

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 Physique

Mémoire

Présenté par :

Mr : Saoula Belgacem

Mr : Adila Bouziane

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Technologie et physique des couches minces nano structurées

Sujet :

Étude des propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés en dosimétrie par thermoluminescence (Application : Al_2O_3 dopé Zr)

Soutenu le : 29 mai 2016

Devant le jury:

- | | | | |
|---|------------------------------|------------|---------------------|
| • | Mr : Benrabah Bedhiaf | MCA | Président |
| • | Mr : Larabi Abdelkrim | MAA | Examineur |
| • | Mr : Kadari Ahmed | MCA | Encadreur |
| • | Mr : Mahi Khaled | MAA | Co-Encadreur |

Année universitaire
2015/2016

Remerciements

Tout d'abord nous remercions le dieu le tout puissant, qui nous a aidés à réaliser ce travail.

Ce travail est déroulé au sein du laboratoire de recherche de Génie Physique, et laboratoire de Synthèse et Catalyse, Université IBN KHALDOUN TIARET.

Nous remercions très sincèrement les ingénieurs et le personnel de laboratoire qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Nous exprimons nos profonds remerciements à l'encadreur de ce mémoire le docteur Ahmed Kadari, pour son aide précieuse, sa confiance, ses encouragements et sincèrement sa patience devant nos exigences. Et aussi nous remercions monsieur Mahi Khaled le co-encadreur.

Nos remerciements vont également à Monsieur Benrabah Bedhiaf, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de soutenance de ce mémoire et Monsieur Abdelkrim Larabi qui accepté d'examiner ce mémoire.

Sans oublié de remercier vivement tous les enseignants du département de physique.

En fin, merci à tous les camarades de la promotion et les amis présents ou absents.

Merci infiniment



Dédicace

Je dédie ce mémoire:

*A mes parents qui ont sacrifiés pour moi,
pour tout leur soutien qu'ils m'ont toujours
témoigné et leur dévouement pour que
je réussis dans mes études et ma vie.*

A mes très chère frères : Ali, Ahmed, Hamza

A tous les membres de ma grande famille Adila

A mon collègue Belgacem et spécialement son père Saoula Ismail

*A tous mes amis et spécialement : Ahmed Berkanno, Djilali Bah,
Kamel Kabli, Ahmed Younsi, Daoud, Djebrin, Hichem et Nour
elddine.*

Adila Bouziane

Dédicace

Je dédie ce mémoire à mon père Saoula Ismail ;

Et ma mère ; et mes très chère frères:

Saoula yassine et Saoula ali

Je dédie ce mémoire à tous ce qui est musulmans

Saoula Belgacem



المخلص

في هذا العمل قمنا بتحضير عينات من أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 و المنشط بواسطة تراكيز مختلفة من الزركنيوم Zr^{2+} وذلك باستعمال تقنية الهلام السائل "سول-جال" قمنا بتحليل العينات باستخدام عدة طرق: بنيوية، بصرية. اظهرت القياسات أن بنية العينات غير منتظمة .

في حين أن القياسات البصرية اظهرت أن للعينات معامل الانعكاس جيد جدا يتراوح ما بين 85 و 90 % في المجال المرئي . و اظهرت أيضا أن طاقة الفجوة المانعة بمقدار تقريبي 4eV. مما يسمح بتصنيف هذه العينات في خانة العوازل.

الكلمات المفتاحية: Al_2O_3 ; طريقة الهلام السائل; الاشعة السينية X; المجال المرئي; التنشيط.

Résumé

Les poudres d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) dopées avec différentes quantités des ions de zirconium (Zr^{+2}) ont été synthétisées par le procédé sol-gel. La concentration de Zr est passée de 0 à 5%. Nous avons fabriqués des échantillons Al_2O_3 dopé Zr et les caractérisées pour déterminer leurs propriétés optiques et structurales. L'analyse ultraviolet-visible (UV-VIS), la spectroscopie infrarouge (FT-IR) et la diffraction des rayons X (XRD), ont été utilisées pour caractériser les propriétés optiques, et structurales et de la cristallinité des échantillons obtenus. Les diagrammes de diffraction des rayons X révèlent que les poudres obtenues ont été de structure amorphe. Le facteur de transmission a diminué de 90 à 85%, et la bande interdite du Al_2O_3 pur a été trouvé à 4,05 eV et il est déplacé à 4.00 eV pour Al_2O_3 : Zr 5%. Les résultats obtenus dans cette étude ont été examinés comparativement à celles citées dans la littérature.

Mots-clés: Al_2O_3 ; procédé sol-gel; XRD; UV-Vis; FT-IR; Zr; dopage

ABSTRACT

Aluminum oxide (Al_2O_3) powders doped with different amounts of zirconium (Zr^{2+}) ions were synthesized by sol-gel process. The Zr concentration was changed from 0 to 5%. Here we attempted to fabricate Zr doped Al_2O_3 samples and characterized them for their optical and structural properties. The Ultraviolet-Visible analysis (UV-Vis), infrared spectroscopy (FT-IR) and powder X-ray diffraction (XRD) have been used to characterize the optical properties, phase evolution and crystallinity of the obtained samples. X-ray diffraction patterns revealed that Al_2O_3 powders obtained were amorphous. The transmittance has decreased from 90 to 85% and the band gap of pure Al_2O_3 has been found to 4.05 eV and it is shifted to 4.00 eV for 5% Zr doped Al_2O_3 . The results obtained in this study were discussed comparatively with those cited in the literature.

Keywords: Al_2O_3 ; Sol-gel process; XRD; UV-Vis; FT-IR; Zr doping

Liste des figures

Figure I-1 : Empilement des atomes d'aluminium et d'oxygène.....	06
Figure I-2 : Maille élémentaire de l'alumine - γ	07
Figure I-3 : Maille élémentaire de l'alumine - θ	07
Figure I-4 : Maille élémentaire de l'alumine - κ	08
Figure I-5 : Structure de bande α -Al ₂ O ₃	09
Figure I-6 : Défaut de Schottky	10
Figure I-7 : Défaut de Frenkel	11
Figure II-1 : Principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin avec les différents types de mise en forme d'oxydes obtenus par voie Sol-gel	16
Figure II-2 : Séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%	18
Figure II-3 : Structure d'un aérogel	19
Figure II-4 : Influence de pH sur la formation de gel	21
Figure II-5 : Microscopie électronique de balayage MEB	24
Figure II-6 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage	24
Figure II-7 : Diffractomètre a rayon X	25
Figure II-8 : Schéma de principe d'un tube à rayons X	26
Figure II-9 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg	27
Figure II-10 : Représentation schématique du diffractomètre des rayons X	28
Figure II-11 : DSC 8000	30
Figure II-12 : Principe de DSC	31
Figure II-13 : Courbe de DSC	31
Figure II-14 : Principe de la spectrométrie des photoélectrons	32
Figure II-15 : Schéma de principe d'un spectromètre XPS	33
Figure II-16 : Schéma de principe d'un analyseur sphérique à 180° utilisé en XPS	34
Figure II-17 : Spectroscopie Infrarouge de marque Alpha Bruker (FTIR-8400).....	34
Figure II-18 : Schéma de principe de fonctionnement de FT-IR	35
Figure II-19 : Microscopie à force atomique (AFM)	36
Figure II-20 : Principe de fonctionnement du microscope à force atomique	36
Figure II-21 : Contour suivi par la pointe AFM sous l'effet de l'interaction	37

Figure II-22 : Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV1650 pc à double faisceaux	38
Figure II-23 : Le principe d'UV-Visible	38
Figure III-1 : Protocol d'élaboration du Al ₂ O ₃ pure et Al ₂ O ₃ :Zr	42
Figure III-2 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde du Al ₂ O ₃ pur et dopé par différentes concentration du zirconium (Zr : 1, 2, 3 et 5%)	44
Figure III-3 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction du $(h\nu)$ pour (a) :Al ₂ O ₃ pure, (b) :Al ₂ O ₃ :Zr(1%), (c) :Al ₂ O ₃ :Zr(2%), (d) :Al ₂ O ₃ :Zr(3%) et (e) :Al ₂ O ₃ :Zr(5%)	47
Figure III-4 : Variation de la transmittance (T) en fonction de nombre d'onde (σ) de l'oxyde d'aluminium (Al ₂ O ₃) pur et dopé par différentes concentration du zirconium (Zr : 1, 2, 3 et 5%)	49
Figure III-5 : Variation de la transmittance (T) en fonction de nombre d'onde (σ) de l'oxyde d'aluminium (Al ₂ O ₃) dopé par différentes concentration du zirconium (Zr : 1, 2, 3 et 5%)	52
Figure III.6 : La variation de l'intensité des photons diffusés en fonction de l'angle de diffraction (2θ) pour nos échantillons Al ₂ O ₃ pure et Al ₂ O ₃ dopé (3%) du zirconium Zr..	54

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Principales propriétés physiques du Al ₂ O ₃	04
Tableau II-1 : Différents sources de RX	33
Tableau III-1 : La transmittance maximale et l'énergie du gap du Al ₂ O ₃ pur et dopé par différentes concentration du zirconium (Zr : 1, 2, 3 et 5%)	47
Tableau III-2 : Les liaisons et leurs valeurs de nombres d'ondes associées dans nos échantillons	53

Sommaire

Introduction générale	01
-----------------------------	----

Chapitre I:**Généralités sur l'oxyde d'aluminium**

I. Introduction	03
I.1. L'oxyde d'aluminium	03
I.2. Applications de l'oxyde d'aluminium	03
I.3. Propriétés physico-chimiques du Al₂O₃	04
I.3.1. Propriétés structurales	04
I.3.1.1. Les différents états cristallographiques de l'alumine	04
I.3.1.1.1. L'alumine α (Le corindon)	06
I.3.1.1.2. L'alumine γ	07
I.3.1.1.3. L'alumine θ	07
I.3.1.1.4. L'alumine κ	08
I.3.2. Propriétés électroniques du Al₂O₃	08
I.4. Défauts ponctuels	09
I.4.1. Les défauts ponctuels dans l'alumine α	10
I.5. Dopage	12
I.5.1. Dopage par l'ion Zr⁴⁺	12
I.6. Calcination	13

Chapitre II:**Méthodes d'élaboration & Techniques de caractérisation**

II.1. Le procédé Sol-gel	14
II.1.1. Introduction	14
II.1.2. Principe	14
II.1.3. Précurseurs chimiques	15
II.1.4. Mécanismes réactionnels	16

II.1.5. La transition Sol-gel	17
II.1.5.1. Vieillissement des gels	17
II.1.5.2. Séchage des gels	18
II.1.5.3. Séchage en conditions critiques	19
II.1.6. Paramètres influençant la cinétique des réactions	19
II.1.7. Avantages	21
II.1.8. Inconvénients et limites	22
II.2. Techniques expérimentales utilisées	23
II.2.1. Introduction	23
II.2.2. Microscopie électronique à balayage	23
II.2.3. La diffraction des rayons X (DRX)	25
II.2.3.1. Sources de Rayons X	26
II.2.3.2. Diffractomètre à poudre	27
II.2.3.3. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X	28
II.2.3.4. Analyse des spectres de diffraction de rayons X	29
II.2.3.5. Détermination de la taille moyenne des cristallites	29
II.2.3.6. Applications	30
II.2.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	30
II.2.5. Spectrométrie XPS	32
II.2.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT- IR).....	34
II.2.7. Microscopie à force atomique (AFM)	35
II.2.7.1. Descriptif et principe de fonctionnement	36
II.2.8. Spectroscopie UV-Visible	37
II.2.8.1:Principe de fonctionnement	38

Chapitre III:

Résultats et discussion

III.1. Introduction	41
III.2. Préparation des échantillons	41
III.2.1. Protocol d'élaboration	42
III.3. Spectroscopie UV-visible	43
III.3.1. Préparation de l'échantillon caractérisé	43

III.3.2. Détermination du gap optique	44
III.4. La spectroscopie infrarouge (FT-IR)	48
III.4.1. Préparation de l'échantillon caractérisé	48
III.5. Détermination de la structure cristalline	54
Conclusion générale	55
Références	

Le travail réalisé dans ce mémoire a été effectué au sein du laboratoire de graduation, au département de chimie.

Le travail présenté est focalisé sur l'étude du procédé Sol-gel pour préparer l'oxyde d'aluminium, ce procédé a été employé pour produire une vaste gamme de composition sous diverses formes : poudres, fibres, couches minces.

En termes d'applications, les produits obtenus par Sol-gel sont nombreux. Les applications les plus développées sont les revêtements et les films, utilisés dans les domaines de l'électronique, l'optique, la cosmétique ou le médical. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, des composés pouvant être des capacités, des détecteurs Infra Rouge dans l'électronique : des guides d'ondes ou des pièces incorporées dans des systèmes lasers pour l'optique. Des revêtements anti-reflet sont utilisés dans l'automobile ou le bâtiment. L'utilisation des revêtements décoratifs et protecteurs ont ainsi été développés, entre autre, pour le verre et le métal. Des poudres composites ont été brevetées pour des applications dans l'agrochimie (herbicides) ou des applications biomédicales. Les applications en cosmétique sont focalisées sur les crèmes solaires et lotions qui incorporent des absorbants UV.

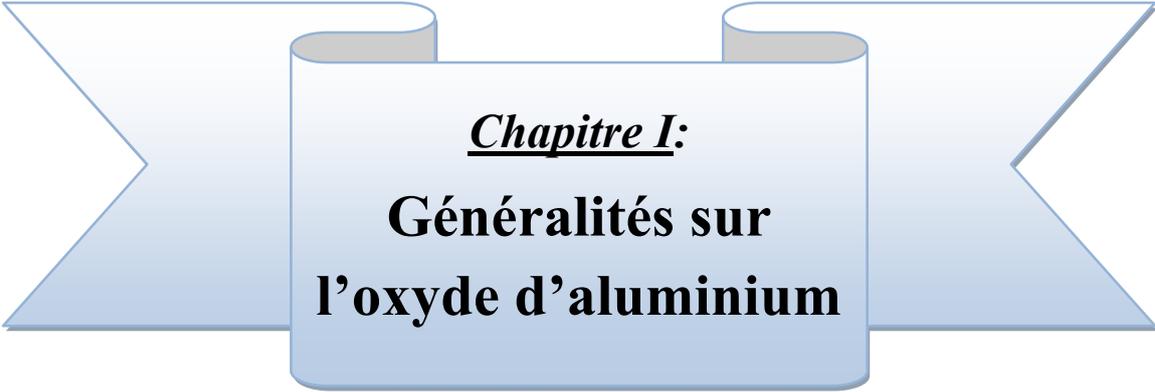
L'interprétation des résultats spectroscopiques exige la connaissance des différents défauts présents dans l'échantillon étudié. Ces défauts qui perturbent la périodicité du réseau cristallin provoquant l'apparition des niveaux d'énergie permis dans la bande interdite constituant des sites privilégiés pour le piégeage des charges et jouent un rôle important dans les propriétés de matériau.

L'objectif principal de ce travail consiste à synthétiser des nanocristallines (sous forme de poudres) d'oxyde d'aluminium pur et dopé par différentes concentrations du zirconium (Zr), puis de voir l'influence de l'introduction de ces impuretés sur les propriétés optiques et structurales du Al_2O_3 .

La connaissance de quelques propriétés physico-chimiques implique l'utilisation de certaines techniques de caractérisations et différentes méthodes d'analyses. Dans notre cas, nous allons caractériser nos échantillons (obtenus par la méthode Sol-gel), par la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X (DRX).

Ce manuscrit se compose de trois chapitres. Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), ainsi que les caractérisations et les applications possibles de l'alumine. Le deuxième chapitre présente le mode d'élaboration (la technique Sol-gel) et les techniques de caractérisations.

Dans le troisième chapitre nous présentons le protocole d'élaboration que nous avons utilisé au cours de ce travail, les résultats de caractérisation de nos échantillons, ainsi que l'interprétation physique des résultats obtenus. La dernière partie de ce mémoire est une conclusion générale qui récapitule l'ensemble des résultats obtenus dans notre travail.



Chapitre I:
Généralités sur
l'oxyde d'aluminium

I. Introduction

Dans ce chapitre nous allons exposer une revue bibliographique sur l'alumine ainsi que leurs propriétés physico-chimiques (structurales, électriques et optiques) et quelques applications de ce dernier dans différents domaines.

I.1. L'oxyde d'aluminium

L'oxyde d'aluminium ou alumine (Al_2O_3) est l'une des céramiques les plus employées dans l'industrie moderne. Il en existe plusieurs formes cristallines, mais la plus stable et aussi la plus répandue est l'alumine- α (corindon). En plus de son faible coût, elle présente des caractéristiques et des propriétés variées telles que son caractère isolant électrique.

I.2. Applications de l'oxyde d'aluminium

L'alumine (Al_2O_3) est un composé très dur, seul le diamant et quelques produits de synthèse ont une dureté supérieure. A température ambiante, il est inattaqué par les composés chimiques courants. Il fond à plus de 2000°C . L'alumine très pure peut être utilisée jusqu'à 1700°C . Il est étanche aux gaz jusqu'à 1300°C . La combinaison d'un coefficient thermique élevé, d'une faible dilatation thermique et d'une résistance élevée à la compression permet une bonne tenue aux chocs thermiques. On l'utilise donc comme matériau réfractaire, par exemple pour le revêtement de fours ou comme creusets, tubes et gaines de thermocouples soumis à des chocs thermiques. L'alumine offre également une bonne isolation électrique à température élevée et une bonne résistance à l'usure, ce qui permet de l'utiliser comme matériau d'outillage. Sa bonne tenue mécanique à haute température, sa dureté élevée, son excellente résistance à l'usure, sa grande résistivité électrique et son inertie chimique importante font de l'alumine un matériau utilisé dans des domaines très variés.

Le tableau ci-dessous récapitule les principales propriétés physiques, thermiques et électriques du Al_2O_3 .

Propriétés	valeurs	symboles
Propriétés physiques		
- Masse volumique (g/cm^3)	3.9	ρ
- Poids moléculaire (g/mole)	102	M
- Température maximale d'utilisation sous air ($^{\circ}\text{C}$)	1700-1800	-
Propriétés électriques		
- Constante diélectrique	9-10	ϵ_r
- Résistivité électrique à 20°C ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}$)	$> 10^{14}$	ρ
- Résistance diélectrique (kV/mm)	10-20	-
Propriétés thermiques		
- Chaleur spécifique ($\text{J}/\text{K}/\text{kg}$)	900	C_P
- Conductivité thermique ($\text{W}/\text{m}/\text{K}$)		
• à 20°C	26-35	λ
• à 500°C	10-15	
- Dilatation linéaire ($\times 10^{-6}$) de 20 à 1000°C	8-9	α
- Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	2050	-

Tableau I-1: Principales propriétés physiques du Al_2O_3 .

I.3. Propriétés physico-chimiques du Al_2O_3

I.3.1. Propriétés structurales

I.3.1.1. Les différents états cristallographiques de l'alumine

Lévine et Brandon [Lev98], font une mise au point sur le polymorphisme de l'alumine et les séquences de transition entre les différentes phases. L'alumine cristallise sous différentes formes, l'une stable ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), les autres métastables (γ -, δ -, θ -, κ -, ϵ -, η -, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$). Elle existe aussi à l'état amorphe. Les phases métastables sont souvent considérées comme des alumines de transition. Les phases α , γ , δ , θ et κ sont observables sous forme d'alumine pur. Les structures métastables

des alumines métastables peuvent être divisées en deux catégories avec l'arrangement des ions oxygène dans une structure cubique à faces centrées (CFC) ou hexagonal (HCP). C'est ensuite les différentes distributions des cations dans chaque structure qui donnent les différents polymorphes. Les structures du Al_2O_3 fondées sur une structure cubique à faces centrées (CFC) d'oxygènes sont: gamma (γ , cubique), éta (η , cubique), thêta (θ , monoclinique), delta (δ , tétragonale ou orthorhombique), kappa (κ , orthorhombique), chi (χ , cubique), tandis que la structure fondée sur une structure hexagonale compacte (HCP) est représentée par α (trigonal). Il est noté que la phase initiale utilisée pour former les polymorphes d' Al_2O_3 peut varier et dépendre des techniques d'élaboration et des précurseurs hydroxydes utilisés.

Les structures cristallines des composés présentent une similitude, arrangement des anions dans un système cubique à face centrées. C'est l'emplacement des cations entre les sites octaédriques et tétraédriques qui varie en changement le paramètre c/a . il existe alors des relations simples entre les axes cristallographiques des structures. La séquence de transformation des phases polymorphiques est illustré par [San00] : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Le transfert de l' $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ est expliquée par la migration des cations des sites tétraédriques vers les sites octaédriques. Le passage d'une structure à l'autre peut se faire sans qu'il y ait un bouleversement notable de la structure et que cela requiert une énergie considérable.

Les transformations : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont alors displacives avec une énergie d'activation relativement faible. Dans ce cas, la transformation peut avoir lieu à basse température. La transformation de différentes formes polymorphiques représente alors une déformation dite topotactique du réseau [Lev98].

La transformation de phase: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est différente de celles effectuées sur les alumines de transition. Cette transformation se fait par changement des positions des anions oxygène de la structure CFC vers une structure hexagonale compacte. La transformation de $\theta \rightarrow \alpha$ est alors reconstructive [Nor98, Rao97]. Les distances inter réticulaires de certains plans cristallographiques dans les alumines ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) sont similaires [Mac93]. A cause de cette similitude proche entre les distances

réticulaires des différents polymorphes, l'identification des phases durant la transformation d'une poly-cristalline peut être équivoque. De plus, la plupart de ces polymorphes coexistent durant la transformation. La transformation de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ s'accompagne systématiquement de la transformation d'une microstructure vermiculaire caractérisée par la présence de larges porosités. Un changement drastique dans la taille des cristallites, densité, taille des pores et la distribution de la porosité après cette transformation [Yan88, Mac93] a été observé. Ce qui rend cette étape critique dans le contrôle de l'évolution microstructurale.

I.3.1.1.1. L'alumine α (Le corindon)

Le corindon possède une structure rhomboédrique qui dérive d'un empilement hexagonal compact classique d'atomes [Kro57]. Avec les paramètres cellulaires $a= 4.7587\text{\AA}$, $b= 4.7587\text{\AA}$, $c= 12.9929\text{\AA}$ [Pra15]. Dans cette structure, les ions oxygène constituent en effet un empilement (A-B-A-B) hexagonal compact dans lequel les ions aluminium occupent deux sites octaédriques sur trois, et ce dans tout l'espace (voir Figure I-1). Les cations ont trois positions dans l'empilement, dépendantes de la place du site vacant. Si on les appelle a, b et c, on obtient la séquence a-b-c a-b-c, pour l'empilement des ions aluminium. L'ensemble de la maille hexagonale compacte peut alors s'écrire : A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c-A. On voit ainsi qu'il faut sept couches d'ions oxygène pour décrire la maille complète. La coordinence est de 6 et de 4, respectivement pour les cations et les anions. Les rayons ioniques dans cette configuration sont de 0.053 nm pour Al^{3+} et 0.138 nm pour O^{2-} [Dor84].

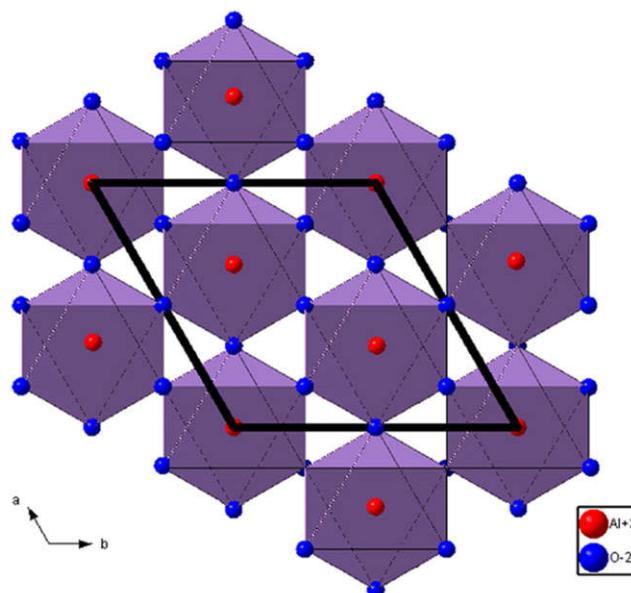


Figure I-1 : Empilement des atomes d'aluminium et d'oxygène [Pra15].

I.3.1.1.2. L'alumine γ

Les paramètres de maille sont donnés par M. Digne et al [Dig04], $a = 5.587 \text{ \AA}$,
 $b = 8.413 \text{ \AA}$, $c = 8.068 \text{ \AA}$ et $\beta = 90.59^\circ$ (Figure I-2):

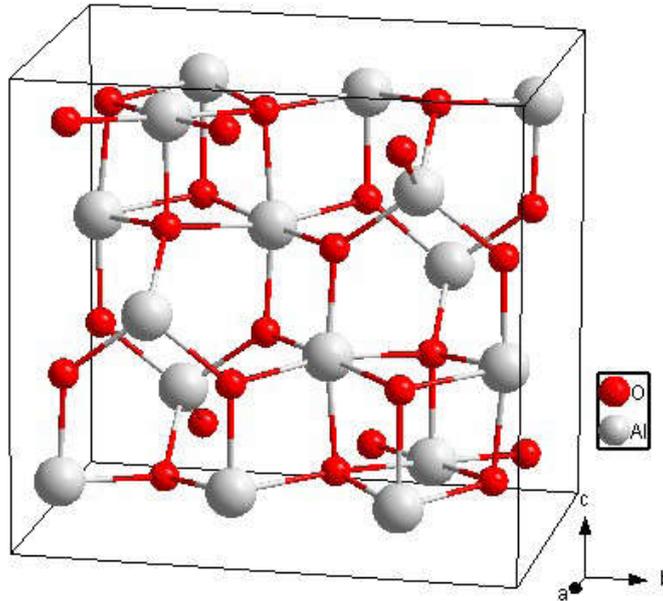


Figure I-2 : Maille élémentaire de l'alumine - γ .

I. 3.1.1.3. L'alumine θ

La phase θ cristallise dans le système monoclinique (Figure I-3), et repose sur quatre paramètres cristallins a , b , c et β qui sont donnés par Zhou et Snyder [Zho91]: $a = 11.85 \text{ \AA}$,
 $b = 2.904 \text{ \AA}$, $c = 5.622 \text{ \AA}$ et $\beta = 103.8^\circ$.

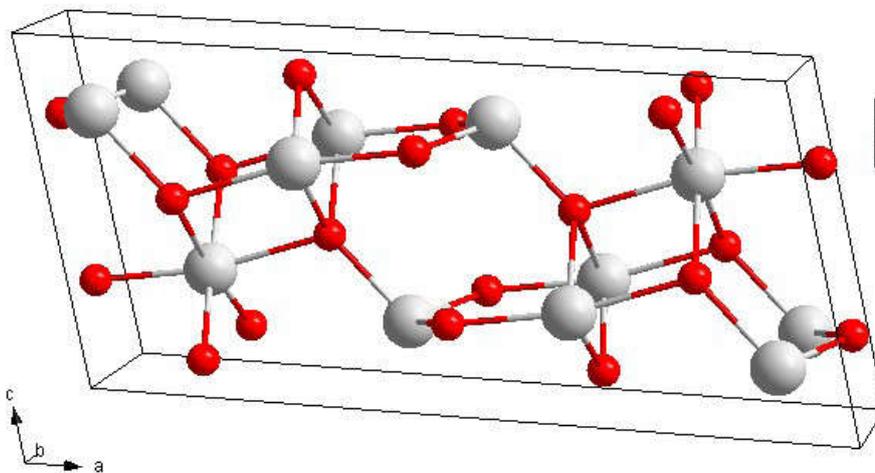


Figure I-3 : Maille élémentaire de l'alumine- θ .

I. 3.1.1.4. L'alumine κ

L'alumine κ cristallise dans le système orthorhombique (Figure I-4), la structure a été complètement définie par Ollivier et al. [Oll97] et les paramètres de maille sont : $a = 4.8437 \text{ \AA}$, $b = 8.33 \text{ \AA}$ et $c = 8.9547 \text{ \AA}$.

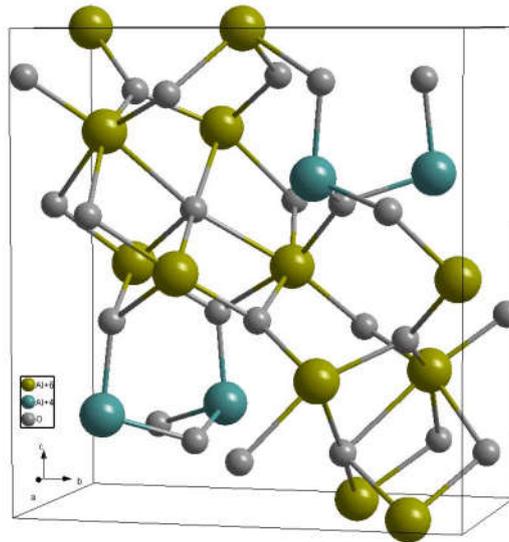
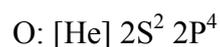


Figure I-4 : Maille élémentaire de l'alumine κ .

1.3.2. Propriétés électroniques du Al_2O_3

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et d'aluminium sont :



La bande électronique structurale et des densités d'états d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont présentées dans la Figure I-5. En se concentrant sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, les bandes avec la largeur 0-7 eV et 16-18.5eV en dessous du niveau de Fermi sont en raison de les états 2s 2p d'Oxygène, et les états 3s 3p d'Aluminium et sont apparus au-dessus du niveau de Fermi dans la bande de conduction. La distance entre le minimum de la bande de conduction, et le maximum de la bande de valence (au point Γ) sera désigner par la bande interdite (E_g). Il existe un grand nombre des états localisés dans la partie supérieure de la bande de valence. Ces états sont originaires

principalement de l'atome O 2p. La bande de valence est composée de l'état orbital 2p d'oxygène hybridée avec les états orbitaux 3s, 3p d'aluminium.

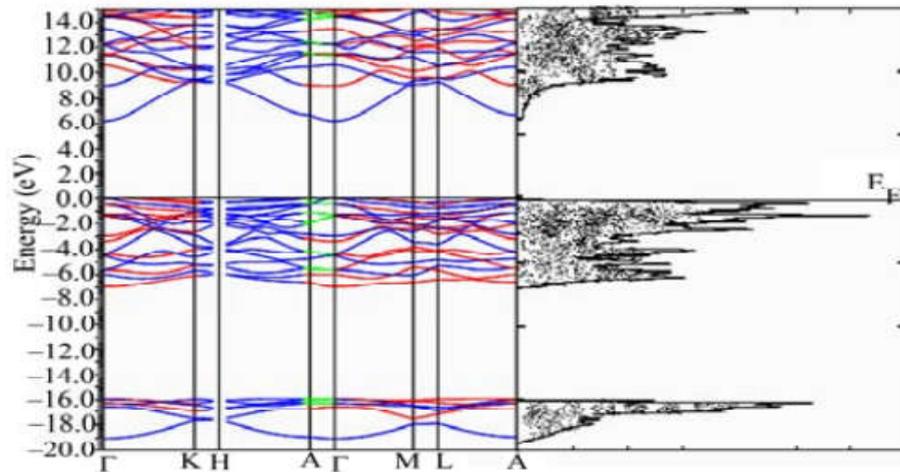


Figure I-5 : Structure de bande de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [HOS10].

I.4. Défauts ponctuels

Un cristal, dans lequel l'empilement d'atomes est parfaitement régulier dans les trois dimensions, n'existe pas. Dans un cristal réel, on rencontre généralement des imperfections locales (dislocations, insertions, lacunes ...). Elles sont de deux types: les défauts étendus, et les défauts ponctuels qui ne concernent qu'un seul site cristallographique.

Pour les défauts ponctuels, on distingue deux catégories :

– Les défauts natifs :

Défauts électroniques : Les électrons dans la bande de conduction ou les trous dans la bande de valence.

Défauts atomiques : les lacunes (sites vacants normalement occupés par un atome), et les interstitiels (atomes hors des sites normalement occupés).

– Les défauts extrinsèques : Dus à la présence d'atomes étrangers (impuretés ou dopants), soit en substitution d'un atome du réseau, soit en interstitiel, ou sous formes d'agrégats ou de complexes.

Ces défauts peuvent piéger un ou plusieurs électrons ou trous, ils sont alors ionisés.

I.4.1. Les défauts ponctuels dans l'alumine α

Les lacunes d'oxygène, les lacunes d'aluminium et les ions aluminium en position interstitielle, sont les défauts natifs les plus souvent cités dans le cas de l'alumine α [Die75].

L'alumine α est considérée à la fois comme un solide de Schottky et comme un solide de Frenkel.

– Solide de Schottky : présence simultanée de lacunes de chaque espèce chimique.

Un ion aluminium quitte sa position normale pour se placer en position superficielle ou pour passer en phase gazeuse (Figure I-6) créant ainsi une lacune d'aluminium (notée V_{Al}'''). Afin de conserver l'électro neutralité du cristal, trois lacunes d'oxygène se créent pour deux lacunes d'aluminium.

L'équilibre de formation de ce désordre s'écrit : $0 = 2V_{Al}''' + 3V_{O}^{\circ\circ}$

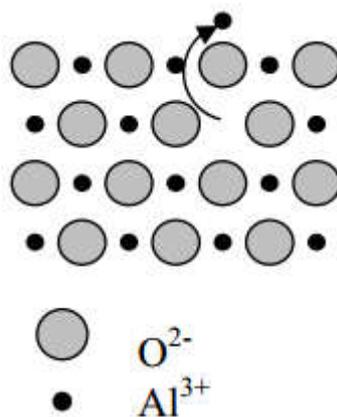


Figure I-6 : Défaut de Schottky.

– Solide de Frenkel : présence simultanée de lacunes et d'interstitielles du même élément chimique.

un ion aluminium quitte sa position normale pour se placer en position interstitielle (Figure I-7) créant ainsi simultanément une lacune d'aluminium et un aluminium en position interstitielle (notée $Al_i^{\circ\circ\circ}$).

L'équilibre de la formation de ce désordre s'écrit $Al_i^{\circ\circ\circ} + V_{Al}''' = 0$

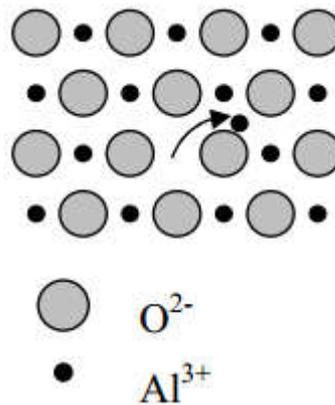


Figure I-7 : Défaut de Frenkel.

Les autres défauts sont des impuretés. Un grand nombre d'espèces étrangères sont présents dans l'alumine, et cela influe considérablement sur les propriétés physico-chimiques. Lorsque l'on connaît l'influence de ces éléments sur la réactivité de l'alumine, on peut les introduire volontairement pour améliorer les propriétés du matériau. On appelle ce procédé, le dopage intentionnel.

Il est généralement admis dans la littérature que ces impuretés (Mg^{2+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} ...etc.) se placent en substitution du cation. Suivant leur degré d'oxydation, ces cations étrangers créent un déséquilibre électronique dans la matrice. De nombreux travaux ont été menés concernant l'effet des dopants sur les défauts ponctuels de l'alumine [Moh77, Wan80], et les résultats de Kröger et al. [Kro84a, Kro84b] font référence en la matière.

Il a été ainsi déterminé que l'alumine est un solide isolant à basse température et un conducteur ionique et électronique à haute température. Kröger a montré l'influence de ces impuretés sur les propriétés physiques de l'alumine [Kro84a].

– Les cations trivalents : (Cr^{3+} , Y^{3+} ...)

On les note X_{Al}^X . Aucune compensation de charge n'étant nécessaire, seules des dislocations peuvent apparaître, dues à la taille du cation dopant.

– Les cations bivalents : (Mg^{2+} , Ca^{2+} ...)

On les note X_{Al}' . La présence d'une charge négative brise l'électronéutralité du cristal.

Afin de rétablir l'équilibre électronique, il se crée soit des lacunes d'oxygène ($V_O^{\circ\circ}$), soit des ions aluminium en position interstitielle ($Al_i^{\circ\circ\circ}$).

– Les cations tétravalents : (Ti^{4+} , Mn^{4+} , Zr^{4+} ...)

On les note X_{Al}° . Par un raisonnement analogue on montre que la compensation induit des lacunes d'aluminium ($V_{Al}^{\prime\prime\prime}$), ou des ions oxygène en position interstitielle ($O_i^{\prime\prime}$).

I.5. Dopage

Les ajouts de dopants en faible quantité sont très utilisés dans les systèmes céramiques. Un dopant peut agir de plusieurs façons distinctes sur le plan physico-chimique, mais pas nécessairement indépendantes. S'il est en solution solide dans la matrice d'alumine, la concentration en défauts ponctuels changera, entraînant une modification des coefficients de diffusion.

Mais s'il y a ségrégation aux joints de grains (tout ou partie du dopant n'entrant pas dans le réseau de l'alumine), alors : il peut se former une seconde phase solide (du type Al_2TiO_5 par exemple), ou une phase liquide (vitreuse) à haute température avec d'autres impuretés. Dans ces deux cas, le dopant va avoir une influence sur les différentes étapes du frittage, dans un premier temps en agissant sur l'énergie superficielle (force motrice du frittage) ; puis en court-circuitant les chemins de diffusion (la mobilité n'étant pas la même dans une phase liquide, ou dans une seconde phase solide différente de la matrice alumine) ; et dans le stade final du frittage, en modifiant la mobilité des joints de grains (phénomène dont va dépendre la croissance de grains).

Cependant, certains processus permettent de contrôler cette mobilité et par suite d'éviter le grossissement anarchique des grains qui rend le matériau hétérogène et donc plus fragile.

I.5.1. Dopage par l'ion Zr^{4+}

A cause des effets de la taille d'une part, et de charge d'autre part, l'oxyde de zirconium (ZrO_2) a tendance à ségréger aux joints de grains de l'alumine [Lou99]. Il est bien connu que la ségrégation d'impuretés aux joints de grains affecte les propriétés physico-chimiques des joints de grains des matériaux, ainsi que leur

mobilité lors de la croissance des grains. Lors de la ségrégation, la modification de la structure des joints de grains est généralement attribuée aux ions dopants. Lors du frittage de poudre d'alumine dopée, la croissance des grains a pour conséquence le drainage du soluté lors du déplacement des joints, ce qui se traduit par un enrichissement important des joints de grains en éléments dopants.

I.6. Calcination

Les traitements thermiques des poudres sont généralement effectués dans un four électrique à tube horizontal, sous balayage de gaz. Le produit de départ est déposé à température ambiante dans un creuset plat en alumine et introduit au centre du four.

Afin de purger le système, un balayage de gaz de deux heures est effectué avant le démarrage du cycle de traitement thermique afin d'assurer un bon renouvellement de l'atmosphère. Généralement le gaz utilisé est l'oxygène.



Chapitre II:
**Méthodes d'élaboration
& Techniques de
caractérisation**

II.1. Le procédé Sol-gel

II.1.1. Introduction

L'originalité du procédé Sol-gel réside dans l'obtention, à basse température (chimie douce), d'un matériau ou d'une poudre de structure généralement amorphe [Bri90]. L'idée de base de ce procédé consiste à gélifier un sol (suspension, dans un liquide, de particules de taille inférieure à 0,1 mm, ou liquide constitué d'un précurseur organique ou inorganique) et de créer progressivement un réseau tridimensionnel d'oxyde par une étape d'hydrolyse suivie d'une étape de polymérisation ou condensation du précurseur. On obtient ainsi, des espèces de plus en plus condensées qui forment un gel : un "quasi solide" qui peut être rigide (gel de silice) ou élastique comme la gélatine. Un traitement thermique de séchage et de densification de ce gel conduit ensuite au matériau [Pha87].

Les premières investigations sur l'application du procédé à la synthèse datent du milieu du dix-neuvième siècle. Ces premiers travaux concernaient la préparation de verres de silice à partir de sols obtenus par hydrolyse d'un alcoxyde de silicium.

Pour synthétiser des solides avec le procédé Sol-gel, un sol doit d'abord être préparé dans un liquide convenable. La préparation du sol peut être simplement la dispersion d'un solide insoluble ou l'addition d'un précurseur qui réagit avec le solvant pour former un produit à l'état colloïdal. Un exemple typique du premier cas est la dispersion d'oxydes ou d'hydroxydes dans de l'eau dont le pH est ajusté pour que les particules se dispersent au lieu de précipiter.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxyde et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

II.1.2. Principe

Le principe de base repose sur le processus solution-gélification en utilisant un précurseur chimique constitué des atomes métalliques du matériau souhaité en solution pour former un réseau d'oxyde par des réactions de polymérisation inorganique suivant divers mécanismes par une succession de réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs, qui peut être à son tour traité thermiquement, une étape de séchage suivie d'un traitement

thermique permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique [Yos00].

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alcoxydes ont été largement étudiés [Hen87, Wes94], c'est pourquoi, il ne sera rappeler que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alcoxydes en solution.

II.1.3. Précurseurs chimiques

Deux types de précurseurs chimiques (produits de départ) sont utilisés : des sels métalliques et les alcoxydes de métaux de transition [Bri90]. Un des intérêts de ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Selon ces deux types de précurseurs, on peut distinguer alors deux modes de préparation distincts de revêtements à base de sols d'oxydes métalliques [Hen87].

a. Voie inorganique (ou colloïdale)

On l'appelle aussi la Déstabilisation de Suspensions Colloïdales (DSC), les précurseurs utilisés, souvent sont des sels tels que les nitrates, les sulfates, les chlorures, ou encore les acétates en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.

Elle consiste à disperser des cations métalliques dans une solution aqueuse afin que ses derniers s'hydrolysent pour former des liaisons métal-oxygène. Cette voie conduit principalement à des systèmes colloïdaux dans lesquels la proportion des charges électriques au sein de la suspension détermine le mécanisme d'agrégation menant à la réalisation du gel. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

b. Voie métallo-organique (ou polymérique)

La polymérisation de la solution, obtenue à partir d'un alcoxyde métallique dissout dans un solvant organique. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. La formule générale des alcoxydes métalliques peut s'écrire $M(OR)_n$ où : M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Zn, Al, Sn, Ce, Ti....) et R un groupement alkyle de formule C_nH_{2n+1} . Dans les deux voies, la réaction est initiée par

hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. Le mode opératoire général de ces deux voies d'élaboration est regroupé dans la figure suivante :

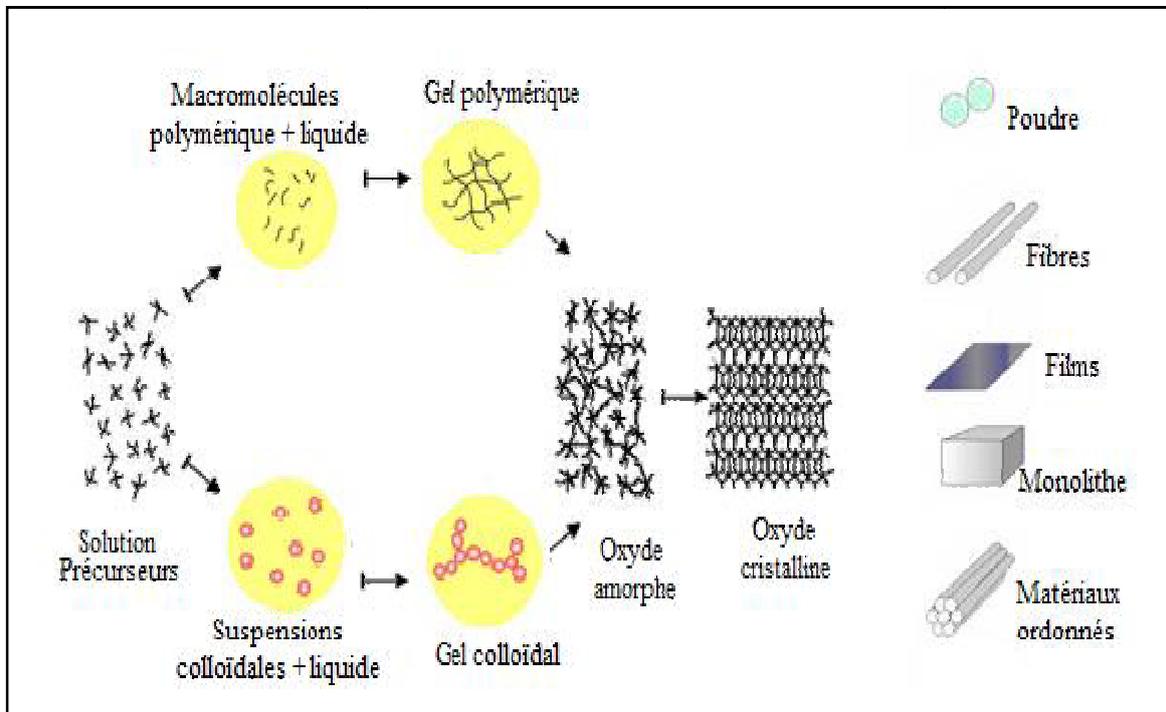


Figure II-1 : Principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin avec les différents types de mise en forme d'oxydes obtenus par voie Sol-gel [Bri90, Wes94].

II.1.4. Mécanismes réactionnels

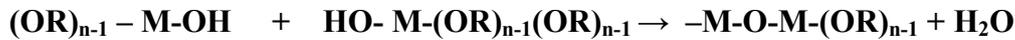
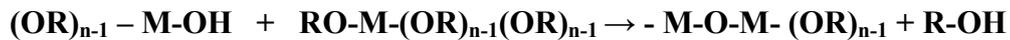
L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Le procédé sol-gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation.

L'hydrolyse : Pour que les alcoxydes puissent être condensé à température ambiante, l'hydrolyse des groupements -OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles -OH.



L'hydrolyse est une substitution d'un ligand -OH à un ligand -OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation.

La condensation : Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M.



Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

II.1.5. La transition Sol-gel

Le schéma (Figure II-1) généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie, c'est le point de transition Sol-gel. À partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution devient infinie une fois que le gel est complètement formé [Bat92]. Comme toutes réactions chimiques, la transition Sol-gel est sensible à son environnement, tel la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeu.

II.1.5.1. Vieillissement des gels

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. 3 processus peuvent se produire :

- la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons).
- le mûrissement (processus de dissolution et de reprecipitation).
- la transformation de phase ou synérèse.

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus ou moins dense sans solvant.

II.1.5.2. Séchage des gels

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

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 :

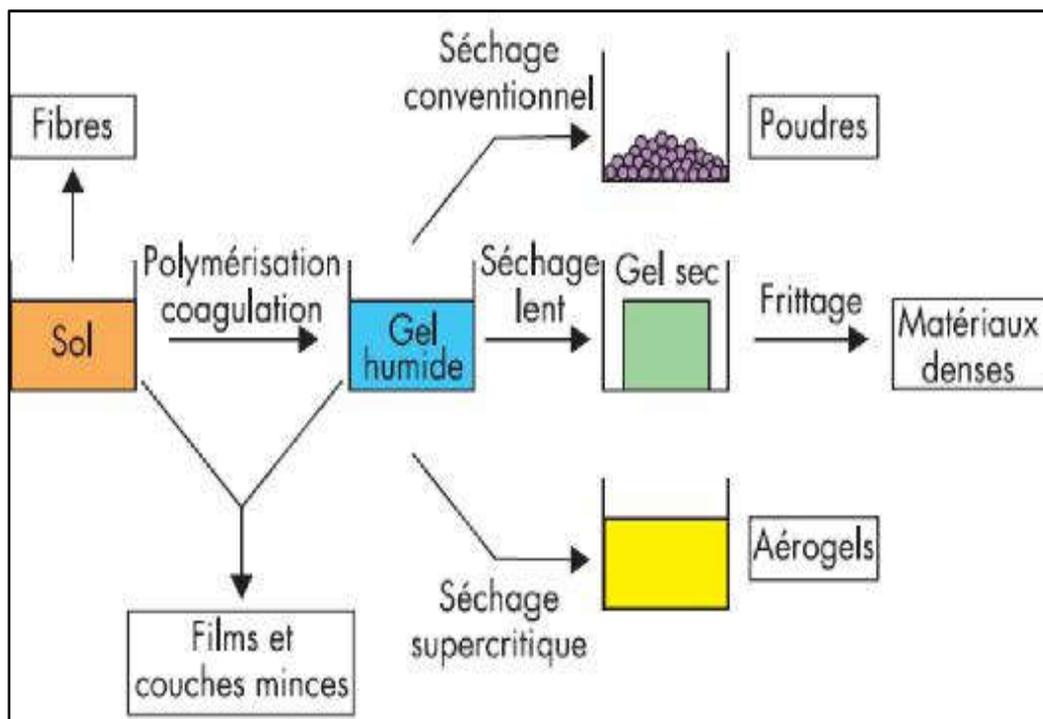


Figure II-2 : Séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.

L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le

séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

II.1.5.3. Séchage en conditions critiques

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage du " Sol " au " gel ", dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation.



Figure II-3 : Structure d'un aérogel.

Si le Sol-gel permet d'obtenir des matériaux de grandes pureté et homogénéité à compositions variées, voire exotiques, la voie liquide d'élaboration autorise également une mise en forme très diversifiée.

À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces.

II.1.6. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition Sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau,

vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Les vitesses des réactions, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

La température : c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration : Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [San88].

Le solvant : les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [Gal89].

Le pH : Etant donnés les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions; en effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH^- (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électropositif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation) [Pop86, Liv88].

Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte.

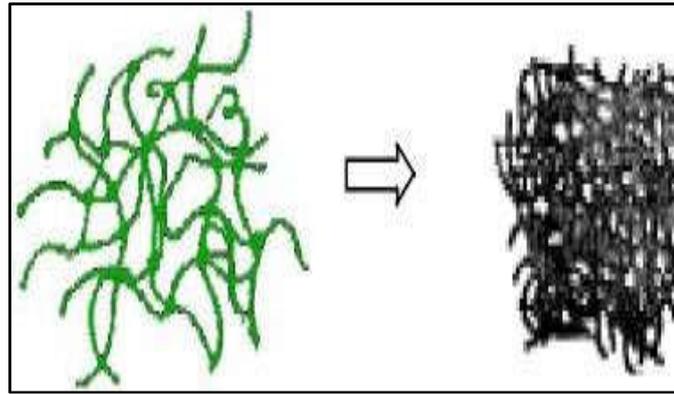


Figure II-4 : Influence de pH sur la formation de gel.

Le taux d'hydrolyse : La proportion d'eau ajoutée au sol exerce une grande influence sur la vitesse de gélification et les caractéristiques du gel. Avec un faible nombre de molécules d'eau, le gel reste élastique à basse température et le temps de gélification est long. Dans le cas inverse, la gélification est rapide et la totalité des liaisons M-OR sont hydrolysées et se polycondensent. On obtient alors un gel dur à forte connectivité. Le frittage à haute température entraîne un retrait important de ce gel [Pha00].

II.1.7. Avantages

Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces. C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ses principaux avantages sont :

- La simplicité : Simplicité technologique de l'élaboration de la phase sol et du dépôt du film.
- Le coût peu élevé des équipements de dépôt : Ce procédé se présente d'être peu coûteux, à des coûts inférieurs.
- La rapidité (du dépôt sans parler d'autres étapes) : il dure quelques secondes.
- Le revêtement simultané des deux faces (dip-coating).
- La possibilité de former des multicouches.
- Il permet de réaliser des revêtements multi-composants en mélangeant simplement les précurseurs correspondants dans la solution de départ en une seule opération.
- Il est possible d'optimiser la morphologie des films en fonction des applications recherchées.

Le procédé Sol-gel permet de réaliser des couches minces sur des supports très différents : verres, céramiques, métaux, polymères et les plaquettes de silicium. Il ouvre, de ce fait, la porte à des applications très variées pour les technologies modernes.

- Possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe.
- Elle permet de réaliser des couches d'épaisseur variable et contrôlable en fonction de la concentration du sol précurseur.
- Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce des températures basses (peu élevée) qui sont compatibles avec la chimie organique.
- Homogénéité et reproductibilité éventuelles des films obtenus.
- Il est possible de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé ainsi qu'une grande homogénéité dans le sol précurseur à une échelle moléculaire, voire atomique.
- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles aux chaleurs à ceux des méthodes PVD.

II.1.8. Inconvénients et limites

- Coût très élevé de certains précurseurs.
- Globalement le temps d'élaboration est relativement long.
- Ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique.

II.2. Techniques expérimentales utilisées

II.2.1. Introduction

Dans cette partie nous allons présenter les différentes techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des échantillons telles que la microscopie électronique à balayage MEB, la DRX (diffraction des rayons X), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FT-IR : Fourier Transformed Infra-Red spectroscopy), et le microscope à force atomique ("Atomic Force Microscope": AFM) [Mec07].

II.2.2. Microscopie électronique à balayage

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons. L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristiques de fond continu (pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (X Energie Dispersive Spectroscopie). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'éléments à analyser (Figure II-5) [Had14].

Les images d'échantillons données par les instruments de caractérisation des matériaux contiennent une énorme quantité d'informations, aussi bien qualitatives que quantitatives. Cependant, les informations qualitatives (attribution des phases selon le niveau de gris, etc.) peuvent être extraites directement par l'opérateur, 'à l'œil nu', alors que pour les informations quantitatives, la précision des estimations que l'on peut faire à la main est très mauvaise. L'outil informatique nous permet alors d'effectuer ces estimations de manière beaucoup plus précise, grâce aux méthodes de traitement et d'analyse d'images. L'obtention d'informations quantitatives sur l'échantillon étudié permet ainsi de maîtriser les propriétés physiques du matériau.



Figure II-5: Microscopie électronique de balayage MEB.

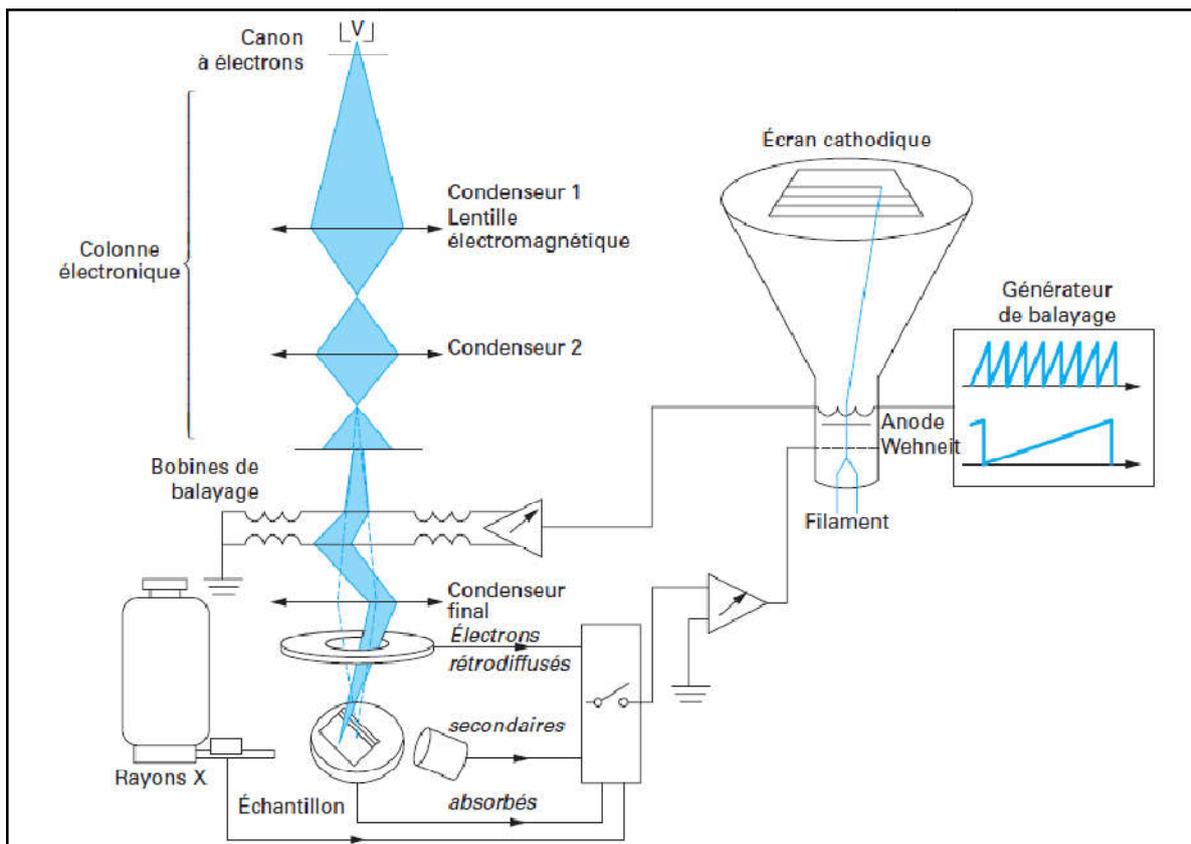


Figure II-6 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage.

II.2.3. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle permet la caractérisation de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés).

Le rôle essentiel de la spectroscopie de diffraction des rayons X est l'identification du type de structure cristalline formée au cours de l'évolution du processus thermique. Il permet de mettre en évidence les changements qui peuvent se produire sur les niveaux structuraux, suite à la variation de quelques paramètres internes (composition) ou externes (température).

Il existe des diffractomètres permettant la caractérisation des poudres et d'autres pour la caractérisation des solides, la différence portant essentiellement sur la tête porte échantillon.

Les rayons X bombardent cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité diffractée des rayons X. Pour des raisons expérimentales permettant un moyennage de la réponse, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

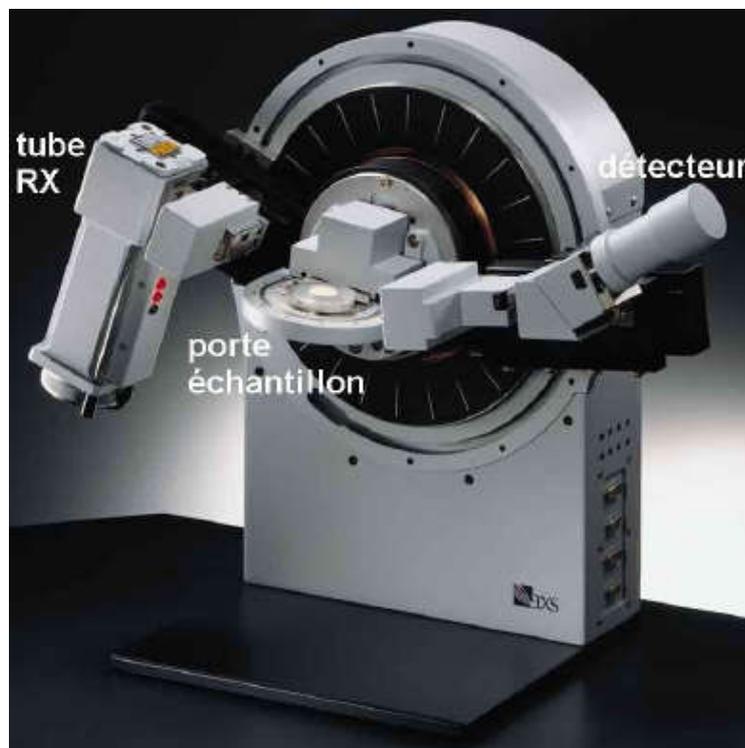


Figure II-7 : Diffractomètre à rayons X.

La diffraction des rayons X (DRX) est aujourd'hui l'une des techniques la plus largement répandue pour étudier et caractériser la structure et les propriétés microstructurales d'un solide cristallin. C'est dans les années soixante-dix que Rietveld a développé une méthode d'affinement des données de diffraction de rayons X permettant d'en élucider la structure cristalline et de quantifier les phases présentes. Elle est utilisée pour étudier aussi bien le comportement des semi et supraconducteurs que celui des alliages, des minéraux, des polymères ...etc.

Diffraction des rayons X c'est une méthode de caractérisation macroscopique, non destructive et facile à mettre en œuvre. Elle donne des informations sur la cristallisation des matériaux, différentes selon la géométrie utilisée.

II.2.3.1. Sources de Rayons X

Dans les générateurs conventionnels, les rayons X résultent de l'impact sur une pièce métallique, appelée anticathode ou anode, d'électrons émis par un filament chauffé et accélérés par une différence de potentiel (Figure II-8) [Gen01].

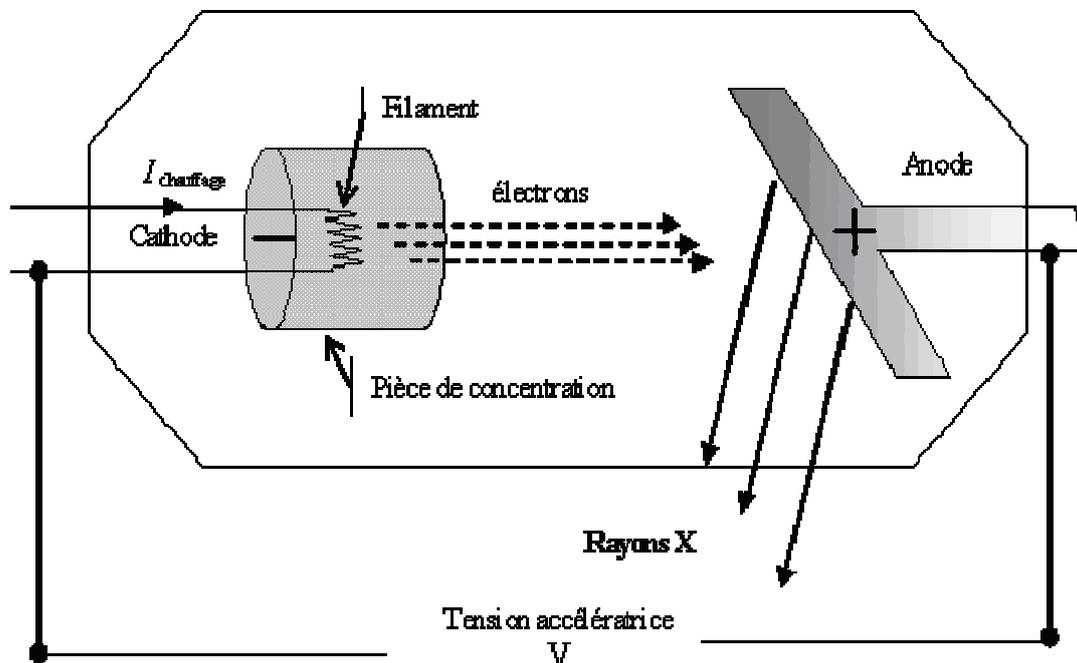


Figure II-8: Schéma de principe d'un tube à rayons X

II.2.3.2. Diffractomètre à poudre

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. L'échantillon est plan, son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable ω . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse 2ω . Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre (Figure II-10), lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve donc en position 2θ [Ben05].

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une série de couples (θ, I) , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle θ en distance interréticulaire par la formule suivante (Equation II-1) :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II-1})$$

d_{hkl} : est la distance interréticulaire entre les plans de la famille $\{hkl\}$.

θ : Angle de diffraction.

n : Nombre entier.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

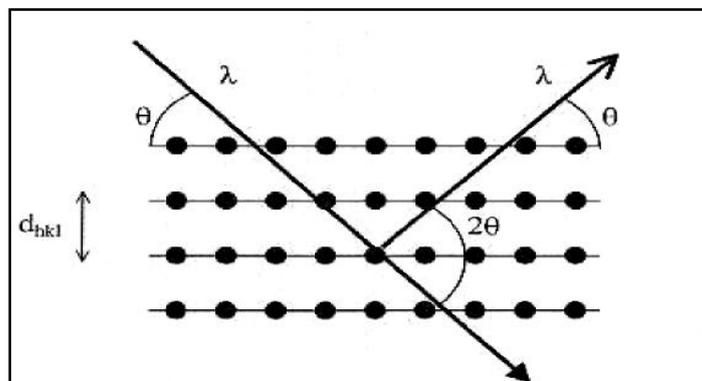


Figure II-9 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$, la figure II-9.

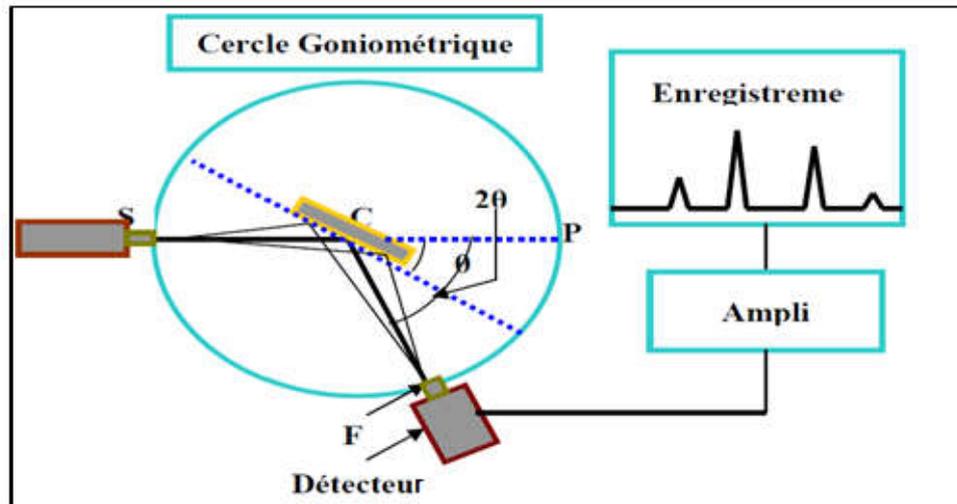


Figure II-10: Représentation schématique du diffractomètre des rayons x.

II.2.3.3. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X

Selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir - identification minéralogique simple ou structure cristalline - et selon la nature du matériau, différentes analyses sont possibles. Les méthodes diffèrent selon qu'elles utilisent des rayons X polychromatique ou monochromatiques.

La méthode de Laüé

Elle utilise un petit cristal ou une section plane dans un cristal sur les quelles tombes le faisceau polychromatique de rayons X. Le cristal est immobile et l'interaction des rayons X avec les plans réticulaires fait que certaines incidences satisfont à la relation de Wulff-Bragg. Les rayons diffractés forment des taches : elles permettent de mettre en évidence la symétrie cristalline.

La méthode des poudres ou de Debye-Scherrer

C'est la méthode la plus utilisée lorsque le matériau est réductible à une fine poudre (les grains sont de l'ordre de 0,01 mm), ce qui est presque toujours possible. On fait tomber le faisceau de rayons X qui est ici monochromatique sur la poudre microcristalline disposée sur une petite baguette de verre, dans un petit capillaire ou encore étalée sur un lame mince special.

La méthode du cristal tournant

Pour cette méthode il faut disposer d'un monocristal (de bonne qualité). Le cristal de petite taille est placé au centre de la chambre. Il tourne autour de son axe et reçoit le faisceau incident de rayons X monochromatique. Chaque rayon réfracté se traduit par l'apparition d'une tache sur la plaque photographique. On peut ainsi étudier le réseau cristallin [Kam11].

II.2.3.4. Analyse des spectres de diffraction de rayons X

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder aux diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

La position: la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.

La forme: la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.

L'intensité relative: la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

II.2.3.5. Détermination de la taille moyenne des cristallites

La loi de Debye – Scherrer (Equation II-2) permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées [Tou07, Ken11].

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II-2})$$

D_{hkl} : Taille des particules (Å).

β : Largeur angulaire à mi-hauteur(deg).

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

II.2.3.6. Applications

- Identification de phases,
- Réflexion ou transmission,
- Analyses quantitatives,
- Détermination des paramètres de maille,
- Contrôle industriel.

II.2.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les alliages métalliques subissent à des transformations de phases qui absorbent ou dégagent de l'énergie lorsqu'il soumit à des traitements thermiques. La technique de DSC représente un moyen qualitatif et quantitatif rapide pour la caractérisation des précipités et qui est plus utilisé dans les alliages d'aluminium (Figure II-11). Cette technique peut faciliter la compréhension de la thermodynamique et la cinétique de processus de précipitation.



Figure II-11: DSC 8000.

L'analyse calorimétrique différentielle est utilisée de mesurer la différence de flux thermique entre l'échantillon et la référence en fonction de la température ou du temps au cours d'un cycle thermique programmé (Figure II-12). Elle permet la détection de très faible flux de chaleur de réaction et présenté ainsi une très forte sensibilité.

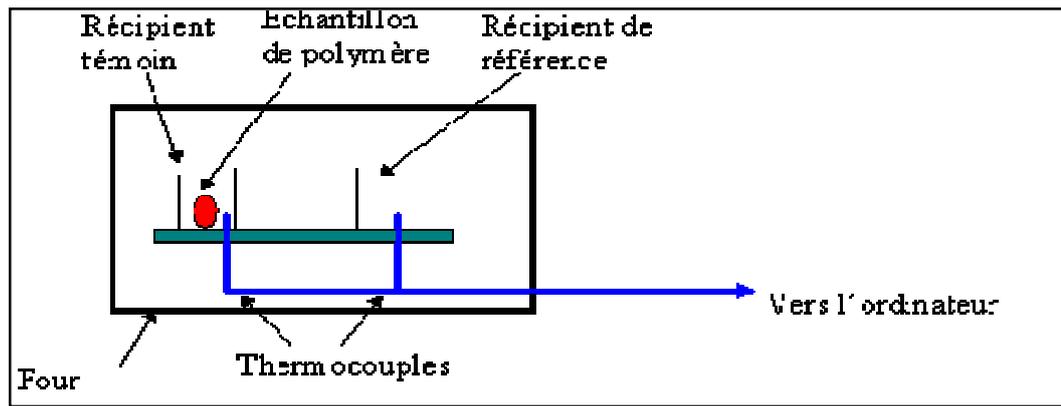


Figure II-12 : Principe de DSC.

Cette technique permet de suivre l'évolution structurale des matériaux dans des conditions prédéfinies et sous atmosphère contrôlée.

Les thermogrammes de DSC présentent des pics exothermiques situés au-dessus de la ligne de base associés à des réactions de précipitation ou recristallisation qui dégagent de la chaleur, et des pics endothermiques situés au-dessous de la ligne de base associés à des réactions de dissolution qui absorbent de la chaleur (Figure II-13), les courbes obtenues après sont enregistrées lors du chauffage.

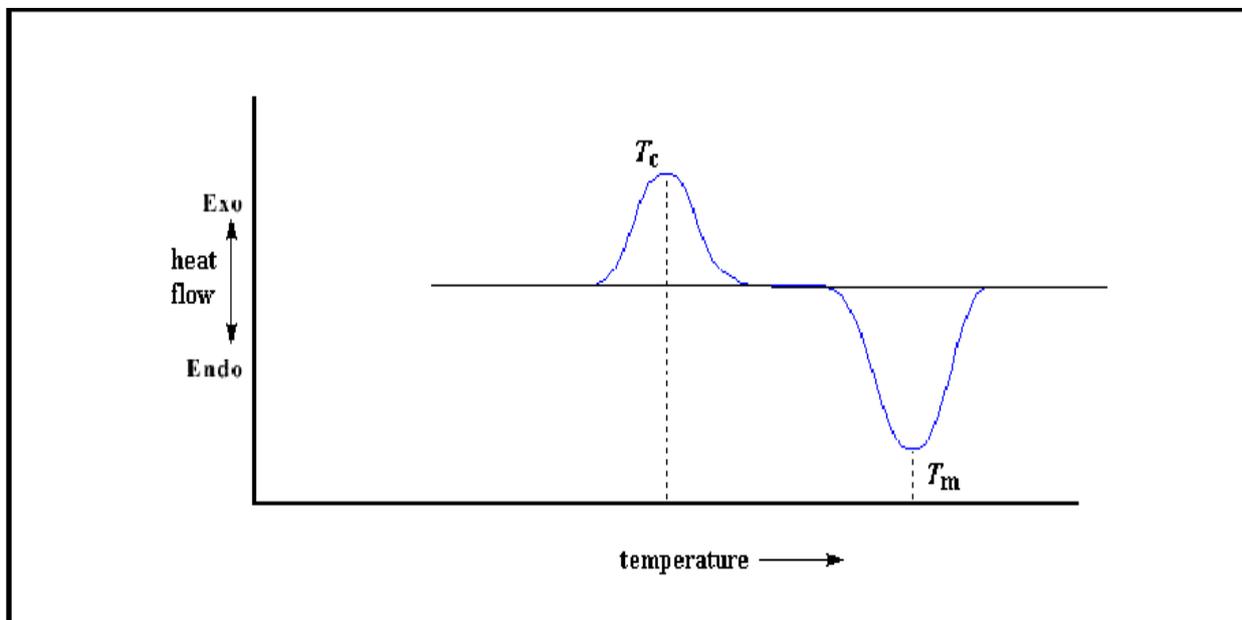


Figure II-13: Courbe de DSC.

II.2.5. Spectrométrie XPS

Le principe général de la spectrométrie de photoélectrons est l'émission par effet photoélectrique (après absorption de photons) d'électrons du solide (Figures II-15, 16). C'est une équipe de scientifiques suédois (K. Siegbahn et ses collègues) qui ont mis au point la technique en 1958. On distingue les techniques suivantes qui se différencient par la nature de photons incidents: XPS (pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), UPS (pour *Ultra- Violet Photoelectron Spectroscopy*) et ESCA (pour *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), peu différente de XPS.

En spectrométrie des photoélectrons X (XPS), la source X produit des photons avec des énergies spécifiques; les sources monochromatiques généralement utilisées sont la raie MgK_{α} ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) et la source AlK_{α} ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$). Les électrons émis suite à l'interaction avec les rayons X proviennent des couches profondes de l'atome cible. Cette technique (XPS) permet donc de sonder les niveaux profonds des atomes de la cible. La technique UPS utilise des photons UV incidents et ne permet d'accéder qu'aux électrons de valence.

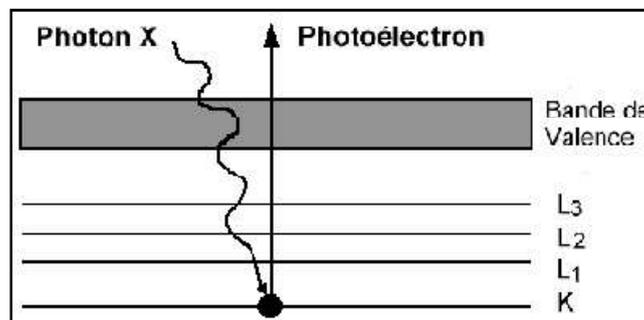


Figure II-14 : Principe de la spectrométrie des photoélectrons.

La technique XPS repose sur la mesure de l'énergie de liaison des électrons éjectés d'un matériau par effet photoélectrique, suite au bombardement de la surface par des rayons X (figure II-14).

La source de rayons X (ou source primaire) utilisée est généralement la raie K_{α} du magnésium et de l'aluminium, comme indiqué sur la tableau II-1.

Source primaire	Energie (eV)	Résolution en énergie ΔE (eV)
Mg K_{α}	1253.60	0.70
Al K_{α}	1486.60	0.85

Tableau II-1: Différents sources de RX.

Ces raies K_{α} ont une énergie autour de 1 keV et une largeur à mi-hauteur $\Delta E < 1 \text{ eV}$, ce qui permet l'obtention de pics XPS avec une bonne précision. C'est la valeur de ΔE qui est un facteur limitant pour cette technique d'analyse; pour déterminer différents états de liaison, il faudrait que cette résolution soit assez faible. L'énergie E de la source X détermine quant à elle la profondeur analysée; pour accéder à des profondeurs importantes, on utilise d'autres sources de plus grande énergie mais de résolution plus élevée comme Si K_{α} ($E = 1739.5 \text{ eV}$ et $\Delta E = 1 \text{ eV}$), Zr L_{α} ($E = 2042.4 \text{ eV}$ et $\Delta E = 1.7 \text{ eV}$) et Ti K_{α} ($E = 4510 \text{ eV}$ et $\Delta E = 2 \text{ eV}$).

L'intérêt de cette technique provient du fait qu'elle permet de déterminer la composition élémentaire de la surface et une des ses autres principales applications est la détermination du degré d'oxydation des atomes de surface. En effet, un changement de l'environnement chimique d'un atome induit un déplacement des énergies de liaison des électrons de coeur. Tous les éléments solides et leurs composés à partir du lithium sont détectables. La technique XPS est une des principales techniques d'analyse quantitative de surface.

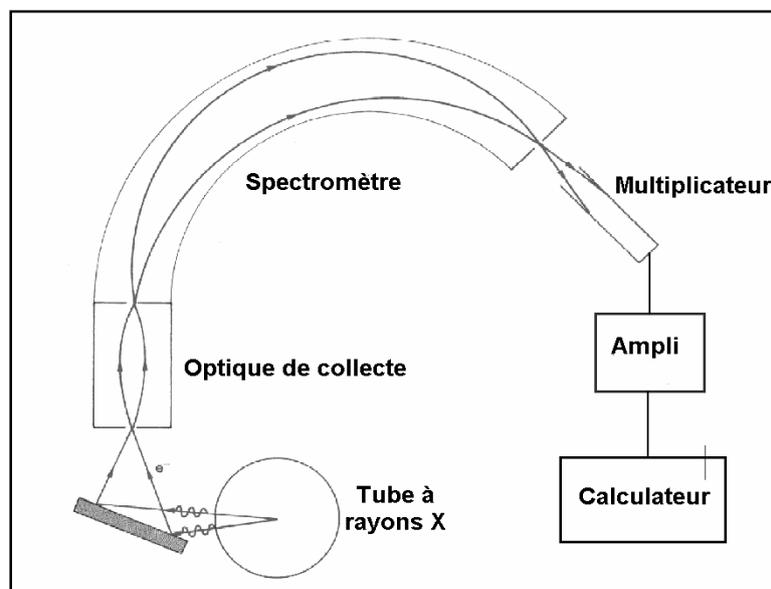


Figure II-15 : Schéma de principe d'un spectromètre XPS.

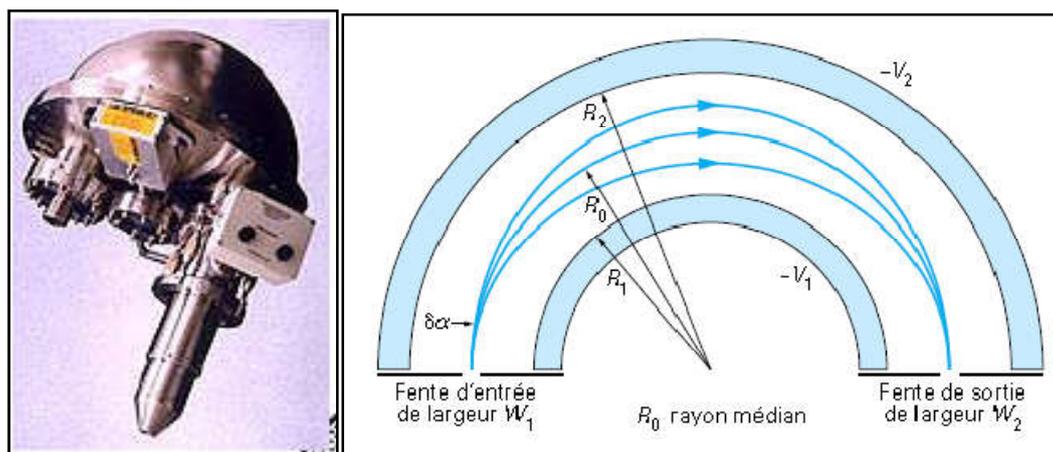


Figure II-16 : Schéma de principe d'un analyseur sphérique à 180° utilisé en XPS.

La spectrométrie des photoélectrons XPS est une technique sensible aux liaisons chimiques. Il n'y a pas de problèmes de charge avec les matériaux isolants ou faiblement conducteurs.

II.2.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT- IR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FT-IR : Fourier Transformed Infra-Red spectroscopy) s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, l'identification des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon (Figure II-17). Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine de vibration des molécules.



Figure II-17 : Spectroscopie Infrarouge de marque Alpha Bruker (FTIR-8400).

Pour qu'une molécule soit active de manière significative en infrarouge, elle doit présenter un moment dipolaire permanent non nul. L'absorption d'un photon IR est alors associée à la vibration du moment dipolaire de la molécule. Cette vibration peut être interprétée en termes de changement d'énergie vibrationnelle sur un mode donné (Figure II-18).

Il en résulte que seuls les modes de vibration impliquant une vibration du moment dipolaire de la molécule sont observés en infrarouge. Comme dans tout phénomène d'absorption, les longueurs d'onde IR pouvant être absorbées correspondent aux énergies de vibration du mode de la molécule absorbante.

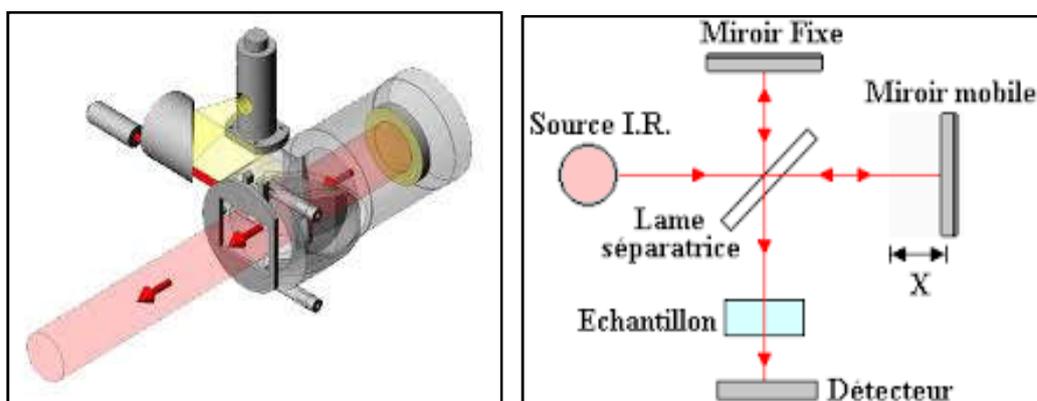


Figure II-18 : Schéma de principe de fonctionnement de FT-IR.

Les mesures infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ont été effectuées au sein de laboratoire de recherche de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun Tiaret. À l'aide d'une Spectroscopie Infrarouge de marque (Alpha Bruker, FTIR-8400). Les spectres ont été enregistrés soit en transmittance (T) soit en absorbance (A) entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

II.2.7. Microscopie à force atomique (AFM)

L'émergence de la technique STM au début des années 80 a inspiré le développement de nouveaux microscopes à sonde locale dont le microscope à force atomique ("Atomic Force Microscope": AFM). Mis au point par Binnig, Quate et Gerber [Viz08, Bin 86].

En 1986, l'AFM offre en outre l'avantage de pouvoir imager, à l'air ou en milieu humide, tout type de surfaces conductrices ou semi-conductrices, mais également des surfaces isolantes. Les paragraphes suivants sont dédiés à la description du microscope à force atomique, son principe de fonctionnement selon différents modes. Nous ferons le point sur les limites et la résolution du microscope.



Figure II-19 : Microscopie à force atomique (AFM)

II.2.7.1. Descriptif et principe de fonctionnement

Comme illustré sur la (figure II-20), un microscope à force atomique est muni d'une sonde constituée d'une pointe pyramidale soutenue par un bras de levier souple (cantilever), des actionneurs à base de céramiques piézo-électriques, d'une photodiode à quatre cadrans capable de détecter la position d'un faisceau laser, provenant d'une source laser, qui se réfléchit sur la face arrière de la pointe.

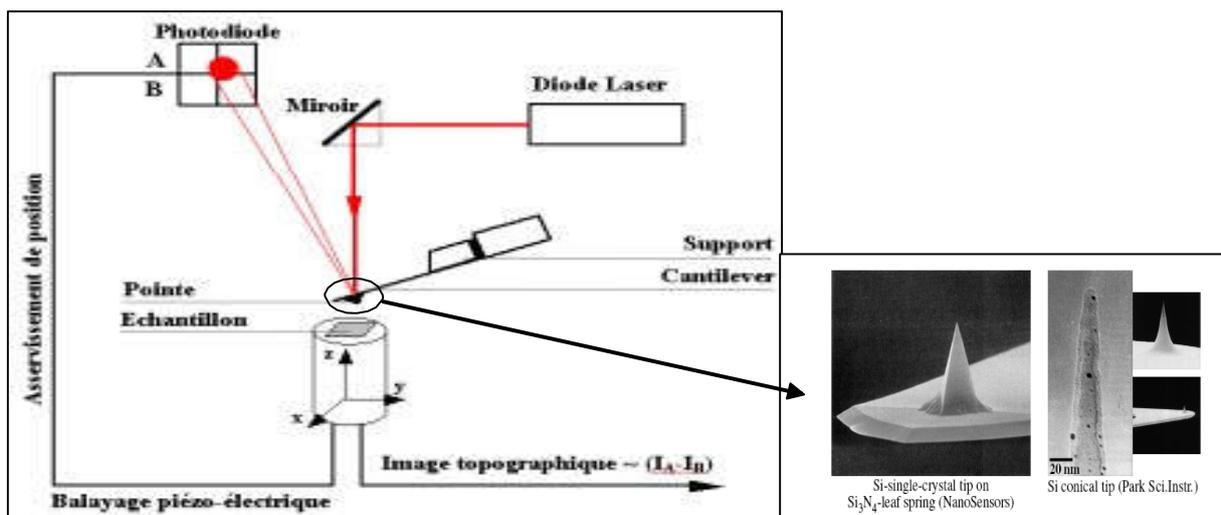


Figure II-20 : Principe de fonctionnement du microscope à force atomique.

Cette pointe balaye la surface à examiner à une distance suffisamment proche pour que la force entre la pointe et l'échantillon, ou son gradient, puisse servir de moyen de régulation. Le schéma illustre le principe de fonctionnement de l'AFM : la pointe peut être déplacée dans le plan (x, y) de l'échantillon et suivant l'axe z perpendiculairement à la surface (Figure II-21).

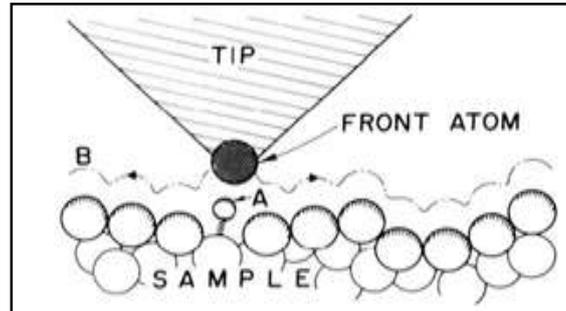


Figure II-21 : Contour suivi par la pointe AFM sous l'effet de l'interaction.

Ainsi, si la pointe rencontre une aspérité, le spot laser se déplacera verticalement vers le haut sur la photodiode. La boucle de régulation enverra un signal sur le mouvement vertical z pour baisser l'échantillon et donc diminuer l'interaction pointe échantillon pour retrouver le signal photodiode au centre de ce capteur : la pointe suit alors un contour adjacent à celui de la surface. Connaissant l'étalonnage de la céramique z, on peut remonter à la hauteur de l'aspérité.

II.2.8. Spectroscopie UV-Visible

Le domaine du spectre ultraviolet-Visible utilisable en analyse s'étend environ de 190 nm à 900 nm. L'analyse spectrophotométrie est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière en fonction de la variation de la concentration d'un constituant (Figure II-22). Elle s'applique à des groupements d'atomes (ex : molécules, ions, polymères) qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-Visible [Han11].



Figure II-22 : Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV1650 pc à double faisceaux.

II.2.8.1: Principe de fonctionnement

Lorsque des molécules absorbent des photons d'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent (Figure II-23). Ainsi le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques.

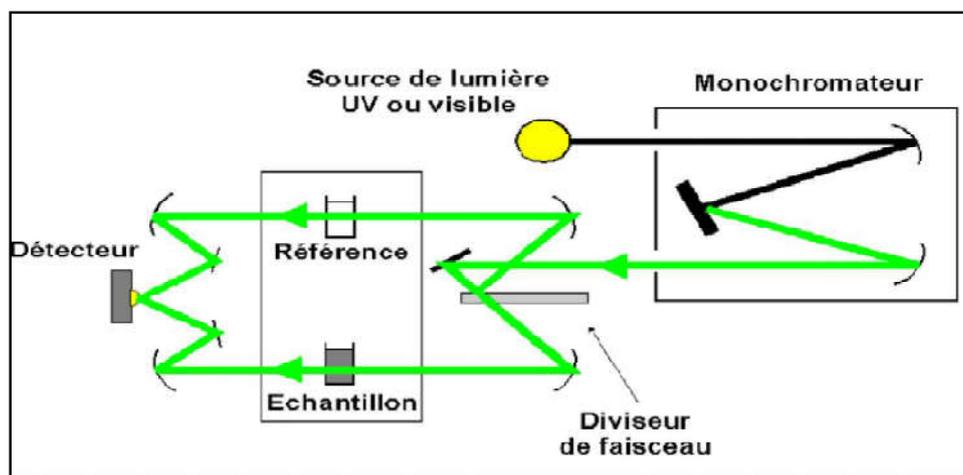


Figure II-23 : Le principe d'UV-Visible.

La transmittance T de l'échantillon à la longueur d'onde λ est égale au rapport de l'intensité $I(\lambda)$ traversant l'échantillon et l'intensité $I_0(\lambda)$ du faisceau de référence.

Pour calcul de la longueur de bande interdite (band-gap E_g). on considère que l'intensité lumineuse reçue par les photodiodes suit la loi de Berr-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{II-3})$$

$$A = \log(I/I_0) = \ell \varepsilon c \quad (\text{II-4})$$

Avec:

ε : Coefficient d'extinction molaire.

α : coefficient d'absorption du matériau

ℓ : Longueur de la cuve en cm.

c : Concentration du milieu mol/l.

I et I_0 : Intensité du rayonnement respectivement avant et après le passage dans le milieu absorbant [Kah11].

La spectrophotométrie UV permet de mesurer l'adsorption de la lumière. Son principe est simple : Un faisceau de lumière de longueur d'onde λ traverse la solution à analyser. En mesurant la différence d'intensité du faisceau entrant et sortant on peut calculer l'intensité lumineuse adsorbée par la solution et en déduire la concentration de la substance absorbante [MII13].

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption dans le visible mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185 - 400 ; 400 - 800 ; 800 - 1100 nm). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm. L'absorption des rayonnements par les molécules dans cette gamme de longueur d'onde est due au passage du niveau fondamental à un niveau excité sous l'effet du rayonnement ; plus précisément au passage d'un électron d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure. Le document de base fourni par les spectrophotomètres, appelé spectre,

correspond au tracé des variations de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde des photons incidents.

Les spectres dans l'UV-Visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde, son inverse. La transmittance notée T est donnée par (Equation II-5):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II-5})$$

Où I_0 est l'intensité incidente et I l'intensité transmise. L'absorbance A est définie par (Equation II-5) :

$$A = -\log T \quad (\text{II-6})$$

Cette dernière grandeur est très utile en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert que nous verrons plus loin. Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée [Tou07].



Chapitre III:
Résultats et
discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les résultats obtenus dans notre travail, où nous avons étudiés les propriétés structurales et optiques d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) dopé zirconium (Zr) préparés par la technique Sol-gel. Les poudres obtenues ont été caractérisées par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure et la taille des grains. La transmission optique dans l'UV-Visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales et le gap optique. La spectroscopie infra-rouge pour l'identification de composés ou pour vérifier la pureté des échantillons synthétisés.

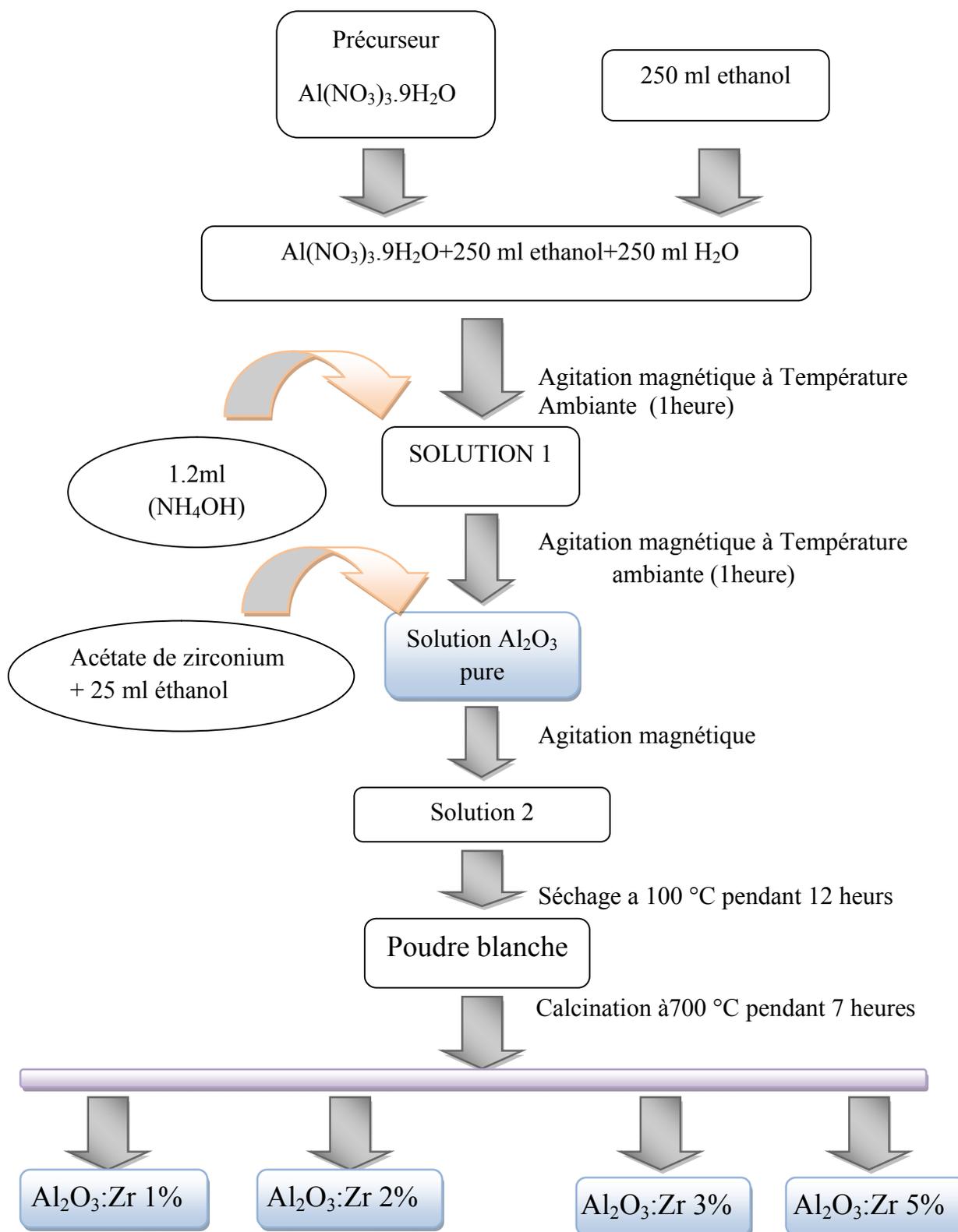
III.2. Préparation des échantillons

Dans ce travail nous avons utilisée comme précurseur de base le nitrate d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et pour le dopage l'acétate de Zirconium.

Le protocole d'élaboration est représenté dans la Figure ci-dessous (Figure III-1).

La température de calcination de nos poudres de l'ordre de 700°C .

III.2.1. Protocole d'élaboration

Figure III-1 : Protocole d'élaboration du Al_2O_3 pur et $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Zr}$

III.3. Spectroscopie UV-visible

Les mesures UV-Vis ont été effectuées au sein de laboratoire de Génie Physique, à l'Université Ibn Khaldoun Tiaret. À l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque SHIMADZU UV1650 pc à double faisceaux. Dont la gamme spectrale allant du 200 au 800 nm. Les analyses sont effectuées dans des cuves en verre d'épaisseur de 1 cm.

III.3.1. Préparation de l'échantillon caractérisé

En dissoudre une quantité de 0.01 g de notre poudre Al_2O_3 synthétisé par voie Sol-gel dans un volume de 40 ml d'éthanol contient quelques gouttes d'acide sulfurique et on met le mélange sous agitation magnétique pendant 30 mn.

La figure III-2 représente la variation de la transmittance (T) en fonction de la longueur d'onde (λ) de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) pur et dopé par différentes concentration du zirconium (Zr : 1, 2, 3 et 5%). A partir de ces courbes on observe que la transmittance diminue au fur et à mesure que le taux de dopage augment. Nos échantillons montrent une meilleurs transmittance (du 85 au 90%) dans le domaine visible. Avec une transmittance maximale autour de 90% pour l'échantillon pur.

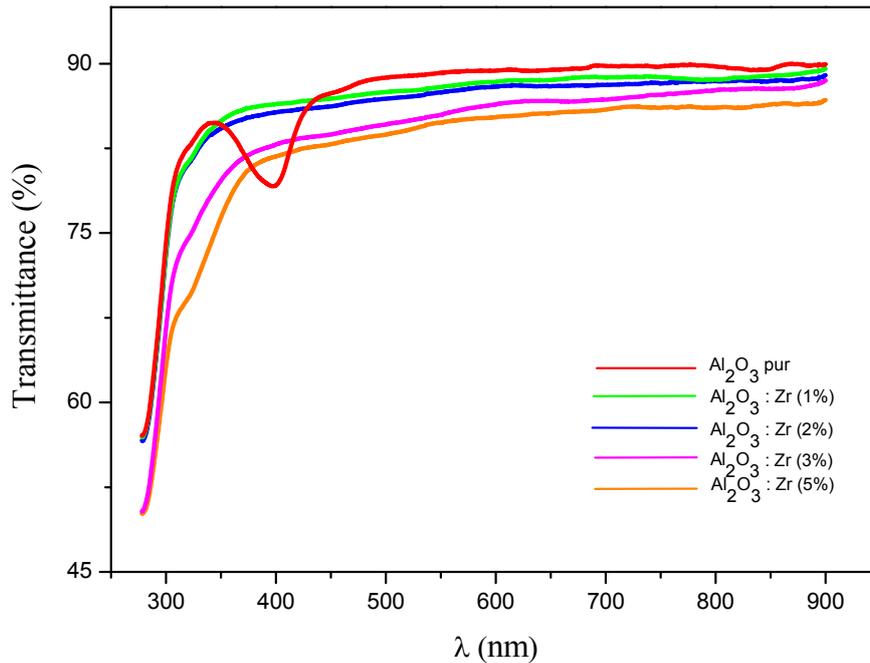


Figure III-2 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde du Al_2O_3 pur et dopé par différentes concentration du zirconium (Zr : 1, 2, 3 et 5%).

III.3.2. Détermination du gap optique

À partir des spectres de transmittance nous avons déduit le gap optique E_g dans nos poudres, en utilisons la relation suivante :

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{III-1})$$

Avec :

A : constante.

h : la constante de Planck égale à $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s.

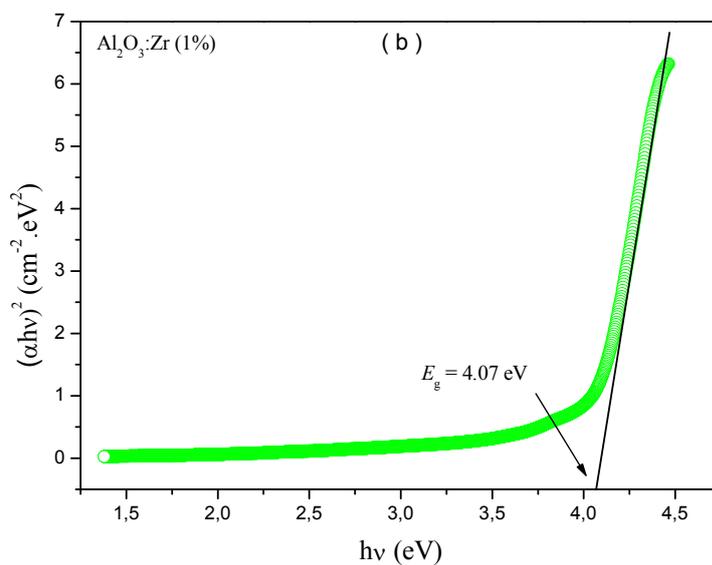
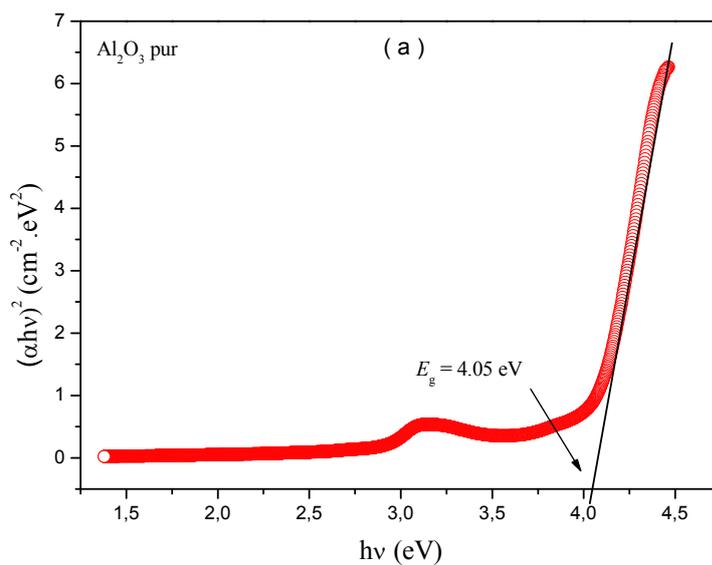
α : coefficient d'absorption (cm^{-1}).

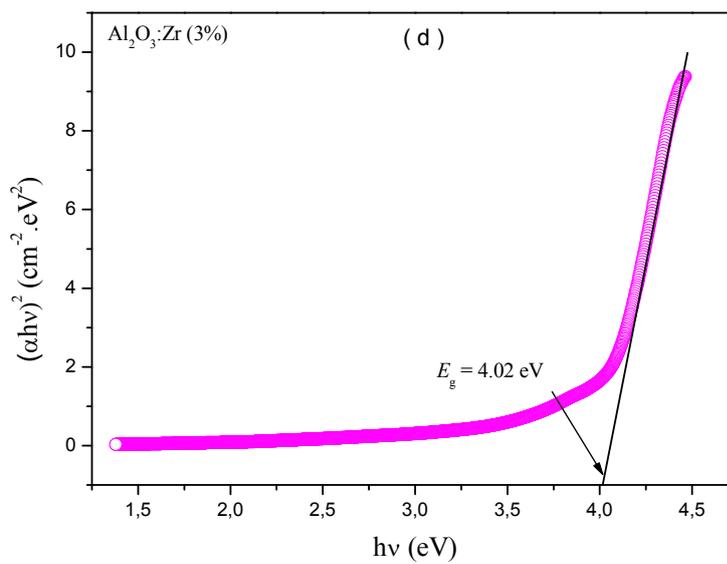
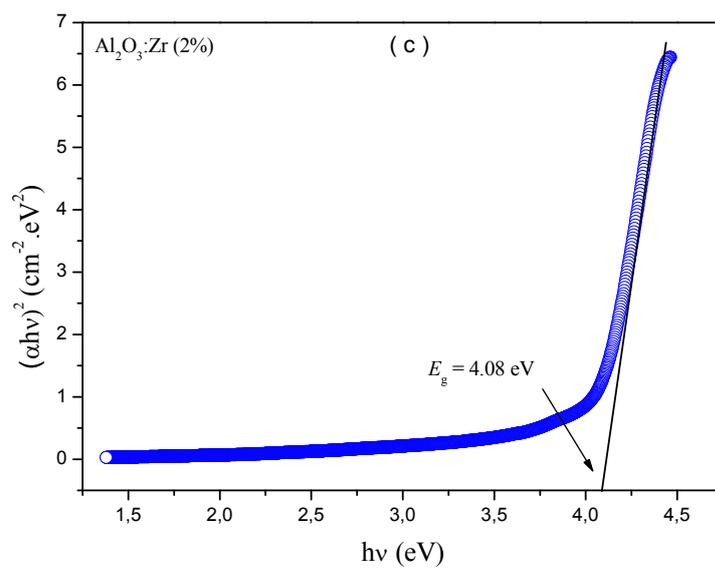
ν : la fréquence en hertz (Hz).

E_g : énergie de gap (eV).

Les variations des $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) sont représentées dans les figures ci-dessous (Figures III. a-e).

Le gap est déterminé par le point d'intersection de la tangente de courbe avec l'axe horizontal ($h\nu$).





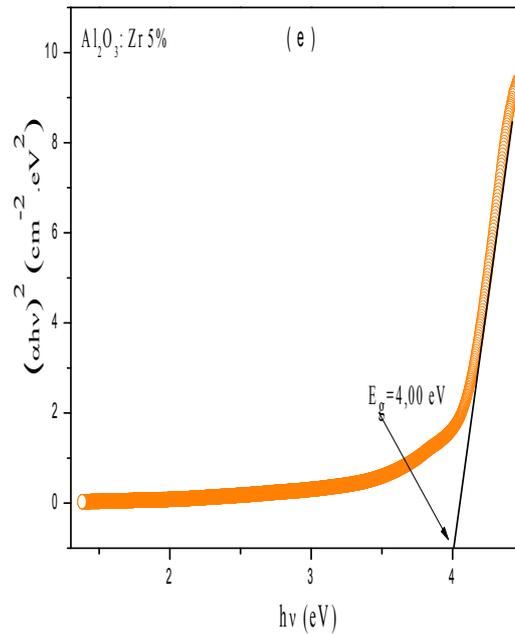


Figure III-3 : Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction du $(h\nu)$ pour (a) : Al_2O_3 pur, (b) : $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Zr}(1\%)$, (c) : $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Zr}(2\%)$, (d) : $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Zr}(3\%)$ et (e) : $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Zr}(5\%)$.

Les énergies de la bande interdite (E_g) déterminées sont variées de 4.00 à 4.05 (Tableau III-1).

Echantillon	$T_{\text{max}}(\%)$	$E_g(\text{eV})$
Al_2O_3 pur	90	4.05
$\text{Al}_2\text{O}_3 : 1\% \text{Zr}$	89	4.07
$\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Zr}$	88	4.08
$\text{Al}_2\text{O}_3 : 3\% \text{Zr}$	86	4.02
$\text{Al}_2\text{O}_3 : 5\% \text{Zr}$	85	4.00

Tableau III-1 : La transmittance maximale et l'énergie du gap du Al_2O_3 pur et dopé par différentes concentration du zirconium (Zr : 1, 2, 3 et 5%).

III.4. La spectroscopie infrarouge (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption mettant en jeu des radiations dont le domaine de longueur d'onde est compris entre 2,5 μm et 16 μm . Elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour vérifier la pureté d'une substance synthétisée. L'absorption de radiations par une molécule entraîne des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires c'est-à-dire qu'il se produit des vibrations au sein de la molécule.

III.4.1. Préparation de l'échantillon caractérisé

La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du bromure de potassium pur (KBr) comme suit :

- a) 1^{er} étape : On mélange 75% de bromure de potassium pur (KBr) et 25% de notre poudre de Al_2O_3 et on le sèche a température de 80 C° pendant 30 mn (pour évaporé l'eau).
- b) 2^{eme} étape : On fixe ce mélange sur une cellule qui sera pressée hydrauliquement sous une pression de 80 KN.

On obtient une pastille à faible épaisseur (0.5 à 2 mm), Cette dernière doit être placée sur le trajet du faisceau IR de domaine de nombre d'ondes compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

La figure III.4 représente la variation de la transmittance (T) en fonction de nombre d'onde (σ) de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) pure et dopé par différentes concentration du zirconium (Zr : 1, 2, 3 et 5%).

La large bande à 3503 cm^{-1} est affectée a la vibration d'étirement d'un groupe -OH relié au cation Al. Le pic à 1633 cm^{-1} correspond à l'absorption de l'eau. Des petites bandes supplémentaire sont observées à 2410-2900 cm^{-1} sont attribués à la vibration C-H. des petites bandes supplémentaire sont observées à 1250-1381 cm^{-1} attribués à la vibration Al-O.

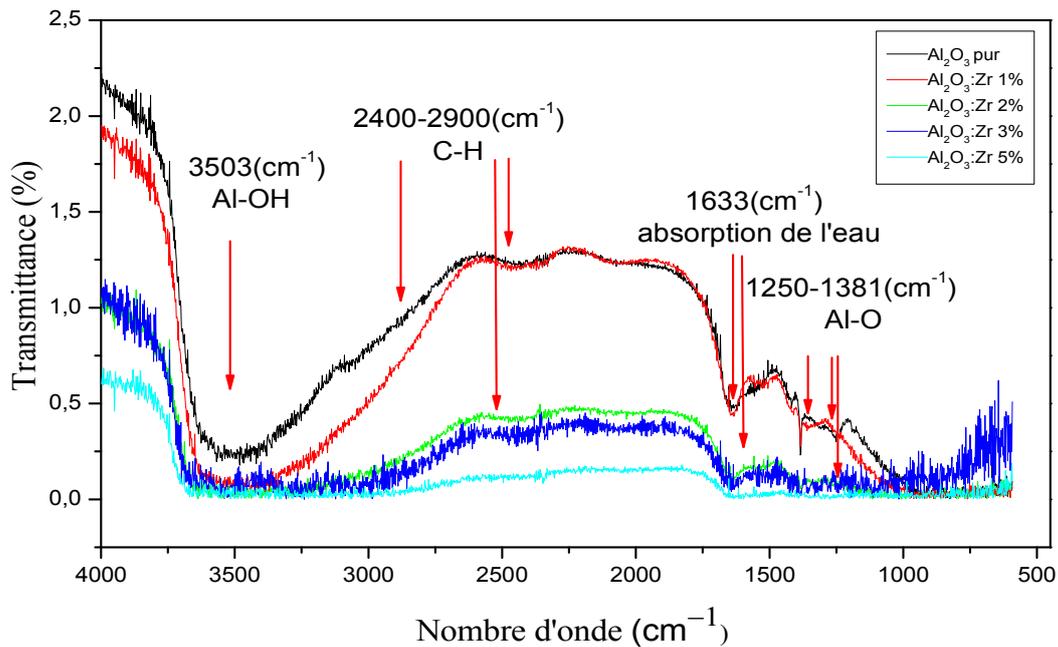
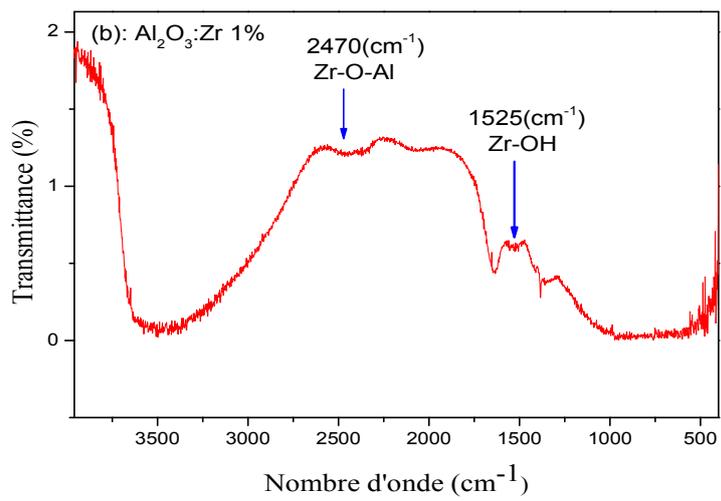
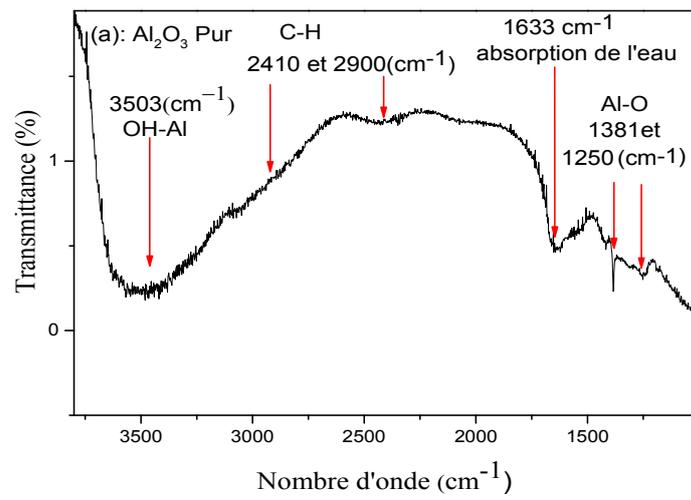
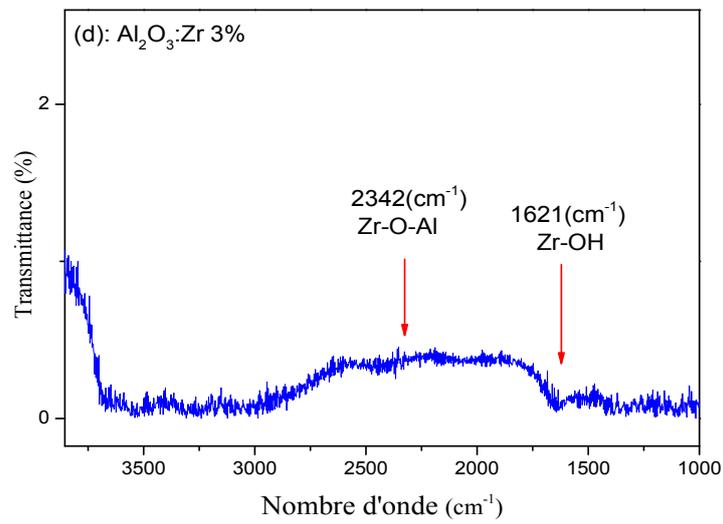
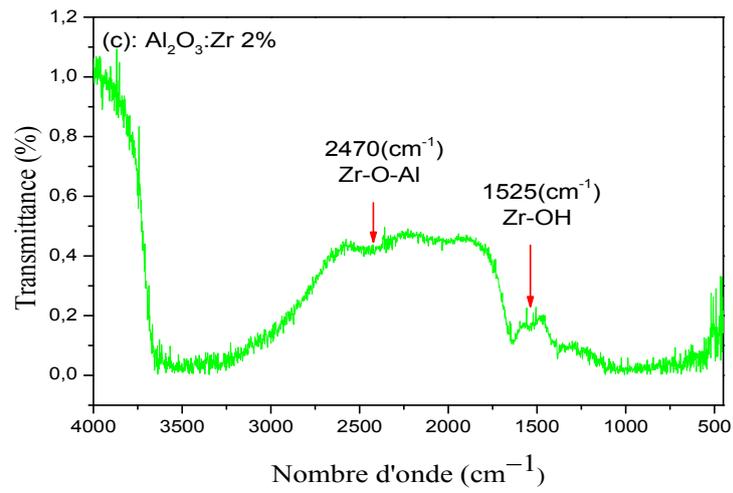


Figure III-4 : Variation de la transmittance (T) en fonction de nombre d'onde de l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) pur et dopé par différentes concentration du zirconium (Zr : 1, 2, 3 et 5%).

A partir de ses courbes on peut identifier les principaux composés de nos poudres. L'oxygène signifie l'oxydation, l'aluminium montre que les poudres à base d'oxyde d'aluminium (alumine), l'existence de carbone à cause d'une polymérisation incomplète. L'existence de l'eau à cause d'un séchage incomplet.

Pour mieux voir ces liaisons on trace chaque courbe individuelle sur les figures ci-dessous (Figure III-5).





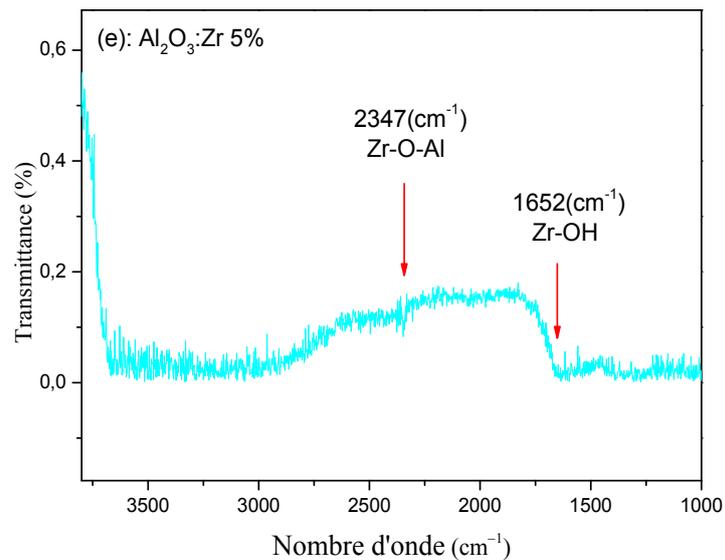


Figure III-5 : Variation de la transmittance (T) en fonction de nombre d'onde de l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) dopé par différentes concentration du zirconium (Zr : 1, 2, 3 et 5%).

Les bandes associées aux vibrations des liaisons Zr-O-Al apparaissent à 2340 - 2470 cm⁻¹. La vibration des liaisons Zr-OH est localisée autour de 1525 - 1652 cm⁻¹. Le tableau III-2, ci-dessous récapitule les différentes liaisons pour les différents complexes présentés dans nos échantillons :

Echantillon	Complexe	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Référence
	OH-Al	3503	[Mmn13]
Al ₂ O ₃ Pur	C-H	2410-2880	[Saa08] [Mst99] [Bey75] [Jig00] [Tmp98]
	Al-O	1381-1250	[Aeh09]
Al ₂ O ₃ : Zr 1%	Zr-O-Al	2470	[Aeh09]
	Zr-OH	1525	[Dds07]
Al ₂ O ₃ : Zr 2%	Zr-O-Al	2470	[Aeh09]
	Zr-OH	1525	[Dds07]
Al ₂ O ₃ : Zr 3%	Zr-O-Al	2342	[Aeh09]
	Zr-OH	1621	[Dds07]
Al ₂ O ₃ : Zr 5%	Zr-O-Al	2347	[Aeh09]
	Zr-OH	1652	[Dds07]

Tableau III-2 : Les liaisons et leurs valeurs de nombres d'ondes associées dans nos échantillons.

III.5. Détermination de la structure cristalline

La détermination de la structure cristalline a été effectuée par le diffractomètre à RX MiniFlex 600 au sein du laboratoire de Synthèse et Catalyse. La longueur d'onde utilisée est la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre $K\alpha Cu$ ($\lambda = 1.54\text{\AA}$), la gamme des angles de diffraction allant du 3° au 140° . La figure III-6, représente la variation de l'intensité des photons diffusés en fonction de l'angle de diffraction (2θ) pour nos échantillons Al_2O_3 pure et Al_2O_3 dopé 3% du zirconium Zr. Ces spectres ont été obtenus après une calcination à $700^\circ C$ pendant 7 heures ; ces derniers montrent l'apparition des deux larges bandes situées respectivement à 28 et 68° . Ces résultats confirment clairement que nos échantillons synthétisés ont des structures amorphes.

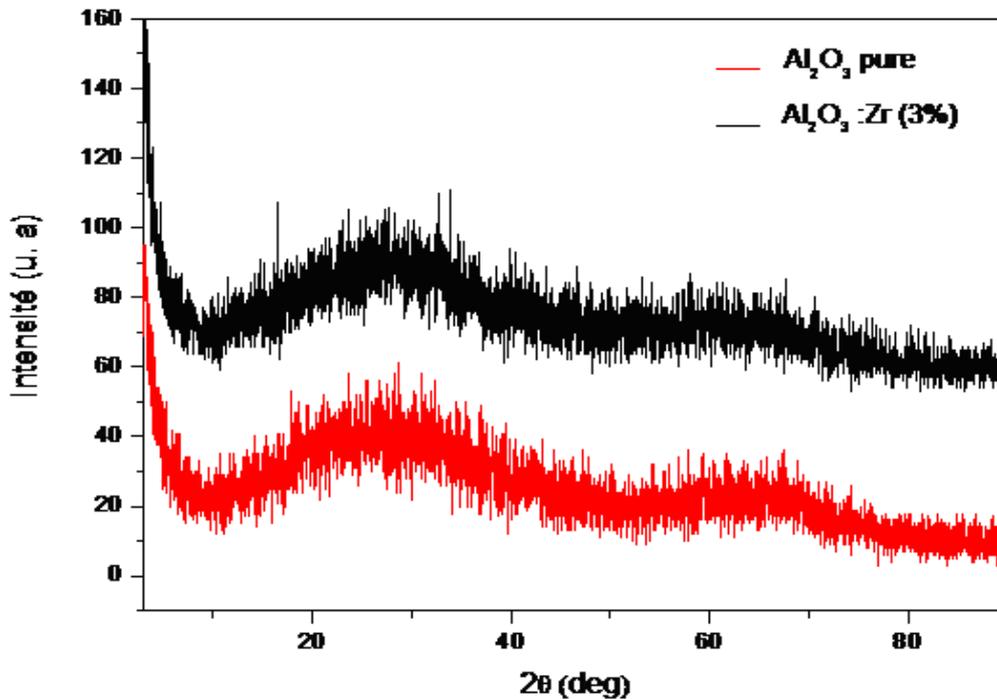


Figure III-6 : La variation de l'intensité des photons diffusés en fonction de l'angle de diffraction (2θ) pour nos échantillons Al_2O_3 pure et Al_2O_3 dopé (3%) du zirconium Zr.

Les propriétés développées par un matériau sont les conséquences directes de sa structure. La variation de la concentration des impuretés dans le réseau est responsable du changement des propriétés physico-chimiques de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3).

Dans notre travail nous avons choisi comme dopant, l'impureté de zirconium (Zr).

Les poudres d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) pure et dopés par différentes concentrations du zirconium $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Zr}$, ont été synthétisés par voie Sol-gel en utilisant des précurseur disponible dans notre laboratoire qui sont : le nitrate d'aluminium hydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et Acétate de zirconium. La température de calcination était de l'ordre de 700°C .

En ce qui concerne la spectroscopie UV-Visible, nous avons remarqué que la transmittance diminue suite à l'augmentation de la concentration du zirconium Zr dans la matrice Al_2O_3 . Nos échantillons montrent une meilleure transmittance (de 85 au 90%) dans le domaine visible, avec une transmittance maximale autour de 90% pour l' Al_2O_3 pure.

La largeur de la transition directe (gap optique) a été calculé par la relation de Tauc, les valeurs obtenues montrent clairement que nos échantillons appartiennent à la famille des isolants avec une énergie moyenne du gap de l'ordre de 4 eV.

Les différents modes de vibrations des liaisons présentes dans nos échantillons, ont été déterminés par la spectroscopie FT-IR ; les nombres d'ondes correspondant aux liaisons ont été attribués aux différents complexes.

La détermination de la structure cristalline de nos échantillons synthétisés a été effectuée par la méthode de diffraction des rayons X sur poudres (DRX), nous avons vu que nos échantillons ont des structures amorphes.

Références

- [Lev98]. I. Levin and D. Brandon, J. Am. Ceram. Soc., vol.81(8), (1998) P. 1995.
- [San 00] santo P. souza, Santos H. souza et al standard, (Saocarlos, Brasil, 3(4), (2000), P 104.
- [Nor98]. Nordahl C.S et Messing G.L, Acta, (1998), 318 (1-2), P 187.
- [Rao97]. Rao C.N. R et Rao K.J, progress in solid state chem. 4, (1997) P.131.
- [Yan88] Yang X, Pierre A.C. et al. Tel study of boehmite gels and their transformation to alpha- alumina. Journal of Non- crystalline solids, 88,100(1-3), P.371.
- [Mac93]. Macrdle J.L et Messing G. L., journal of the American ceramic society, 1993 76(1) P. 214.
- [Die75]. G.J. Dienes, D.O. Welch, C.R. Fischer, R.D. Hatcher, O. Lazareth, M. Samberg Shell-model calculations of some point-defect properties in N-Al₂O₃ Phys. Rev. B, Vol 11, 3060-3070 (1975).
- [Dor84]. E. Dörre, H. Hubner Alumina : processing, properties and applications Materials Research and Engineering, (1984).
- [Kro57]. M.L. Kronberg Plastic deformation of single crystals of sapphire : basal slip and twinning Acta Met. 5 (1957) 507-524.
- [Kro84a]. F.A. Kröger Defects related Properties of Doped Alumina Solid State Ionics, 12, 189-199, (1984).
- [Kro84b]. F.A. Kröger Defect Models for sintering and densification of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ti}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Zr}$ J. Am. Ceram. Soc, vol 67 [6] 390-392 (1984).
- [Lou99]. M.K. Loudjani, R. Cortès et P. Carry Étude de l'environnement et de la chimie locale autour du dopant zirconium dans l'alumine-N en relation avec la microstructure J. Phys. IV, (1999), Vol : 9 , Num : 4.
- [Moh77]. S.K. Mohapatra, F.A. Kröger Defect Structure of Al₂O₃ Doped with Titanium J. Am. Ceram. Soc, Vol 60, [9-10], 381-387 (1977).
- [Pra15]. P.A. Prashanth, R.S. Raveendra Synthesis, characterizations, antibacterial and photoluminescence studies of solution combustion-derived $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles , Jornal of asian ceramic societies (2015).
- [Dig04]. M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, and H. Toulhoat. Use of DFT to achieve rational understanding of acid–basic properties of $\gamma\text{-alumina}$ surfaces. J. Catal, 226(1) :54, 2004.

- [Oll97]. B. Ollivier, R. Retoux, P. Lacorre, D. Massiot, and G. Férey. Crystal structure of κ -alumina : an X-ray powder diffraction, TEM and NMR study. *J. Mater. Chem.*, 7(6) :1049, 1997.
- [Zho91]. R-S. Zhou and R. L. Snyder. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. *Acta Cryst.*, B47 :617, 1991.
- [Gun82]. W. Tews and R. Gundler, “ α - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 Energy Loss Data,” *Physica Status Solidi*, Vol. 109, 1982, pp. 255-264.
- [Lou94]. R. H. French, D. J. Jones and S. Loughin, “Interband Electronic Structure of α - Al_2O_3 up to 2167 K,” *Journal of American Society*, Vol. 77, 1994, pp. 412-422.
- [Lou90]. R. H. French, D. J. Jones and S. Loughin, “Interband Electronic Structure of α - Al_2O_3 , with Comparison to AlON and AlN,” *Journal of American Society*, Vol. 73, No. 3, 1990, pp. 477-489.
- [You99]. Y. Yourdshahyan, C. Roberto, M. Halvarsson, L. Bengtsson, V. Langer and B. Lundqvist, “Theoretical Structure Determination of Complex Material: Kappa- Al_2O_3 ,” *Journal of American Society*, Vol. 82, No. 6, 1999, pp. 1365-1445.
- [Ole00]. I. Oleinik, E. Yu Tsybal and D. G. Pettifor, “Structural and Electronic Properties of Co/ Al_2O_3 /Co Magnetic Tunnel Junction from First Principles,” *Physics Review B*, Vol. 62, 2000, pp. 3952-3959. doi:10.1103/PhysRevB.62.3952.
- [Hos11]. Hossein Asghar Rahnamaye Alibad, Shaban Reza Ghorbani Structural and Spin Polarization Effects of Cr, Fe and Ti Elements on Electronical Properties of α - Al_2O_3 by First Principle Calculations *Journal of Modern Physics*, 2011, 2, 158-161.
- [Pha87]. PHALIPPOU.J (1987). Une nouvelle voie de synthèse d'oxydes : Application aux verres. *L'industrie céramique*, 1987, n°. 813 (2), p. 131-38, PIERRE A. C.
- [Bri90]. C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, New York (1990).
- [Yos00]. M. Yoshimura, J. Livage, *Mater. Res. Soc. Bull.* 25 (2000) 12-16.
- [Hen87]. M. Henry, Mécanismes d'hydrolyse et de condensation des précurseurs minéraux, *Proc. GRECO CNRS Sol-Gel*, Bombannes, France (1987).

- [Wes94]. G. Westin, Chemical Communications, Stockholm University 4 (1994).
- [Bat92]. M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992).
- [San88]. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau: J. of Non-Crystalline Solids 100, 65 (1988).
- [Gal89]. D. Gallagher and T.A. Ring: Sol-gel processing of ceramic films, Chimia 43, 298 (1989).
- [Pop86]. E.J.A. Pope and J.D. Machenzie: J. of Non-Crystalline Solids 87, 185 (1986).
- [Liv88]. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez: Prog. Solids St. Chem. 18, 259 (1988).
- [Pha00]. J. Phalippou, and JC Droguet, Sol-Gel Science and Technology: Topics in Fundamental Research and Applications Vol. 1.(2000).
- [Mec07]. Sara Mecheri. université Mentouri-constantine. Etude des réactions des Transformations de phase dans les alliages d'aluminium sous forme des tôles 2007.
- [Had14]. Asma Haddouche. université Med Khider-Biskra. Caractérisation physico-chimique des alliages d'Aluminium utilisés comme matériau de revêtement mural 2014.
- [Viz08]. Sébastien VIZZINI . université Méditerranée élaboration et caractérisation d'oxydes d'Aluminium ultra mince pour une application aux jonctions tunnels magnetiques 2008.
- [Bin86]. G. Binning, C.F. Quate, C. Gerber, "Atomic force microscope", Phys. Rev. Lett., 56, p. 930 (1986).
- [Gen01]. D. Gendron, Etude numérique et expérimentale du frittage a l'échelle du grain, thèse doctorat, université Bordeaux I. (2001).
- [Ben05]. L. Ben Amor<< Détermination des propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques : $x\text{PbZrO}_{3-y}\text{PbTiO}_{3-z}\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$ >> Thèse de Magister. Université de Biskra (2005).
- [Kam11]. Kamel Maddouri<< Effets des traitements thermiques sur la microstructure et le comportement à la corrosion d'un acier inoxydable de type 309>>Mémoire de magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2011.
- [Tou07]. Toufic Jean Daou<<Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques>>thèse de doctorat, Université Strasbourg I – louis pasteur, année 2007.

[Ken11]. Kennour sadia<<synthèse par technique sol-gel et caractérisation de composition diélectriques de formulation $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_{3-x}\text{BaTiO}_3$ >>, mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2011.

[Han11]. Hannane Benelmadjat, Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés", thèse de doctorat, Université de Constantine (2011).

[Kah11]. Kahina lagha-Menouer<<Etude et réalisation d'une cellule solaire multicouches du type Si SiO₂-SnO₂ par APCVD>> Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2011.

[Mii13]. Mlle Dar kebira Fatma<< Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre>>Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid–Tlemcen, 2013.

[HOS10]. **Hossein asghar rahnamaye alibad , Shaban reza ghorbani** << Structural and spin polarization effects of Cr, Fr and Ti elements on electronical properties of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ by first principale calculations >> JOURNAL OF MODERNE PHYSICS, 2010.