'où le terme tension superficielle a été introduit dans l'expression de l'enthalpie libre :

$$G^* = G - 4\gamma_s V/L \quad (1.7)$$

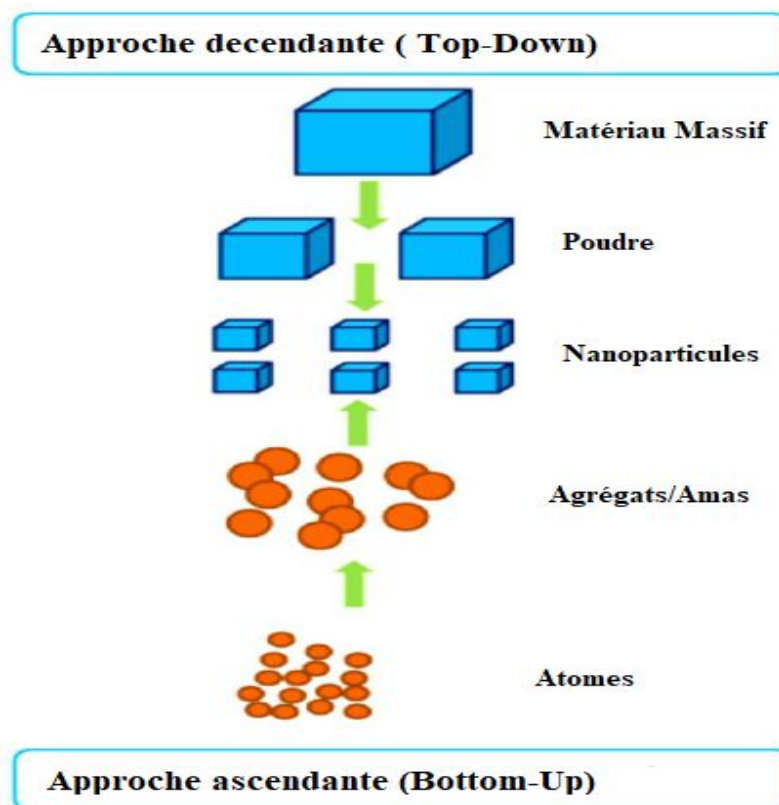
Où  $V$  : le volume atomique,  $L$  : la taille des grains,  $\gamma_s$  : l'énergie superficielle.

Cette énergie  $G$  est inversement proportionnelle à la taille de grain. Donc, toutes les propriétés, liées à l'énergie du matériau, comme la chaleur spécifique, la limite élastique et le coefficient de dilatation reflètent l'image de basse énergie (Gherib, 2013). Les énergies d'activation de diffusion dans les nanocristaux sont trois fois inférieures à celles des microcristaux. Ainsi, en raison du mouvement élevé aux joints de grains, la croissance des grains se produit à des températures relativement faibles (Costa, 2001 et Gherib, 2013).

### 1.6. Procédés d'élaboration

Les procédés d'élaboration des nanomatériaux sont classés suivant deux approches, Fig. (1.6) : l'une est dite descendante « *top-down* » et l'autre dite ascendante « *bottom-up* » (Ricaud, 2015). L'approche ascendante est caractérisée par la construction des nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. Elle permet de développer des matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée parce que le positionnement des atomes, molécules ou agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle. Cette approche est utilisée dans des procédés d'élaboration chimiques et physiques tels que : la réaction en phase vapeur, la technique sol/gel (production des nanomatériaux à partir des solutions) et les technologies d'évaporation-condensation (Ricaud, 2015).

L'approche descendante consiste à miniaturiser les systèmes à gros grains par fractionnement jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques par l'optimisation des technologies industrielles existantes. Cette approche est issue de la microélectronique (Ricaud, 2012). Elle est basée sur les méthodes mécaniques : mécano-synthèse ou broyage à haute énergie pour élaborer des poudres nanostructurées (Ricaud, 2015).

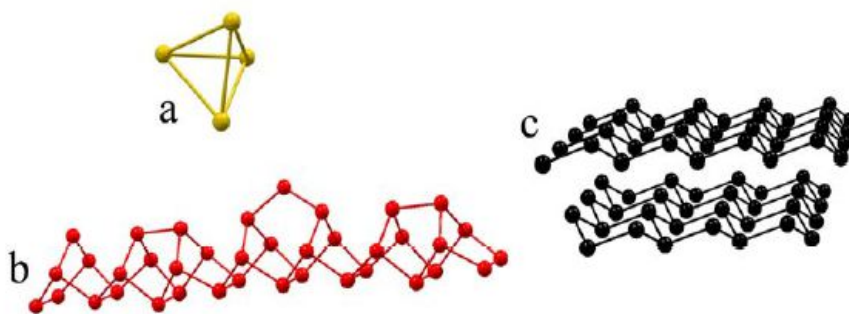


**Figure (1.6) :** Les deux approches de fabrication des nanomatériaux (Fellahi, 2014).

L'approche top-down permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat, alors que l'approche bottom-up semble, néanmoins, plus riche en termes de type de matière, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique (Ricaud, 2012).

## 2. LES PHOSPHURES DE SILICIUM

Le phosphore, découvert par *Henning Brand* en 1669, appartient à la famille du groupe 15 avec l'azote, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth, ce groupe est appelé les pnictogènes (Barry, 2010). Il existe trois formes allotropiques de phosphore : jaune (blanc), rouge et noir, Fig. (1.7). Le phosphore blanc est de nature moléculaire qui existe sous forme de tétraèdre  $P_4$  avec des longueurs de liaison  $P-P$  est  $2.21 \text{ \AA}$ . Le phosphore rouge est une allotropie polymère du phosphore et beaucoup moins réactif que le  $P_4$  blanc. Le phosphore noir est la forme de phosphore la plus stable qui existe sous trois formes cristallines : orthorhombique, rhomboédrique et cubique (Barry, 2010).



**Figure (1.7) :** Structure des phosphores blancs, rouges et noirs (Barry, 2010).

Les phosphures de métaux sont des alliages métal-phosphore de formule générale  $M_xP_y$ . Ces composés ne se trouvent pas à l'état naturel. Le phosphore réagit presque avec tous les éléments du tableau périodique tels que : les alcalins ( $K_3P_7$ ,  $Cs_3P_{11}$ ), les alcalino-terreux ( $Mg_3P_2$ ,  $CaP$ ,  $SrP$ ), de transition ( $Ti_3P$ ,  $MnP$ ,  $Fe_2P$ ,  $CoP$ ,  $Ni_2P$ ,  $Cu_3P$ ) et les éléments des blocs  $p$  ( $BP$ ,  $AlP$ ,  $GaP$ ,  $InP$ ) et  $f$  ( $LaP_5$ ,  $PrP_2$ ,  $UP_2$ ). Ainsi, on peut diviser les phosphures en trois classes : les phosphures riches en métaux (où  $M_xP_y$   $x/y > 1$ ), les monophosphures (où  $M_xP_y$   $x/y = 1$ ) ; et les polyphosphures ( $M_xP_y$  où  $x/y < 1$ ) (Paulin, 2013).

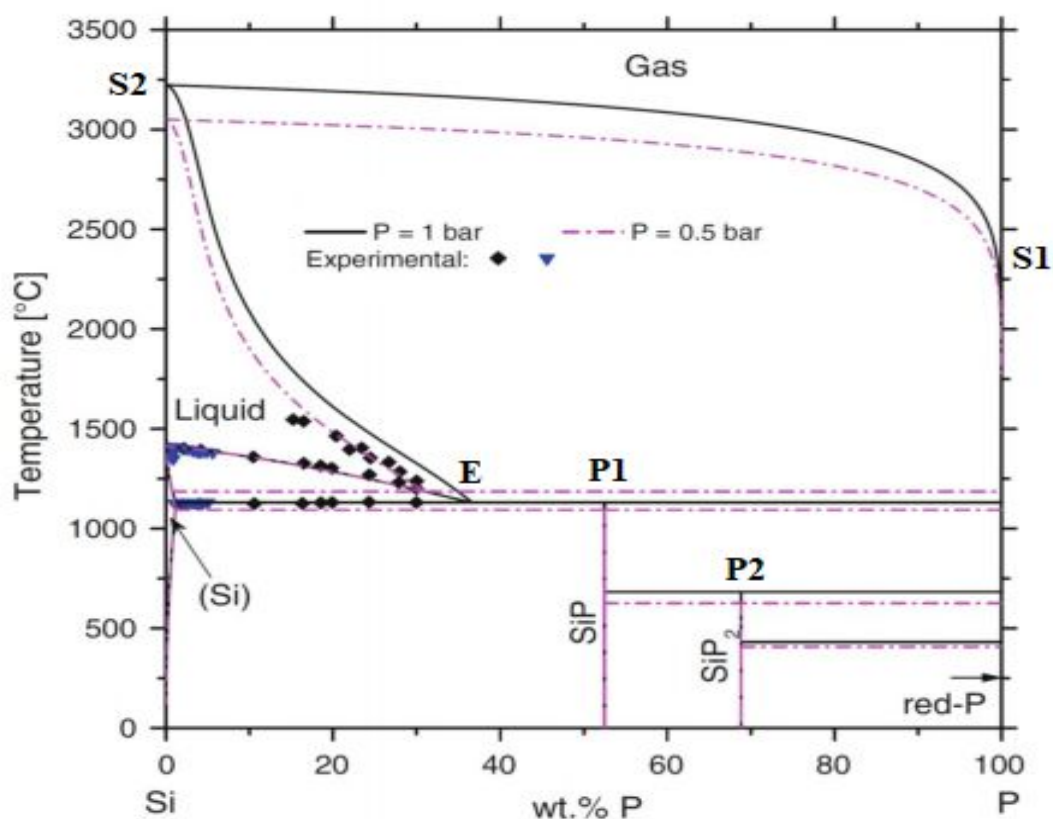
Les phosphures riches en métaux tels que :  $Ni_2P$  sont métalliques (Barry, 2010). Ils sont denses, durs et cassants. Ils sont également insolubles dans l'eau ou les solvants organiques, et possèdent une grande stabilité chimique et thermique (Paulin, 2013). Les monophosphures tels que :  $InP$  et  $GaP$  sont des semi-conducteurs (avec un gap d'énergie  $E_g = 1.25$  et  $2.25$  eV, respectivement) (Barry, 2010). Ils sont plutôt denses, durs et cassants. La plupart sont inertes chimiquement et résistants à l'oxydation à haute température. Les liaisons chimiques sont covalentes et métalliques (Paulin, 2013).

Les polyphosphures tels que  $FeP_2$  sont semi-conducteurs à faible bande interdite,  $E_g = 0.4$  eV, (Barry, 2010). Constitué des atomes de phosphore polymérisés, chaque  $P$  est lié à au moins un autre  $P$ . Ainsi, on peut trouver des fragments de type dimère  $P_2$ , chaîne  $P_4$  ou même de type adamantane  $P_{10}$ . Ces fragments peuvent aussi être anioniques, comme  $P^{3-}$ . Ainsi, les polyphosphures ioniques sont beaucoup moins stables que les phosphures riches en métaux et les monophosphures (Paulin, 2013).

## 2.1 Diagramme d'équilibre du système Si-P

Le silicium est l'élément chimique de numéro atomique 14, de symbole  $Si$ . Ce métalloïde tétravalent appartient au groupe 14 du tableau périodique. C'est l'élément le plus

abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène. Cet élément réagit avec le phosphore et forme différents phosphures. La figure (1.8) représente le diagramme d'équilibre binaire *Si-P* à miscibilité partielle.



**Figure (1.8) :** Diagramme d'équilibre du système *Si-P* (Song-Mao et al., 2014).

Ce diagramme de phase est un diagramme simple qui comprend deux composés définis *SiP* et *SiP<sub>2</sub>*. La solubilité maximale du phosphore dans le silicium est de 2.7 % à la température eutectique 1131°C ou  $L \leftrightarrow SiP + Si$  en plus d'une réaction péritectique  $P + Liquide \leftrightarrow SiP$  à  $T=1131$  °C, une réaction péritectoïde  $SiP + P \leftrightarrow SiP_2$  à  $T = 650$  °C et une réaction de sublimation du phosphore  $P \leftrightarrow G$  à  $T=2225$  °C et du silicium à  $T= 3220$  °C.

Le tableau (1.3) rend compte des réactions invariantes se produisant selon le diagramme d'équilibre du système *Si-P* :

**Tableau (1.3) :** Réactions invariantes qui se produisent dans le système *Si-P*

| Réaction                          | Composition (%wt.P) | Température (°C) | Type de réaction  |
|-----------------------------------|---------------------|------------------|-------------------|
| $L \leftrightarrow SiP + Si$      | 36 53 2.70          | 1131             | Eutectique (E)    |
| $P + Liquide \leftrightarrow SiP$ | 53                  | 1131             | Péritectique(P1)  |
| $SiP + P \leftrightarrow SiP_2$   | 68                  | 650              | Péritectoïde (P2) |
| $P \leftrightarrow G$             | 100                 | 2225             | Sublimation (S1)  |
| $Si \leftrightarrow G$            | 0                   | 3220             | Sublimation (S2)  |

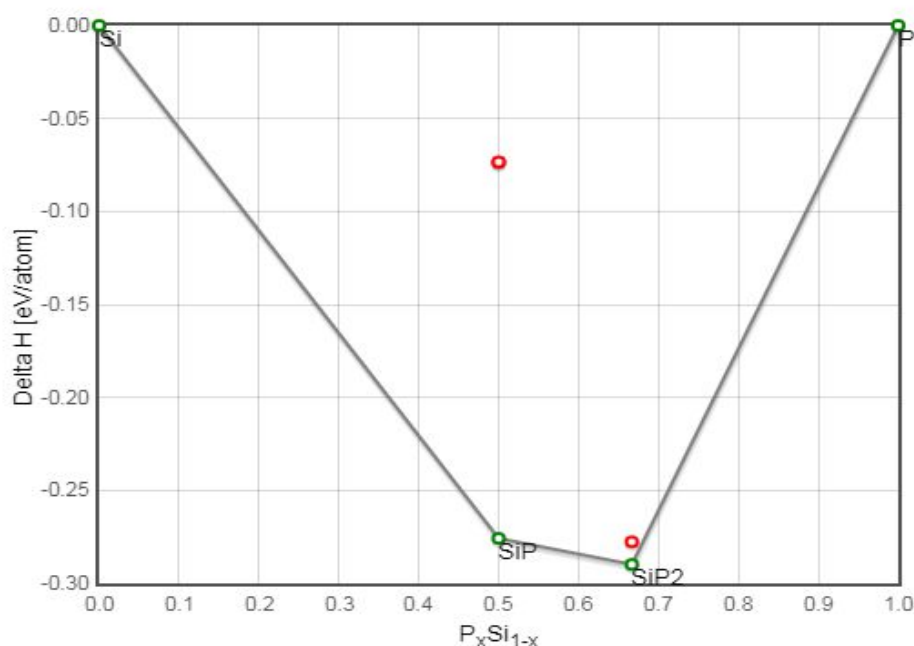
Les données cristallographiques relatives aux différentes phases dans le système phosphore- silicium sont présentées dans le tableau (1.4).

**Tableau (1.4) :** Les différentes phases du système Si-P (Li et al., 2017) (Osugi et al., 1966)(Song-Mao et al., 2014)<sup>(1)</sup>.

| Phase            | Composition (%at.P) | Group d'espace | Structure              | Paramètres de maille (Å)               |
|------------------|---------------------|----------------|------------------------|----------------------------------------|
| SiP              | 53                  | Cmc21          | Orthorhombique         | a = 3.5255<br>b = 20.563<br>c = 13.666 |
| SiP <sub>2</sub> | 68                  | Pa-3           | Cubique complexe       | a = 5.682                              |
| P (rouge)        | 100                 | Pa-3           | Cubique amorphe        | a = 2.29                               |
| Si               | 0 à 2.7             | Fd-3m :1       | Cubique à face centrée | a = 5.430938                           |

## 2.2. Structures des phosphures de silicium

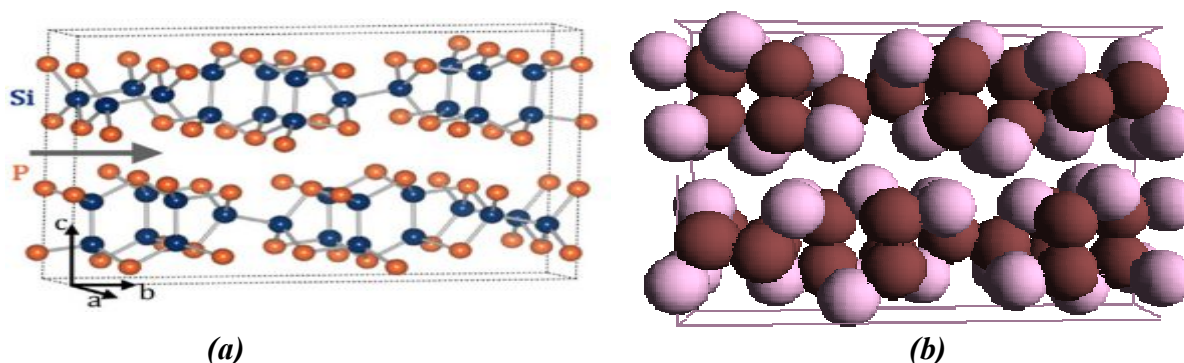
D'après les propriétés thermodynamiques et le diagramme de phases du système Si-P obtenu en utilisant les fonctions de *Gibbs*, il a été démontré l'existence de plusieurs phases que sont SiP et SiP<sub>2</sub> à température ambiante et pression atmosphérique. La variation de l'enthalpie dans ce système en fonction de la composition, Fig. (1.9), montre que le phosphure SiP<sub>2</sub>, avec un  $\Delta H = -0,290$  eV/atom, est plus stable que le monophosphure SiP qui a un  $\Delta H = -0,276$  eV/atom (Saal et al., 2013, Kirklin et al., 2015).



**Figure (1.9) :** Variation de l'enthalpie de formation dans le système  $P_xSi_{1-x}$  (Saal et al., 2013 ; Kirklin et al., 2015).

### 2.2.1 Le phosphure SiP

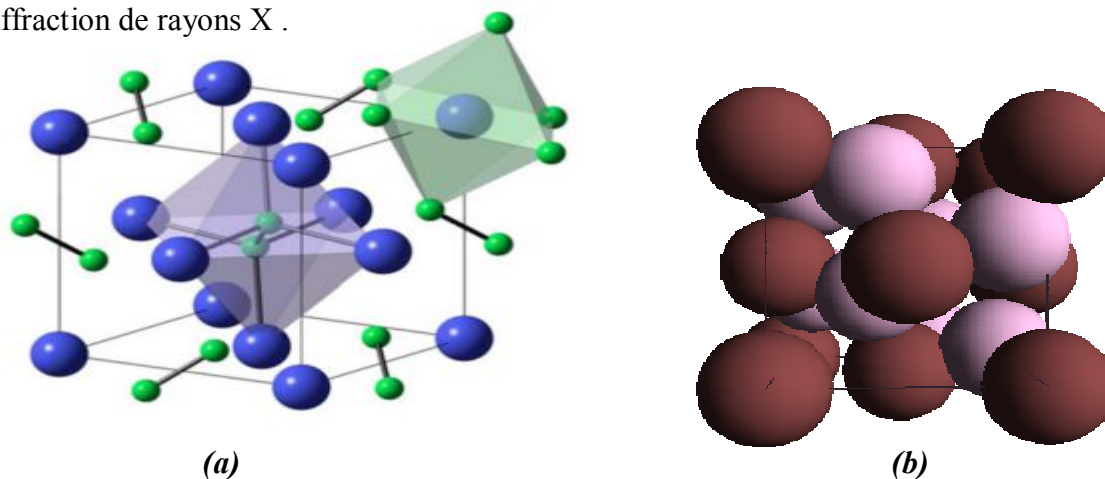
Le composé  $\text{SiP}$  cristallise suivant le groupe d'espace  $\text{Cmc}21$  dans une structure orthorhombique. La maille élémentaire, réalisé par le logiciel *Mercury 3.8*, est représentée dans la figure (1.10,-a-). Elle est caractérisée par une structure lamellaire dans laquelle les atomes de silicium sont au centre et les atomes de phosphore en périphérie par des liaisons de *Van der Waals*. La structure pure réalisée par Maud, a été étudiée par diffraction de rayons X, Fig.(1.10,-b-) pour déterminer a des paramètres de maille de la structure orthorhombique  $a_0=3,510 \text{ \AA}$ ,  $b_0=20,592 \text{ \AA}$  et  $c_0=13,601 \text{ \AA}$  ( Song-Mao et al., 2014 ) .



**Figure (1.10) :** Représentation de la maille et la structure de phosphure  $\text{SiP}$  : (a) la maille élémentaire, (b) la structure du phosphure  $\text{SiP}$ .

### 2.2.2. Le phosphure $\text{SiP}_2$

Le phosphure  $\text{SiP}_2$  cristallise dans une structure cubique complexe de groupe d'espace  $\text{Pa-3}$  avec un paramètre de maille  $a = 5.682 \text{ \AA}$  (Osugi et al., 1966). La figure (1.11,-a-), réalisée grâce au logiciel *Mercury version 3.8*, présente la maille élémentaire du phosphure  $\text{SiP}_2$ . La figure (1.11,-b-) réalisée par Maud représente la structure pure a été étudié par diffraction de rayons X .



**Figure (1.11) :** Représentation de la maille et la structure du phosphure  $\text{SiP}_2$  : (a) la maille élémentaire (b) la structure du phosphure  $\text{SiP}_2$ .

### 3. TRAVAUX ANTÉRIEURS

Quelques rares études ont été réalisées sur les alliages binaires à base de phosphore et silicium. En effet, le système *Si-P* a été étudié à des températures élevées jusqu'à 6% en poids de *P*. Préparé par fusion de mélanges silicium-phosphore dans des tubes de silice fermés. Les études microstructurales ont indiqué que les alliages formés étaient constitués de deux phases, une solution solide de *P* dans *Si* et le composé intermédiaire *SiP* (Safarian et al., 2011).

Pour étudier les transformations de phase de ces alliages à haute températures, une technique d'analyse thermique a été appliquée. Cette technique indique que *SiP* a fondu à  $1139 \pm 2^\circ\text{C}$ . D'autre part, une réaction eutectique a été observée à  $1129 \pm 2^\circ\text{C}$  où l'alliage liquide *Si-P* est transformé en *SiP* et une solution solide de *P* dans *Si*. De plus, sur la partie riche en silicium du diagramme de phases le solidus et le liquidus ont été déterminés. En utilisant le solidus et le liquidus obtenus à de faibles concentrations, le coefficient de distribution de *P* dans *Si* a été égal à  $K_0 = 0.09$  (Safarian et al., 2011).

Des nanofils de silicium dopés *P* ont été développés à partir d'un mélange gazeux de silane, d'hydrogène et de phosphine sur un substrat en acier inoxydable par la technique de dépôt chimique en phase vapeur par plasma amélioré par radiofréquence. Ils ont été utilisés comme électrodes de batteries secondaires au lithium. Les composants du phosphore ont été détectés à la surface par spectroscopie photoélectronique à rayons *X*. Le testeur de charge-décharge galvanostatique a montré que la capacité de décharge des nanofils de silicium dopés *P* était supérieure à  $1933 \text{ (mA.h.g}^{-1}\text{)}$  après 30 cycles. La diminution de la résistance interfaciale a grandement amélioré les performances électrochimiques en raison de la présence de phosphore dans les nanofils de silicium (Kim et al., 2012).

Pour comprendre la déphosphorylation de *Si*, un traitement de déchets fondu a été utilisé où une évaluation thermodynamique du système *Si-P* a été réalisée, puis l'équilibre de la réaction de phosphorylation entre le déchet fondu *Si* a été calculé dans des conditions d'oxydation optimum. Les résultats ont montré que l'élimination de la phosphorylation sous forme de phosphate dans le déchet fondu ne se produit que lorsque l'énergie de réaction de Gibbs est importante et positive (Jung et al., 2012).

La théorie fonctionnelle de la densité a été utilisée pour qualifier l'interaction d'une paire d'un quart monocouche de phosphore dopée au silicium. Le résultat montre que la structure de la bande est largement inchangée pour les séparations au-dessus de 40 couches.

La représentation d'atomes mixtes fournit une approximation utile d'un système atomique explicite avec un arrangement quasi-désordonné de dopants (*Carter et al.*, 2013).

La théorie fonctionnelle de la densité pseudopotentielle et l'approximation de *Placzek* a été utilisés pour étudier les modes vibrationnels et les spectre *Raman* de nanocristaux de *Si* dopés *P* où les vibrations des nanocristaux de *Si* ne sont en grande partie pas effectuées par l'introduction de dopants *P*. Les spectres de nanocristaux dopées sont améliorés par rapport à ceux de nanocristaux purs et démontrent une forte dépendance à la position du dopant (*Khoo et al.*, 2014).

Les alliages *Si-P* et *Si-Fe-P* ont été étudié en suivant les propriétés thermodynamiques du phosphore de silicium et du *Si-Fe* par l'utilisation du modèle de volume d'interaction moléculaire, dans le but de comprendre le comportement du phosphore pendant l'élimination de ces alliages (*Si* et *Si-Fe*). Ce modèle avait traité les particules liquides comme des espèces immobiles de manière non aléatoires, différentes des atomes solides qui vibrent à l'intérieure de site ou des molécules de gaz qui migrent dans des directions aléatoires. Ce modèle a été appliqué à plusieurs alliages pour calculer leurs activités et ont trouvé des valeurs identiques lors de l'utilisation de méthode de force électromotrice (*Wei et al.*, 2017).

#### 4. CONCLUSION

Ce chapitre est une revue bibliographique qui a traité d'une part, la présentation des nanomatériaux, leurs définitions, classifications, caractéristiques et propriétés et d'autre part, la présentation des phosphures de silicium objet de notre étude en insistant sur leurs propriétés structurales ainsi que les rares travaux antérieures réalisés sur le même système.

# Chapitre II

## *Techniques Expérimentales et Méthodes de Calculs*

*Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord la technique d'élaboration de nos poudres par broyage mécanique avec les paramètres impliqués dans le processus. Par la suite, nous présenterons les conditions d'élaboration de nos poudres de phosphore de silicium. A la fin, la technique de caractérisation structurale et microstructurale à savoir, la diffraction des rayons X ainsi que les méthodes de calculs.*

## 1. LE BROYAGE MÉCANIQUE HAUTE ÉNERGIE

### 1.1. Définition

Le broyage mécanique à haute énergie est une technique de synthèse à température ambiante des alliages aux compositions et aux microstructures inhabituelles. Elle a été utilisée pour la première fois pour réaliser des dispersion d'oxydes ( $Al_2O_3, Y_2O_3$ ) dans les alliages de nickel dans l'objectif de renforcer leurs propriétés mécaniques (*Benjamin, 1970*).

Le broyage à haute énergie peut également stimuler des réactions chimiques entre poudres cobroyées ou entre poudres et atmosphère de broyage et diverses transformations structurales ou chimiques (*Begin et al., 1997*). Elle permet d'élaborer toute sorte de matériaux (métalliques, ioniques, cristallins ou non), et permet d'obtenir des poudres avec des grains de taille nanométriques (*Begin et al., 1997*).

A partir des années 1980, cette technique fut utilisée pour réaliser des alliages métalliques désordonnés (*Bakker et al., 1992*), des alliages amorphes (*Koch et al., 1983*), des solutions solides sursaturées constituées d'éléments immiscibles (*Fecht et al., 1990*), et des composés quasicristallins (*Shechtman et al., 1984 et Eckert et al., 1988*).

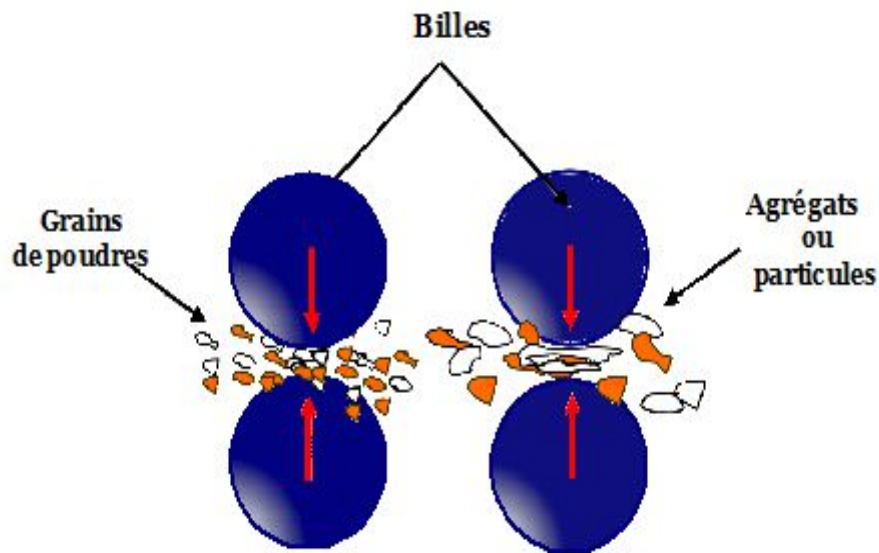
Le broyage est un processus complexe qui dépend de plusieurs facteurs tels que les paramètres chimiques et physiques comme la température les conditions dynamiques de broyage, la nature de l'atmosphère, la nature du matériau de broyage (*Begin et al., 1997*). Deux termes différents sont utilisés pour dénoter les transformations des particules de poudres dans les broyeurs à haute énergie :

- L'alliage mécanique “ Mechanical alloying ” : décrit le processus quand les poudres mélangées (de différents métaux ou alliages/ composés) sont broyées ensemble. Le transfert de matière est requis, dans ce processus pour l'obtention d'un alliage homogène (*Suryanarayana, 2004*).
- Le broyage mécanique “ Mechanical milling ” : décrit le mélange de poudres de composition uniforme (souvent stœchiométrique) tels que les métaux purs, les intermétalliques, ou poudres préallées. Dans ce cas, le transfert de matière n'est pas requis pour l'homogénéisation (*Suryanarayana, 2004*).

## 1.2. Principe

Cette technique est basée sur l'activation mécanique du solide (Jacob *et al.*, 1994). L'énergie mécanique est fournie à la charge (poudres et billes) de sorte que la grande majorité des billes soit en permanence en mouvement relatif (Gérard *et al.*, 1994).

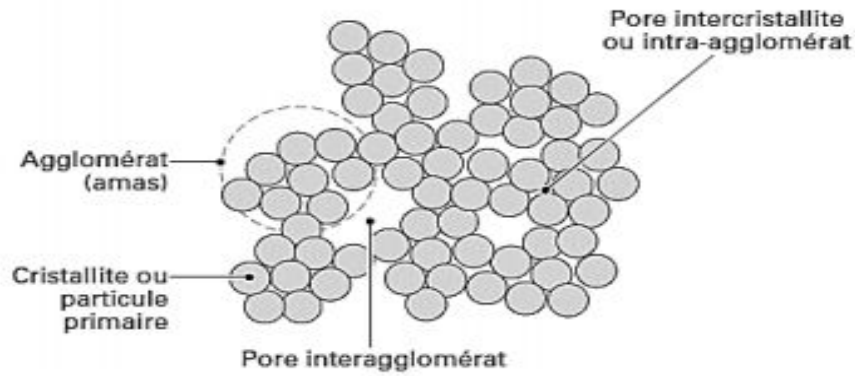
Cette méthode consiste à placer les poudres dans des jarres contenant des billes en acier très dur (Sehad, 2016), les billes (les barres) et les jarres sont construits à partir de matériaux qui ne sèdent pas à l'usure pour éviter la contamination (Sakher, 2019). La fragmentation s'ensuit sous l'effet de collisions des billes entre elles en piégeant les particules entre elles. Cette méthode permet un mélange des différents constituants car les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés, Fig (2.1), les uns aux autres (Sehad, 2016). Lors du contact des billes avec la poudre, la plupart de l'énergie cinétique des billes transférée à la poudre se transforme en chaleur (Gherib, 2013).



**Figure (2.1) :** Principe de broyage mécanique : formation d'agrégats par chocs mécaniques (Sakher, 2019).

L'évolution de la poudre pendant le broyage mécanique passe par trois états, Fig. (2.2) :

- Initial : les matériaux introduits dans le broyeur peuvent être des poudres de constituants élémentaires ou pré-alliés.
- Transitoire : soumis aux chocs mécaniques, une succession de fractures et de soudage conduit à la formation de lamelles alternées formés par les constituants initiaux.
- Stationnaire : en fin de broyage, la nature du produit broyé n'évolue plus tant du point de vue de la nature des phases que de leur distribution spatiale "microstructure" (Redjidal, 2011).



**Figure (2.2) :** Les différents états de l'évolution de poudres élémentaires sous broyage (Sahli , 2015).

Après une certaine période de broyage, l'équilibre entre le taux de soudage et le taux de fracturation est atteint. Le taux de soudage tend à augmenter la taille moyenne des grains. Par contre, la fracture tend à la diminuer. Les petites particules tendent à être soudées sous forme d'agglomérant et résistent à la déformation sans être fracturées. Ces agglomérats tendent à atteindre une taille intermédiaire.

Dans ce stade, chaque particule contient presque tous les éléments et la même proportion de départ. Les particules atteignent la dureté de saturation à cause de l'accumulation de l'énergie de déformation. Pendant le broyage une forte déformation est introduite par la présence de nombreux défauts cristallins tels que les lacunes, les dislocations les défauts d'empilement et l'augmentation de nombres de joints de grains (Suryanarayana, 2001).

### 1.3. Paramètres de contrôle du broyage

Le broyage mécanique à haute énergie est un processus qui met en jeu un nombre de paramètres qui influencent la nature des produits obtenus se sont : la nature des poudres, les types de broyeurs, l'intensité, le temps et la température de broyage, le rapport massique, l'atmosphère de broyage, le degré de remplissage et à la fin la contamination.

#### 1.3.1. La nature des poudres

En effet, la nature des poudres de départ qu'elle soit : ductile-ductile, ductile-fragile ou fragile-fragile influence le résultat du broyage (Suryanarayana, 2001). La combinaison idéale des matériaux, dans un broyage mécanique, est d'avoir au moins 15% d'un composant malléable pour réaliser l'alliage (Benjamin, 1970). Dans le mélange poudres ductile-ductile, les particules sont aplaties au début du broyage en forme de plaquettes par un processus de

micro-forgeage. Ces plaquettes sont soudées ensemble et forment une structure lamellaire composite de métaux constitutifs. Pour des temps de broyage plus long, l'alliage se forme à l'échelle atomique grâce à l'augmentation de la diffusivité (*Suryanarayana, 2004*).

Dans le cas d'un mélange de poudres ductile-fragile, les particules fragiles sont fragmentées dès le début du broyage et distribuées dans la matrice ductile par contre les particules ductiles sont aplaties (*Suryanarayana, 2001*). Avec l'augmentation du temps de broyage, il y a formation d'une structure lamellaire composée de particules ductiles où les fragments fragiles sont distribués de façon uniforme. S'ils sont insolubles, dans ce cas la formation de l'alliage nécessite une solubilité solide raisonnable dans le composé fragile de matrice ductile pour faciliter la diffusion à courte distance (*Suryanarayana, 2004*).

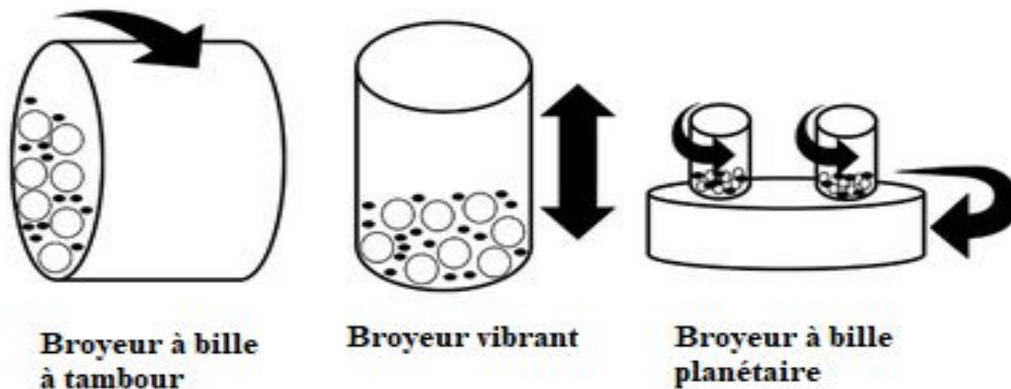
Les poudres fragiles ne peuvent être alliées par broyage mécanique mais sous l'influence de la température, il est possible de faire une activation thermique accompagnées par une diminution de la taille des particules, quand la poudre moins fragile peut se comporter comme un matériau ductile (*Suryanarayana, 2001 et Makhlouf et al., 2016*). Lorsque la réduction de la taille des particules atteint une valeur critique, il faut remarquer que les particules les plus fragiles sont fragmentées et encastrées dans les particules les moins fragiles (*Suryanarayana, 2001*).

### 1.3.2. Types de broyeurs

Les broyeurs sont classés en deux groupes selon leur mode de fonctionnement : broyage direct et indirect. Dans le premier cas, des rouleaux ou des arbres mécaniques agissent directement sur les particules et transfèrent l'énergie cinétique. Dans le second cas, l'énergie cinétique est d'abord transférée au corps du broyeur puis au milieu de broyage. Ces broyeurs sont les plus utilisés et ils peuvent être divisés en trois groupes : les broyeurs à billes à tambour, les broyeurs vibrants et les broyeurs planétaires, Fig. (2.3).

Un broyeur à tambour est constitué d'un cylindre partiellement rempli de billes d'acier tournant autour de son axe longitudinal. Dans ce type d'instrument, l'efficacité du procédé dépend principalement du diamètre du broyeur. Des diamètres plus importants permettent une plus grande hauteur de chute et par conséquent une plus grande énergie transmise aux billes. Dans les broyeurs vibrants, le récipient contenant l'échantillon et le milieu de broyage sont secoués de haut bas à des fréquences vibratoires élevées. Les facteurs importants, dans

ce cas, sont la fréquence de vibration, l'amplitude des vibrations et la masse du milieu de broyage. Enfin, dans un broyeur planétaire, les jarres sont placées sur un disque de support rotatif et elles tournent autour de leurs propres axes dans le sens opposé de celui du disque. Là encore, la taille des jarres est un paramètre essentiel pour l'efficacité du processus car une distance plus élevée permet une énergie cinétique plus élevée et donc des impacts plus forts. (Carmen et al., 2019).



**Figure (2. 3) : Schéma de différents broyeurs (Carmen et al., 2019).**

### 1.3.3. Intensité, température et temps de broyage

L'intensité de broyage ou la vitesse de rotation des jarres influe sur le mécanisme de formation du produit final. Au cours d'un broyage intensif (vitesse de rotation des jarres plus élevée) la température à l'intérieur de la jarre augmente, les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre (Tebib, 2009). De plus, en faisant un broyage à des vitesses relativement faibles, il est possible de réaliser une transformation d'un état énergétiquement stable vers un état métastable tels que des transformations : cristallin-amorphe, cristallin-quasicristallin et quasicristallin-amorphe (Eckert et al., 1991).

Le temps de broyage est alors choisi de manière qu'un état stationnaire soit atteint entre les phénomènes de fracture et de soudage des particules de poudre en fin de processus. L'état stationnaire signifie que la composition de chaque particule est proche de celle du mélange des poudres de départ (Gherib, 2013). La taille des particules de poudre diminue de façon exponentielle avec le temps de broyage (Suryanarayana, 2004). Ainsi, le temps de broyage diminue avec une augmentation de l'énergie du broyeur (Suryanarayana, 2004).

En conséquence, un temps de broyage élevé ou une forte intensité cause l'augmentation de la température de broyage qui reste très difficile de mesurer. Elle a une

influence sur le processus de formation du produit final. Une température élevée provoque l'augmentation de la taille des cristallites et réduit leurs contraintes (*Suryanarayana 2001 et 2004*). Selon la nature du mélange final différentes températures peuvent être utilisées mais la plupart des broyages mécaniques sont effectués à température ambiante (*Suryanarayana 2001 et 2004*).

#### **1.3.4. Le rapport massique billes / poudres**

Appelé aussi rapport de charge, plus il est élevé, plus le temps est court c'est-à-dire l'augmentation de ce rapport, conduit à la réduction du temps nécessaire pour obtenir le produit final. Le rapport massique peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. Il présente un effet significatif sur le temps nécessaire pour atteindre une phase particulière dans la poudre broyée. Ainsi, plus le rapport est grand, en raison d'une augmentation de la proportion de poids des billes, le nombre de collisions par unité de temps augmente ce qui entraîne une augmentation de la température locale, par conséquent plus d'énergie est transférée aux particules de poudre et donc le processus de broyage serait plus rapide (*Suryanarayana, 2001 et 2004*).

Puisque la collision entre bille-poudre-bille et bille-poudre-paroi de la jarre engendre la formation d'une nouvelle phase il est naturel que pour être efficient il faille avoir suffisamment d'espace à l'intérieur de la jarre pour faciliter le déplacement des billes (*Gaffet et al., 2004, Balaz, 2008*). En générale, environ 50% ou un peu plus du volume de jarre est laissé vide (*Suryanarayana, 2004*).

#### **1.3.5. L'atmosphère de broyage**

L'une des limitations du broyage mécanique est le risque de contamination associée à l'atmosphère de broyage et/ou aux particules de matière à être arrachées aux outils de broyage (billes et jarres). Lors des chocs, pour éviter la pollution par les outils de broyage, en utilisant des jarres et des billes de nature comparable à celles des mélanges à broyer. Les jarres doivent être scellées dans une boîte à gants sous atmosphère non réactive (argon, hélium) pour éviter la contamination, ou sous hydrogènes (*He*), azote (*Ne*) ou sous air pour produire des hydrures, des nitrures et des oxydes respectivement (*Suryanarayana, 2001, Gaffet et al., 2004*).

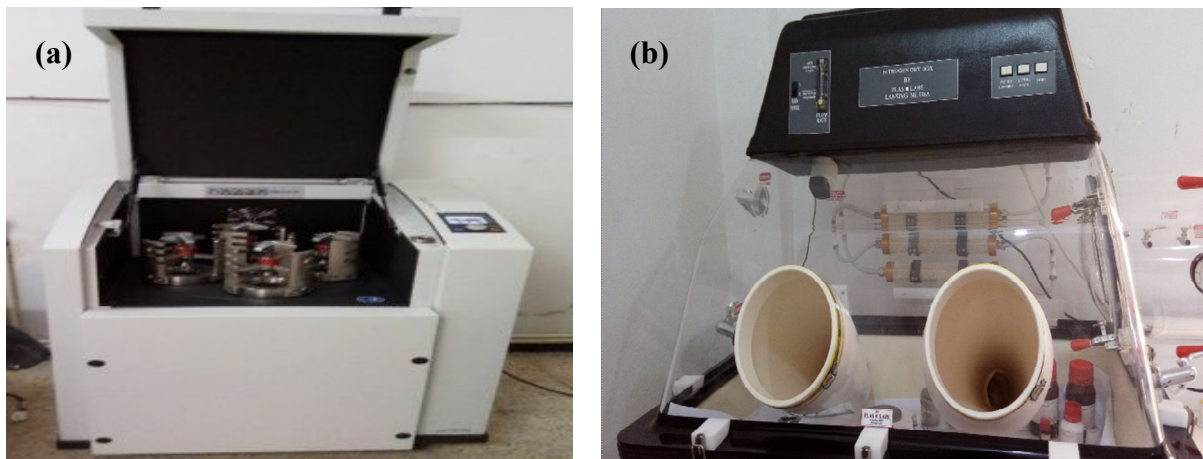
## 1.4. Transformations de phase

Dans le broyage mécanique à haute énergie, la structure du composé de départ peut être conservée. Donc, ce processus n'induit pas implicitement une transformation de phase, ce qui résulte dans ce cas en une poudre nanostructurée de tailles moyennes de 10-20 nm (Boudinar, 2011). Toutefois, il arrive souvent que lors du broyage à haute énergie des transformations de phases se produise (Rochman et al., 1999), ces transformations proviennent des chocs mécaniques intervenant lors du broyage (Michel et al., 1993).

## 2. ELABORATION DES POUDRES DE PHOSPHURES DE SILICIUM

### 2.1. Conditions d'élaboration

Les poudres  $Si_{60}P_{40}$  (mass.%) ont été élaborée à partir de poudres élémentaires de silicium (~ 60 mesh, 99,999%) et de phosphore rouge amorphe P (97%) par broyage mécanique à haute énergie dans un broyeur planétaire type Retsch PM400, Fig( 2.4,-a-). Il est constitué d'un disque sur lequel sont fixées quatre jarres de 25 ml contenant des billes en acier au chrome de 12 mm de diamètre. Pour éviter la contamination en oxygène, les poudres, avant et après broyage, ont été manipulées et récupérées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte, Fig (2.4,-b-).



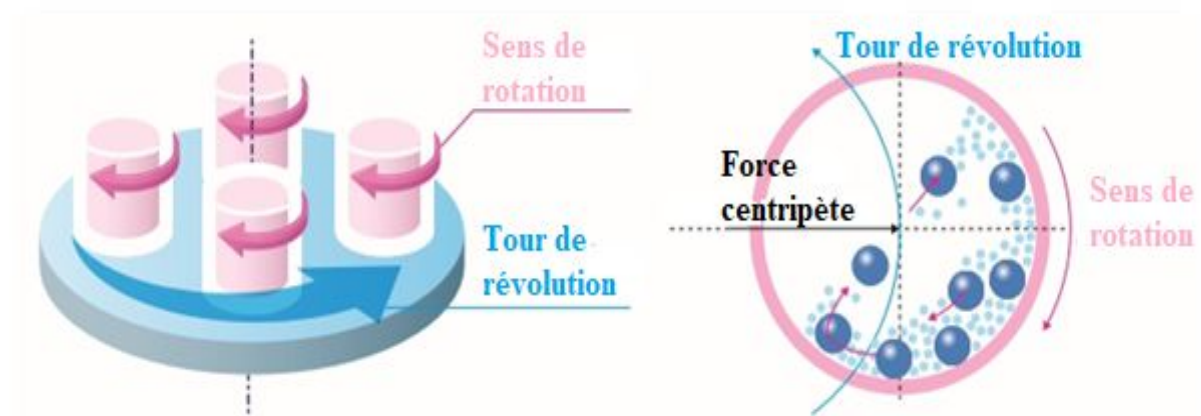
**Figure (2.4) :** Équipement d'élaboration : (a) Broyeur planétaire Retsch PM 400, (b) Boîte à gants type Plas-LabsInc.

Le broyeur est équipé d'une interface pour la programmation des paramètres de broyage sélectionnés. Nous avons fixé les conditions suivantes pour la préparation de nos poudres :

- Nombre de jarre utilisée : 1.
- Poids initiale de la poudre : 6 g.
- Vitesse de rotation : 350 rpm.
- Nombre de bille dans la jarre : 5.
- Rapport massique bille/poudre : 10/3.
- Temps d'arrêt : 30 min/h.

## 2.2. Principe de fonctionnement du broyeur planétaire type *Retsch PM400*

La caractéristique principale de ce broyeur réside dans la combinaison de deux types de rotations selon des axes verticaux, celle du plateau et celles des jarres de broyage excentrées par rapport à l'axe du plateau. Les forces centrifuges dues à la rotation autonome des jarres et la rotation inverse du plateau agissent sur la poudre et les billes qui, se trouvent dans la jarre. Les sens de rotation du plateau et des jarres étant opposés, ainsi les forces centrifuges sont alternativement synchronisées et opposées. Par conséquent, les poudres chargées et les moyens de broyage glissent alternativement sur la paroi interne des jarres, puis sont soulevés et projetés à grande vitesse dans la jarre (*Bouchenofa, 2019*), comme présenté schématiquement dans la figure (2.5).



**Figure (2.5) :** Schéma de fonctionnement du broyeur planétaire et du mouvement à l'intérieure des jarres <sup>(2)</sup>.

## 3. CARACTERISATION DES POUDRES BROYÉES

Pour étudier les propriétés structurales et microstructurales des poudres nanostructurées  $Si_{60}P_{40}$  (mass.%), nous avons utilisé la diffraction des rayons  $X$  comme technique de caractérisation.

### 3.1. Conditions de mesure

L'expérience a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type *Brucker D8*, Fig (2.6), dans la géométrie *Bragg-Brentano* ( $\theta - 2\theta$ ) avec un pas angulaire de  $2\theta = 0.02^\circ$  en utilisant le rayonnement  $Cu-K_\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda_{Cu} = 0.154056 \text{ nm}$ , dans un domaine de  $2\theta$  qui varie entre  $30$  et  $65^\circ$  dans le but de réaliser des diffractogrammes rapides.

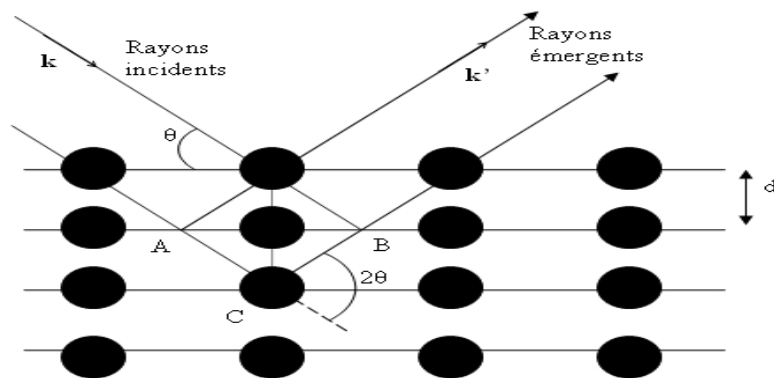


**Figure (2.6) :** Diffractomètre de rayons X Bruker D8.

### 3.2. Principe de fonctionnement du diffractomètre de rayons X

Les changements structuraux et microstructuraux des mélanges de poudres peuvent être suivis par la diffraction des rayons X. Ces changements peuvent être divisés en trois stades : (1) : affinement de la taille des grains ; (2) : formation de solution solides par diffusion ; (3) : formation de nouvelles phases. Le premier stade est caractérisé par l'élargissement des pics de diffraction. La formation d'une solution solide de substitution ou d'insertion qui peut être détectée par le décalage des pics de Bragg ; ou bien, la formation des nouvelles phases qui se manifestent sur les diffractogrammes des rayons X, par l'apparition de nouveaux pics de diffraction (Lu et al., 1998 et Gherib, 2013).

La technique de diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive permettant d'apporter des informations sur la structure cristallographique d'un matériau et les phases présentes. Dans les solides, les atomes sont rangés sous forme de plans (Lamrani, 2011) comme le montre la figure (2.7).



**Figure (2.7) :** Réflexion des rayons X par les plans réticulaires de distance  $d$  <sup>(3)</sup>.

La variation de l'angle  $\theta$  permet d'obtenir un diagramme constitué des raies dont les positions et les hauteurs dépendent de la nature du composé étudié et la structure cristallographique (*Rietveld, 1969*). Afin d'obtenir la distance entre ces plans, on utilise la relation de Bragg (*Kittel, 1998 et Lamrani, 2011*) :

$$2d_{h,k,l} \sin(\theta) = n \lambda \quad (2.1)$$

Où :  $n$  : Ordre de diffraction.

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons  $X$  incident.

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons  $X$ , appelé angle de Bragg.

$d_{h,k,l}$  : Distance interréticulaire correspondante à une famille de plans désignés par les indices de Miller ( $h, k, l$ ).

### 3.3. Affinement des diffractogrammes de rayons X

Nos diffractogrammes ont été affinés grâce au logiciel *M.A.U.D.* « *Material Analysis Using Diffraction* » qui fonctionne sous windows selon un algorithme basé sur la méthode *Rietveld* (*Lutterotti, 2000*).

#### 3.3.1. La théorie de *Rietveld*

La méthode de *Reitveld* a été développée en 1969 par le cristallographe néerlandais *Hugo Rietveld* (*Reitveld, 1969*). En utilisant la méthode de *Reitveld* dans le cadre de ce logiciel nous pouvons obtenir une analyse détaillée des profils de diffraction et extraire des paramètres structuraux tels que les positions atomiques ( $x, y, z$ ), le groupe d'espace et la symétrie. En outre, les paramètres microstructuraux peuvent être déterminés tels que les paramètres de réseau ( $a, b, c$ ), la taille moyenne des cristallites  $\langle L \rangle$ , les microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$  et les pourcentages de phase selon le modèle choisi.

Le programme d'affinement minimise, par un algorithme basé sur la méthode des moindres carrés, la fonction résidu (*Reitveld, 1969*) :

$$M = \sum_i w_i (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (2.2)$$

Où :  $Y_i$  et  $Y_{ci}$  sont respectivement l'intensité observée et calculée.

$w_i = 1/(Y_{ci})^{1/2}$  est le poids associé à l'intensité  $Y_i$  mesurée au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme.

L'intensité calculée  $Y_i$  est obtenue par la sommation de différentes contributions de Bragg et du fond continu (Graveraux, 2012) :

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{phases} S_{\phi} \sum_{k=1}^k J_{\phi k} \cdot L_{P\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot A \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k} \quad (2.3)$$

Avec :

$Y_{bi}$  : Intensité du bruit de fond à la position  $2\theta_i$  (fonction polynomiale).

$S$  : Facteur d'échelle proportionnel à la fraction volumique de chaque phase affinée.

$J_{\phi k}$  : Facteur de multiplicité de la  $K^{ième}$  réflexion.

$L_{P\phi k}$  : Facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation pour les rayons  $X$ .

$O_{\phi k}$  : Facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle.

$A$  : Facteur d'absorption.

$|F_{\phi k}|$  : Facteur de structure.

$\Omega_{i\phi k}$  : Fonction de profil des pics.

La validation de la qualité de l'affinement du profil peut se faire par le suivi des facteurs de reliabilité à savoir : les facteurs de profil  $R_p$ , de profil pondéré  $R_{wp}$  et attendu  $R_{exp}$  (Hille et al., 1990 et Tebib, 2009), Ces facteurs sont définis par les expressions suivantes (Gravereau, 2012) :

$$R_p = \sum_i |Y_i - Y_{ci}| / \sum_i Y_i \quad (2.4)$$

$$R_{wp} = [\sum_i [w_i (Y_i - Y_{ci})]^2 / \sum_i (w_i Y_i)^2]^{1/2} \quad (2.5)$$

$$R_{exp} = [(N - P) / \sum_i (w_i Y_i)^2]^{1/2} \quad (2.6)$$

Où  $N$  est le nombre de points du diagramme de diffraction expérimental et  $P$  est le nombre de paramètres affinés. La qualité de l'affinement dite "goodness of fit" qui est sensible au modèle d'affinement, doit tendre vers la valeur 1, est déterminée par la relation (Graveraux, 2012) :

$$\chi^2 = R_{wp} / R_{exp} \quad (2.7)$$

### 3.3.2. Calcul du paramètre de maille

La distance interréticulaire utilisée pour le calcul du paramètre de maille varie selon le type de structure. Dans le cas d'un système cubique, la relation qui relie les deux grandeurs est donnée par l'expression suivante (Kittel, 1972) :

$$a = d (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (2.8)$$

### 3.3.3. Calcul de la taille moyenne de grain et du taux de microcontraintes

La taille moyenne des grains,  $\langle L \rangle$ , peut être calculée à partir de la formule de Scherrer (Scherrer, 1918) :

$$\beta = \frac{0.9\lambda}{L \cos\theta} \quad (2.9)$$

Où :  $\beta$  : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X.

$L$  : Taille moyenne des cristallites.

$\theta$  : Angle de diffraction.

L'élargissement dû aux microcontraintes ou aux distorsions peut être définie dans l'espace réel par les variations qui peuvent être produites par les distorsions cristallines non uniforme. Cet élargissement est donné par la relation (Scherrer, 1918) :

$$\beta_f = 4\sigma \tan\theta \quad (2.10)$$

Avec  $\sigma$  : la déformation relative ( $\Delta d/d$ ) de la maille cristalline où  $d$  est la distance interréticulaire et  $\beta_f$  la contribution de la gaussienne.

La valeur de  $\sigma$  dépend du modèle choisi pour décrire le champ de micro-contraintes. Dans l'hypothèse où le modèle de distribution de déformation considéré est une gaussienne définie par une déformation moyenne  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , l'élargissement  $\beta_f$  est donné par la relation (Scherrer, 1918) :

$$\beta_f = 2\sqrt{2\pi} \langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \tan\theta \quad (2.11)$$

### 3.3.4. Calcul de la densité de dislocation

Les dislocation sont des défauts linéaires, ont une importance capitale sur les propriétés physique et mécaniques des matériaux nanocristallins. La propagation de la déformation plastique se produit à cause du déplacement de ces défauts. Elles constituent les chemins préférés de la diffusion des atomes. Leur présence en grande quantité dans les matériaux nanocristallins obtenus par broyage mécanique facilite la formation d'alliages et de solutions solides sursaturées à basse température en accélérant la diffusivité des atomes. La

densité de dislocations,  $\rho$ , peut être calculée à partir de relation suivante (Zhao *et al.*, 2001, Loidi, 2010):

$$\rho = 2\sqrt{3} \frac{\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}}{\langle L \rangle b} \quad (2.12)$$

Où « $b$ » est le vecteur de Burgers dont la norme représente l'amplitude de la déformation transportée par une dislocation. Le vecteur de *Burgers* est suivant la direction la plus dense. La valeur du vecteur de *Burgers* est donc (Williamson *et al.*, 1956, Smallman *et al.*, 1957, Ammouchi, 2015) :

$$b = \frac{a}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.13)$$

#### 4. CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à la présentation de la technique de broyage mécanique haute énergie, sa définition, son principe et ses paramètres de contrôle. Les conditions d'élaboration ont été bien définies pour comprendre les résultats obtenus par broyage mécanique. Pour la caractérisation structurale et microstructurale de nos poudres, nous avons utilisé la diffraction des rayons  $X$  consolidée par le programme d'affinement des profils des pics de diffraction *MAUD* qui est basé sur la méthode de *Rietveld* présentée.

## *Chapitre III*

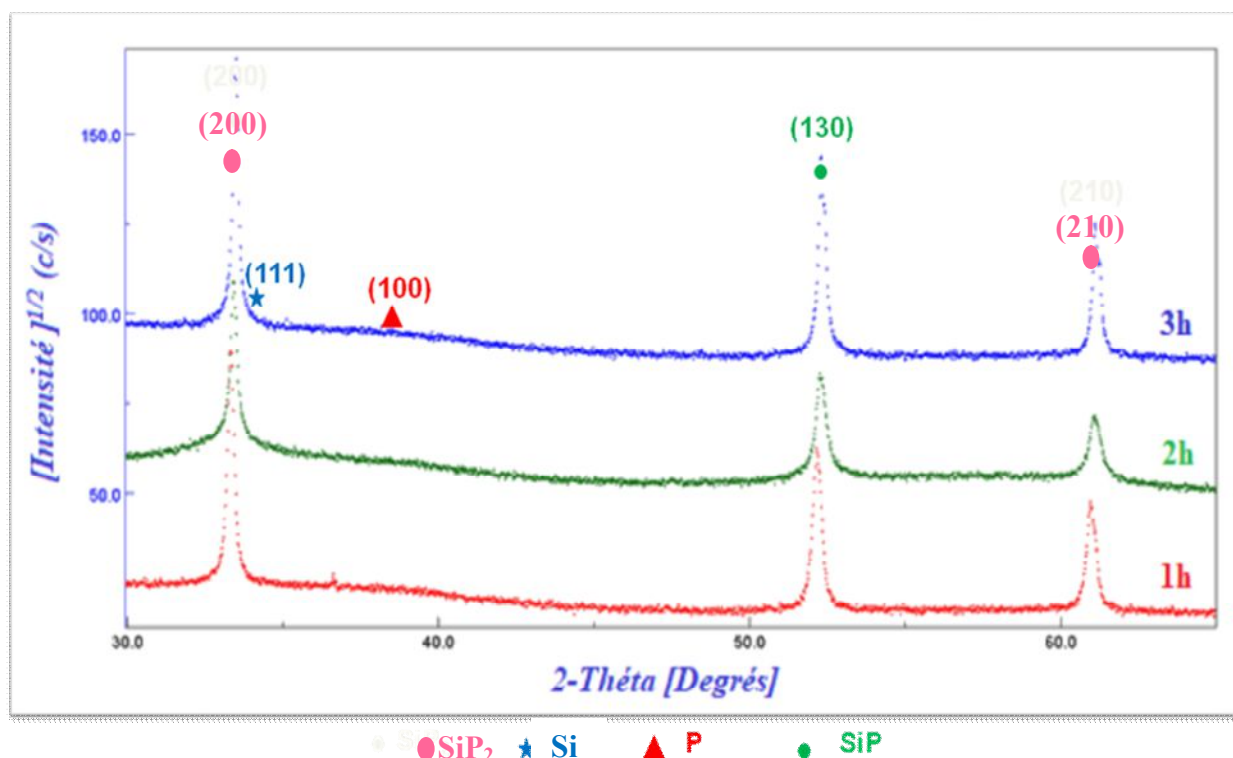
### *Résultats et Discussions*

*Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux de l'analyse structurale et microstructurale du mélange de poudres nanostructurés  $\text{Si}_{60}\text{P}_{40}$  (mass.%) obtenues à partir de l'ajustement Rietveld des spectres de diffraction de rayons X.*

## 1. ÉTUDE STRUCTURALE

### 1.1 Analyse des diffractogrammes de rayons X

L'évolution structurale de l'alliage  $Si_{60}P_{40}$  (mass.%) en fonction du temps de broyage a été suivi par diffraction des rayons X. La figure (3.1) représente la superposition des spectres de diffraction des rayons X sur les poudres broyées durant 1, 2, et 3 h.



**Figure (3.1) :** Évolution des diffractogrammes de rayons X du mélange  $Si_{60}P_{40}$  (mass.%) en fonction du temps de broyage.

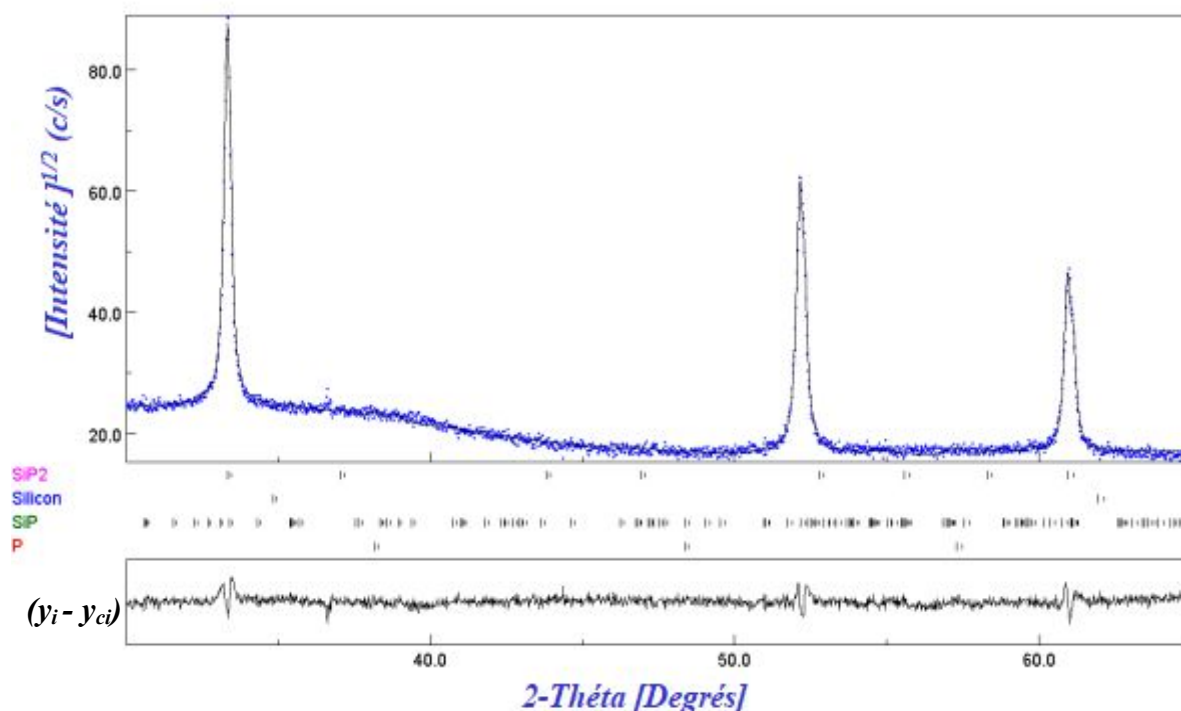
Les spectres de rayons X pour le mélange  $Si_{60}P_{40}$  (mass.%) broyés 1, 2 et 3h est une enveloppe de différents pics de type lorentziens et gaussiens. Cette superposition révèle, d'après le data base du diffractomètre, la formation de deux phosphures  $SiP$  et  $SiP_2$  identifiées par leurs pics en fonction de leur position  $2\theta$  sur les diffractogrammes. Le diphosphure de silicium  $SiP_2$  et le monophosphure de silicium  $SiP$  ont été obtenus auparavant par la réaction chimique du phosphore rouge et de silicium cristallin à haute température ( $1100^{\circ}C - 1800^{\circ}C$ ) et à haute pression comprises entre 15-50 Kb (Osugi et al., 1966). Ce qui consolide notre choix du broyage comme technique d'élaboration moins couteuse en termes d'énergie et de temps vue qu'on arrive à former les mêmes phosphures avec des conditions très simples et à la température ambiante.

On constate une diminution d'intensité des pics avec l'augmentation du temps de broyage entre 1 et 2 h qui est due à l'affinement de la taille des cristallites et la présence de défauts cristallins tels que les dislocations, lacunes et joints de grains. Ceci cause l'élargissement des pics et la diminution de l'intensité. Contrairement, à partir de 2 h de broyage on observe une augmentation de l'intensité des pics. Cette augmentation est due à l'augmentation de la taille de grains des phases formées et la diminution du taux de microcontrainte par recuit induit par le broyage et l'augmentation du pourcentage de phase.

## 1.2. Diffractogramme de rayons X du $Si_{60}P_{40}$ (mass.%) broyé pendant 1 h

La figure (3.2) montre l'affinement *Rietveld* du spectre de diffraction de rayons X du mélange de poudres  $Si_{60}P_{40}$  (mass.%) broyées pendant 1 h. Le meilleur ajustement est obtenu avec quatre phases possédant différents paramètres cristallins, taux de microdéformation,  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , et différentes tailles moyennes de grains,  $\langle L \rangle$  dont :

- Une phases de structure cubiques à face centrée notée *Si*.
- Une phase de structure cubique complexe notée  $SiP_2$ .
- Une phase de structure cubique amorphe notée *P*.
- Une phase de structure orthorhombique notée  $SiP$ .



**Figure (3.2) :** Affinement Reitveld du diffractogramme de rayons X du mélange  $Si_{60}P_{40}$  (mass.%) broyé pendant 1 h.  
( $Sig = 1.30$  ;  $R_w = 7.11$  ;  $R_{wp} = 8.30$  ;  $R_b = 5.59$  ;  $R_{exp} = 4.44$ ).

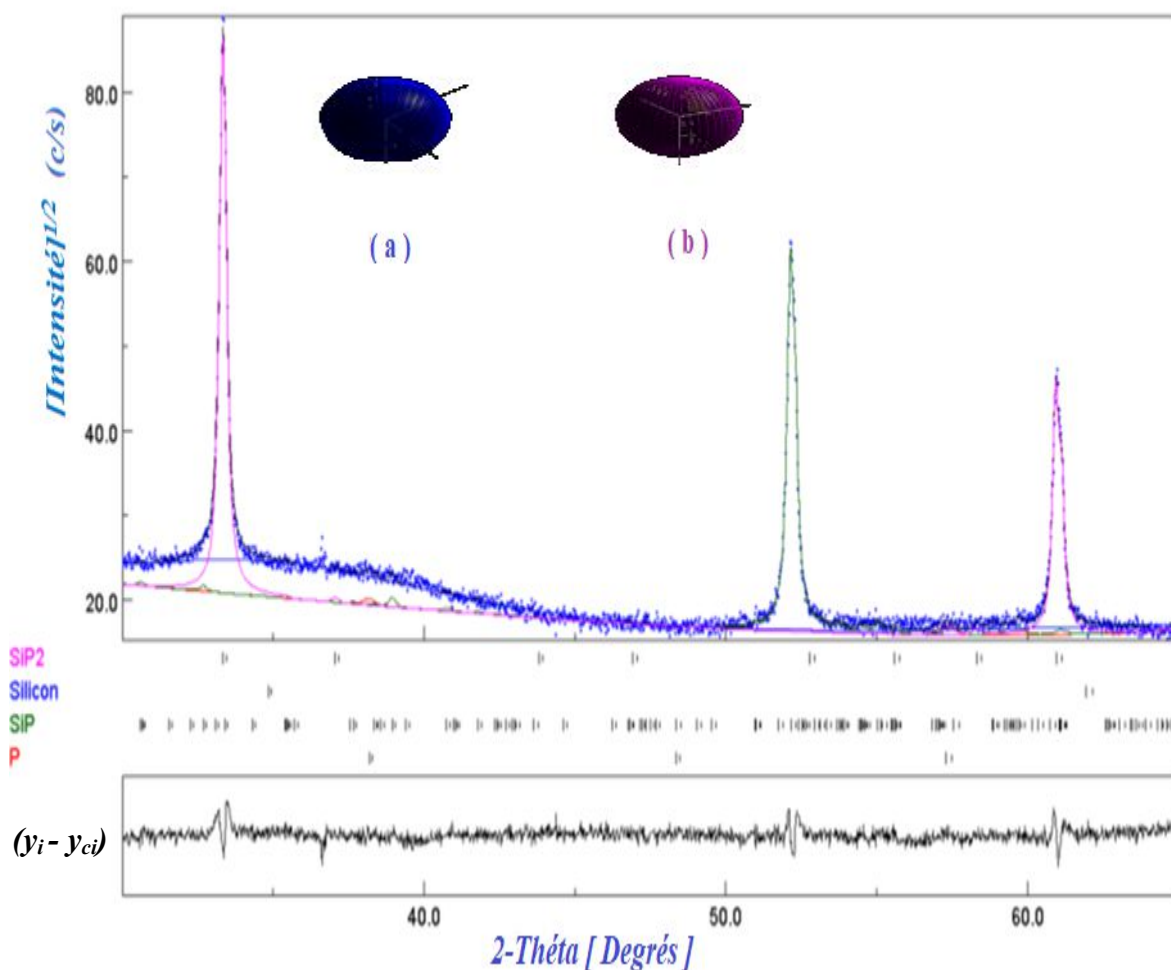
Le modèle d'affinement utilisé est un modèle mixte où nous avons choisi une distribution anisotrope pour les tailles de grains et les taux de microcontraintes pour le silicium pur et le phosphore type  $SiP_2$ . Le modèle isotrope a été adopté pour le phosphore pur et le phosphore type  $SiP$ . Les paramètres de fiabilité sont acceptables sauf le «  $Sig$  » qui représente la qualité du fit et qui doit se rapprocher de la valeur 1 le plus possible. Ce paramètre est en relation directe avec les données mesurées et celles calculées (*Ref* : Chapitre 2). Il est clair par un simple regard sur la ligne de différenciation entre l'intensité calculée,  $Y_{ci}$ , et celle mesurée,  $Y_i$ , qu'il y a une déficience appelée dans le jargon des cristallographes l'erreur en double  $\nu$ . Cette erreur apparaît lorsque les paramètres cagliotti de l'instrument ne sont pas ajustés.

Pour remédier à cette erreur et avoir un meilleur ajustement des diffractogrammes de rayons  $X$  de tous nos échantillons, il nous faudrait calibrer le diffractomètre utilisé à savoir le *Brucker D8*, en utilisant un alliage standard tel que le silicium extra pur ou l'alumine. De l'ajustement des diffractogrammes de calibration nous aurons les paramètres instrumentaux que nous injecterons dans les modèles de fit de nos propres diffractogrammes de rayons  $X$ . C'est cette démarche qui mènera à la correction de l'erreur sur l'instrumentation présente sous la forme d'un double  $\nu$ . Malheureusement nous n'avons pas pu réaliser la calibration du diffractomètre car il était hors service et nous allons retrouver cette anomalie sur tous nos diffractogrammes.

Le diffractogramme mesuré est donc en réalité une enveloppe de plusieurs sous spectres représentant les phases présentes dans nos poudres alliées mécaniquement. Ainsi, la figure (3.3) présente les sous spectres des phases utilisées dans le modèle d'affinement *Rietveld* du spectre de diffraction de rayons  $X$  du mélange de poudres  $Si_{60}P_{40}$  (mass.%) broyée pendant 1 h ainsi que les formes simulées des grains texturés qui résultent de l'affinement avec le modèle cité.

Les sous spectres des phases sont de formes différentes (Lorentziennes et/ou Gaussiennes) tributaires aux taux de désordre et à la taille des grains. La variation des intensités de leurs pics est due à la variation des tailles de grains et des proportions de phases. Leurs intensités sont visiblement différentes et suggèrent un pourcentage de phases élevée pour les composantes  $P$  et  $SiP_2$  par rapport aux  $Si$  et  $SiP$ . On remarque aussi que les sous spectres des phases  $P$  et  $Si$  sont de forme gaussiennes, moins intenses, plus élargies et peuvent décaler par rapport aux sous spectres de  $SiP$  et  $SiP_2$  (lorentziens). L'élargissement des pics

gaussiens serait essentiellement dû à la faible taille de leurs grains et le taux de microcontraintes élevé pour le Si et à sa nature amorphe pour le P.



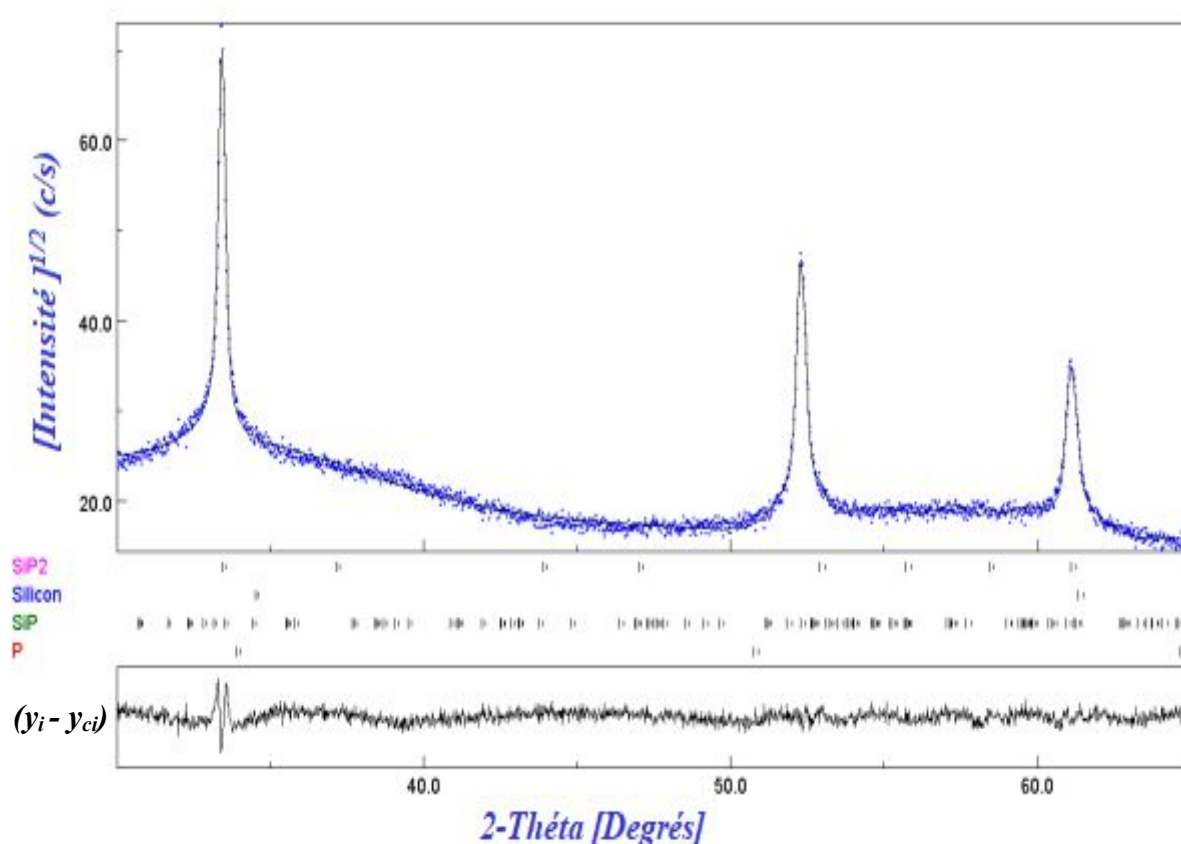
**Figure (3.3) :** Représentation des sous spectres des phases utilisées dans l'affinement Reitveld du diffractogramme de rayons X du mélange  $\text{Si}_{60}\text{P}_{40}$  (mass.%) broyé pendant 1h et les formes des grains de : (a) Si , (b)  $\text{SiP}_2$  .

Les pics des phosphures sont plus intenses et mieux résolus, ceci peut être dû à l'augmentation de leurs proportions et l'accroissement de la taille de leurs grains. La présentation des grains des phases qui subissent l'anisotropie de forme conduit à conclure qu'il n'y a pas une grande déformation des grains du phosphure  $\text{SiP}_2$  par rapport au Si pur qui subit une forte anisotropie dans des directions différentes.

Malgré que ces deux phases ont la même structure leur déformation est différente vue le nombre et le type d'atome présentes dans chacune d'elles. Il est aussi important de souligner que le phosphore fragilise la phase dont il est constituant ce qui la rend cassante et plus sujette à des fractures par broyage mécanique qu'à des cisaillements et donc des déformations du grain comme c'est le cas du Si pur qui est plus dure.

### 1.3. Diffractogramme de rayons X du $Si_{60}P_{40}$ (mass.%) broyé pendant 2 h

La figure (3.4) représente le diffractogramme de rayons X du mélange  $Si_{60}P_{40}$  (mass.%) broyé pendant 2 h. Le meilleur affinement *Reitveld* du spectre a été obtenu par le mêmes nombre de phases que dans le spectre précédent. La différence dans ce cas la réside dans l'adoption du modèle d'anisotropie de forme pour toutes les phases ou les tailles des grains et les microcontraintes sont distribuées. Les paramètres de reliabilité sont de qualité sauf le « Sig » qui reste toutefois acceptable et proche de la valeur 1 mais avec la présence de l'erreur sur l'instrumentation discutée précédemment.

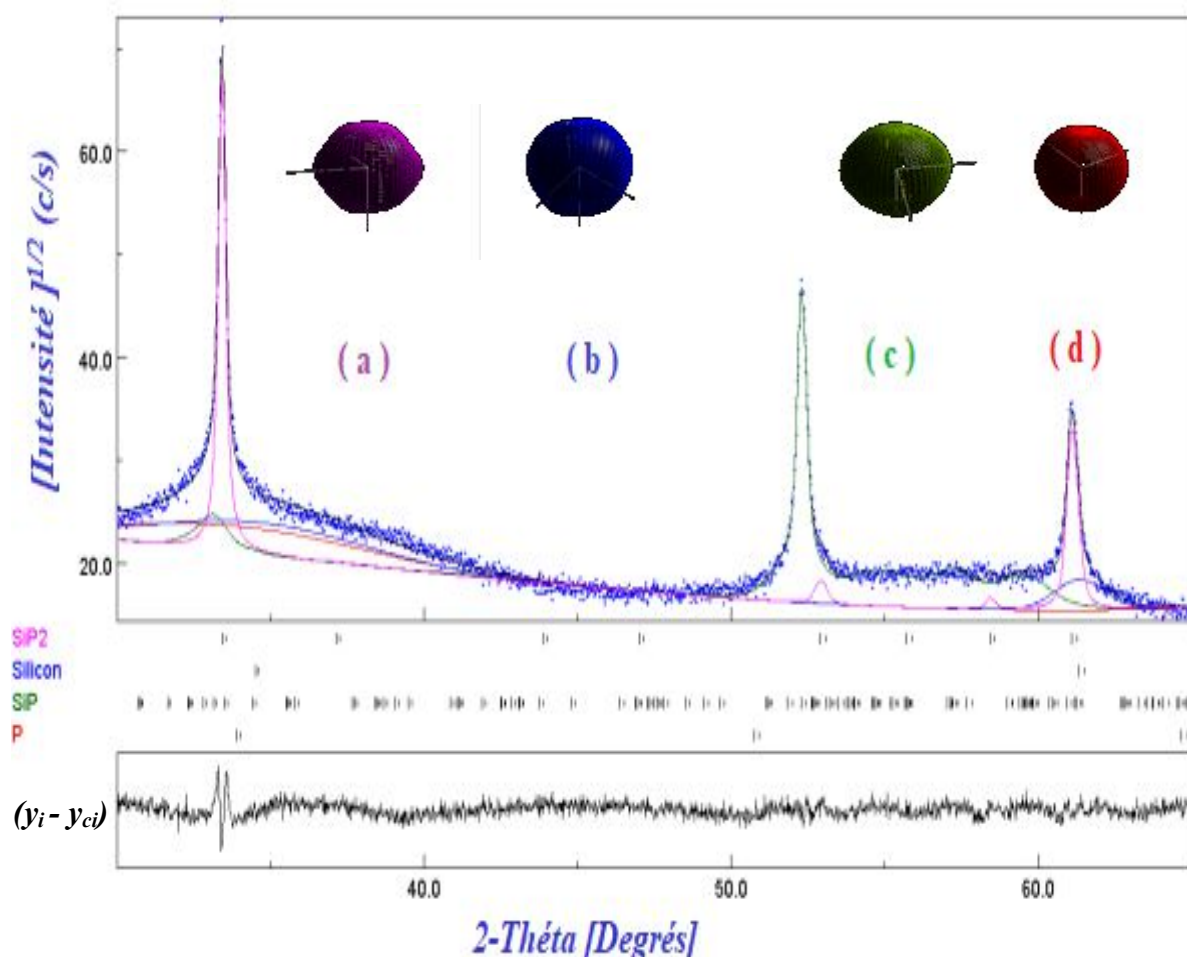


**Figure (3.4) :** Affinement *Reitveld* du diffractogramme de rayons X du mélange de poudre  $Si_{60}P_{40}$  (mass.%) broyé pendant 2 h.

(Sig = 1.39 ;  $R_w = 6.19$  ;  $R_{wp} = 6.70$  ;  $R_b = 4.83$  ;  $R_{exp} = 4.44$ ).

Les sous spectres et les grains des différentes phases présentes dans l'alliage broyé pendant 2 h sont représentés sur la figure (3.5). La diminution de l'intensité de pic de Bragg du silicium peut être expliquée par la formation des phosphures au dépend des éléments pur de départ. En effet, les sous spectres de phases  $SiP$  et  $SiP_2$  sont de forme lorentziennes plus intense que ceux des éléments purs ce qui conduit à conclure à première vue que leur structure sont plus ordonnées. D'un autre côté, les sous spectres des autres phases ( $Si$  et  $P$ )

sont une forme gaussienne et leurs structures sont plus désordonnées sans oublier que le phosphore rouge utilisé est amorphe donc ces pics sont gaussiens. L'anisotropie de forme est plus remarquable dans le cas des grains des phases cubique  $Si$  et  $SiP_2$ , Fig (3.5 a et b).

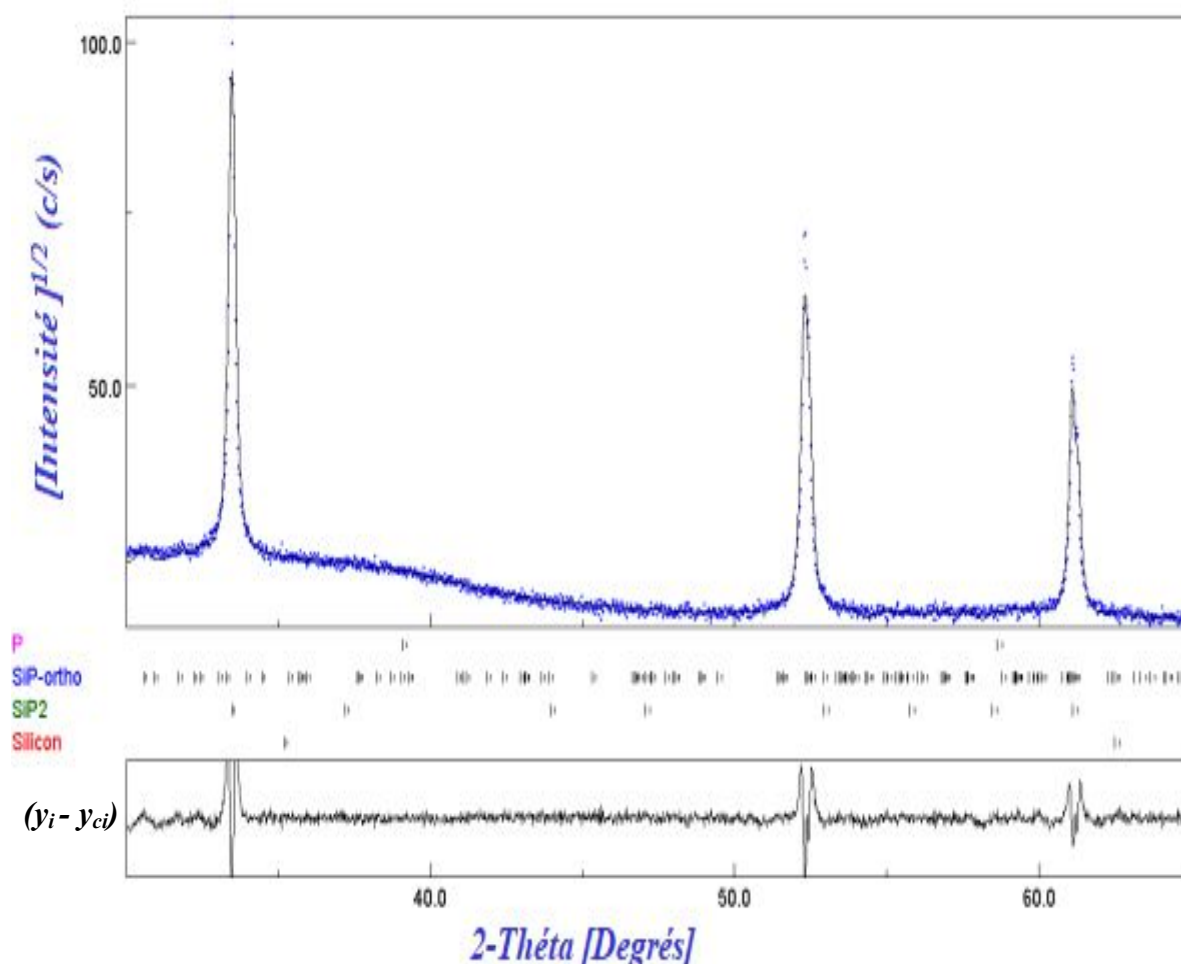


**Figure (3.5) :** Représentation des sous spectres des pics les plus intenses et les formes des grains des phases : (a)  $SiP_2$ , (b)  $Si$ , (c)  $SiP$ , (d)  $P$  de l'affinement Reitveld du diffractogramme de rayons X du mélange  $Si_{60}P_{40}$  (mass.%) broyé pendant 2 h.

#### 1.4. Diffractogramme de rayons X du $Si_{60}P_{40}$ (mass.%) broyée pendant 3 h

La figure (3.6) montre l'affinement *Reitveld* du spectre de diffraction de rayons X du mélange de poudres  $Si_{60}P_{40}$  (mass.%) broyées pendant 3 h. Le modèle d'affinement qui a donné les meilleurs résultats d'ajustement est un modèle anisotropique pour les tailles de grains et les taux de microcontraintes des phases  $P$ ,  $Si$  et  $SiP$ . Le modèle isotropique a été adopté pour la phase  $SiP_2$ . Les éléments purs du mélange initiale sont toujours présents mais avec de faible proportions comparées aux phosphures formés.

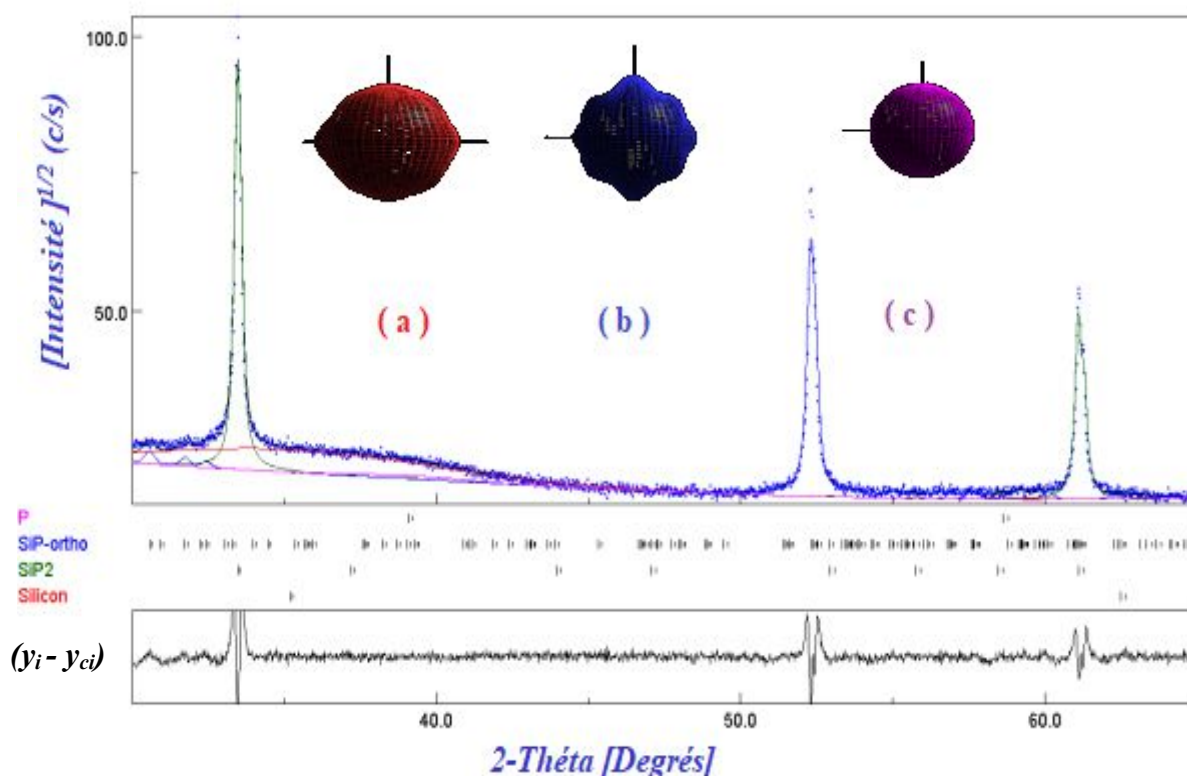
L'erreur instrumentale discutée lors de la présentation des résultats précédents est remarquable dans ce dernier diffractogramme et son ajustement ne tient qu'à une simple calibration du diffractomètre. Les phosphures formés sont plus cristallins que les éléments purs de départ du broyage vu leur forme lorentzienne.



**Figure (3.6) :** Affinement Reitveld du diffractogramme de rayons X du mélange de poudre  $\text{Si}_{60}\text{P}_{40}$  (mass.%) broyé pendant 3 h.

( $\text{Sig} = 1.50$  ;  $R_w = 11.31$  ;  $R_{wp} = 17.2$  ;  $R_b = 6.39$  ;  $R_{exp} = 7.57$ ).

La figure (3.7) présente les sous spectres et les formes des cristallites qui résulte de l'affinement avec le modèle cité. L'intensité de pic de Bragg augmente au fur et à mesure que le broyage progresse en terme de temps et donc en terme d'énergie fournie. Cette dernière est stockée à l'intérieur du grain et provoque des déformations qui évoluent dans les grains. Avec l'augmentation du temps de broyage on remarque que les grains des phases  $\text{Si}$  et  $\text{SiP}$  subissent plus l'anisotropie de forme et sont, par conséquent, plus déformés que ceux des phases  $\text{SiP}_2$  et  $\text{P}$  qui est une poudre amorphe et fragile.



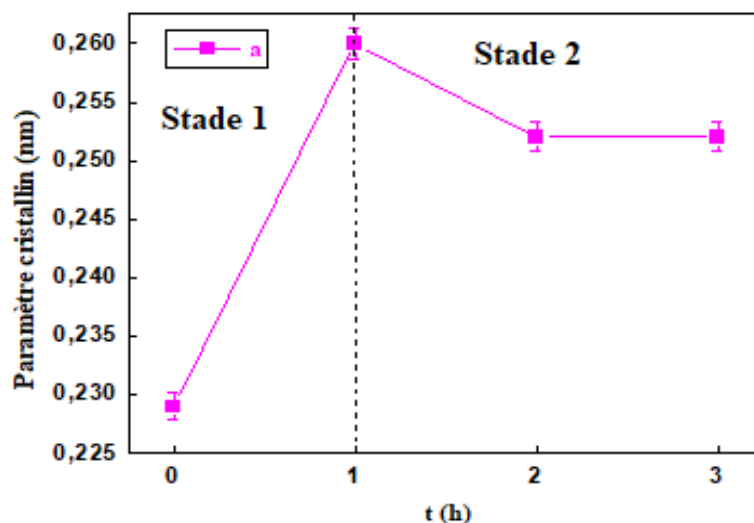
**Figure (3.7) :** Représentation des sous spectres des pics les plus intenses et les formes des grains des phases : (a) Si, (b) SiP, (c) P de l'affinement Reitveld du diffractogramme de rayons X du mélange  $\text{Si}_{60}\text{P}_{40}$  (mass.%) broyé pendant 3 h.

### 1.5. Évolution des paramètres cristallins

L'ajustement des pics de diffraction avec le logiciel *MAUD* nous a permis d'étudier l'évolution des paramètres de maille, en fonction du temps de broyage. Cette évolution est traitée à l'aide de logiciel *Origin version 6*.

#### 1.5.1. Le phosphore

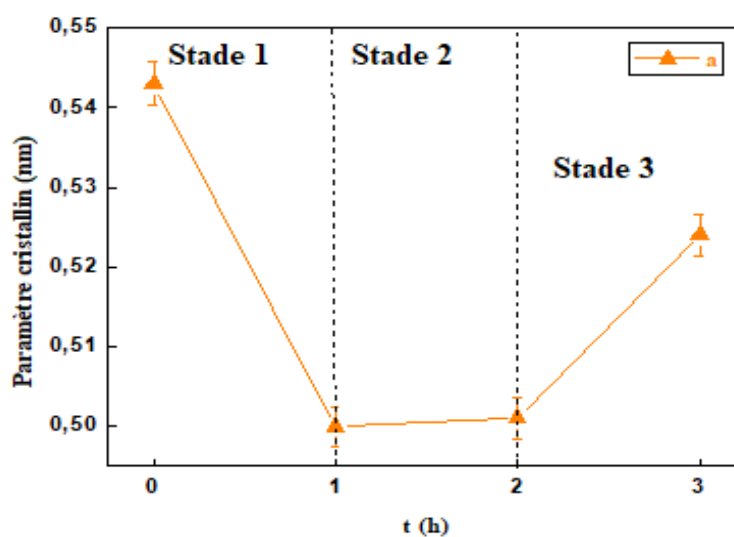
L'évolution du paramètre de maille « a » du phosphore,  $P$ , en fonction du temps de broyage pour l'alliage  $\text{Si}_{60}\text{P}_{40}$  (mass.%) est illustrée par la figure (3.8). On constate que cette évolution est partagée en deux stades distincts. Dans le stade 1, on remarque une augmentation du paramètre cristallin jusqu'à atteindre une valeur  $0.260 \text{ nm}$  après  $1 \text{ h}$  de broyage. Au stade 2, le paramètre cristallin du phosphore décroît rapidement et se stabilise à partir de  $2 \text{ h}$  de broyage. Ces variations sont attribuables en premier au type de poudre qui est fragile dans ce cas puis aux déformations créées par le broyage mécanique qui introduisent différents types de défauts comme les lacunes, les dislocations etc...



**Figure (3.8) :** Évolution du paramètre de maille « a » du phosphore en fonction du temps de broyage .

### 1.5.2. Le silicium

La figure (3.9) montre l'évolution de paramètre cristallin « a » du silicium pur en fonction du temps de broyage. Inversement au phosphore fragile la structure du silicium dur est difficile à déformer .En effet, on observe une diminution du paramètre cristallin (Stade 1) au début de broyage suivi (Stade 2) par une stabilité entre 1 et 2 h de broyage. Au delà de 2 h de broyage une augmentation rapide de ce paramètre est enregistrée. Ce dernier atteint une valeur de l'ordre  $0.524 \text{ nm}$  après 3 h de broyage. Ces variations sont tributaires du phénomène de broyage ou le cisaillement, les tractions et les compressions déforment la maille du silicium selon l'énergie fourni, le type et les directions des contraintes subbies.



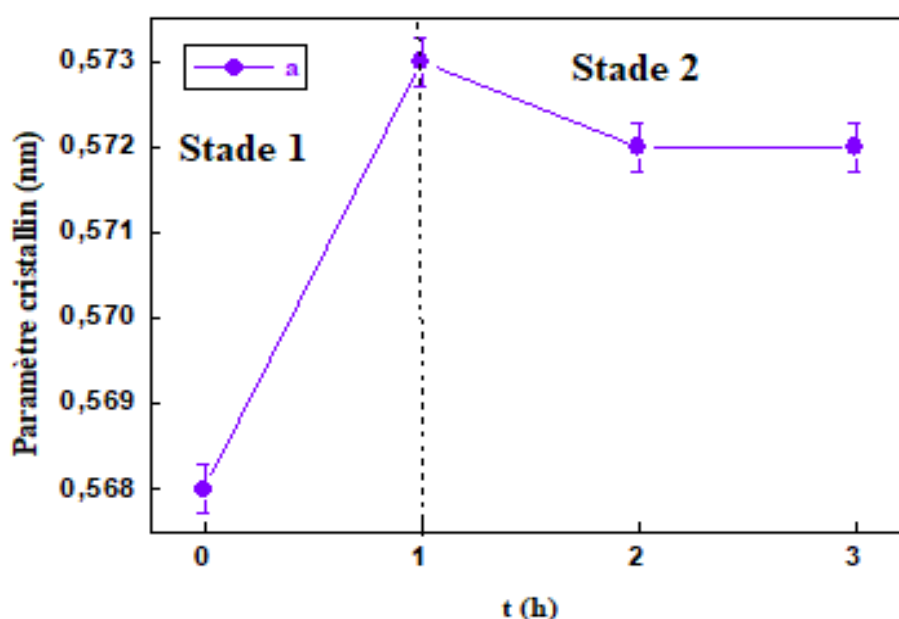
**Figure (3.9) :** Évolution du paramètre de maille «a» de la structure Si en fonction du temps de broyage.

Selon ces résultats, le silicium en tant que poudre ductile est compressé au premier stade. Il s'ensuit une étape d'accumulations des contraintes externes pour finalement subir des tractions qui font augmenter le paramètre de maille.

Il faut souligner qu'il y a une probabilité de diffusion du phosphore dans la maille du silicium au début du broyage ce qui fera diminuer le paramètre de maille du Si vu que le phosphore aime les sites de substitution son rayon atomique est égale à  $1\text{Å}$  et celui du Si est de  $1,1\text{Å}$ . La stabilité notée entre 1 et 2 h de broyage peut être alors expliquée par la saturation des sites de substitution du Si par le P et commence alors le stade des déformations plastiques qui font augmenter le paramètre cristallin au stade 3 du broyage mécanique.

### 1.5.3. Le phosphore $\text{SiP}_2$

L'évolution du paramètre cristallin « a » du phosphore  $\text{SiP}_2$  en fonction du temps de broyage, Fig.(3.10), se fait de la même manière que celle du phosphore avec des vitesses de déformation différentes. En fait, elle se fait en deux stades. Dans le premier stade on observe une augmentation rapide du paramètre cristallin jusqu'à une valeur de  $0,573\text{ nm}$  après 1 h de broyage. Dans le second stade, une diminution, à faible vitesse, de ce paramètre est observée jusqu'à 2 h de broyage suivi d'un état stationnaire entre 2 h et 3 h de broyage.

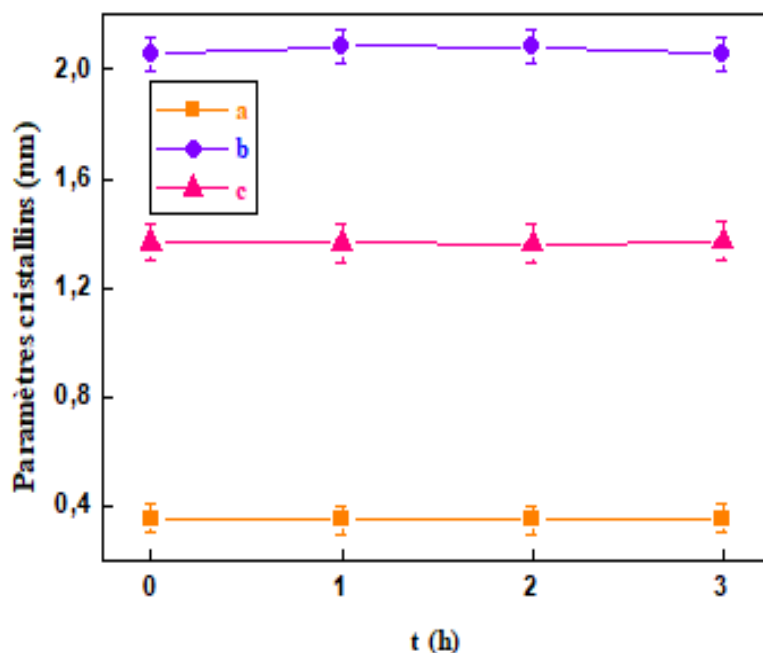


**Figure (3.10) :** Évolution du paramètre de maille « a » de la structure  $\text{SiP}_2$  en fonction du temps de broyage.

La diminution du paramètre structural de ce phosphore peut être liée à la compression de la maille suite à de sévères déformations plastiques accumulées pendant 2 h de broyage mécanique. Nos résultats sont comparables aux résultats obtenus sur le même type de phosphore,  $SiP_2$ , préparé par différentes techniques et caractérisés à température ambiante par DRX et à différentes températures 60, 120 et 293 K par diffraction neutronique où le paramètre de maille observé était de 5.681 nm (Chattopadhyay et al., 1983) et 5.691 nm (Chattopadhyay et al., 1984). Les différences dans les valeurs est tributaires des conditions différentes d'élaboration.

#### 1.5.4. Le phosphore SiP

Pour la phase orthorhombique,  $SiP$ , aucune variation des paramètres cristallins « a, b et c » n'est constatée en fonction du temps de broyage, Fig. (3.11). Les mécanismes mis en jeu pour l'augmentation et la diminution du paramètre cristallin en fonction du temps de broyage varient selon que la perturbation est induite par la présence des défauts, ou par une déformation mécanique par compression ou étirement de la maille, donc cette phase reflète déjà sa dureté par la stabilité de son paramètre cristallin. Une autre forme allotropique du phosphore  $SiP$ , cubique, a été étudié avec un paramètre de maille stable égale à 5.241 nm (Osugi et al., 1966).



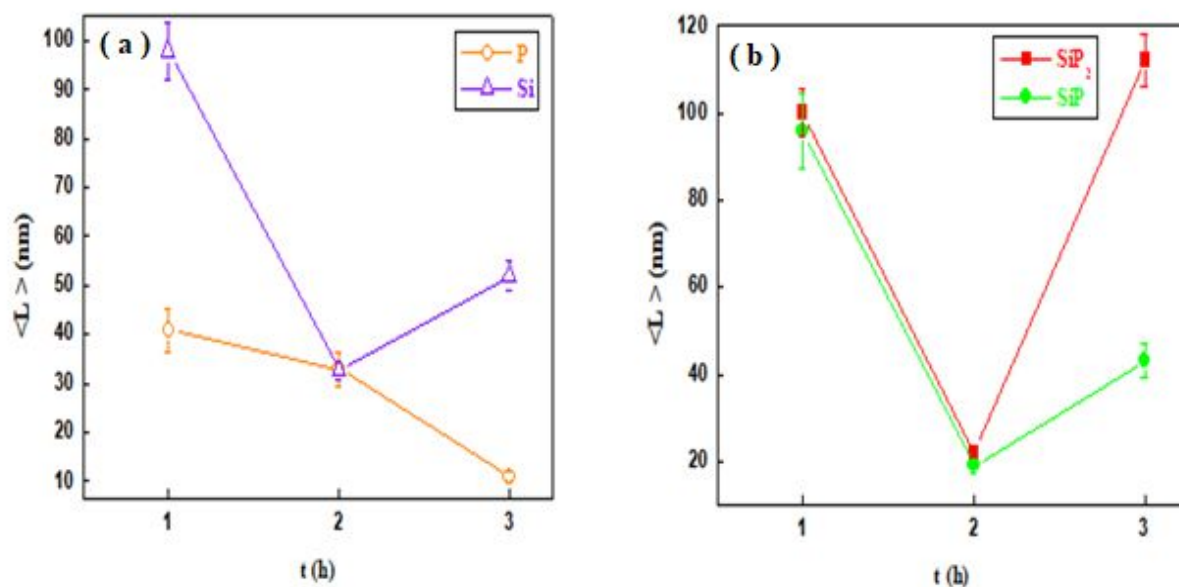
**Figure (3.11) :** Évolution du paramètre de maille « a », « b » et « c » de la structure  $SiP$  en fonction du temps de broyage.

## 2. ÉTUDE MICROSTRUCTURALE

### 2.1 Évolution de la taille moyenne des grains

Les variations des paramètres microstructuraux, à savoir les tailles moyennes des grains des phases,  $\langle L \rangle$ , déduites de l'analyse *Reitveld* des diagrammes de diffraction de rayons  $X$  sont montrées sur la figure (3.12). On observe clairement que la taille des cristallites, Fig. (3.12,-a-) des deux éléments purs, *Si* et *P*, diminue rapidement par rapport au taille initiales micrométriques avant broyage pour atteindre des valeurs nanométriques.

Les grains de phosphore pur s'affinent continuellement au fur et à mesure que le temps de broyage augmente à cause de sa qualité de poudre fragile qui subi les phénomènes de fracture induits par le broyage mécanique. Par contre, Le métal pur et dur qui est le silicium, *Si*, est sujet aux fractures au premier stade de broyage. Au delà de 2 h de broyage, les grains de silicium se ressoude et la taille augmente à nouveau mais reste dans le domaine du nanomètre. Ces résultats confirment les constatations présentées lors de la discussion des diffractogrammes. Les grains de *Si* et *P* sont très fins ce qui cause, en plus de leur nature amorphe, la forme gaussienne élargie, écrasée et peu intense des pics de diffractions de ces phases.



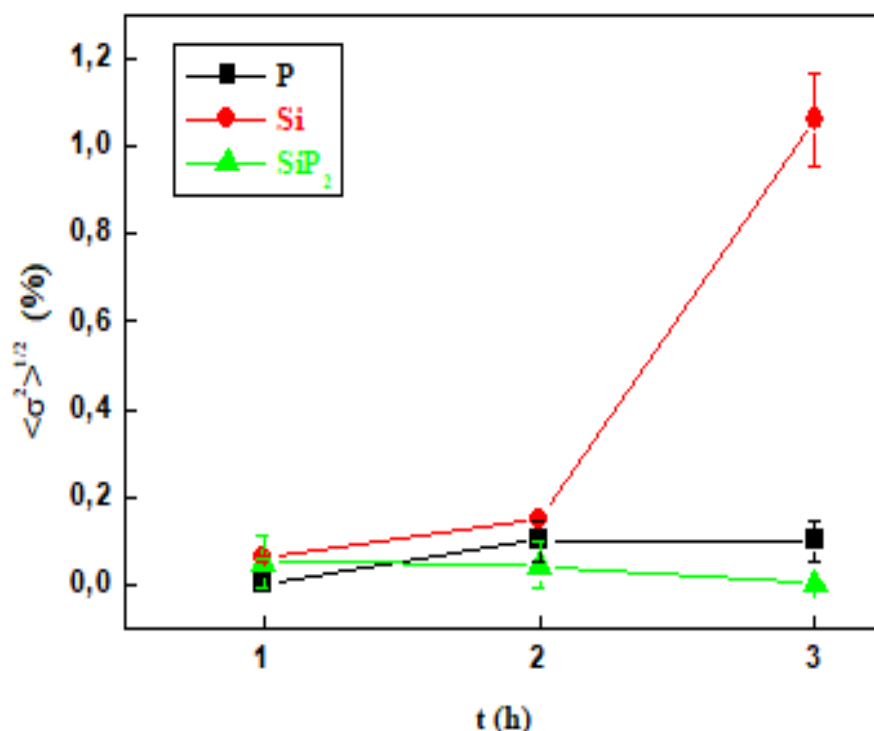
**Figure (3.12) :** Évolution de la taille moyenne des grains,  $\langle L \rangle$ , des différentes phases en fonction du temps de broyage.

L'évolution des tailles moyennes des grains des deux phosphures *SiP* et *SiP<sub>2</sub>*, Fig. (3.12,-b-), se fait de la même manière. En effet, elles diminuent proportionnellement avec

le temps de broyage jusqu'à 2 h de broyage pour atteindre des valeurs de l'ordre de 19 et 22 nm respectivement. Cette diminution est attribuable à la dominance du phénomène de fracture au début du broyage. Entre 2 et 3 h de broyage, le phénomène de soudage prend le dessus, une augmentation des tailles des grains est alors observée pour les deux phosphures,  $SiP_2$  et  $SiP$  jusqu'à une valeur 112 et 43 nm, respectivement.

## 2.2. Évolution des taux de microcontraintes

L'évolution des taux de microcontraintes,  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , des structure  $P$ ,  $Si$  et  $SiP_2$  en fonction du temps de broyage est présentée dans la figure (3.13). A partir de cette évolution, on remarque une augmentation du taux de microcontraintes pour le silicium jusqu'à 1.06% après 3 h de broyage à cause des phénomènes répétés de fracture et de soudage, c'est la valeur la plus grande du taux de microcontraintes enregistré pendant le broyage. Ce résultat montre la qualité de matrice hôte,  $Si$ , dans lequel diffuse les atomes de phosphore ce qui la rend lieu de toutes les transformations et les défauts.



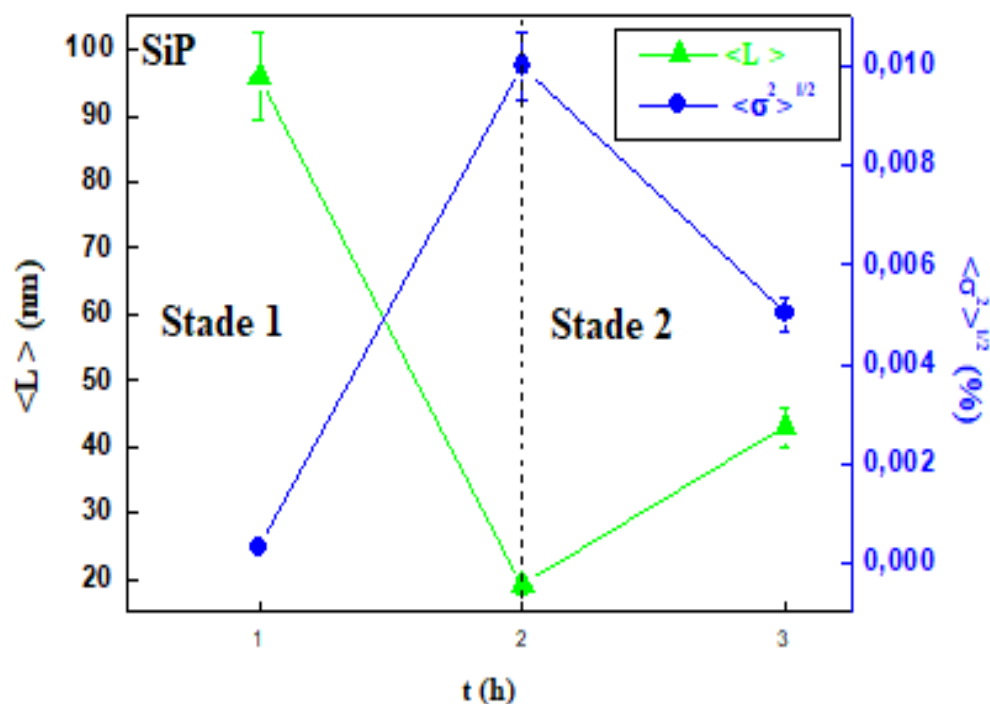
**Figure (3.13) :** Évolution des taux de microcontraintes en fonction du temps de broyage des phases  $Si$ ,  $P$  et  $SiP_2$ .

On constate de très faibles taux de microcontraintes pour le phosphore et le phosphure type  $SiP_2$  que nous pouvons corréler facilement avec la variation des paramètres de mailles des deux phases qui s'est effectuée de la même manière, Fig.( 3-8, et 10). Pour le Silicium, le

taux de microcontraintes augmente continuellement avec le temps de broyage. Ceci explique nos hypothèses précédentes quant à la diminution de l'intensité de ses pics de diffraction. En effet l'accumulation de défauts induits par le broyage mécanique dans la structure du *Si* conduit à la diffusion des atomes de *P* dans la matrice du *Si* avec l'augmentation du temps de broyage elle conduit à la disparition de sa structure en faveur des phosphures formés.

Pour le phosphure, *SiP*, on peut mettre en avant l'effet de la variation du taux de microcontraintes,  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , sur la taille moyenne des grains,  $\langle L \rangle$ , Fig. (3.14). Ces deux paramètres microstructuraux varient d'une manière antagoniste jusqu'à 3 h de broyage et marquent des extremums à 2 h de broyage.

En effet, 2 h de temps de broyage fait augmenter le taux de microcontraintes rapidement jusqu'à une valeur de 0.01% dans les grains du *SiP* ce qui conduit logiquement à l'augmentation des déformations et ainsi à la réduction de la taille de ces cristallites observée en même temps. A partir de 2 h de broyage, l'inverse se produit le *SiP* arrive à sa taille minimale, 19 nm, qu'on ne peut plus fractionner par broyage mécanique le taux de microcontraintes diminue donc sur ces petits grains et favorisant le phénomène de soudage entre petit grains ce qui fait augmenter la taille des grains jusqu'à 43 nm.

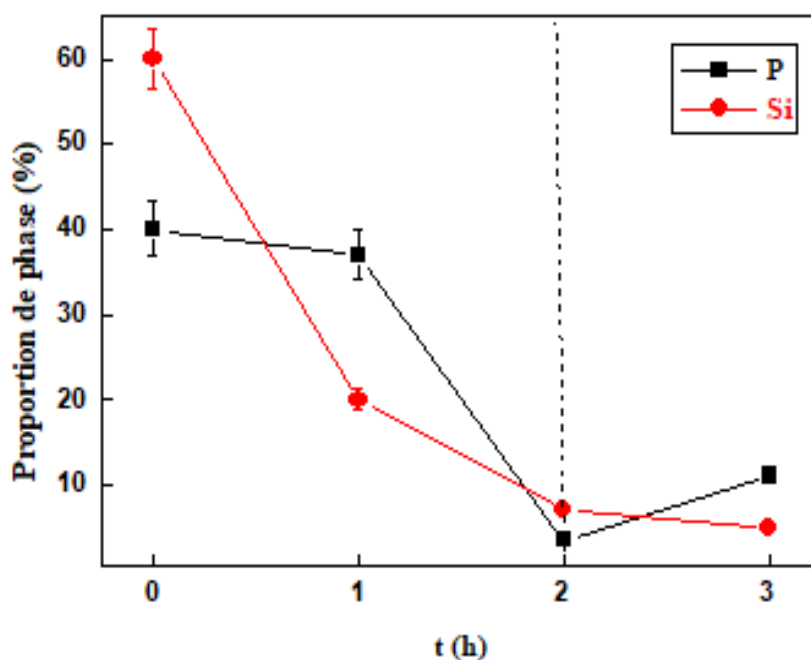


**Figure (3.14) :** Évolution des taux de microcontraintes et tailles des grains du phosphure *SiP* en fonction du temps de broyage.

### 2.3. Évolution des proportions de phases

La proportion relative de chaque phase formée des poudres  $Si_{60}P_{40}$  (mass.%) broyées pendant 1, 2 et 3 h est calculée par la méthode *Rietveld* grâce à l'analyse des diffractogrammes de rayons  $X$ . La figure (3.15) montre l'évolution de la proportion des réactants  $Si$  et  $P$  en fonction du temps de broyage.

Les proportions des réactants initiaux de notre alliage diminuent continuellement à des vitesses différentes jusqu'à 2 h de broyage. La différence de vitesse de diminution de ses proportions est due en premier au type de poudre (ductile et fragile) et à leurs structures. Au delà de 2 h de broyage, on observe une variation antagoniste de proportions de phases mais avec des vitesses plus lente dont une augmentation de la proportion de phosphore de 3.5% à 11% et une diminution de la proportion de silicium de 7% à 5%. Ce résultat peut être expliqué par la démixtion du phosphure  $SiP$  lors de ce stade de broyage ce qui libère des atomes de  $P$  pour contribuer à la formation du phosphure  $SiP_2$  de  $P$ .

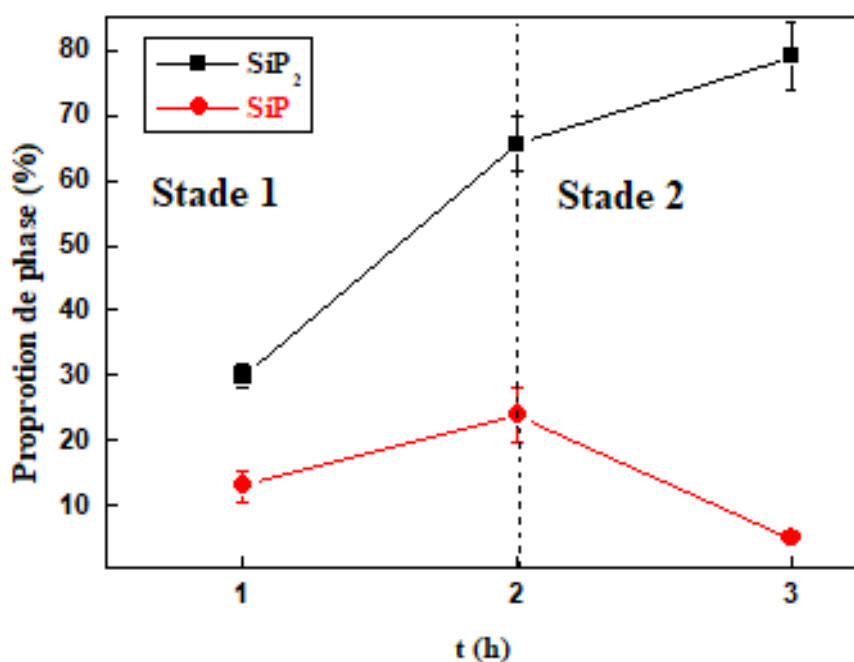


**Figure (3.15) :** Évolution des proportions de phases des réactants  $P$  et  $Si$  en fonction du temps de broyage.

En effet, l'évolution de la proportion des produits de ce broyage à savoir : les phosphures  $SiP_2$  et  $SiP$  en fonction du temps de broyage est présentée sur la figure (3.16). La proportion du phosphure type  $SiP_2$  est nettement supérieure à celui du  $SiP$  et augmente

linéairement et rapidement avec le temps de broyage. Elle atteint après 3 h de broyage 79% du mélange final.

Pour le phosphore  $SiP$ , on observe deux stades d'évolution. Dans le stade 1 l'augmentation de la proportion du  $SiP$  se fait linéairement mais lentement jusqu'à sa valeur maximale de 24% après 2 h de broyage. Au cours du deuxième stade, la variation de la proportion de ce phosphure diminue jusqu'à une valeur de 5%, en faveur de la proportion du phosphure  $SiP_2$ . Ce stade est donc témoin d'une démixtion du phosphure  $SiP$  pour la formation du  $SiP_2$  cette conclusion peut être appuyer par le fait que la proportion du phosphore P augmente au même stade, Fig. (3.15). L'enrichissement du voisinage de  $SiP$  en phosphore lors de la démission de ce dernier va aider à la formation du phosphure  $SiP_2$  selon l'équation :  $SiP + P \rightarrow SiP_2$ .

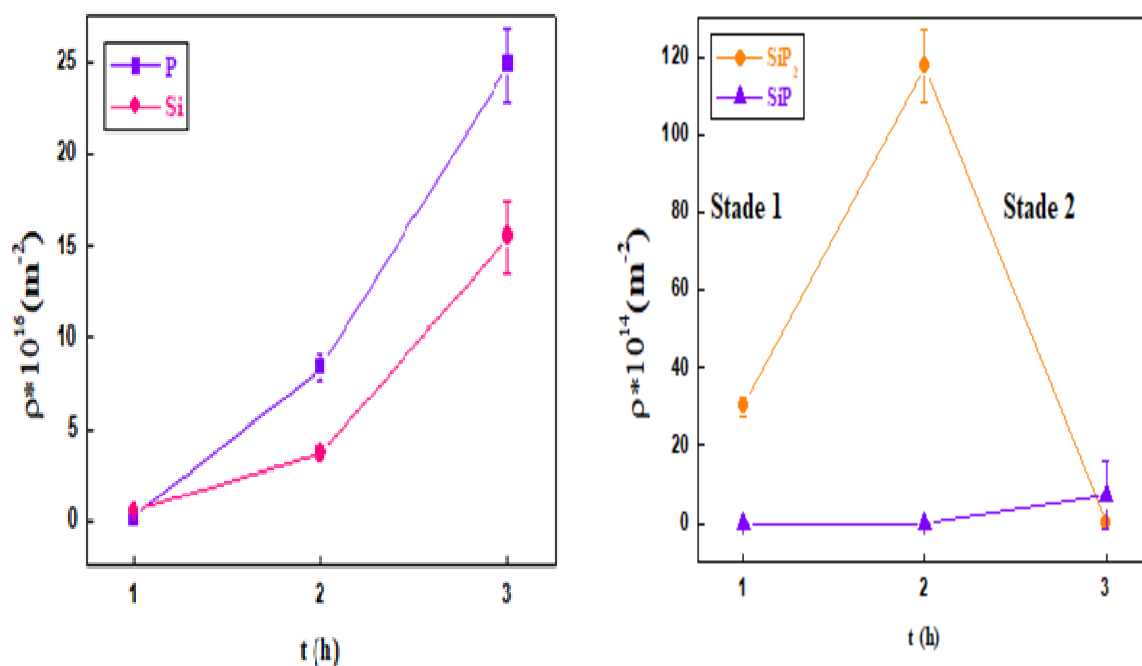


**Figure (3.16) :** Évolution des proportions des phosphures dans le mélange  $Si_{60}P_{40}$  (mass.%) en fonction du temps de broyage.

## 2.4. Évolution des densités de dislocations

La variation de la densité de dislocations,  $\rho$ , présente dans les phases qui constituent nos poudres alliées en fonction du temps de broyage est illustrée dans la figure (3.17). On constate, une augmentation linéaire des densités de dislocations pour les deux phases  $P$  et  $Si$  avec le temps de broyage jusqu'à atteindre, après 3 h de broyage, les valeurs  $24.9$  et  $15.5 \times 10^{16} m^{-2}$ , respectivement. Cette augmentation est intimement liée aux effets du broyage mécanique sur les éléments initiaux,  $Si$  et  $P$ , de notre alliage. Elle sera le moteur de la

formation des phosphures obtenus et cela est lisible par des valeurs cent fois supérieures à celles des phosphures.



**Figure (3.17) :** Évolution de la densité de dislocation des phases en fonction du temps de broyage.

Il est clair selon ses résultats que les densités de dislocations dans les structures des phosphures sont cent fois plus faibles que celles des réactants et sont plus élevées dans la structure du phosphure type  $SiP_2$  par rapport au phosphure  $SiP$ . En fait, deux stades bien distincts caractérisent la variation de densité de dislocation dans le phosphure  $SiP_2$  marqué par un maximum à 2 h de broyage. Le premier stade caractérisé par l'augmentation de densité de dislocation jusqu'à une valeur de  $117 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  à 2 h de broyage. Au stade 2, entre 2 et 3 h, on observe une diminution rapide de la densité de dislocation pour atteindre une valeur égale à  $29 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ . Cette diminution est probablement due à l'annihilation des dislocations sous l'effet thermique du broyage mécanique par augmentation de la température pendant le broyage mécanique. Pour le phosphure  $SiP$ , on observe une stabilité de variation de densité de dislocation entre 1 et 2 h suivi d'une augmentation enregistrée après 2 h de broyage. Cette augmentation de la densité de dislocation dans ce monophosphure est probablement la cause de la démixtion de ce dernier en faveur du  $SiP_2$ .

### 3. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié l'évolution structurale et microstructurale des poudres  $Si_{60}P_{40}$  (mass.%) obtenues par broyage mécanique à haute énergie. L'affinement

*Reitveld* des profils de pics de diffraction de rayons  $X$  révèle la formation de deux phosphures  $SiP_2$  et  $SiP$  de structure cubique complexe et orthorhombique, respectivement. Nous avons montré par cette étude que l'augmentation du temps de broyage dans les conditions expérimentales fixées mène au bout de 3 h à la formation d'un phosphure stable type  $SiP_2$  en majorité proportionnelle de 79 % avec une taille de grains égale à 112 nm. La réaction à l'état solide se fait via la diffusion du phosphore dans la matrice du silicium et ainsi la formation du phosphure  $SiP$  instable qui se démixe en fin de broyage en faveur du  $SiP_2$ . Toutefois une prolongation du broyage est nécessaire pour assister à la disparition totale des 16 % de réactants de départ,  $Si$  et  $P$  et la démixtion complète du  $SiP$  (5%) qui reste présent après 3 h de broyage.

## **CONCLUSION GÉNÉRALE**

Dans ce travail nous avons étudié, au *Laboratoire de Physicochimie des Matériaux* de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'*Université Chadli Bendjedid El-Tarf*, le mélange de poudres  $Si_{60}P_{40}$  (mass.%) élaboré par broyage mécanique haute énergie pendant 1, 2 et 3 heures de broyage. Le broyeur utilisé est un broyeur planétaire type *Retsch PM400*. L'étude structurale et microstructurale des poudres élaborées a été réalisée par la technique de diffraction des rayons  $X$ , enregistrés dans un diffractogramme Brucker D8, suivi par un affinement à l'aide du programme *MAUD* basé sur la méthode *Rietveld*. Plusieurs paramètres ont été suivis à savoir : les paramètres de maille, la taille moyenne des cristallites,  $\langle L \rangle$ ; le taux de microcontraintes,  $\langle \sigma^{1/2} \rangle^{1/2}$ , les proportions de phases et la densité de dislocation,  $\rho$ . En plus du logiciel *Maud*, les logiciels *Origine 6.0* et *Mercury 3.8* ont été utilisés pour une bonne lecture des résultats obtenus.

L'affinement des spectres de *DRX* obtenus a révélé la formation de deux phosphures  $SiP$  et  $SiP_2$  dès 1 h de broyage avec des tailles de grain de l'ordre de 96 nm et 100 nm respectivement. Il s'avère d'après notre étude structurale et microstructurale que le  $SiP_2$  est le phosphure le plus stable, son pourcentage augmente avec le temps de broyage au dépend du phosphure  $SiP$  qui se démixe à partir de 2 h de broyage. Le mélange de poudre finale est constitué, après 3 h de broyage, en majorité de 79% de  $SiP_2$  en présence de 5 % de  $SiP$  et 16% des précurseurs. L'évolution de la densité de dislocation,  $\rho$ , avec le temps de broyage montre le chemin des réactions à l'état solide et prouve qu'il se fait par la formation et la démixture, par augmentation de la densité de dislocations, du phosphure  $SiP$  suivi d'un enrichissement en  $P$  pour la formation du phosphure  $SiP_2$ .

En perspective de cette étude nous proposons d'augmenter progressivement le temps de broyage sous les mêmes conditions d'élaboration dans le but de former une poudre monophasée de type  $SiP_2$  et d'étudier ses propriétés structurales, microstructurales, mécaniques et magnétiques.

## BIBLIOGRAPHIE

### -A-

Adlim., *Indo. J. Chem*, **6(1)** (2006) 1.

Afsset *Les nanomatériaux. Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'environnement et du Travail* (2006) 4.

Ammouchi N. **2015** Thèse de Doctorat *Université de 20 Aout 1955 Skikda-Algérie*.

Arduca E., M. Perego, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **62** (2017) 156.

### -B-

Bakker H. and Di L.M. , *J. Mat. Sci. For.* **88-90** (1992) 27.

Balaz. P, *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering* Editeur Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN-10: 3540748547, (2008) 1.

Barry B.M. **2010** Thèse de Doctorat *Université of Iowa-America*.

Begin C. S., Wolf F. and Le Caer G. , *J. Phys. III* **7** (1997) 473.

Benjamin J.S., *Metall. Trans.* **1** (1970) 2943.

Bouchenoufa O, **2019** Thèse De Doctorat *Université Paris-EST-France*.

Boudinar N, **2011** Thèse De Doctorat *Université Badji-Mokhtar-Annaba-Algérie*.

### -C-

Cao.G, *Nanostructures and Nanomaterials Synthesis, properties & Applications. Imperial College Press* (2004) 1.

Cao Y.Q., J. Xu, Z.Y. Ge, Y.Y. Zhai, W. Li, X.F. Jiang, K.J. Chen, *J. Mater. Chem. C* **3** (2015) 12061.

Carmen C. Piras , Susana Fernández-Prieto b and Wim M. De Borggrae *Nanoscale Adv.*, **1**(2019) 937.

Carter , D.; Warschkow, O.; Marks, N.; Mckenzie, D., *Phys. Rev. B: Condens Mater*, **87** (4), 045204 (2013) 1.

Chattopadhyay, T.K. ; von Schnering, H. G. *Studies in Inorganic Chemistry* , **3** (1983) 761.

Chattopadhyay, T.K. ; von Schnering, H. G. *Zeitschrift fuer Kristallographie* (149,1979), **167** (1984) 1.

Chen J., Dongke Lia, Yangyi Zhang, Yicheng Jiang, Jun Xu, Kunji Chen, *Appli. Surf. Scie.* **529** (2020) 146971.

Costa P, *Technique de l'ingénieur , Traité des Matériaux Métalliques* **1**(2001) M4026.

**-D-**

De Salvo B., G. Ghibaudo, G. Pananakakis, P. Masson, T. Baron, N. Buffet, A. Fernandes, B. Guillaumot, *IEEE Trans. Electron. Devices* **48** (2001) 1789.

Deyab, M.A., Nada, A. A., Hamdy, A. : *Prog. Org. Coat.* **105** (2017) 245.

**-E-**

Eckert.J, L. Schultz and K. Urban, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1988), 117.

Eckert J., Schultz L. and Urban K. *Acta Metall. Mater.* **39** (1991) 1497.

**-F-**

Fecht H. J., Hellstern E., Fu Z. and Johnson W. L. *Metal. Trans.* **21A** (1990) 2333.

Fellahi O. **2014** Thèse de Doctorat *Université Ferhat Abbas-Sétif 1-Algérie*.

**-G-**

Gaffet E and Le Caër G. *Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, X* (2004) 1.

Gaffet E, *Nanotechnologie et santé publique, nanomatériaux : différentes voies de synthèse, propriétés, applications et marchés* (2008) 18.

Gérard. Le Caër, R. De Araujo Pontèse, D.Osso,S.Bégon-Colin,P, *J. Phys. III*, **4**(1994) 233.

Gherib M, **2013** Thèse de Doctorat *Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie*.

Gleiter,H., *Acta Mater*, **48** (2000) 1.

Gleiter H. *Prog .Mat Scie*, **33** (1989) 223.

Godon A ., **2010** Thèse de Doctorat *Université de la Rochelle-France*.

Gravereau P. “Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres”, *ICMCB-CNRS, Université Bordeaux* **1**(2012) 1.

Guérault H., **2000** Thèse de Doctorat *University du Maine- France* .

**-H-**

Hill R. J. and Fischer R. X. *J. Appl. Cryst.* **23** (1990) 462.

**-J-**

Jacob. V, Mishurda.J, Frefer, R. Baccino,F. Moret, C. Suryanarayana, F. Fores. *J. Phys. III*, **4**(1994) 243.

Jang J. S. and Koch C.C. *Scripta. Met . Mater.* **24** (1990) 1599.

Jung, In-Ho ; Zhang, Yumin, J. *Metals*, **64**(8) (2012) 973.

**-K-**

Kenneth J. Klabunde., *Nanoscale Materials in Chemistry, John Wiley and Sons, New York* (2001 ) 23.

- Khoo, K. H.; Chelikowsky, James R., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **89 (19) (2014)** 195309.
- Kim, Jung Sub; Choi, Wonchang; Byun, Dongjin; Lee, Joong Kee, *Solid State Ionics*, **212 (2012)** 43.
- Kirklin, S., Saal, J.E., Meredig, B., Thompson, A., Doak, J.W., Aykol, M., Rühl, S., Wolverton, C. *Compu. Mat I*, **15010 (2015)** 1.
- Kittel C « *Introduction A La Physique De L'état Solide* » Ed. Dunod **1972** 1.
- Kittel C., *physique de l'état solide*, Dunod, Paris **1998** 1.
- Koch C.C, Cavin O.B, McKamey C.g., Scarbrough J. O , *Appl. Phys. Lett.* **43 (1983)** 1017.

## -L-

- Lamrani S, **2011** Mémoire de Magister *Université M'hamed Bougara Boumerdes-Algérie*.
- Li, Chunlong ; Wang, Shanpeng ; Zhang, Xixia ; Jia, Ning ; Yu, Tongtong ; Zhu, Min ; Liu, Duo ; Tao, Xutang , *Cryst. Eng. Comm* **19 (2017)** 6986.
- Li D.K., J. Xu, P. Zhang, Y.C. Jiang, K.J. Chen, *J.Phys. D Appl. Phys.* **51 (2018)** 233002.
- Loudjani, N., Benchiheb, M., Bououdina, M.: *J. Supercond. Nov. Mag.* **29 (2016)** 2717.
- Louidi S. **2010** Thèse de Doctorat *Université Badji Mokhtar Annaba-Algérie*
- Lu. L and Lai.M.O, *Mechanical Alloying Kluwer Academic Publisher* **12 (1998)** 1.
- Lutterotti L. *MAUD CSD Newsletter (IUCR)* **24 (2000)** 1.

## -M-

- Makhlouf M. B., Bachaga T., Sunol J.J., Dammak M., Khitouni M., *Metals* **6 (2016)** 1.
- Mayers M A., Mishra A., Benson D. J. *Prog .Mat. Scie*, **51 ( 2006)** 427.
- Michel D, Faudot F, Gaffet E, Mazerolles L. *La Revue de Metallurgie-CIT / Science et Génie des Matériaux*, *Février*, **(1993)** 219.
- Mutschele and Kirchheim, *Scripta Metall*, **21 (1987)** 1101.
- Mu W.W., P. Zhang, J. Xu, S.H. Sun, J. Xu, W. Li, K.J. Chen, *IEEE J. Sel. Top. Quant* **20 (2014)** 8200106.

## -N-

- Nieman, G. W., Weertman, J. R. and Siegel, R. W. *Mat. Res.* **6 (1991)** 1012.
- Noël. D., « *Les nanomatériaux et les applications pour l'énergie électrique* », Lavoisier, Paris, **(2014)** 1.

## -O-

- Osugi, J. ; Namikawa, R. ; Tanaka, Y, *Revi . Phys. Chem .Jap .*, **36 (1966)** 35.

**-P-**

Paulin B, **2013** Thèse de Doctorat *Université De Haute Alsace Mulhouse-France*.

Pokropivny V., Lohmus R., Hussainova I., A. Pokropivny, Vlassov S., “*Introduction in nanomaterials and nanotechnology*”, University of Tartu, Estonie, **(2007)** 1.

Popa F.**2008** Thèse de Doctorat *Université Technique De Cluj-Napoca- Roumanie*.

**-R-**

Redjidal N, **2011** Mémoire De Magister *Université Houari Boumediene-Algérie*.

Ricaud M. et Devel S., « *Les nanomatériaux manufacturés à l’horizon 2030*, Institut national de recherche et de sécurité » **(2015)** 2.

Ricaud M. et Witschger O., « *Les nanomatériaux définition, risque toxicologiques, caractérisation de l’exposition professionnelle et mesure de prévention* » Ed 6050, Institut National de Recherche et de Sécurité **(2012)** 3.

Ricaud .W.Siegel, *Nanost. Mat.* **3 (1993)** 1.

Rietveld H. M, *Appl J. Cryst.* **2 (1969)** 65.

Rochman N. T, Kawamoto K, Sueyoshi H, Nakamura Y and Nishida T, *J. Mater. Proc. Tech.* **89-90 (1999)** 367.

**-S-**

Saal J., Kirklin S, Meredig B, Thompson A., Doak J.,Wolverton C., *unpublished research* **(2013)**.

Safarian, J. ; Tangstad, M, *J. Mater. Res.*, **26 (12) ( 2011)** 1494.

Sahli M., **2015** Thèse de Doctorat *Université Des Frères Mentouri Constantine-Algérie*.

Sakher E, **2019** Thèse de Doctorat *Université Bdji Mokhtar-Annaba-Algérie*.

Scherrer P., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen.* **26 (1918)** 98.

Sehad S, **2016** Mémoire de Master *Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou-Algérie*.

Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J. W., *Phys. Rev. Lett.* **53 (1984)** 1951.

Shen T. D., Koch C. C., Tsui T. Y .and Phart G. M., *J. Mater. Res.* **10 (1995)** 2892.

Smallman R E, and Westmacott K.H., *Phil. Mag.* **2 (1957)** 669.

Song-Mao Liang and Rainer Schmid-Fetzer, *J. Phase Equil. Diff.*, **35 (2014)** 24.

Suryanarayana C, Froes FH – *Metallurg. Trans. A*, **23A (1992)** 1071.

Suryanarayana C.,” *Mechanical alloying and milling*”, Editeur Marcel Dekker, USA **(2004)**1.

Suryanarayana C. *Prog. Mater. Sci.* **46 (2001)** 1.

**-T-**

Taufeeque H. *A Review*, **2 (2016)** 1131.

Tebib W., **2009** Thèse de Doctorat *Université Badji Mokhtar Annaba-Algérie* .

**-W-**

Wei Q., Jia D., Ramesh K.T .and Ma E., *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1240.

Wei Y,Yindong Y, Weiqing C., Mansoor B., Alexander M : *Vacuum* **135** (2017) 101.

Williamson G. K. and Smallman R. E., *Phil. Mag.* **1** (1956) 34.

Wong L., Ostrander D., Erb U. Palumbo G. and Aust K. T., “*Nanophases and Nanocrystalline Structures*”, Eds. R. D. Shull and J. M. Sanchez, **85** (1993) 286.

**- Y –**

Yu T., F. Wang, Y. Xu, L.L. Ma, X.D. Pi, D.R. Yang, , *Adv. Mater.* **28** (2016) 4912.

**-Z-**

Zhao Y. H, sheng H. W and Lu K, *Acta Mater.* **49** (2001) 365.

## ***WEBOGRAPHIE***

- <sup>(1)</sup> URL : <https://crystallography.net/cod/search.html> . Consulté le 12 avril 2021 à 20 :40h.
- <sup>(2)</sup> URL : <https://m.blog.naver.com/PostView.nhn?blogId=ceramicmaker&logNo=221391223332&proxyReferer=https:%2F%2Fwww.google.com%2F> . Consulté le 8 Mai 2021 à 1 h 11.
- <sup>(3)</sup> URL : <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml> . Consulté le 06 Mai 2021 à 14 h 39.

## Résumé

*Les poudres nanostructurées  $\text{Si}_{60}\text{P}_{40}$  (mass. %) ont été préparées par broyage mécanique haute énergie dans un broyeur planétaire de type Retsch PM400 à différents temps de broyage. La caractérisation des poudres broyées a été effectuée par diffraction de rayons X dans un diffractomètre type Brucker D8. L'étude structurale et microstructurale grâce à l'affinement Reitveld des diffractogrammes de rayons X, via le programme MAUD, ont révélé la formation de 79% du phosphore stable  $\text{SiP}_2$  avec une taille égale à 112 nm et d'un phosphore métastable  $\text{SiP}$  de 43 nm qui se desintègre presque (5%) en fin de broyage. L'évolution des paramètres de maille révèle la dureté du phosphore  $\text{SiP}$  par la stabilité de ses paramètres structuraux lors du broyage. Les densités de dislocations sont plus élevées dans les éléments purs, Si et P, de départ par rapport aux phosphures obtenus.*

**Mots clés** : Si-P ; Broyage mécanique haute énergie ; DRX ; Rietveld ; MAUD.

## Abstract

*Nanostructured  $\text{Si}_{60}\text{P}_{40}$ (wt.%) powders were prepared by high-energy mechanical milling in a planetary ball mill Retsch PM400 at different milling times. The characterization of the milled powders was carried out by X-ray diffraction in a Brucker D8 diffractometer. The structural and microstructural study through Reitveld refinement of X-ray diffractograms, with MAUD software, revealed the formation of 79% of the stable  $\text{SiP}_2$  phosphide with a grain size equal to 112 nm and a metastable  $\text{SiP}$  phosphide of about 43 nm which almost disintegrates (5%) at the end of milling. The evolution of the crystallite parameters reveals the hardness of  $\text{SiP}$  phosphide by the stability of its structural parameters during milling. The dislocation densities are higher in the pure elements, Si and P, with respect to the obtained phosphides.*

**Keywords** : Si-P ; High energy ball miling ; XRD ; Reitveld ; MAUD.

## ملخص

تم تحضير مساحيق  $\text{Si}_{60}\text{P}_{40}$  (الكتلة %) ذات البنية النانوية بواسطة السحق الميكانيكي عالي الطاقة في مطحنة كوكبية من نوع Retsch PM400 في أوقات طحن مختلفة. تم إجراء توصيف المساحيق بواسطة حيود الأشعة السينية في مقياس حيود Brucker D8. كشفت الدراسة الهيكلية من خلال صقل Reitveld لمخططات حيود الأشعة السينية ، عبر برنامج MAUD ، عن تكوين 79 % من الفوسفيد المستقر  $\text{SiP}_2$  بحجم يساوي 112 نانومتر و فوسفيد  $\text{SiP}$  غير مستقر يبلغ 43 نانومتر والذي يتفكك تقريباً (5 %) في نهاية الطحن. يكشف تطور معلمات الشبكة عن صلابة فوسفيد  $\text{SiP}$  من خلال ثبات معاملاته الهيكلية أثناء الطحن. تكون كثافة الخلع أعلى في العناصر النقية ، Si و P ، مقارنة بالفوسفيدات التي تم الحصول عليها.

**الكلمات المفتاحية** : Si-P ؛ طحن ميكانيكي عالي الطاقة ؛ حيود الأشعة السينية ؛ ريتفيلد ؛ MAUD.