

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ibn Khaldoun - TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire

Présenté par :

M^{elle}. KhouLOUD BAROUD

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Sujet :

Étude expérimentale des propriétés physico-chimiques des
composés $MgAl_2O_4 : Sm^{3+}, Eu^{3+}$

Soutenu le : 03 juillet 2023

Devant le jury :

- | | | |
|-----------------------------|------|--------------|
| • Mr. Mohamed BADAOU | MCA | Président |
| • Mme. A.Z. KEBIR-MEDJHOUDA | MCB | Examinatrice |
| • Mr. A. KADARI | Prof | Encadrant |

Année Universitaire 2022/2023

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale07

Chapitre I : généralités sur le $MgAl_2O_4$

I.1.Introduction.....08

I.2.L'aluminate de magnésium.....08

I.3.La structure cristallographique de $MgAl_2O_4$09

I.4.Les propriétés physico-chimiques de $MgAl_2O_4$10

I.5.Les applications de $MgAl_2O_4$11

I.5.1. Les Applications des capteurs d'humidité.....11

I.5.2. Les Applications réfractaires.....11

I.5.3. Applications de résistance aux rayonnements neutroniques12

I.5.4. Les Applications optique12

I.5.5. Les applications catalytiques.....13

I.6.Les défauts ponctuels.....14

I.7. Conclusion.....15

Chapitre II : méthode d'élaboration

Et les techniques de Caractérisation

II.1. Introduction.....16

II.2. Le procédé sol-gel16

II.2.1. Les précurseurs16

II.2.2. Les étapes de méthode sol-gel	17
II.2.3. Les avantages du procédé sol-gel	18
II.3. Élaboration des couche mince	19
II.3.1. Définition du couche mince	19
II.3.2. Les techniques de dépôt de couche mince	19
II.3.2.1. Le spin-coating.....	20
II.3.2.2. Le dip-coating	20
II.4. Les techniques de caractérisation	21
II.4.1. La spectroscopie UV-VIS.....	22
II.4.1.1. Définition.....	21
II.4.1.2. Le principe.....	21
II.4.1.3. Transmission.....	22
II.4.1.4. La Loi Beer-Lambert.....	22
II.4.1.5. Absorbance	22
II.4.1.6. Spectrophotomètre UV-VIS à double faisceau.....	22
II.4.2. Spectroscopie FT-IR.....	23
II.4.2.1. Définition	23
II.4.2.2. Les régions d'IR.....	23
II.4.2.3. Principe	23
II.4.3. Diffraction des Rayons X.....	24
II.4.3.1. Le principe	24
II.4.3.2. La loi de Bragg	25
II.5. Conclusion.....	26

Chapitre III : résultats et discussion

III.1. Introduction.....	26
--------------------------	----

III.2. Synthèse des échantillons.....	26
III.2.1. Les précurseurs utilisés.....	26
III.3. L'analyse par spectroscopie FT-IR.....	29
III.4. Analyse par diffraction du rayon X.....	30
III.4.1. La détermination de taille des particule de la taille de particule.....	33
III.5. L'analyse par spectroscopie UV-VIS	34
III.5.1. Détermination expérimentale du gap optique (E_g).....	35
Conclusion générale	37

Remerciements

Je commence par remercier et rendre grâce à Dieu pour m'avoir donné le courage et la volonté pour entamer ce travail

*En second lieu, nous tenons à remercier mon encadrant **Mr. KADARI AHMED** pour ses précieux conseils et son aide durant toute la période du travail*

Nos vifs remerciements vont également à l'égard des membres du jury

Mr. BADAOUI et Mme KEBIR-MEDJHOUDA. Pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner et d'évaluer notre travail

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicace

Je dédie cette thèse du fond du cœur :

À ma très chère mère Quoi que je fasse ou dise, je ne pourrai pas te remercier comme je le devrais, ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma force pour affronter les différents obstacles. À mon très cher père Vous avez toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager, j'espère que cet acte reflète ma gratitude. Je n'oublierai jamais vos sacrifices, votre soutien moral et matériel, et votre gentillesse sans pareille.

À mes chères sœurs, pour soulager mes moments difficiles. À mon précieux ami Iman pour m'avoir aidé chaque fois que j'en avais besoin

Liste des figures

Chapitre I

Figure.I.1. La poudre noire de $MgAl_2O_4$	08
Figure.I.2. Représentation 3D de la structure du spinelle $MgAl_2O_4$	09
Figure I.3. Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.....	14
Figure. I.4. Exemples d'associations de défauts ponctuels : défaut de Schottky (Lacune de 2 ions) et défaut de Fränkel (déplacement d'un ion)	15

Chapitre II

Figure.II.1. Les types de séchage du procédé sol gel.....	17
Figure.II.2. Couche mince.....	18
Figure.II.3. Schéma spin coating.....	19
Figure.II.4. Schéma dip- coating.....	20
Figure.II.5. Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double.....	23
Figure II.6. Spectrophotomètre FT-IR de type SHIMADZU FT-IR-8400.....	24
Figure II.7. Réflexion des plans de cristal.....	25
Figure II.8. Diffractomètre de Rayon X.....	25

Chapitre III

Figure.III.1. Protocole de synthèse de $MgAl_2O_4$ pure.....	27
Figure.III.2. Protocole de synthèse de $MgAl_2O_4$ dopé.....	28
Figure.III.3. Variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde de $MgAl_2O_4$ pur et $MgAl_2O_4 : Sm^{3+}, Eu^{3+}$	29

Figure III.4. Diffractogramme RX d'aluminate magnésium ($MgAl_2O_4$) pure.....	30
Figure.III.5. Diffractogramme RX d'aluminate magnésium ($MgAl_2O_4$) dopé par Eu^{3+}	31
Figure.III.6. Diffractogramme RX d'aluminate magnésium ($MgAl_2O_4$) dopé par Sm^{3+}	31
Figure.III.7. Diffractogramme RX d'aluminate magnésium ($MgAl_2O_4$) dopé par Eu,Sm.....	32
Figure.III.8. Superposition des diffractogrammes RX de $MgAl_2O_4$ pure, $MgAl_2O_4Eu^{3+}$, Sm^{3+}	32
Figure.III.9. Spectre de transmittance UV-Visible de $MgAl_2O_4$ pure par couche mince.....	34
Figure.III.10. Spectre de transmittance UV-Visible de $MgAl_2O_4$ pure et $MgAl_2O_4 :Eu^{3+}, Sm^{3+}$	35
Figure.III.11. Tracés de la densité optique en fonction de l'énergie de $MgAl_2O_4$ pure.....	36

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau.I.1. Les caractéristiques de MgAl_2O_4	08
Tableau I.2. Les propriétés cristallographiques de MgAl_2O_4	09
Tableau I.3. Les propriétés du spinelle MgAl_2O_4 et l'alumine.....	10

Chapitre III

Tableau III.1. Les Bandes dans l'aluminate magnésium MgAl_2O_4 pur et dopés.....	30
Tableau III.2. Les valeurs de taille des particules de nos échantillons.....	33
Tableau III.3. Les valeurs d'énergie de gap de nos échantillons.....	36

Liste des abréviations

EMR Électromagnétique Radiations

Sol-gel Solution gélification

JCPDS Joint Commette for Powder Diffraction Standard

UV-Vis Ultraviolet –Visible

DRX Diffraction des Rayons X

FT-IR Fourier Transformer Infra Red

E_g énergie de gap optique



Introduction générale



Introduction générale

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie Physique, Département de Physique, Faculté des Sciences de la Matière à l'Université Ibn Khaldoun – Tiaret.

L'aluminate de magnésium est un spinelle céramique direct, de formule chimique $MgAl_2O_4$, c'est le seul composé dans un système binaire d'oxyde de magnésium et d'oxyde d'aluminium [1]. Ce système est caractérisé par large gamme d'application en raison de ses excellentes propriétés tel qu'énergie de gap et le point de fusion ($2135^\circ C$) et la conductivité thermique élevée [2].

Plusieurs méthodes et procédés d'élaboration ont été utilisées pour synthétiser des nanoparticules du $MgAl_2O_4$ tels que : la méthode de co-précipitation, le procédé sol gel, et la méthode de combustion de solutions. Parmi ces différentes méthodes de synthèse notre choix est opté sur le procédé sol gel qui est l'une des techniques les plus utilisées pour préparer les différentes formes de matériaux (poudres, couche minces et fibres). Différentes techniques de caractérisation tels que la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X (DRX), seront utilisées pour extraire l'ensemble de propriétés physico-chimiques des poudres obtenues.

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser des nanocomposites du $MgAl_2O_4$ purs et dopés par les ions Sm^{3+} et Eu^{3+} . L'influence des impuretés de samarium (Sm^{3+}) et d'euporium (Eu^{3+}) sur les propriétés physiques de ce dernier présente la deuxième partie de cet objectif.

Le présent manuscrit s'articule autour de trois chapitres : Le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités sur le $MgAl_2O_4$; ces applications et leurs propriétés physico-chimiques. Dans le deuxième chapitre nous allons présenter la méthode qui sera utilisée pour synthétiser les nanoparticules du $MgAl_2O_4$ qui est le procédé Sol-gel ainsi que Des généralités sur les principes de fonctionnement des différents appareils utilisés pour caractériser les échantillons obtenus.

Dans le troisième chapitre nous présenterons le protocole expérimental utiliser pour préparer nos échantillons, l'ensemble de résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs interprétations physiques. La conclusion générale synthétise les principaux apports de ce mémoire.

Les références bibliographiques

- [1] F. Wang, J. Ye, G. He, G. Liu, Z. Xie, and J. Li, "Preparation and characterization of porous MgAl_2O_4 spinel ceramic supports from bauxite and magnesite," *Ceram Int*, vol. 41, no. 6, pp. 7374–7380, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.02.044.
- [2] S. Peddarasi and D. Sarkar, "Mechanochemical effect on synthesis and sintering behavior of MgAl_2O_4 spinel," *Mater Chem Phys*, vol. 262, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124275.



Chapitre I

I.1. Introduction

Dans ce premier chapitre nous allons présenter des généralités théoriques sur L'aluminate de magnésium ($MgAl_2O_4$), ses applications dans divers domaines ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

I.2. L'aluminate de magnésium

L'aluminate de magnésium est un spinelle céramique de formule chimique $MgAl_2O_4$, c'est le seul composé dans le système binaire d'oxyde de magnésium et d'oxyde d'aluminium ($Al_2O_3 - MgO$) [1]. Ce système est caractérisé par une large gamme d'application en raison de ses excellentes propriétés tel que son énergie de gap et la température de fusion ($T = 2135^\circ C$) et la conductivité thermique [2].



Figure.I.1. La poudre noire de $MgAl_2O_4$

Le tableau ci-dessous récapitule quelques propriétés du $MgAl_2O_4$.

Les propriétés de $MgAl_2O_4$	
Nom	L'aluminate magnésium
Classe	Oxydes
Formule	$MgAl_2O_4$
Couleur	Noire
Éclat	Métallique
Masse molaire(g/mol)	142.27
Densité	3.58
Conductivité	Isolant

Tableau I.1 : Propriétés générales d'aluminate de magnésium ($MgAl_2O_4$).[3]

I.3. La structure cristalline de MgAl_2O_4

Le spinelle est un terme générique désignant une structure cristalline d'oxyde mixte de formule générale A_2B_4 , où A et B représentent des cations métalliques. Dans le cas spécifique de l'aluminate de magnésium (MgAl_2O_4), les ions oxygène sont beaucoup plus gros que les ions métalliques. Cette structure peut être décrite comme un empilement cubique à faces centrées (CFC) d'ions oxygène, avec les ions métalliques occupant des interstices octaédriques et tétraédriques. La maille élémentaire du spinelle est constituée de 8 cations magnésium, 16 cations aluminium et 32 anions oxygène, soit un total de 56 ions. Les cations magnésium occupent 18 des 64 sites octaédriques, tandis que les cations aluminium occupent la moitié des 32 sites octaédriques. Cette répartition des cations modifie la structure cubique à faces centrées (CFC) et donne lieu à des paramètres suivants [4] :

Système cristallin	Cubique
$a=b=c$	8,083 Å
Groupe d'espace	Fd-3m
Z	4

Tableau I.2 : Les propriétés cristallographiques de MgAl_2O_4 . [5]

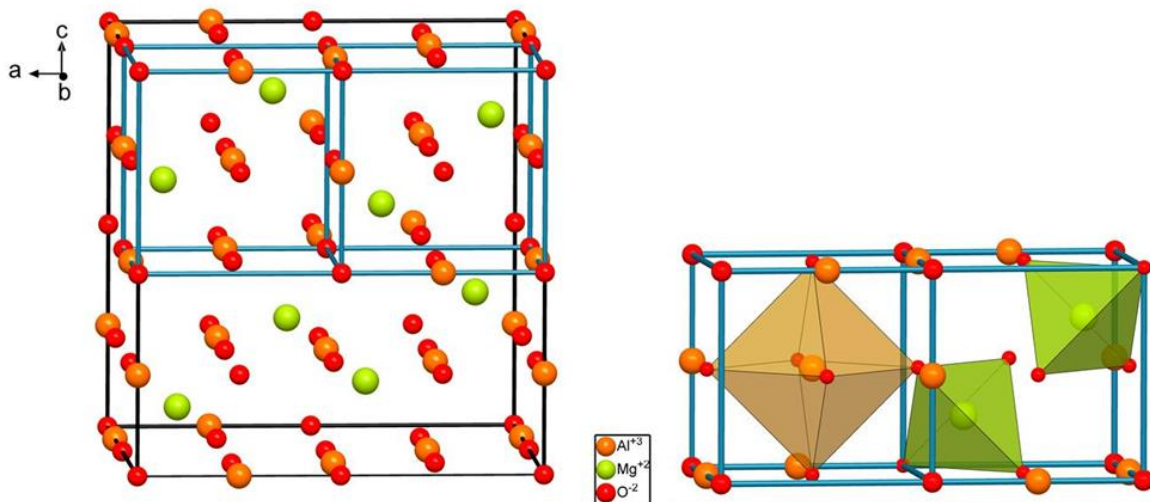


Figure I.2 : Représentation 3D de la structure du spinelle MgAl_2O_4 . [6]

I.4. Les Propriétés Physico-chimiques du Spinnelle $MgAl_2O_4$

L'ensemble de propriétés physico-chimiques d'aluminate de magnésium ($MgAl_2O_4$) sont listées ci-dessous.

	Alumine	Le $MgAl_2O_4$
Formule	Al_2O_3	$MgAl_2O_4$
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	3,98	3,58
Masse Molaire (g/mol)	101,96	142,27
Structure Cristalline	Rhomboédrique	Cubique
Température de Fusion ($^{\circ}C$)	2050	2135
Coefficient de Dilatation ($\cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$)	8.5 (20 à $1000^{\circ}C$)	7.9 (25 à $1000^{\circ}C$)
Conductivité Thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	32 à $20^{\circ}C$ 4 à $1000^{\circ}C$	24.7 à $25^{\circ}C$ 5.4 à $1200^{\circ}C$
Résistivité ($\Omega.cm$)	$5 \cdot 10^{14}$ à $25^{\circ}C$ $5 \cdot 10^8$ à $400^{\circ}C$	$> 10^{14}$ à $25^{\circ}C$ $4 \cdot 10^{14}$ à $700^{\circ}C$
Constante Diélectrique (à 106 Hz)	≈ 10	8.2
Dureté de Vickers (GPa)	19 - 21	15-16
Module de Young (GPa)	390	260
Ténacité ($MPa \cdot m^{1/2}$)	3	1,8 – 2,2
Coefficient de Poisson	0,26	0,29
Indice de Réfraction	$n_o = 1,76$ $n_e = 1,768$	1,727

Tableau I.3. Caractéristiques du spinnelle $MgAl_2O_4$ et l'alumine [6].

I.5. Applications de MgAl_2O_4

1.5.1. Fabrication des capteurs d'humidité :

Les capteurs d'humidité, y compris ceux basés sur MgAl_2O_4 , ont des applications étendues dans divers domaines. Voici quelques applications courantes des capteurs d'humidité :

- ➔ **Processus industriels:** les capteurs d'humidité jouent un rôle crucial dans les processus industriels où le maintien de niveaux d'humidité spécifiques est essentiel.
Les exemples incluent la fabrication pharmaceutique, la transformation des aliments, la production textile.
- ➔ **Agriculture et serres:** Les capteurs d'humidité sont utilisés dans les milieux agricoles pour surveiller et contrôler les niveaux d'humidité dans les serres, garantissant des conditions optimales pour la croissance des plantes et la prévention des maladies.
- ➔ **Musées et archives :** Des capteurs d'humidité sont utilisés dans les musées et les archives pour protéger les artefacts, peintures, livres et documents de valeur contre les dommages causés par une humidité ou une sécheresse excessive.
- ➔ **Surveillance météorologique:** Les capteurs d'humidité font partie intégrante des stations météorologiques et des instruments météorologiques pour mesurer et suivre l'humidité atmosphérique, aidant aux prévisions météorologiques et à la recherche sur le climat.
- ➔ **Qualité de l'air intérieur :** des capteurs d'humidité sont utilisés dans les systèmes de surveillance de la qualité de l'air intérieur pour évaluer et contrôler les niveaux d'humidité pour des environnements intérieurs plus sains, en empêchant la croissance de moisissures et en maintenant le confort des occupants.
- ➔ **Applications automobiles:** Des capteurs d'humidité sont intégrés aux systèmes de climatisation automobile pour réguler les niveaux d'humidité de l'habitacle, améliorer le confort des passagers et prévenir la formation de buée sur les vitres.

1.5.2. Les Applications réfractaires :

- ➔ **Substitut aux briques de magnésie-chrome dans les fours à ciment :** Le MgAl_2O_4 a gagné en popularité en tant que matériau de substitution aux briques de magnésie-chrome dans les fours à ciment. MgAl_2O_4 Offre des performances supérieures par rapport aux briques de magnésie-chrome, ce qui en fait un choix attrayant. Son utilisation dans cette application a été motivée Par la nécessité de trouver des matériaux alternatifs non toxiques, car les briques de magnésie-chrome contiennent du chrome, un composé toxique.

- Zones de combustion et de transition des fours rotatifs à ciment : Le MgAl_2O_4 est largement utilisé dans les zones de combustion et de transition des fours rotatifs à ciment. Il sert de Composant majeur dans les compositions de matrices riches en magnésie et riches en alumine. L'utilisation de MgAl_2O_4 dans ces zones contribue à améliorer la résistance du revêtement réfractaire aux hautes températures, aux réactions chimiques et à l'usure.
- Fond et parois latérales des louches grouillantes en acier : Le MgAl_2O_4 est utilisé dans le fond et les parois latérales des poches de coulée en acier. Ces poches sont utilisées pour transférer l'acier fondu du four de fabrication de l'acier vers l'équipement de coulée. MgAl_2O_4 Offre une excellente résistance thermique, une résistance à l'érosion et une résistance aux chocs thermiques dans cette application critique, garantissant l'intégrité et la longévité du revêtement de poche dans des conditions extrêmes.
- Grains MgAl_2O_4 fondus : Les grains MgAl_2O_4 fondus sont utilisés dans diverses applications réfractaires. Ces grains sont produits par la fusion de magnésium et d'oxyde d'aluminium, ce qui donne un matériau dense et durable. Les grains MgAl_2O_4 fondus offrent une excellente résistance aux chocs thermiques, une stabilité chimique et une résistance mécanique, ce qui les rend adaptés aux environnements exigeants tels que les fours à haute température, la coulée de métal et la fabrication du verre.

I.5.3. Applications dans le domaine de rayonnements neutroniques :

- ➔ Réacteurs nucléaires : Les céramiques MgAl_2O_4 démontrent une résistance au rayonnement neutronique dans les réacteurs nucléaires. La capacité du MgAl_2O_4 à tolérer les dommages causés par les rayonnements, ainsi que sa symétrie cristallographique stable et son paramètre de réseau, en font un matériau approprié pour les composants exposés à l'irradiation neutronique dans les réacteurs nucléaires.
- ➔ Expériences de physique des hautes énergies : la capacité du MgAl_2O_4 à tolérer les dommages causés par les rayonnements et les troubles cationiques en fait un candidat Potentiel pour une utilisation dans des configurations expérimentales impliquant des collisions de particules à haute énergie. Il peut résister aux effets de l'irradiation neutronique et conserver son intégrité structurelle, ce qui lui permet d'être utilisé dans des détecteurs de particules ou d'autres équipements de recherche en physique des hautes énergies.

I.5.4. Applications dans le domaine d'optique :

- ➔ Missiles: MgAl_2O_4 est utilisé dans la production de composants de missiles en raison de sa résistance élevée, de sa dureté et de sa résistance aux contraintes thermiques et mécaniques.

- ➔ Boucliers transparents pour véhicules: MgAl_2O_4 est utilisé dans la fabrication de boucliers transparents pour véhicules aériens et terrestres. Sa transparence, associée à sa solidité et sa résistance aux chocs, le rend apte à assurer une protection contre les projectiles, le vent et la poussière.
- ➔ Lentilles optiques et fenêtres laser : MgAl_2O_4 est utilisé dans la production de lentilles optiques et de fenêtres laser. Ses propriétés optiques, notamment sa transparence et son indice de réfraction élevé, le rendent précieux dans les systèmes optiques et la technologie laser.
- ➔ Échangeurs de chaleur optiques: MgAl_2O_4 peut être utilisé comme échangeur de chaleur optique, transférant l'énergie thermique entre différents composants optiques tout en maintenant la transparence et la stabilité.
- ➔ Enveloppes à arc et lampes à arc à haute pression : MgAl_2O_4 est utilisé dans la construction d'enveloppes à arc et de lampes à arc à haute pression. Son point de fusion élevé et sa résistance aux chocs thermiques le rendent apte à résister aux températures élevées générées dans ces applications.
- ➔ Nanodispositifs optiques et fibres optiquement transparentes: MgAl_2O_4 trouve des applications dans le développement de nanodispositifs optiques et de fibres optiquement transparentes, qui sont utilisés dans divers domaines tels que les télécommunications et la transmission de données.
- Récipients sous pression et fenêtres: MgAl_2O_4 est utilisé dans la fabrication de récipients sous pression et de fenêtres pour les applications à haute pression. Sa solidité et sa résistance aux conditions extrêmes le rendent adapté à de telles fins.
- ➔ Lunettes de sécurité : MgAl_2O_4 peut être incorporé dans des lunettes de sécurité, offrant une protection contre la lumière du soleil, le vent, la poussière et, dans certains cas, les lasers.

I.5.5. Applications catalytiques :

- ➔ **Traitement du pétrole** : le MgAl_2O_4 est utilisé comme catalyseur et support de catalyseur dans les réactions de traitement du pétrole.
- ➔ **Production de produits chimiques fins** : le MgAl_2O_4 est utilisé dans la production de produits chimiques fins en tant que catalyseur ou support de catalyseur.[7]

I.6. Les défauts ponctuels

La présence d'impuretés chimiques se rapporte à la présence d'atomes étrangers au réseau cristallin, en position interstitielle ou en substitution. Dans le cas d'un cristal avec plusieurs types d'atomes, le remplacement d'un atome par un atome d'un autre type dans le réseau est appelé défaut anti-site. La figure (I.3) montre les différents types de défauts ponctuels que l'on peut trouver dans un réseau cristallin constitué de deux types d'atomes A et B.

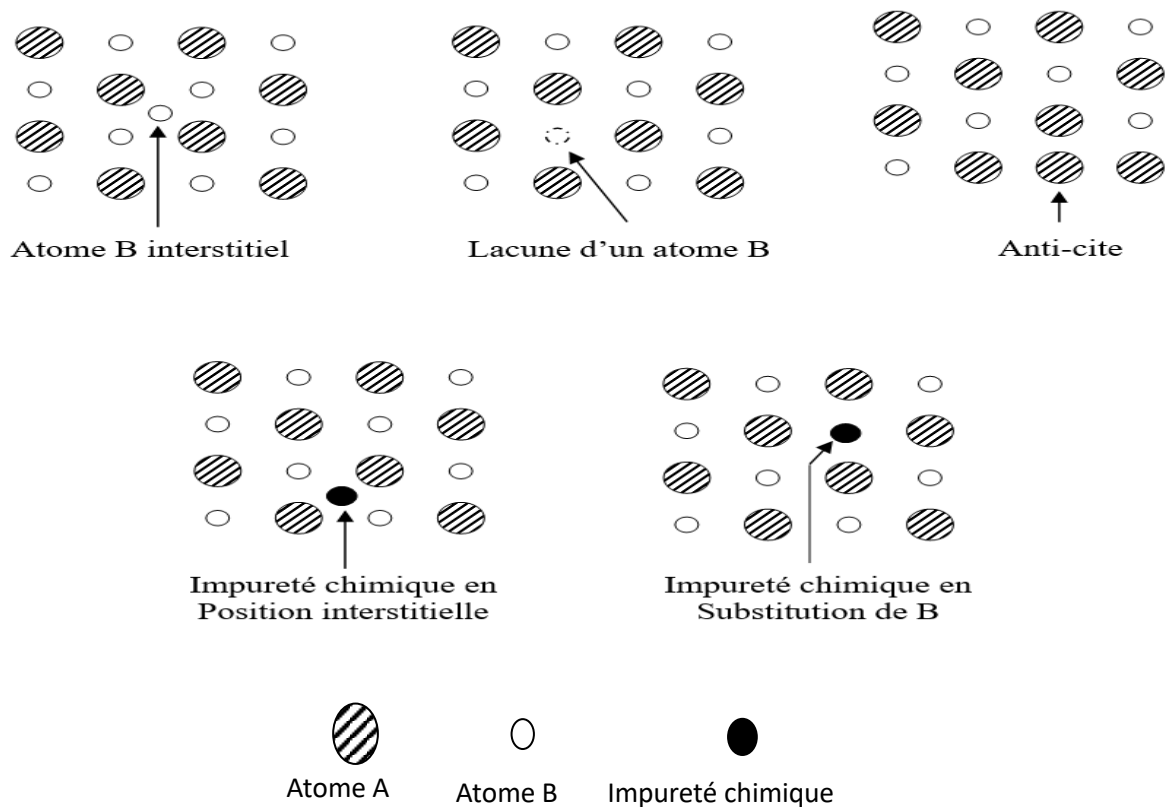


Figure I.3. Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.

Les associations de défauts ponctuels dans un réseau cristallin sont possibles (figure.I.3). Dans le cas d'un cristal ionique on peut ainsi trouver l'association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique. Cette association est connue sous le nom de défaut de Schottky. Le défaut de Fränkel correspond au déplacement d'une espèce du réseau cristallin de son site vers une position interstitielle. Il s'agit donc d'une association d'une espèce cristalline en position

Interstitielle et de la lacune associée. Les défauts ponctuels confèrent au cristal des propriétés spécifiques comme la couleur du cristal ou encore la conduction du courant électrique.

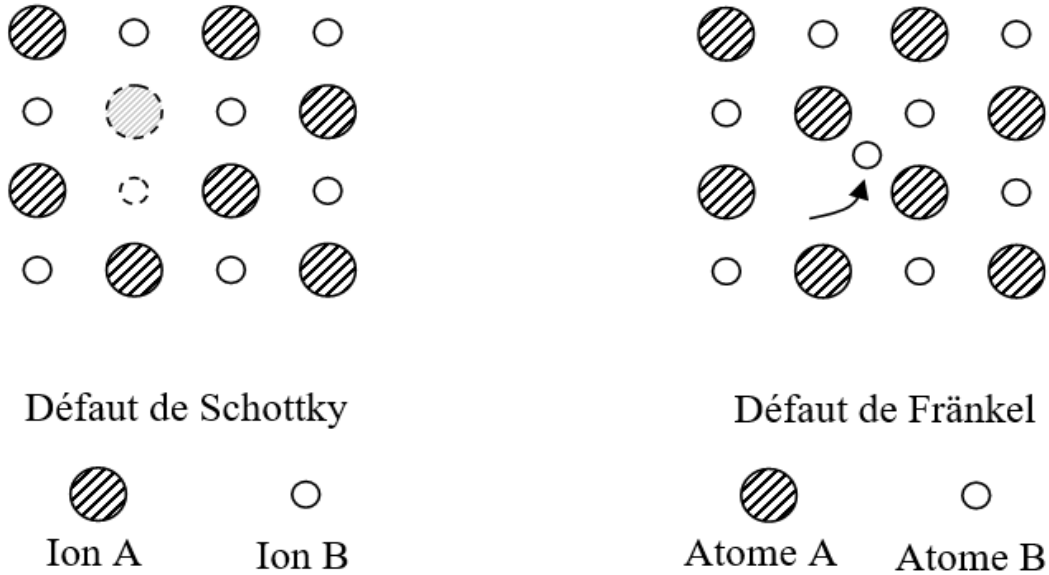


Figure. I.4.Exemples d'associations de défauts ponctuels : défaut de Schottky (Lacune de 2 ions) et défaut de Fränkel (déplacement d'un ion).

I.7. Conclusion

Le spinelle a de bonnes propriétés utilisées dans divers domaines d'applications technologiques, et ce matériau est toujours en cours de recherche et d'amélioration pour ce but on utilise la technique de dopage.

Les références bibliographiques

- [1] F. Wang, J. Ye, G. He, G. Liu, Z. Xie, and J. Li, "Preparation and characterization of porous $MgAl_2O_4$ spinel ceramic supports from bauxite and magnesite," *Ceram Int*, vol. 41, no. 6, pp. 7374–7380, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.02.044.
- [2] S. Peddarasi and D. Sarkar, "Mechanochemical effect on synthesis and sintering behavior of $MgAl_2O_4$ spinel," *Mater Chem Phys*, vol. 262, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124275.
- [3] "magnesium-aluminate". Trans-tech , ceramics and advanced materials
- [4] K. E. Sickafus, J. M. Wills, and N. W. Grimes, "Structure of Spinel." Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico 87545 , Aston University, Birmingham B4 7ET, England
- [5] R. Macaigne, "Frittage micro-ondes du matériau spinelle $MgAl_2O_4$: vers des céramiques transparentes." [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-02406009>
- [6] "Caractérisation de la charge d'espace aux joints de grains du spinelle $MgAl_2O_4$. Influence possible sur la superplasticité," 2006. [Online]. Available: <http://www.univ-lille1.fr/bustl>
- [7] I. Ganesh, "A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: Synthesis, processing and applications," *International Materials Reviews*, vol. 58, no. 2. pp. 63–112, Feb. 2013. doi: 10.1179/



Chapitre II

II.1. Introduction

Avant de commencer le mode opératoire il faut choisir une méthode de synthèse, dans notre étude on choisit la méthode sol gel pour la préparation de nos échantillons.

II.2. Le procédé sol-gel

La technique sol-gel est une méthode polyvalente permettant la synthèse de matériaux tels que des verres, des céramiques et des composés hybrides organo-minéraux. Elle implique l'utilisation de précurseurs en solution pour former des matériaux solides. L'un des avantages majeurs de cette technique est qu'elle peut être réalisée à des températures relativement basses par rapport aux méthodes de synthèse traditionnelles.

L'utilisation de conditions de chimie douce dans le procédé sol-gel offre la possibilité de former des couches minces composées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.[1]

II.2.1. Les précurseurs

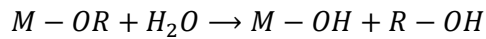
Les précurseurs, dans le contexte du procédé sol-gel, désignent les matières premières qui subissent des réactions chimiques pour former un gel.

Les caractéristiques clés des précurseurs :

- *Solubilité dans le milieu réactionnel* : Les précurseurs doivent être solubles dans le solvant ou le milieu réactionnel choisi. Cette solubilité permet la formation d'une solution ou dispersion homogène, essentielle pour la formation ultérieure du gel. Différents types de précurseurs, tels que des sels, des oxydes, des hydroxydes, des complexes, des alcoxydes, des acrylates et des amines, peuvent être utilisés tant qu'ils sont solubles dans des solvants appropriés.
- *Réactivité dans la formation du gel* : Les précurseurs doivent être suffisamment réactifs pour participer au processus de formation du gel. Les réactions chimiques se produisant entre les précurseurs initient la formation d'un réseau tridimensionnel, conduisant à la gélification. Les précurseurs réactifs peuvent subir une hydrolyse, une condensation et d'autres transformations chimiques pour générer la structure de gel souhaitée. Parmi les différents types de précurseurs mentionnés, les alcoxydes sont couramment utilisés dans les procédés sol-gel en raison de leur grande disponibilité. Ils possèdent des propriétés de solubilité souhaitables et une réactivité adaptée à la formation de gel donc le processus est fait par deux étapes.[2]

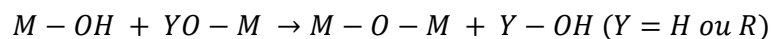
II.2.2. Les étapes du procédé sol-gel

➤ La synthèse d'un sol, dans le contexte du processus sol-gel, se déroule à température ambiante en ajoutant de l'eau à une solution organique contenant des précurseurs. La réaction principale impliquée est l'hydrolyse, qui se produit de la manière suivante :



Cette réaction d'hydrolyse permet la formation d'un sol, qui est une dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide. Le sol obtenu peut ensuite évoluer vers un gel par le biais de réactions de condensation.

➤ Un gel est un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (comme l'eau ou l'alcool) sont piégées dans un réseau solide. S'il s'agit d'un gel à base d'eau, on parle d'aquagel ou d'hydrogel, tandis que s'il s'agit d'un gel à base d'alcool, on parle d'alcogel. Les réactions de condensation-polymérisation jouent un rôle clé dans la formation du gel. Elles se produisent comme :



Ces réactions de condensation permettent la création d'un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, donnant naissance au gel.

➤ *Le séchage*

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

■ **Xérogel** : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de Volume allant de 5 à 10%.

■ **Aérogel** : séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression Élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes. Dans le cas d'un séchage supercritique, le gel donne un « aérogel ». Structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas d'un séchage classique, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité très importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent, finalement, à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un « Xérogel » [1], [2]

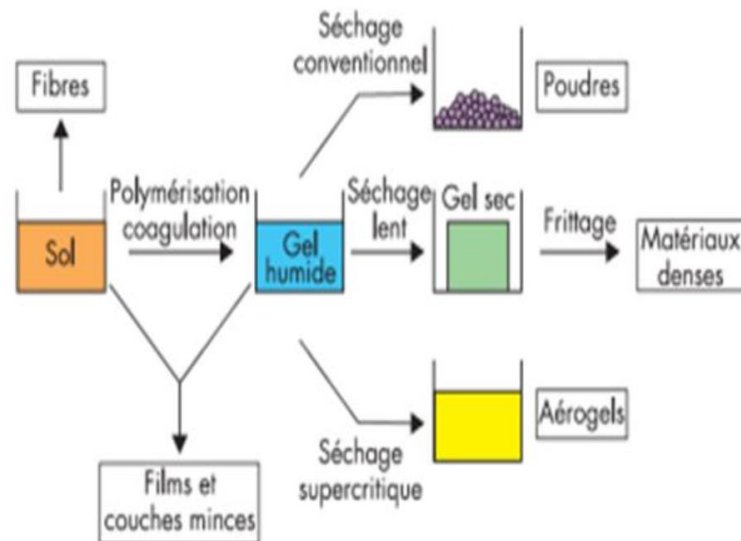


Figure.II.1. Les types de séchage du procédé sol-gel [1]

II.2.3. Les avantages du procédé sol-gel

1. *Production de matériaux aux propriétés physiques modifiées* : le procédé sol-gel peut être utilisé pour créer des matériaux aux propriétés physiques spécifiques, telles que de faibles coefficients de dilatation thermique, une faible absorption des UV et une transparence optique élevée.

2. *Production de matériaux poreux et hybrides* : La méthode sol-gel permet la synthèse de matériaux poreux et l'incorporation de composés organiques et polymères, résultant en des matériaux avec des structures uniques et des fonctionnalités améliorées.

3. *Réactivité chimique élevée des précurseurs* : les précurseurs utilisés dans le procédé sol-gel présentent une réactivité chimique élevée dans la phase de solution, facilitant la formation des composés et des structures souhaités.

4. *Contrôle précis de la structure du matériau* : la méthode sol-gel permet un contrôle précis de la structure du matériau en ajustant les variables au cours des premières étapes de la gélification et de la formation du réseau.

5. *Faible investissement initial avec des produits de haute qualité* : La technique sol-gel offre une approche rentable avec un investissement initial relativement faible tout en produisant des produits de haute qualité.[2]

II.3. Élaboration des couche mince

II.3.1. La définition des couche mince

Une couche mince est une fine couche de matériau d'une épaisseur typiquement comprise entre 10 et 1000 nanomètres. La distance réduite entre les deux surfaces limites du matériau dans une couche mince entraîne des perturbations des propriétés physiques dans cette dimension spécifique. Par exemple, il est possible de maîtriser de manière très précise la réflexion optique, l'absorption ou encore la conductivité électrique. De plus, la dureté de la surface peut être considérablement augmentée par rapport au matériau de base situé en dessous, et la friction peut être réduite de manière significative. Les couches minces peuvent également rendre un objet plus esthétique à regarder. Enfin, les multicouches permettent de combiner des structures mécaniques complexes avec des propriétés électroniques, ce qui est particulièrement utile dans les domaines de la micro-électronique et des nanotechnologies. En résumé, une couche mince est une fine étendue de matériau appliquée sur une surface.

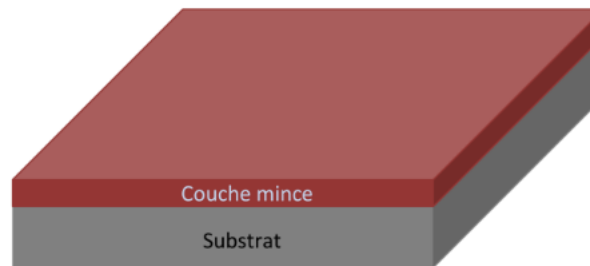


Figure.II.2. Couche mince [3]

II.3.2. Les techniques de synthèse des couches minces par voie sol-gel

Deux procédés les plus connus pour la fabrication contrôlée de couches minces Les changements d'épaisseur de revêtement comprennent le retrait par immersion (revêtement par immersion) et le revêtement par centrifugation (revêtement par centrifugation). Les deux sont utilisés à température et pression ambiantes.

II.3.2.1. Spin -coating

Le revêtement par centrifugation est un procédé discontinu utilisé pour étaler un film liquide sur un substrat en rotation par la force centrifuge. Il est couramment utilisé dans l'industrie de la microélectronique pour revêtir des plaquettes avec une variété de matériaux. Le processus consiste à placer le liquide au centre du substrat, puis à le faire tourner rapidement à des vitesses de rotation élevées, généralement comprises entre 1 000 et 10 000 tr/min. La force centrifuge générée par le mouvement de rotation répartit le liquide sur le substrat, ce qui donne un film uniforme. Le procédé est connu pour sa capacité à produire des films présentant de faibles non-uniformités d'épaisseur, typiquement inférieures à 1 %.

Le spin coating est particulièrement adapté aux liquides à faible viscosité, tels que ceux contenant des polymères ou des particules colloïdales dans un solvant volatil. Lorsque le liquide se solidifie, il forme un film mince sur le substrat. Il est largement utilisé dans la production à grand volume d'appareils électroniques avancés en raison de sa capacité à obtenir des couches uniformes et minces qui dépassent les capacités d'autres méthodes comme dip-coating.[4]

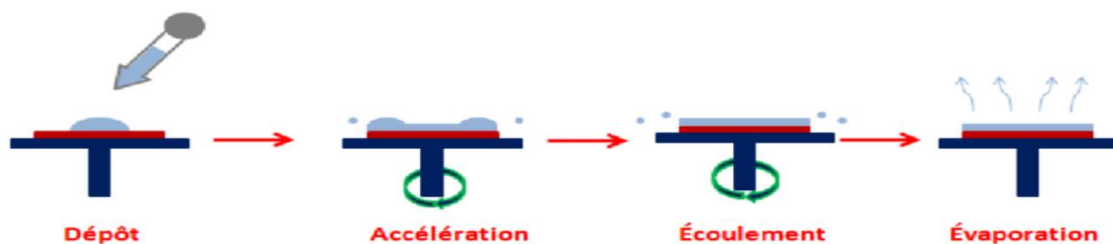


Figure.II.3. Schéma spin- coating[5]

II.3.2.2. Trempage-tirage(dip-coating)

Pour réaliser cette méthode, le substrat est simplement plongé dans une solution contenant le "sol" et ensuite retiré à une vitesse de retrait prédéfinie, tout en maintenant des conditions de température et de pression contrôlées. Lors de cette remontée, le liquide s'écoule sur le substrat, ce qui aboutit à la formation d'un film uniforme et poreux sur sa surface. Cette technique permet de déposer des films sur les deux faces du substrat en une seule opération. L'épaisseur des films obtenus peut varier de 100 nm à quelques micromètres. Le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/min) et vertical d'un substrat immergé préalablement dans une solution de façon à y déposer une couche mince liquide qui conduira, après évaporation du solvant, drainage liquide en excès et polymérisation du dépôt, à un film xérogel (gel contenant encore du solvant).[6]

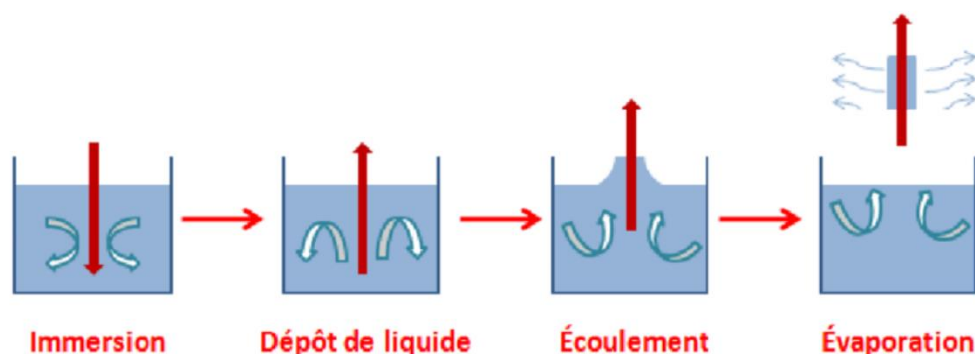


Figure.II.4. Schéma dip-coating[5].

II.4. Les techniques de caractérisations

De nombreuses techniques physico-chimiques sont utilisées dans la caractérisation des spinelles. Dans notre travail, nous avons utilisé les méthodes suivantes :

II.4.1. La spectroscopie UV-VIS

II.4.1.1. Définition

La spectroscopie UV-VIS est une technique d'analyse utilisée pour mesurer l'intensité de la lumière dans les régions UV et VIS (10-800 nm) en fonction de la longueur d'onde. Elle se base sur l'utilisation d'un spectrophotomètre pour étudier comment un échantillon interagit avec la lumière à des longueurs d'onde spécifiques. Lorsque l'analyte absorbe la lumière, cela est dû aux transitions électroniques des molécules de l'échantillon. La spectroscopie UV-VIS permet d'obtenir des informations précieuses sur la structure chimique, la composition et la concentration de l'échantillon, ce qui en fait une technique largement employée dans différents domaines scientifiques.

II.4.1.2. Le principe

Dans la spectroscopie UV-VIS, la quantité de lumière absorbée par un analyte est directement proportionnelle à sa concentration dans une solution d'échantillon. Lorsque la concentration de l'analyte augmente, l'absorption de la lumière augmente également de manière linéaire, tandis que la transmission de la lumière diminue de manière exponentielle. Cette technique repose sur la configuration électronique des espèces absorbantes, telles que les atomes, les molécules, les ions ou les complexes. Les niveaux d'énergie électronique au sein de l'analyte consistent en divers niveaux d'énergie vibratoire et rotationnelle. Lorsqu'un photon interagit avec l'analyte, il peut induire une transition dans les niveaux d'énergie électronique si l'énergie fournie par le photon correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux. Le rayonnement absorbé est ensuite mesuré et tracé par rapport à la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique (EMR) pour générer un spectre

UV-VIS. Ce spectre représente l'intensité d'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence.

II.4.1.3. Transmission

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

II.4.1.4. La Loi Beer-Lambert

$$I = I_0 \exp(-KCl)$$

K : coefficient d'absorption (cm/mol)

C : concentration (mol /l)

l : longueur de la cuve (cm)

II.4.1.5. Absorbance

$$A = -\log(T)$$

II.4.1.6. Spectrophotomètre UV-VIS à double faisceau

Dans les spectrophotomètres UV-VIS à double faisceau, deux faisceaux ou cuvettes sont utilisés pour l'analyse. Le faisceau lumineux entrant provenant de la source lumineuse est divisé en un faisceau échantillon et un faisceau de référence à l'aide d'un hacheur mécanique. Le faisceau de référence surveille l'intensité de l'énergie lumineuse, tandis que le faisceau d'échantillon mesure l'absorption de la lumière par l'échantillon. L'absorbance observée, le rapport des faisceaux échantillon et référence, est ensuite recombinaison avant d'entrer dans le monochromateur. Les spectrophotomètres à double faisceau compensent les fluctuations d'intensité de la lampe, les facteurs électroniques et mécaniques qui affectent à la fois les faisceaux de référence et d'échantillon. Cette disposition offre des avantages par rapport aux spectrophotomètres à faisceau unique, tels que des mesures simultanées d'échantillons et de référence, une surveillance constante du rapport de puissance, une vitesse de balayage rapide sur une large plage de longueurs d'onde et l'utilisation de dispositifs de lecture numérique pour un enregistrement précis des données.[7]

La figure ci-dessous (Figure.II.5), représente un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceau.



Figure.II.5. Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double

II.4.2. Spectroscopie FT-IR

II.4.2.1. Définition

La spectroscopie infrarouge est une technique utilisée pour mesurer l'absorbance d'un échantillon donné dans la région infrarouge (IR) du spectre électromagnétique. La région IR se situe entre les régions micro-onde et visible du spectre de rayonnement électromagnétique (EMR). Le rayonnement IR a des longueurs d'onde plus longues que la lumière visible mais des longueurs d'onde plus courtes que les micro-ondes. Cependant, la fréquence du rayonnement IR est inférieure à celle de la lumière visible mais supérieure à celle des micro-ondes. Essentiellement, le rayonnement infrarouge est une forme d'EMR qui se situe dans une plage de longueurs d'onde plus longue que la lumière visible mais plus courte que les ondes radio.

II.4.2.3. Le principe

Les molécules sont composées d'atomes reliés par diverses liaisons chimiques. Le mouvement de ces atomes et les liaisons chimiques associées peuvent être assimilés à un système de ressorts et de billes. Ce mouvement caractéristique est appelé fréquence naturelle de vibration. En spectroscopie infrarouge (IR), la fréquence appliquée du rayonnement IR correspond à la fréquence naturelle de vibration de la molécule. À la suite de ce mouvement vibratoire, il y a un changement dans le moment dipolaire de la molécule. L'oscillation des liaisons covalentes conduit à l'oscillation du dipôle moléculaire, créant un champ électromagnétique (EM). Plus le moment dipolaire change en raison du mouvement vibratoire, plus le champ électromagnétique généré devient intense. Essentiellement, la spectroscopie IR implique la mesure de la réflexion, de l'absorption et de l'émission du spectre IR, qui résulte de l'interaction entre le mouvement vibrationnel de la molécule et le champ électromagnétique.[7]



Figure II.6. Spectrophotomètre FT-IR de type SHIMADZU FT-IR-8400

II.4.3. Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est en effet une technique puissante avec de nombreuses applications. Elle est couramment utilisée pour l'identification de matériaux cristallins inconnus, notamment les minéraux et les composés inorganiques. En analysant le motif de diffraction produit lorsque les rayons X interagissent avec un échantillon cristallin, la DRX peut fournir des informations précieuses sur sa structure cristalline. En plus de l'identification des matériaux, la DRX est également utilisée pour la caractérisation des matériaux cristallins. Elle peut déterminer diverses propriétés telles que l'orientation cristalline, l'orientation cristallographique préférentielle (texture) et la présence d'imperfections telles que les dislocations. La DRX trouve également son utilité dans l'identification de matériaux à grains fins tels que les argiles et les argiles à couches mélangées qui sont difficiles à déterminer optiquement en raison de leur petite taille de particules. La technique peut révéler les structures cristallines.

II.4.3.1. Le principe

Lorsque la géométrie des rayons X incidents qui frappent l'échantillon satisfait à l'équation de Bragg, une interférence constructive se produit et une intensité de pic apparaît. Un détecteur enregistre et traite ce signal de rayons X, le convertit en un taux de comptage, qui est ensuite transmis à un appareil tel qu'une imprimante ou un écran d'ordinateur. La géométrie d'un diffractomètre à rayons X est telle que l'échantillon tourne dans le chemin du faisceau de rayons X collimaté à un angle de 2θ pour collecter les rayons X diffractés. L'instrument utilisé pour maintenir l'angle et faire tourner l'échantillon est appelé un goniomètre. La figure (II.7) montre les caractéristiques de base d'une expérience de DRX où l'angle de diffraction 2θ est l'angle entre les rayons X incidents et diffractés. À partir des valeurs de 2θ pour la réflexion, les valeurs " d_{hkl} " sont calculées en utilisant l'équation de Bragg.[8]

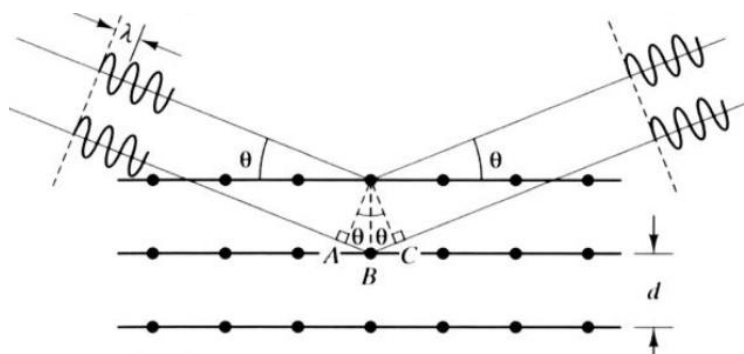


Figure II.7. Réflexion des plans de cristal.[8]

II.4.3.2. La loi de Bragg

Les cristaux sont constitués de plans d'atomes espacés d'une distance d_{hkl} , mais peuvent être résolus en de nombreux plans atomiques, chacun ayant un espacement d_{hkl} différent. Lorsqu'il y a une interférence constructive des rayons X dispersés par les plans atomiques d'un cristal, on observe un pic de diffraction. La condition pour une interférence constructive à partir de plans avec un espacement d_{hkl} est donnée par la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

Où θ est l'angle entre les plans atomiques et le faisceau de rayons X incidents et diffractés.

Pour observer la diffraction, le détecteur doit être positionné de manière que l'angle de diffraction soit de 2θ , et le cristal doit être orienté de telle sorte que la normale au plan de diffraction soit coplanaire avec les rayons X incidents et diffractés. [8]



Figure II.8. Diffractomètre de Rayon

II.5. Conclusion

La procédé sol gel qui sont choisie dans notre étude donne la produits la plus pure et au même temps c'est la meilleurs technique pour la cout de fabrication ainsi que on utiliser les technique de caractérisation pour confirmer la pureté de notre composé et la détermination des propriétés surtout les les propriétés optique .

Les références bibliographiques

- [1] "Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel."
- [2] D. Bokov *et al.*, "Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2021. Hindawi Limited, 2021. doi: 10.1155/2021/5102014.
- [3] "Chapitre 1 Généralités sur les couches minces 1.1 Couches minces : 1.1.1 Qu'appelle t'on 'couche mince'?"
- [4] S. F. Kistler and P. M. Schweizer, *Liquid film coating : scientific principles and their technological implications*. Chapman & Hall, 1997.
- [5] L. Nadia and U. Med Khider de Biskra Rapporteur Mme Nouadji Malika, "Saidi Hanane Pr."
- [6] J. Puetz and M. A. Aegerter, "2.2.1 DIP COATING TECHNIQUE."
- [7] M. S. H. Akash and K. Rehman, *Essentials of pharmaceutical analysis*. Springer Singapore, 2019. doi: 10.1007/978-981-15-1547-7.
- [8] Soe Oo, 2Zaw Win, 3Hla Hla Win, Magnesium Aluminate Spinel Material Structure and Surface, Morphology Technological University (Yamethin), Yamethin, Myanmar



Chapitre III

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter le protocole d'élaboration des poudres d'aluminate du magnésium (MgAl_2O_4) pures et dopées par différents éléments de terre rare tels que : le samarium (Sm^{3+}), l'euprasiolite (Eu^{3+}). Ces échantillons ont été synthétisés par le procédé Sol-gel. Les échantillons préparés seront par la suite caractérisés par la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X.

III.2. Synthèse des échantillons

III.2.1. Les précurseurs utilisés

Pour préparer nos échantillons, nous avons utilisé comme précurseurs : le chlorure de magnésium hexahydrate ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), les nitrates d'aluminium nanohydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), l'oxyde de samarium (Sm_2O_3) et l'oxyde d'euprasiolite (Eu_2O_3). Comme solvant on a utilisé l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), l'acide nitrique (HNO_3) et l'eau distillée. La figure ci-dessous illustre les principales étapes suivies pour préparer nos échantillons.

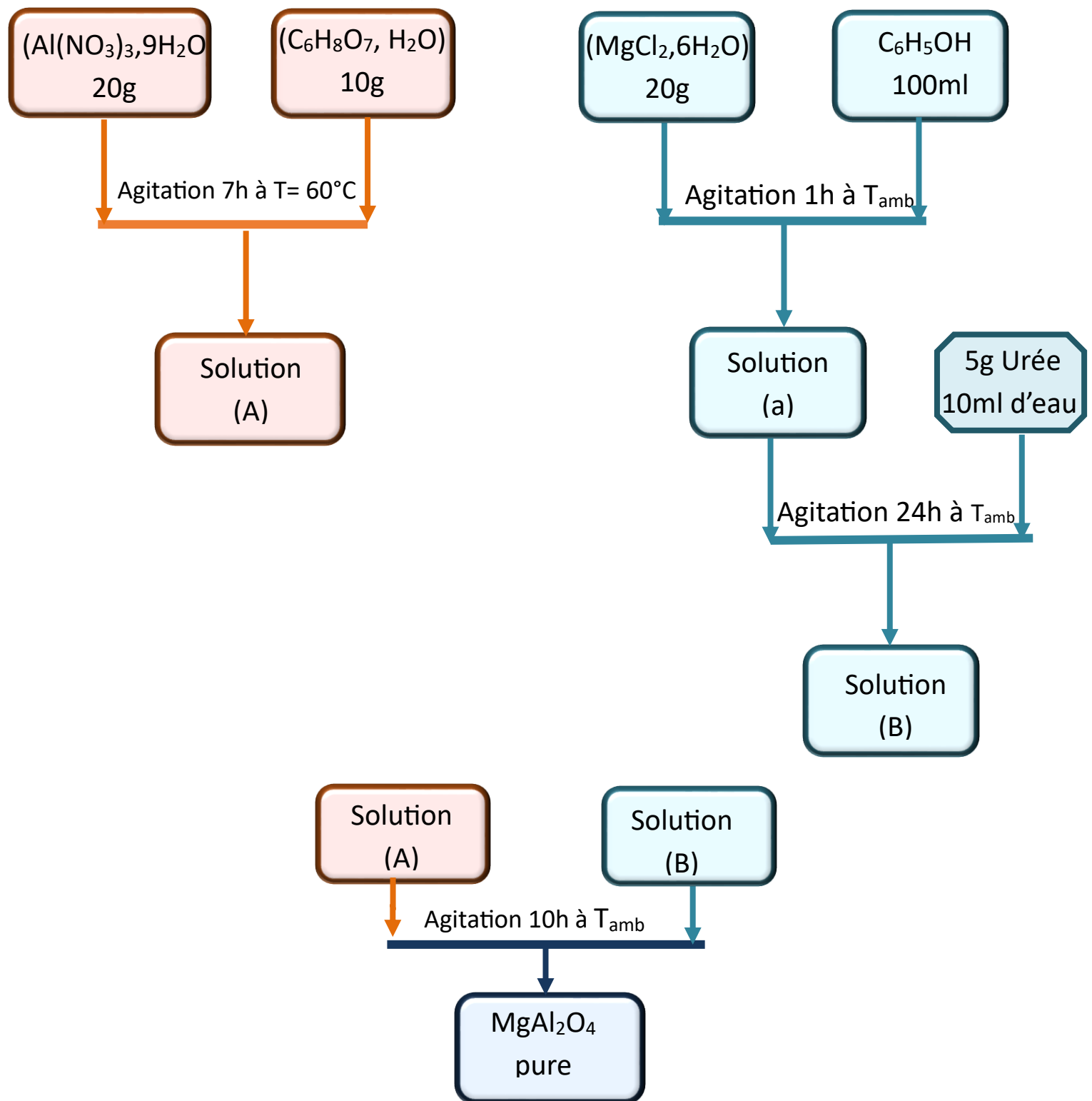


Figure.III.1. Protocole de synthèse de MgAl_2O_4 pure

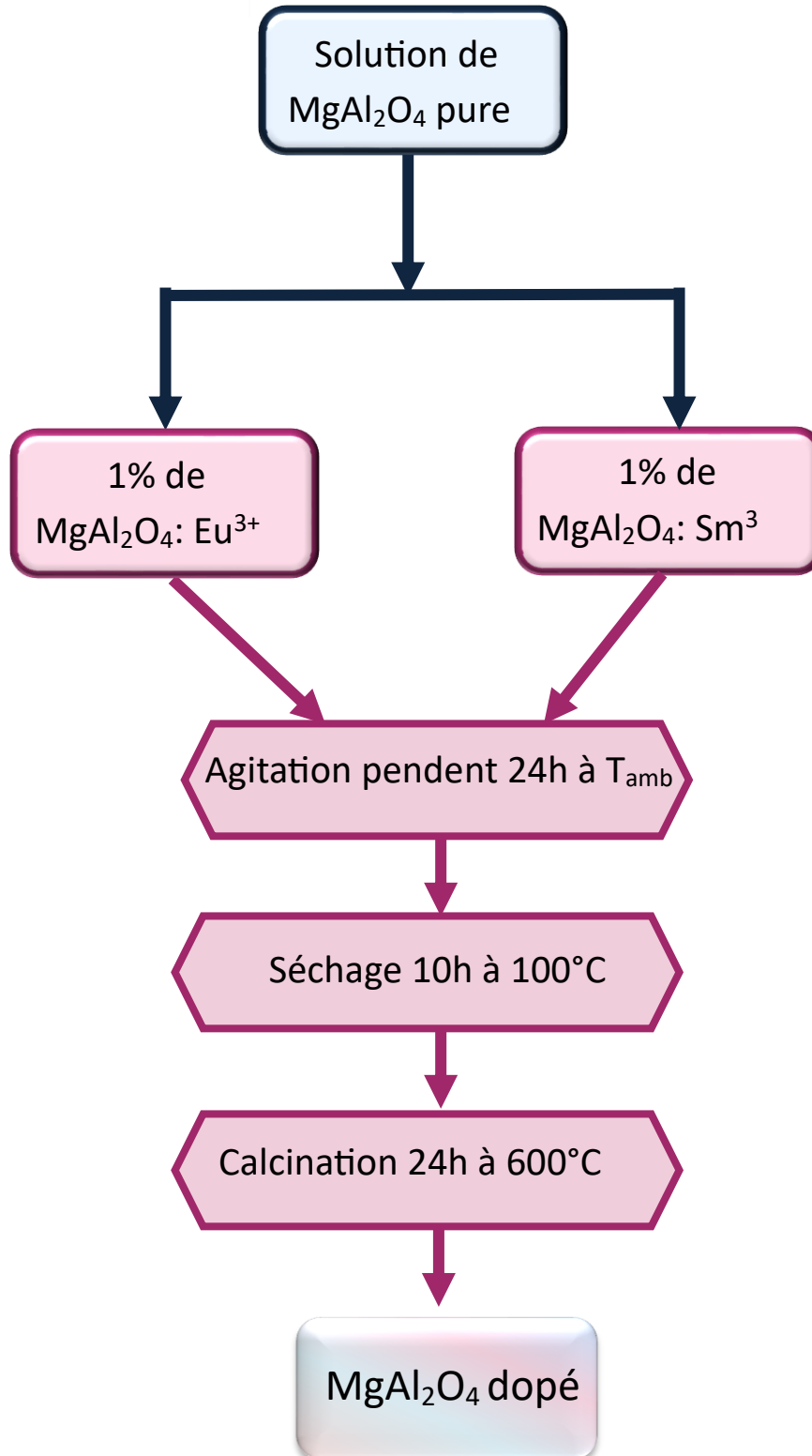


Figure.III.2. Protocole de synthèse de MgAl_2O_4 dopé

III.3. L'analyse par spectroscopie FT-IR

Les spectres FT-IR sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU FT-IR-8400 qui se trouve au niveau du laboratoire de recherche de Génie Physique à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret. Les spectres enregistrés représentent la variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde (σ) pour MgAl_2O_4 pur et dopés par Sm^{3+} et Eu^{3+} (**Figure III.3**). A partir des spectres FT-IR représentés ci-dessus, on observe les différents groupements (voir Tableau.III.1).

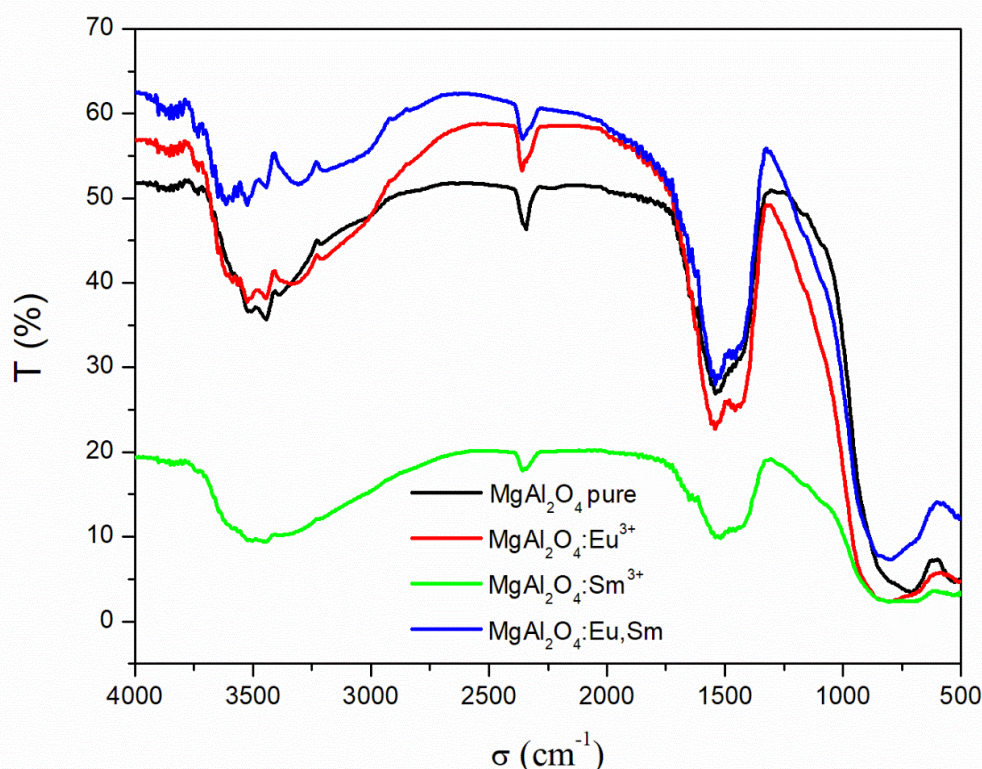


Figure.III.3. Variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde de MgAl_2O_4 pur et $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$

Liaisons	Bandes	Références
Al—O—Mg	588 cm^{-1}	[1]
Al—O	664 cm^{-1}	[2]
Sm—O	529 cm^{-1}	[3]
Eu—O	408 cm^{-1}	[4]

Tableau.III.1. Les Bandes dans l'aluminate magnésium MgAl_2O_4 pur et dopés.

III.4 Analyse par Diffraction du Rayons X (DRX)

Pour identifier la nature cristalline de nos échantillons préparés par le procédé sol-gel Nous avons caractérisé les poudres obtenues par la Diffraction des Rayons X. En utilisant un diffractomètre des Rayons X, Rugaki Mini-Flex 600W se trouve au sein de laboratoire de synthèse et catalyse. Les poudres ont été calcinées précédemment à la température 600°C pendant 3 h. Les figures ci-dessous représentent les diffractogrammes RX de nos échantillons. Le diffractogramme de l'échantillon pure montre que ce dernier cristallise dans la structure cubique suivante la carte JCPDS N°073-1959.

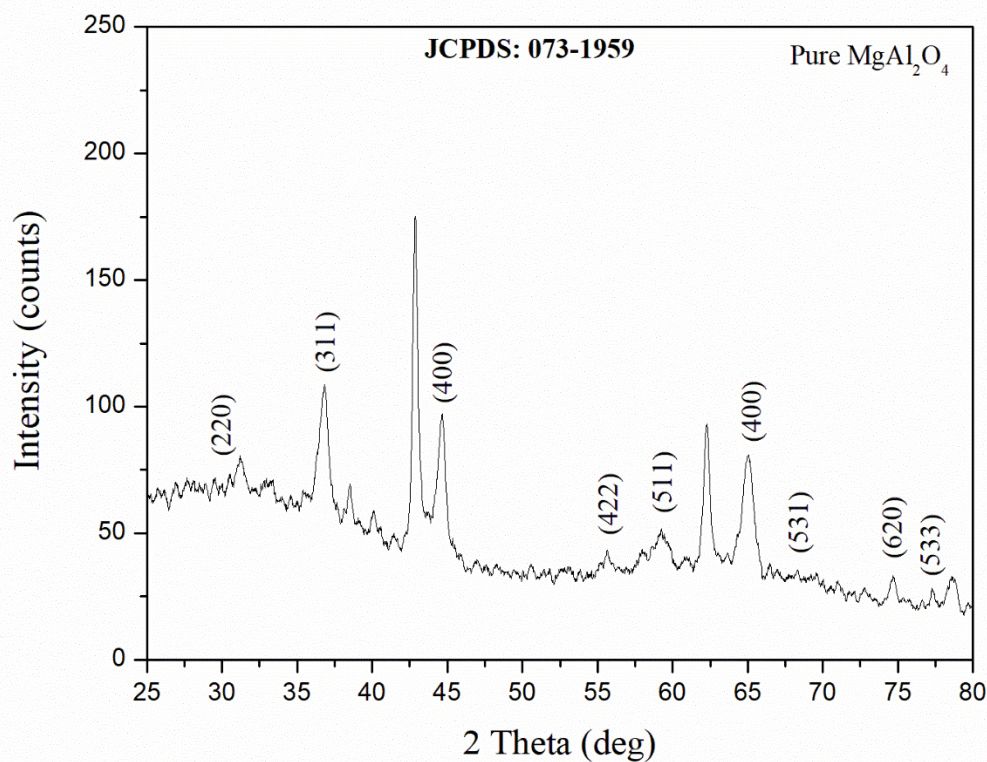


Figure III.4. Diffractogramme RX d'aluminate magnésium (MgAl₂O₄) pure.

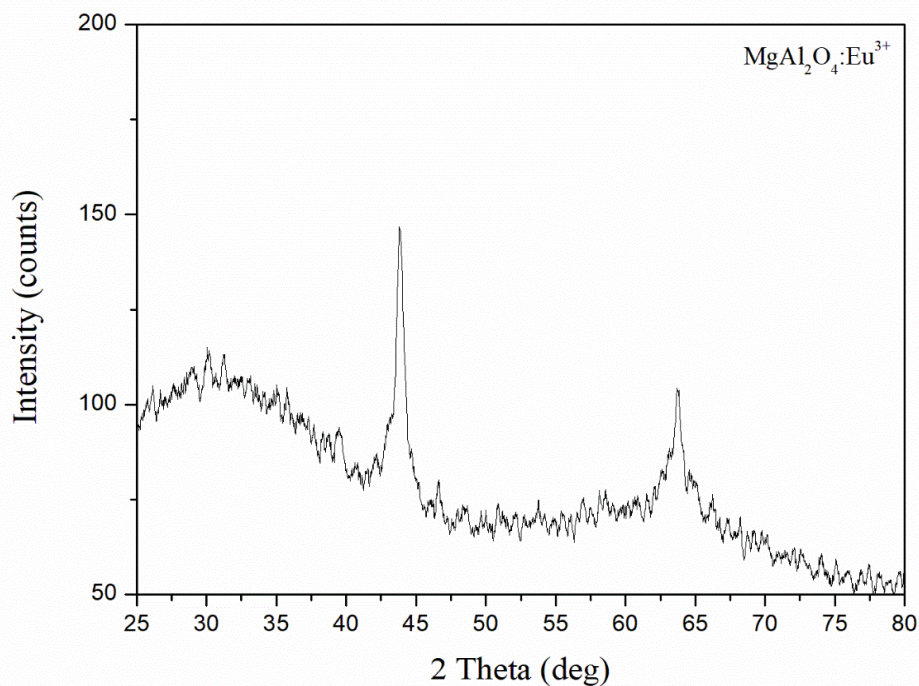


Figure.III.5. Diffractogramme RX d'aluminate magnésium (MgAl₂O₄) dopé par Eu³⁺.

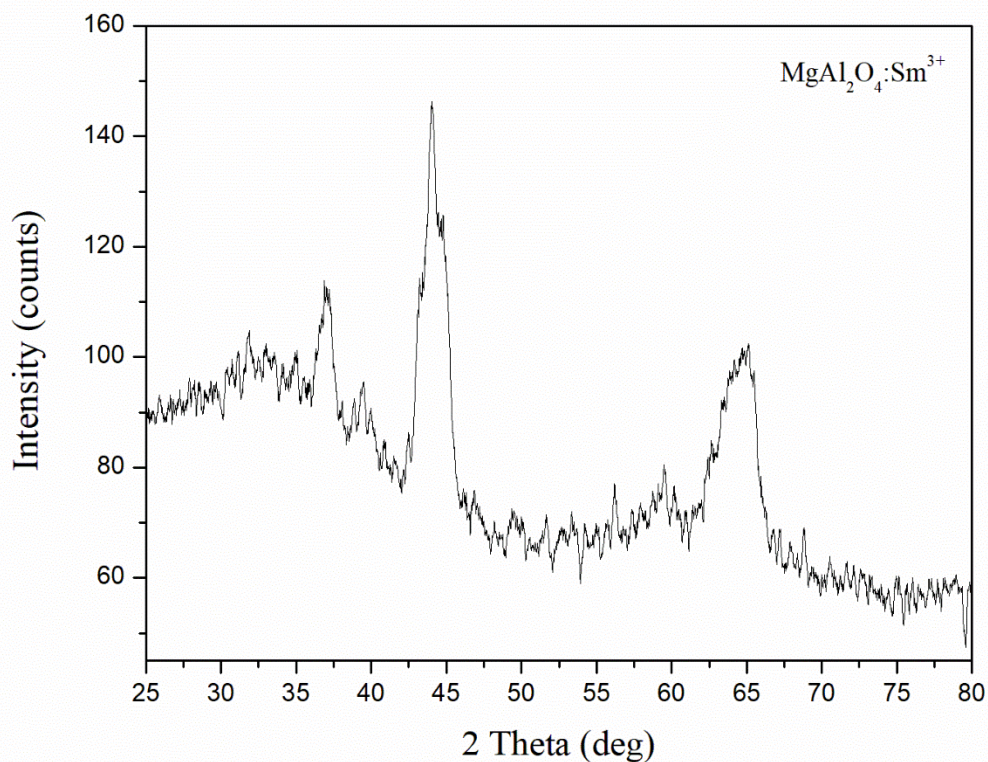


Figure.III.6. Diffractogramme RX d'aluminate magnésium (MgAl₂O₄) dopé par Sm³⁺.

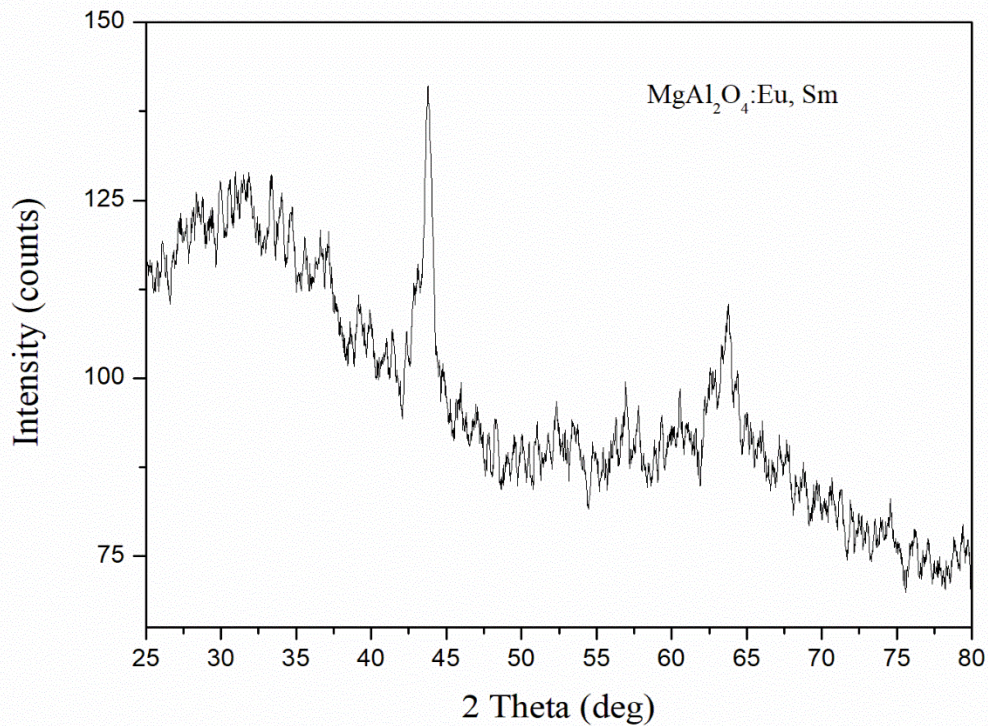


Figure.III.7. Diffractogramme RX d'aluminate magnésium (MgAl₂O₄) dopé par Eu, Sm

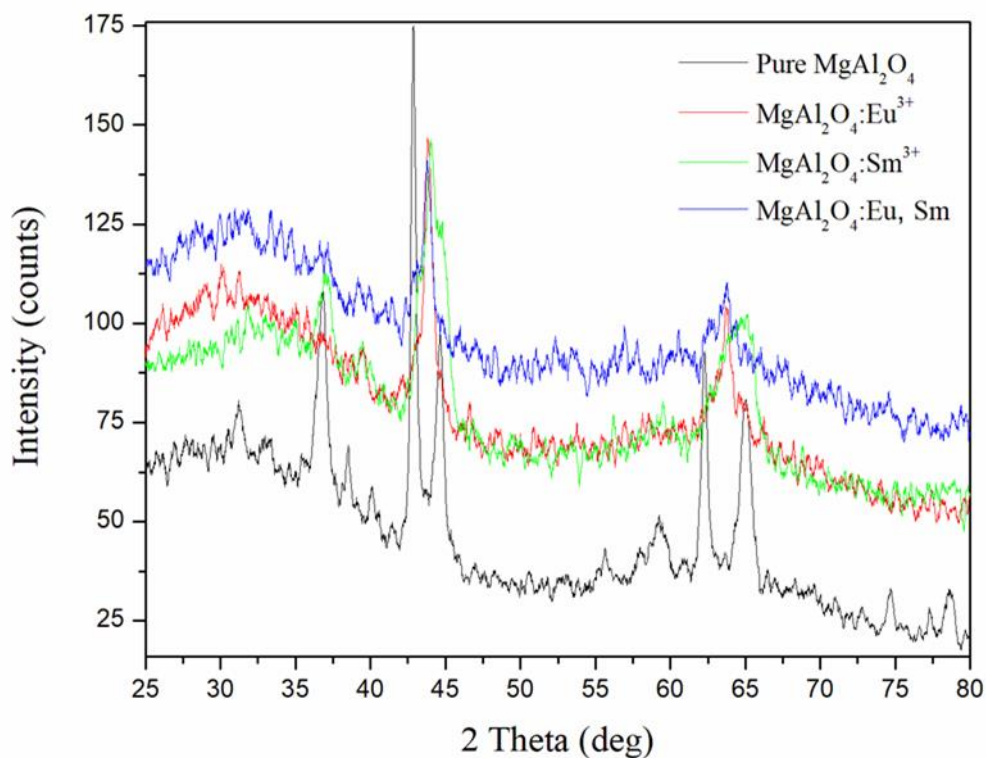


Figure.III.8. Superposition des diffractogrammes RX de MgAl₂O₄ pure, MgAl₂O₄ Eu³⁺, Sm³⁺

III.3.1 La détermination de la taille des particules

Pour déterminer la taille de particule (D) nous avons utilisé la formule de Debye Scherrer suivante :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Avec :

D = la taille de particules,

λ = longueur d'onde de rayons X utilisée (1.54 Å),

β = (FWHM) est la largeur à mi-hauteur du pic principal

θ = étant l'angle de diffraction

Les valeurs de la taille de particules calculées sont listées dans le tableau ci-dessous :

Échantillon	2θ	$\beta(deg)$	$\beta(red)$	D(A°)
MgAl₂O₄pur	36.80	0,654	0.0114	128.129
MgAl₂O₄ : Eu³⁺	36.8	0.06	0.00104	1404.49
MgAl₂O₄ : Sm³⁺	36.8	0.054	0.00094	1554.81
MgAl₂O₄ : Sm³⁺, Eu³⁺	36.8	0.07	0.00122	1197.27

Tableau III.2. Les valeurs de taille de particules de nos échantillons

III.5. Spectroscopie UV-VIS

Pour voir les propriétés des échantillons synthétisés, nous avons utilisé un diffractomètre UV-Visible de marque SHIMADZU, qui se trouve au sein de laboratoire de laboratoire de génie physique. Les figures ci-dessous représente la variation de la transmittance UV-Visible en fonction de la longueur d'onde du MgAl₂O₄ pure et dopé par les ions Sm³⁺ et Eu³⁺. Pour éviter le problème de présence des impuretés dans la solution pure nous avons procédé à la préparation UV-Visible pour tous les échantillons. D'échantillon solide (couche mince) par la méthode Dip-coating. À partir

du spectre de transmittance cité ci-dessous on observe un transmittance dans le domaine UV.

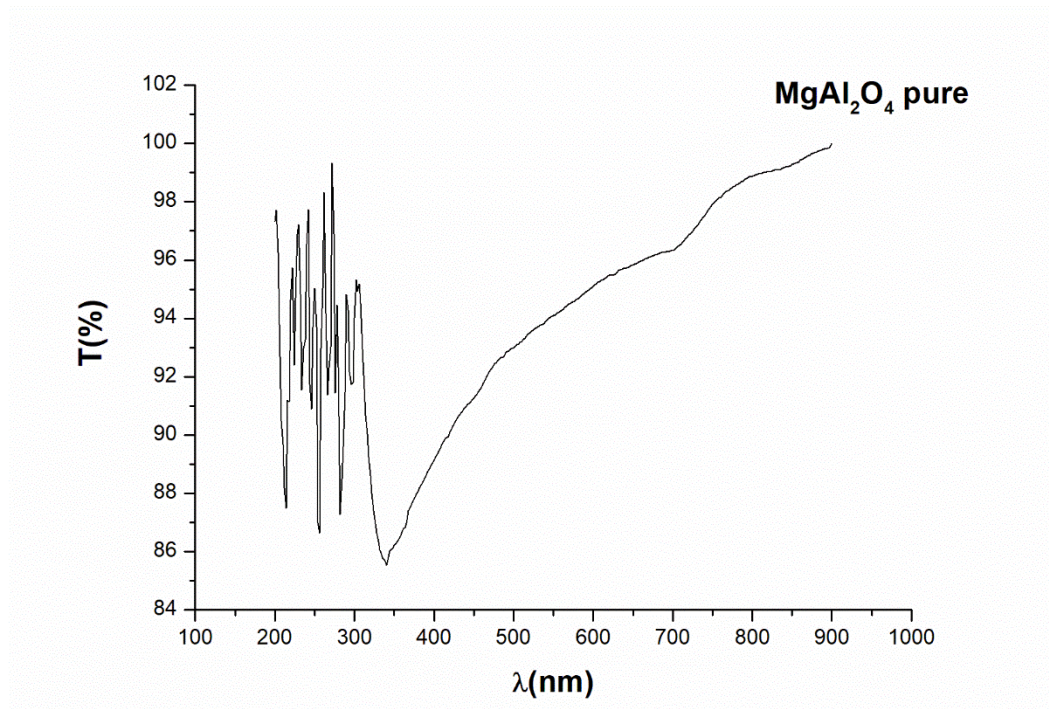


Figure.III.9. Spectre de transmittance UV-Visible de MgAl_2O_4 pure par couche mince

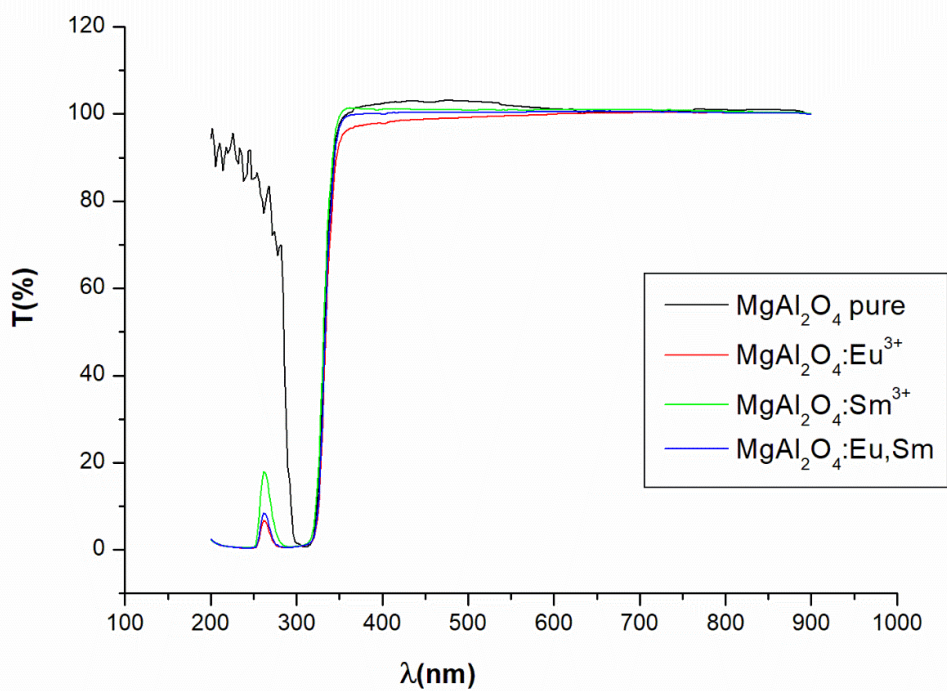


Figure.III.10. Spectre de transmittance UV-Visible de MgAl_2O_4 pure et $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Sm}^{3+}$

III.5.1. Détermination expérimentale du gap optique (E_g)

Pour déterminer la valeur du gap optique (E_g) de nos échantillons $MgAl_2O_4$ (pure et dopés) préparés par le procédé Sol-gel nous allons utiliser la relation proposée par Tauc, ce modèle donne la relation entre la relation entre l'énergie du gap et le coefficient d'absorption Cette relation est donnée par :

$$(\alpha h \nu)^2 = \alpha_0 (h \nu - E_g)^{1/2}$$

Avec

α : est le coefficient d'absorption.

α_0 : c'est une constante

$h \nu$: est l'énergie du photon incident.

E_g : l'énergie du gap optique.

L'étape suivante consiste à tracer la tangente de la courbe $(\alpha h \nu)^2$ en fonction de l'énergie E , le point d'intersection de la tangente avec l'axe des énergies donne directement la valeur de E_g . Le tracé de la densité optique $(\alpha h \nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h \nu$) est représenté dans la figure ci-dessous (figure.III.11)

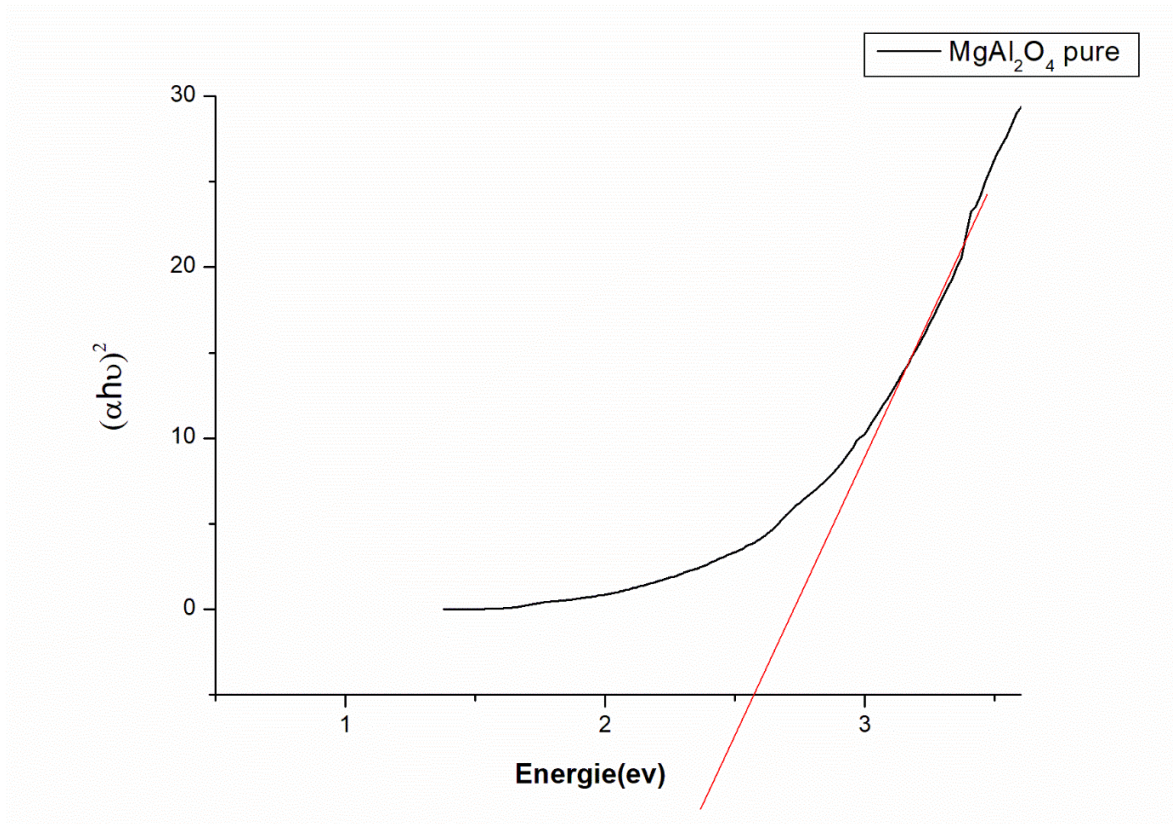


Figure.III.11. Tracés de la densité optique en fonction de l'énergie de $MgAl_2O_4$ pure

Les valeurs du gap optiques calculées en utilisant la relation de Tauc, sont listées dans le tableau ci-dessous (Tableau III.3).

Échantillon	Eg (eV)
MgAl ₂ O ₄	2.40
MgAl ₂ O ₄ :Eu ³⁺	3.69
MgAl ₂ O ₄ : Sm ³⁺	3.73
MgAl ₂ O ₄ : Eu ³⁺ ,Sm ³⁺	3.67

Tableau. III.3. Les valeurs d'énergie de gap de nos échantillons.

Les références bibliographiques

- [1] S Sanjabi *, A Obeydavi .Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel via modified sol-gel method. Department of Materials Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran
- [2] P. Kumari and Y. Dwivedi, “Optical analysis of interaction between Sm and Eu ions in MgAl₂O₄ spinel nanophosphor,” *Optik (Stuttg)*, vol. 203, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2019.163977.
- [3] A. Ancira-Cortez, D. Trujillo-Benítez, N. Jiménez-Mancilla, C. Santos-Cuevas, E. Morales-Avila, and G. Ferro-Flores, “Synthesis and physicochemical characterization of Lu and Sm sesquioxide nanoparticles by precipitation-calcination and pulsed laser ablation in liquids: Synthesis of functionalized Lu/Sm nanoparticles,” *Mater Chem Phys*, vol. 275, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125229.
- [4] A. Garbout, I. Ben Taazayet-Belgacem, and M. Férid, “Structural, FT-IR, XRD and Raman scattering of new rare-earth-titanate pyrochlore-type oxides LnEuTi₂O₇ (Ln = Gd, Dy),” *J Alloys Compd*, vol. 573, pp. 43–52, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.03.279.



Conclusion générale



Conclusion générale

Le présent travail s'est focalisé sur la synthèse et la caractérisation des nanocomposites du MgAl_2O_4 pures et dopées par le samarium (Sm^{3+}) et l'euporium (Eu^{3+}). Ces nano particules ont été synthétisées par le procédé Sol-gel.

Les propriétés optiques des échantillons synthétisés dans ce travail, ont été étudiées par les différentes techniques de caractérisation disponibles dans notre laboratoire qui sont : la diffraction des rayons X sur poudres (DRX) et la spectroscopie FT-IR.

La détermination de la structure cristalline de nos échantillons synthétisés a été effectuée par la méthode de diffraction des rayons X sur poudres, nous avons vu que tous les échantillons présentent une cristallinité et cristallisent dans le système cubique suivant la carte JCPDS N°073-1959.

La taille de particules (D) est liée directement à la largeur à mi-hauteur (FWHM) par la relation Debye – Scherrer.

Un bon accord entre les résultats expérimentaux obtenus ici et les résultats expérimentaux présentés dans la littérature.

Les spectres de transmission FT-IR de nos échantillons confirment l'incorporation des dopants dans notre matrice MgAl_2O_4 .

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تخليق نانومركبات من الألومينات المغنيسيوم ($MgAl_2O_4$) النقية والمشوبة بالأوروبيوم (Eu^{3+}) والساماريوم (Sm^{3+})، لدراسة تأثير هذه الشوائب على بعض الخواص الفيزيائية لمادة ($MgAl_2O_4$). تم تحضير هذه النانومركبات باستخدام طريقة الترسيب الهلامي. تم دراسة خصائص العينات المصنوعة في هذا العمل باستخدام تقنيات التوصيف المختلفة مثل تقنية الانحياز بأشعة الأشعة السينية على مسحوق العينة (XRD) والطيفية المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) والطيفية FT-IR. تم تحديد البنية البلورية للعينات المصنوعة لدينا باستخدام طريقة انحياز أشعة الأشعة السينية على مسحوق العينة، وتبين أن جميع العينات تتبلور في النظام المكعبي لمادة $MgAl_2O_4$: (311)، (200) و (400) [JCPDS N°073-1959]. يرتبط حجم الجسيمات (D) مباشرة بعرض النصف لقيمة الكبيرة (FWHM) عن طريق علاقة ديبيي - شيرر. بالنسبة لتحديد الفجوة البصرية. تم الحصول على اتفاق جيد بين النتائج التجريبية المحصل عليها هنا والنتائج التجريبية المقدمة في النظري. تؤكد طيفية الأشعة تحت الحمراء بالتحويل الفوري لعيناتنا على تضمين المشوبات في مصفوفة الألومينات المغنيزيوم لدينا.

الكلمات الرئيسية: $MgAl_2O_4$ ، الجيل الحل الهلامي، DRX، UV-Vis، نانومركبات

Résumé

L'objectif principal de ce travail consisté à synthétiser de nanocomposites de d'aluminate magnésium ($MgAl_2O_4$) pures et dopées par le europium (Eu^{3+}), le samarium (Sm^{3+}); pour avoir l'influence de ces impuretés sur quelques propriétés physiques du ($MgAl_2O_4$). Ces nano composites ont été préparées en utilisant le procédé de synthèse Sol-gel. Les propriétés des échantillons synthétisés dans ce travail, ont été étudiées par les différentes techniques de caractérisation qui sont : la Diffraction des Rayons X sur poudres (DRX), la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie FT-IR. La détermination de la structure cristalline de nos échantillons synthétisés a été effectuée par la méthode diffraction des rayons X sur poudres, nous avons vu que tous les échantillons cristallisent dans le système cubique pour la phase du $MgAl_2O_4$: (220), (311), et (400) [JCPDS N°073-1959]. La taille de particules (D) est liée directement à largeur à mi-hauteur (FWHM) par la relation Debye – Scherrer. A propos la détermination du gap optique. Un bon accord entre les résultats expérimentaux obtenus ici et les résultats expérimentaux présentés dans la littérature. Les spectres de transmission FT-IR de nos échantillons confirment l'incorporation des dopants dans notre matrice d'aluminate magnésium

Mots clés: $MgAl_2O_4$, Sol-gel, XRD, UV-Vis, Nanocomposites

Abstract

The main objective of this work was to synthesize pure and doped magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) nanocomposites with europium (Eu^{3+}) and samarium (Sm^{3+}) ions in order to investigate the influence of these impurities on certain physical properties of $MgAl_2O_4$. These nanocomposites were prepared using the sol-gel synthesis method. The properties of the synthesized samples in this work were studied using various characterization techniques, including powder X-ray diffraction (XRD), UV-Visible spectroscopy, and FT-IR spectroscopy. The determination of the crystalline structure of our synthesized samples was performed using the powder X-ray diffraction method, which revealed that all samples crystallized in the cubic system for the $MgAl_2O_4$ phase: (220), (311), and (400) [JCPDS N°073-1959]. The particle size (D) is directly related to the full width at half maximum (FWHM) through the Debye-Scherrer equation. Regarding the determination of the optical gap, good agreement was observed between the experimental results obtained in this study and the experimental results presented in the literature. The FT-IR transmission spectra of our samples confirmed the incorporation of dopants into our magnesium aluminate matrix.

Keywords: $MgAl_2O_4$, Sol-gel, XRD, UV-Vis, Nanocomposite