

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. ARIS BOUALEM  
Mr. BOUAZA SEDDIK

Pour obtenir le diplôme de  
**Master**

Filière : Physique  
Spécialité: Technologie et Physique des Couches Minces Nanostructurées

Sujet :

**Synthèse et caractérisation d'un matériau dosimétrique**

**Application:  $MgAl_2O_4$**

Soutenu le : 18 juin 2017

Devant le jury:

- |                   |     |           |
|-------------------|-----|-----------|
| • Mr. B. BENRABAH | MCA | Président |
| • Mr. A. LARABI   | MAA | Examineur |
| • Mr. A. KADARI   | MCA | Encadreur |

Année Universitaire 2016/2017



# DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes très chers parents qui ont toujours fait les plus grands sacrifices pour me voir atteindre mon but.*

*A ma famille, mes amis...*

*Et à tous mes collègues de la promotion de 2<sup>ème</sup> année Master P.C.M*

*Et à tous nos amis qui nous aident de près ou de loin à réaliser ce travail*

*Zakaria Bagougui , Ahmed Kebdi, Handjar*

*Houdhifa*

*Hamza Med Fouzi, Mekki Rachid, Berkan*

*Youcef et Kherzi Med*

ARIS BOUALEM





# DEDICACE



*Je dédie ce modeste mémoire à :*

*Mes chers parents qui m'ont soutenu pendant  
toute ma carrière d'études.*

*Tous ce qui mon aidé pendant toutes ces années  
d'études.*

*Tous les professeurs pour leurs aides durant tout le  
cycle de notre formation.*

*Toutes ma famille, mes amis, et les plus proches, à  
toutes la promotion de 2ème année Master 2*


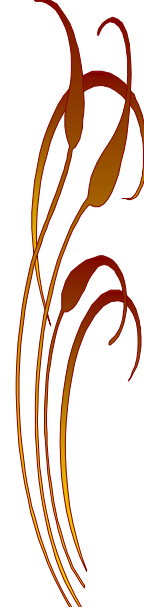
*P.C.M.*



**BOUÂZA SEDDIK**



# Remerciement




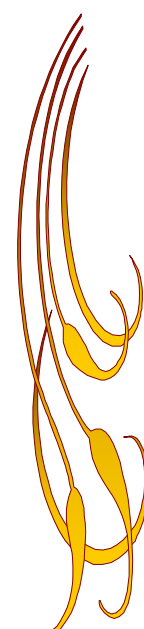
*Nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme le présent travail.*

*Nous tenons à remercier notre encadreur  
Mr : A. Kadari, pour leur soutien, leurs conseils judicieux et leur grande bienveillance.*

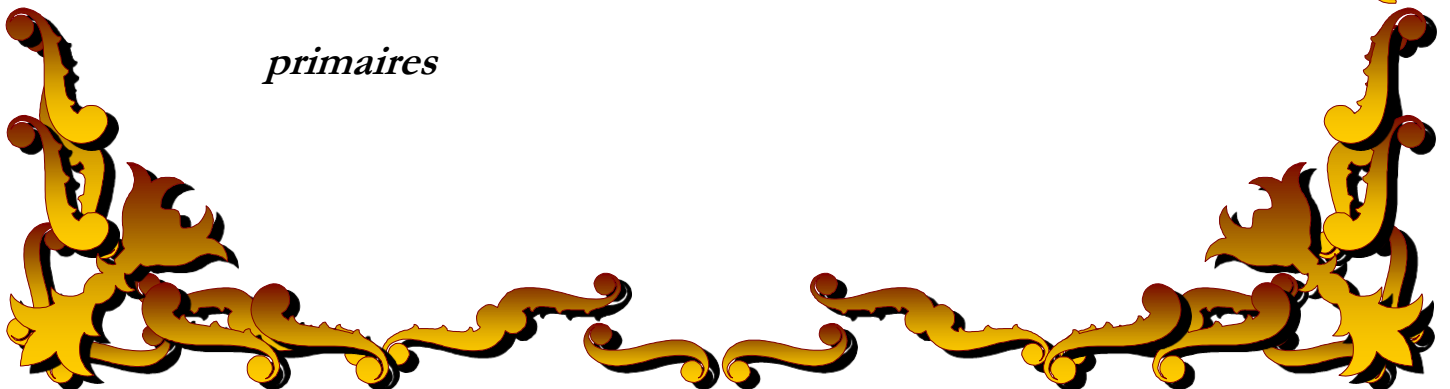
*Nos remerciements également à :*

- *Le président du jury Mr : B. Benrabah*
- *L'examineur : Mr : A. Larabi*

*D'avoir bien voulu examiner notre travail.*



*Enfin nous remercions tous les enseignants qui ont contribué à notre Formation depuis les études primaires*



# Sommaire

# Sommaire

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction générale</b> .....                                       | <b>01</b> |
| <b>Chapitre I : Généralités sur le <math>MgAl_2O_4</math></b> .....      | <b>02</b> |
| <b>I.1. Introduction</b> .....   | <b>03</b> |
| <b>I.2. La structure cristallographique</b> .....                        | <b>03</b> |
| I.2.1. La structure spinelle sous forme $AB_2O_4$ .....                  | <b>03</b> |
| I.2.2. La structure cristallographique de $MgAl_2O_4$ .....              | <b>05</b> |
| <b>I.3. Le système <math>MgO-Al_2O_3</math></b> .....                    | <b>07</b> |
| <b>I.4. Propriétés physico-chimiques du <math>MgAl_2O_4</math></b> ..... | <b>08</b> |
| <b>I.5. Les Défauts ponctuels</b> .....                                  | <b>09</b> |
| I.5.1. Introduction .....  | <b>09</b> |
| I.5.2. Généralités sur le cristal .....                                  | <b>09</b> |
| I.5.2.1. Le cristal parfait .....  | <b>09</b> |
| I.5.2.2. Le cristal réel .....   | <b>10</b> |
| I.5.3. Défauts ponctuels du spinelle $MgAl_2O_4$ .....                   | <b>14</b> |
| I.5.3.1. Défauts intrinsèques .....                                      | <b>14</b> |
| I.5.3.2. Défauts de composition .....                                    | <b>15</b> |
| <b>I.6. Dopage</b> .....   | <b>16</b> |
| I.6.1. Définition de dopage .....  | <b>16</b> |
| I.6.2. Technologies de dopage dans la micro-électronique .....           | <b>16</b> |
| I.6.2.1. Dopage par diffusion .....                                      | <b>16</b> |
| I.6.2.2. Dopage par implantation ionique .....                           | <b>17</b> |
| I.6.2.3. Dopage par technique laser .....                                | <b>17</b> |
| <b>Chapitre II : Méthodes de préparation</b> .....                       | <b>18</b> |
| <b>II.1. Introduction</b> .....  | <b>19</b> |
| <b>II.2. Le dépôt chimique en phase vapeur CVD</b> .....                 | <b>19</b> |
| II.2.1. Principe et généralités .....                                    | <b>19</b> |
| II.2.2. Principales étapes de procédé CVD .....                          | <b>20</b> |
| II.2.3. types de réactions chimiques .....                               | <b>22</b> |
| II.2.4. Applications .....   | <b>22</b> |
| <b>II.3. Le dépôt physique en phase vapeur PVD</b> .....                 | <b>22</b> |
| II.3.1 Généralités .....   | <b>23</b> |
| II.3.2. Evaporation sous vide .....                                      | <b>23</b> |
| II.3.3. Pulvérisation cathodique .....                                   | <b>24</b> |

# Sommaire

---

|   |           |
|---|-----------|
| II.3.4. BAD (Ion Beam Assisted Deposition).....   | 24        |
| II.3.5. BAIS et décapage ionique .....  | 24        |
| II.4. La technique Sol-gel .....  | 25        |
| II.4.1. Principe du procédé Sol-gel.....  | 25        |
| II.4.2 Le précurseur .....  | 26        |
| II.4.3. La synthèse du "sol" .....  | 27        |
| II.4.4. La formation du "gel" .....   | 27        |
| II.4.5. Le séchage .....  | 27        |
| <b>Chapitre III : Techniques de caractérisation .....</b>                               | <b>29</b> |
| III.1. Introduction .....   | 30        |
| III.2. La spectroscopie UV-Visible .....  | 30        |
| III.2.1. Définition .....   | 30        |
| III.2.2. Présentation .....   | 30        |
| III.2.3 Principe de la spectroscopie UV-Visible .....                                   | 30        |
| III.2.4. Appareillage et Fonctionnement .....   | 33        |
| III.3. La spectroscopie FT-IR .....   | 34        |
| III.3.1. Définition .....   | 34        |
| III.3.2. Principe de la spectroscopie FT-IR .....                                       | 35        |
| III.4. La DRX (Diffraction des Rayons X) .....  | 36        |
| III.4.1. Définition .....   | 36        |
| III.4.2. Principe et fonctionnement .....   | 37        |
| III.5. Le microscope électronique à balayage MBE .....                                  | 39        |
| III.5.1. Définition .....   | 39        |
| III.5.2. Principe .....   | 39        |
| III.5.3. Fonctionnement.....  | 40        |
| <b>Chapitre IV : Résultats et discussion .....</b>                                      | <b>41</b> |
| IV.1. Introduction .....  | 42        |
| IV.2. Mode d'élaboration .....  | 42        |
| IV.3. La spectroscopie UV-Visible .....   | 43        |
| IV.3.1. Spectre de Transmittance .....  | 43        |
| IV.3.2. Variation des coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde ..... | 44        |
| IV.3.3. Détermination du gap optique .....  | 47        |
| IV.4. La spectroscopie FT-IR .....  | 49        |
| IV.5. Conclusion .....  | 50        |
| <b>Conclusion Générale .....</b>  | <b>52</b> |

## Liste des tableaux

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>TABLEAU I-1:</b> Caractéristiques physico-chimique de l'alumine polycristalline, du fluorure de magnésium polycristallin ainsi que du spinelle polycristallin ..... | <b>08</b> |
| <b>TABLEAU I-2:</b> Energie de formation des defaults calculés .....   | <b>15</b> |
| <b>TABLEAU III-1:</b> Les transitions énergétiques et le domaine des rayonnements électromagnétiques concernés .....   | <b>32</b> |
| <b>TABLEAU IV-1:</b> Valeurs de la transmittance dans les deux régions UV et Visible .....   | <b>44</b> |
| <b>TABLEAU IV-2:</b> Valeurs de gap optique calculé par la loi de Tauc .....   | <b>49</b> |
| <b>TABLEAU IV-3:</b> Fréquences de vibration des différents complexes existant dans nos échantillons.....  | <b>50</b> |



## Liste des figures

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>FIGURE I-1:</b> Positions des cations et des anions dans deux octants adjacents de la maille cubique du spinelle .....                                | <b>04</b> |
| <b>FIGURE I-2:</b> Enchaînement des polyèdres de coordination dans la structure spinelle .....   | <b>05</b> |
| <b>FIGURE I-3:</b> Représentation 3D de la structure spinelle .....  | <b>06</b> |
| <b>FIGURE I-4:</b> Diagramme de phase du système MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | <b>07</b> |
| <b>FIGURE I-5:</b> Schéma de bandes d'énergie d'un cristal parfait .....   | <b>10</b> |
| <b>FIGURE I-6:</b> Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin .....  | <b>11</b> |
| <b>FIGURE I-7:</b> Exemples d'associations de défauts ponctuels: défaut de Schottky (lacune de 2 ions) et défaut de Frenkel (déplacement d'un ion) ..... | <b>12</b> |
| <b>FIGURE I-8:</b> Schéma de bandes d'un cristal réel .....  | <b>13</b> |
| <b>FIGURE II-1:</b> Exemple montrant les étapes dans un dépôt CVD .....  | <b>21</b> |
| <b>FIGURE II-2:</b> Principe du procédé PVD .....  | <b>23</b> |
| <b>FIGURE II-3:</b> Procédé IBAD .....   | <b>25</b> |
| <b>FIGURE II-4:</b> Les différents produits issus des procédés Sol-gel .....   | <b>26</b> |
| <b>FIGURE II-5:</b> Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie Sol-gel .....   | <b>28</b> |
| <b>FIGURE III-1:</b> Modification de l'énergie par l'action d'un rayonnement .....   | <b>31</b> |
| <b>FIGURE III-2:</b> Le spectrophotomètre mono-faisceau .....  | <b>33</b> |
| <b>FIGURE III-3:</b> Le spectromètre FT-IR .....   | <b>34</b> |
| <b>FIGURE III-4:</b> Interférogramme FT-IR .....   | <b>36</b> |
| <b>FIGURE III-5:</b> Image obtenue lors d'une exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X .....  | <b>38</b> |
| <b>FIGURE III-6:</b> Image obtenue lors d'une exposition d'une poudre cristalline à un faisceau de rayons X .....  | <b>38</b> |
| <b>FIGURE III-7:</b> Fonctionnement d'un Microscope électronique à balayage .....  | <b>40</b> |
| <b>FIGURE IV-1:</b> Protocol d'élaboration .....   | <b>42</b> |
| <b>FIGURE IV-2:</b> Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ .....  | <b>43</b> |
| <b>FIGURE IV-3:</b> Variation des coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour .....   | <b>46</b> |

## Liste des figures

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>FIGURE IV-4:</b> Spectre de transmittance FT-IR du $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ Pur .....                         | <b>49</b> |
| <b>FIGURE IV-5:</b> Spectre de transmittance FT-IR du $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ dopés des trois échantillons..... | <b>50</b> |
| <b>FIGURE IV-6:</b> Localisation du complexe Mn-O dans les trois échantillons $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ dopés ..  | <b>51</b> |

# **Introduction générale**

### Introduction générale

Le spinelle est une espèce minérale de la famille des oxydes de formule  $MgAl_2O_4$  (oxyde de magnésium et d'aluminium). C'est une pierre fine utilisée en joaillerie. Celui de couleur rouge a longtemps été confondu avec le rubis, ce qui lui vaut une grande quantité de synonymes. Ses principaux pays producteurs sont le Sri Lanka, la Birmanie et le Tadjikistan. Au cours des dernières années, les aluminates de calcium réalisent de nombreuses applications dans différents domaines.

Le travail présenté se focalise sur l'étude du procédé Sol-gel pour préparer l'aluminate de magnésium ( $MgAl_2O_4$ ), ce procédé a été employé pour produire de vaste gamme de composition (des oxydes la plupart de temps) sous diverses formes : poudres, fibres, enduits, couches minces, monolithes et membranes poreuses.

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 composites 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 antireflet sont utilisés dans l'automobile ou le bâtiment. L'utilisation de 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.

Nous avons ensuite réalisé une large étude des propriétés physiques chimiques du  $MgAl_2O_4$ .

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres dans lesquels sont présentés plus précisément la méthode de fabrication de l'oxyde dite Sol-gel, nous présenterons dans le premier chapitre l'intérêt industriel et les propriétés physique chimique et structurales de l'aluminate de magnésium ( $MgAl_2O_4$ ), ainsi que les caractéristiques, les applications possibles de ce dernier. La technique Sol-gel est décrite dans le deuxième chapitre. Dans le troisième chapitre nous présenterons les techniques de caractérisation ainsi que les dispositifs expérimentaux que nous allons utiliser par la suite. Le quatrième chapitre sera réservé à la discussion des résultats obtenus expérimentalement.

# Chapitre I :

## Généralités sur le $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

## I.1. Introduction

Le spinelle est une espèce minérale de la famille des oxydes de formule  $MgAl_2O_4$  (oxyde de magnésium et d'aluminium). C'est une pierre fine utilisée en joaillerie. Celui de couleur rouge a longtemps été confondu avec le rubis, ce qui lui vaut une grande quantité de synonymes. Ses principaux pays producteurs sont le Sri Lanka, la Birmanie et le Tadjikistan.[1]

Les cristaux d'oxyde de magnésium et d'aluminium,  $MgAl_2O_4$  présentent une structure spinelle, donc beaucoup de propriétés importantes utilisées dans des applications industrielles. Le point de fusion élevé (2135 °C), la résistance mécanique aux températures élevées, l'inertie chimique et une bonne résistance aux chocs thermiques sont des propriétés considérables qui confèrent à  $MgAl_2O_4$  une convivialité dans les domaines métallurgique, électrochimique, radiotechnique et chimique industriel [2].

En tant que matériau réfractaire, le spinelle  $MgAl_2O_4$  a certaines applications uniques sous forme de céramique frittée ou Revêtement. Il est considérablement plus résistant aux scories et aux flux, surtout aux alcalis, que l'alumine. Ce spinelle, comprenant diverses variations chimiques, peut être utilisé pour revêtir des creusets et des buses de répartiteur pour améliorer la résistance aux métaux fondus et au laitier. Il est utilisable comme une fenêtre optique résistant aux chocs et comme une lentille de rayonnement infrarouge. Comme cet oxyde est pratiquement inerte vis-à-vis d'acides minéraux concentrés froids et même d'acides bouillants de concentration modérée, il pourrait être utilisé comme revêtement dense pour des réacteurs chimiques [3].

## I.2. La structure cristallographique

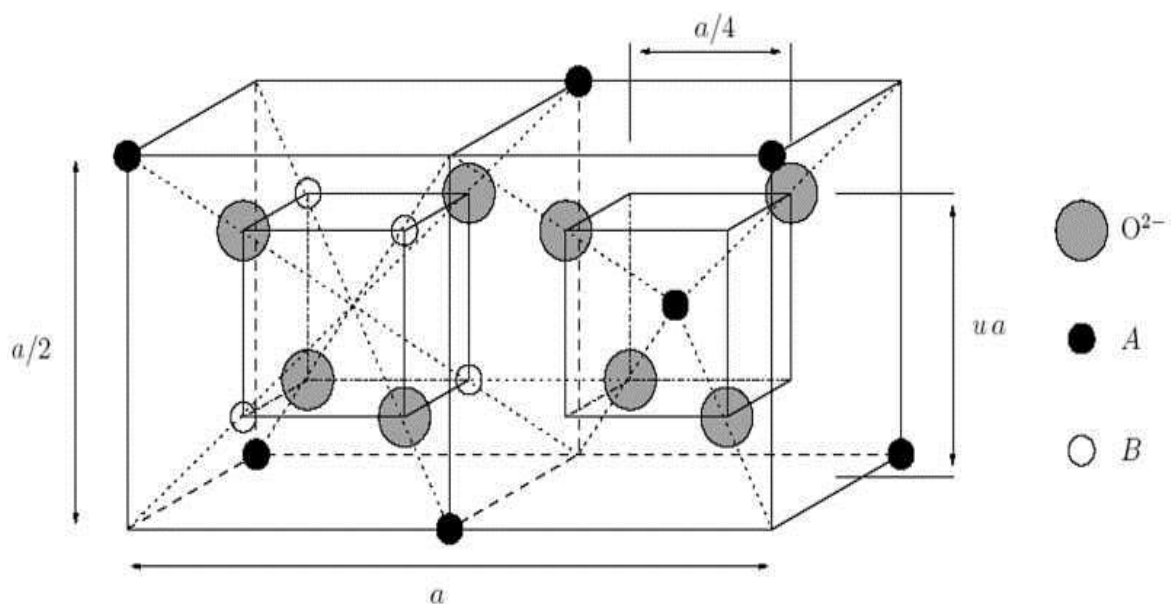
### I.2.1 La structure spinelle sous forme $AB_2O_4$

Dans les oxydes de structure spinelle  $AB_2O_4$ , les anions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques, respectivement désignés par la notation A et B. La maille unitaire, qui est rhomboédrique, contient deux groupes formulaires  $AB_2O_4$ . Pour décrire la structure, on utilise plutôt la plus petite maille cubique, qui contient 32 atomes d'oxygène définissant 32 sites B et 64 sites A. Seuls 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La maille cubique contient donc 8 groupes formulaires  $AB_2O_4$  (56 atomes) [4].

Pour décrire la structure, la maille cubique de paramètre  $a$  est divisée en 8 sous-cubes, appelés octants, d'arête  $a/2$ . La figure 1.9 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites B se situent dans un octant sur deux. Les liaisons A-O sont dirigées dans les directions de type  $[111]$ , tandis que les liaisons B-O sont dirigées suivant les directions de type  $[001]$ . Selon la direction  $[001]$ , des plans ne contenant que des sites A alternent avec des plans ne contenant que des sites B.

La **FIGURE I-1** présente une description de la structure faisant apparaître les polyèdres de coordination tétraédrique et octaédrique. Les octaèdres, qui partagent entre eux des arêtes, forment des chaînes dirigées suivant les directions de type  $[110]$ . Chacun est lié par sommet à six tétraèdres [4].

Les sites A sont en général trop petits par rapport au rayon ionique des cations divalents, ce qui produit un déplacement des atomes d'oxygène le long des directions  $[111]$  des tétraèdres vers les cubes contenant des sites B occupés. Le déplacement est mesuré par le paramètre  $u$  (qui vaut  $3/8$  en l'absence de déplacement) [04].



**FIGURE I-1** : Positions des cations et des anions dans deux octants adjacents de la maille cubique du spinelle [4].

Les spinelles, de formule générale  $(A)(B)_2(O^2)_4$ , où A désigne un cation divalent et B un cation trivalent, tirent leur nom du minéral  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Il existe à ce jour une centaine de composés synthétiques ayant une structure spinelle, la plupart étant des oxydes, mais il y a d'autres familles de spinelles telles que les sulfures ou les sélénures [4].

### I.2.2 La structure cristallographique de $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Le composé qui nous intéresse dans cette étude est le spinelle alumine-magnésien  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  de groupe spatial  $Fd3m$  [5]. Les ions oxygènes forment un empilement compact cubique à faces centrées. Un cristal de spinelle contenant  $n$  unités formulaires  $\text{AB}_2\text{O}_4$  comporte  $8n$  sites tétraédriques et  $4n$  sites octaédriques. Par conséquent, les ions  $A^{2+}$  (dans notre cas  $\text{Mg}^{2+}$ ) occupent un huitième des sites à coordination tétraédrique et les ions  $B^{3+}$  (dans notre cas  $\text{Al}^{3+}$ ) occupent la moitié des sites à coordination octaédrique [5].

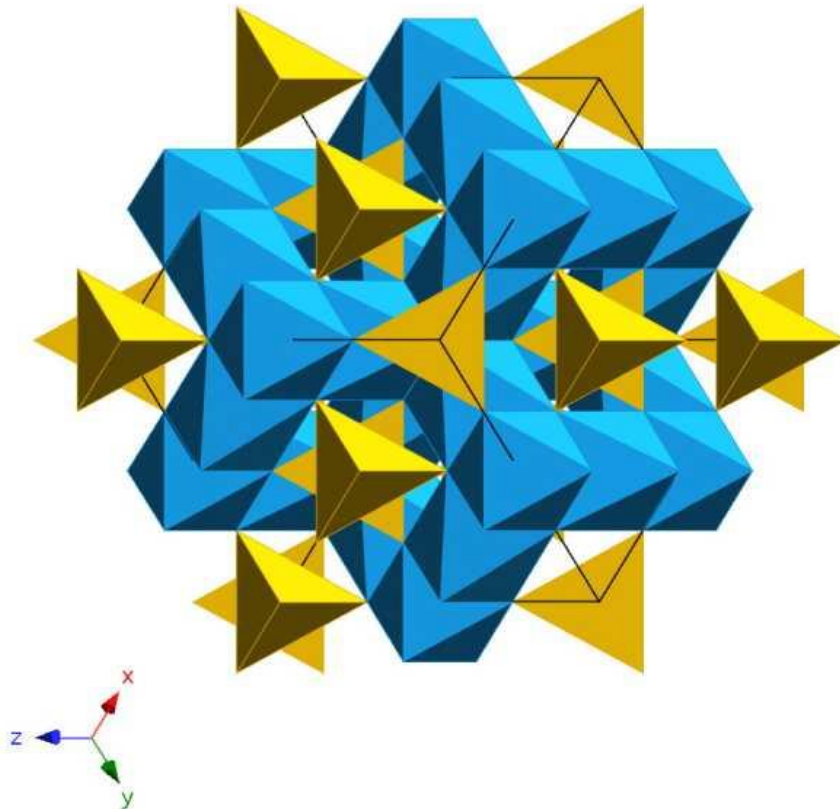
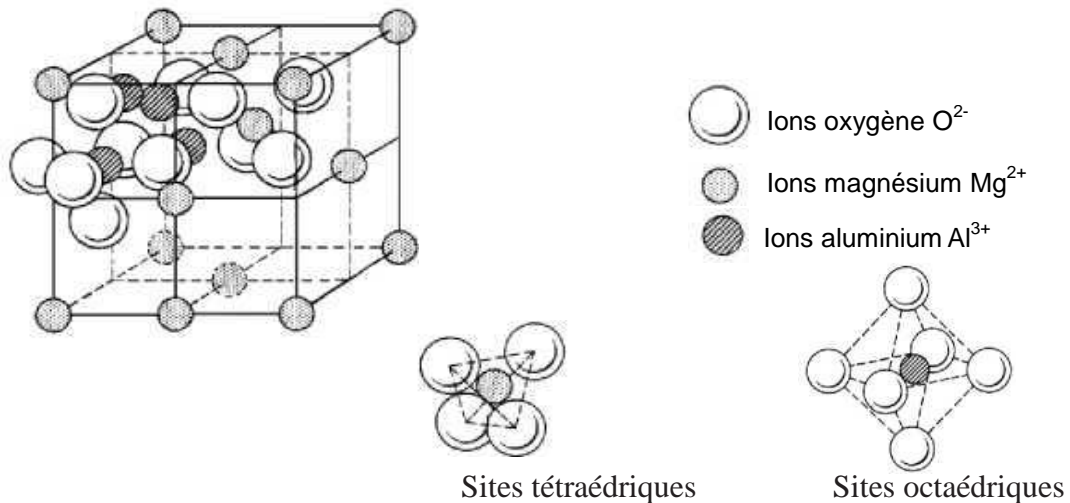


FIGURE I-2: Enchaînement des polyèdres de coordination dans la structure spinelle [5].



Dans le spinelle naturel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , les rayons ioniques du magnésium (71 pm) et de l'aluminium (68 pm) sont proches, tandis que celui de l'oxygène est de 126 pm [6]. Le paramètre de maille est donc défini par l'empilement cubique à faces centrées des ions oxygénés,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 = 0.80898 \text{ nm}$  [7].



**FIGURE I-3** : Représentation 3D de la structure spinelle. Les atomes d'oxygène forment la structure cubique à faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent les sites octaédriques et les atomes de magnésium occupent les sites tétraédriques [7].

En réalité, il existe un degré d'inversion entre les deux sites cationiques qui dépend à la fois des conditions de synthèse, de température et de pression. C'est-à-dire que certains sites tétraédriques sont occupés par des ions  $\text{Al}^{3+}$  et certains sites octaédriques par des ions  $\text{Mg}^{2+}$ . Ce désordre est caractérisé par un paramètre d'inversion  $i$  correspondant à la proportion de sites tétraédriques occupés par les cations  $\text{Al}^{3+}$ . En fait, trois catégories de spinelle peuvent être distinguées par leur degré d'inversion  $i$  :

✓  $i = 0$ , dans ce cas  $1/8$  des sites tétraédriques sont occupés par les ions  $\text{Mg}^{2+}$  et la moitié des sites octaédriques par les cations  $\text{Al}^{3+}$ . Ce composé peut être symbolisé par  $(\text{Mg})[\text{Al}_2]\text{O}_4$ , les parenthèses font référence aux sites tétraédriques et les crochets aux sites octaédriques,

✓  $i = 1$ , on parle de spinelle inverse,  $1/4$  des sites octaédriques sont occupés par  $\text{Mg}^{2+}$  alors que les ions  $\text{Al}^{3+}$  occupent  $1/8$  des sites tétraédriques et  $1/4$  des sites octaédriques. Ce composé peut être symbolisé par  $(\text{Al})[\text{MgAl}]\text{O}_4$ .

✓  $0 < i < 1$ , ce composé est considéré comme mixte et s'écrit  $\text{Mg}_{(1-i)}\text{Al}_i$   
 $[\text{Mg}_i\text{Al}_{(2-i)}]\text{O}_4$ . [8]

### I.3. Le système MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$

Le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  est le composé stœchiométrique d'une solution solide issue des deux oxydes  $\text{MgO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Un excès de magnésie ou d'alumine entraîne une structure cristalline géométriquement incomplète, cela se traduit par un déficit en oxygène. Seul le spinelle stœchiométrique est donc stable dans les conditions normales de température et de pression. Comme le montre la **Figure I-4**, la température de fusion congruente du spinelle est située autour de  $2100^\circ\text{C}$ .

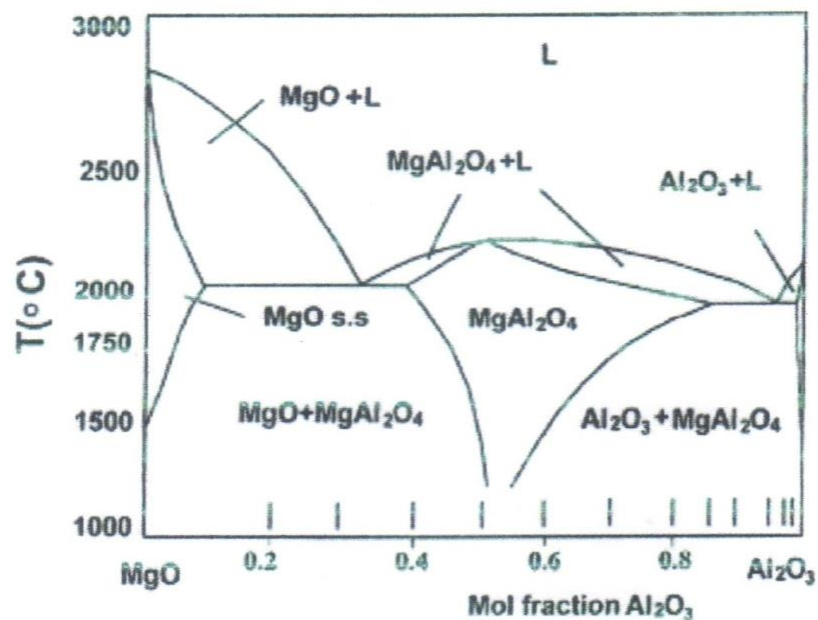


FIGURE I-4 : Diagramme de phase du système MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  [10].

#### I.4. Propriétés physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques du spinelle polycristallin dense ont été comparées a celles de l'alumine dense a taille de grains submicronique, ainsi qu'a celles du fluorure de magnésium dense polycristallin, matériaux actuellement utilisés pour les applications militaires et joaillerie.[11]

|  | Alumine<br>Polycristalline | Fluorure de<br>magnésium<br>polycristallin | Spinelle<br>Polycristallin<br>$MgAl_2O_4$ |
|--|----------------------------|--|---|
| Température de fusion (K)  | 2000                       | 1528                                       | 2135                                      |
| Densité  | 3.98                       | 3.18                                       | 3.58                                      |
| Module d'Young (GPa)   | ~ 400                      | 115  | ~ 275                                     |
| Dureté Vickers $H_V10$<br>(GPa)                                      | 21-23                      | 6-7  | 12-13                                     |
| Flexion 4 points (MPa)   | 600-700                    | 120-150                                    | 200-250                                   |
| $K_{Ic}$ (MPa/m <sup>1/2</sup> )                                     | 4.0-4.5                    | 1.0-1.3                                    | 1.8-2.2                                   |
| Coefficient de Poisson   | 0.26                       | 0.27                                       | 0.26                                      |
| coefficient de dilatation a 25°C (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ) | 6.7                        | 11.0                                       | 5.6                                       |
| Conductivité thermique (W/mK)  | 16.0 (25°C)                | 10.0 (25°C)                                | 14.8 (100°C)                              |

**TABLEAU I-1 :** Caractéristiques physico-chimique de l'alumine polycristalline, du fluorure de magnésium polycristallin ainsi que du spinelle polycristallin [11].

Si l'on regarde les propriétés mécaniques, en particulier la ténacité, le spinelle est donc un matériau aux propriétés inter médiate, comprises entre celles du fluorure de magnésium et celles du saphir et de l'alumine polycristalline. L'alumine polycristalline a grains fins présente des propriétés mécaniques particulièrement élevées, l'inconvénient majeur de l'utilisation de ce matériau pour les applications visées réside en la difficulté a usiner les pièces. Le spinelle de magnésium présente une dureté suffisante pour les applications visées, ainsi qu'une meilleure usinabilité par rapport à l'alumine poly cristalline [12,13].

## I.5. Les défauts ponctuels

### I.5.1. Introduction

Un cristal réel possède une structure électronique qui lui confère des propriétés particulières. Ainsi, lors d'une élévation de température, certains cristaux imparfaits ont la propriété de restituer l'énergie absorbée après irradiation. Pour de tels matériaux, on parle de phénomènes thermo-stimulés.

Cette partie a pour but de faire un rappel sur la structure du cristal ainsi que sur les rayonnements ionisants. Ensuite, nous aborderons les effets des rayonnements ionisants sur un cristal réel.

### I.5.2. Généralités sur le cristal

#### I.5.2.1. Le cristal parfait

Le cristal parfait est un solide dont la structure est constituée de molécules ou d'atomes dans un réseau périodique. Le réseau est obtenu par translations dans toutes les directions d'une unité de base. Cette unité de base est le plus petit volume cristallin du réseau et est appelée maille élémentaire. Chaque élément de la maille est associé à un site bien défini autour duquel il peut effectuer des mouvements de vibration.

La théorie des bandes décrit la structure électronique d'un cristal [14]. Cette théorie stipule que la périodicité d'un réseau cristallin est à l'origine d'un diagramme énergétique comportant des bandes d'énergies permises et accessibles aux porteurs de charges et des bandes d'énergies interdites. La dernière bande d'énergie permise est appelée la bande de conduction (BC). La bande de valence (BV) est l'avant dernière bande d'énergie permise. Les électrons de valence des atomes sont situés dans cette bande. Les deux bandes sont séparées par une bande interdite aux électrons (BI) d'énergie  $E_g$ , également appelée gap. L'énergie  $E_g$  est une grandeur caractéristique du matériau (FIGURE I-5), elle représente l'énergie nécessaire à un électron de valence pour accéder à la bande de conduction.

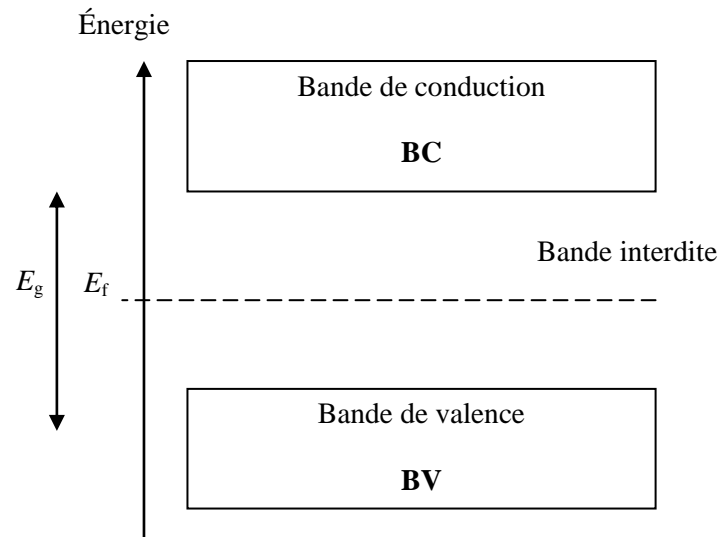


FIGURE I-5: Schéma de bandes d'énergie d'un cristal parfait.

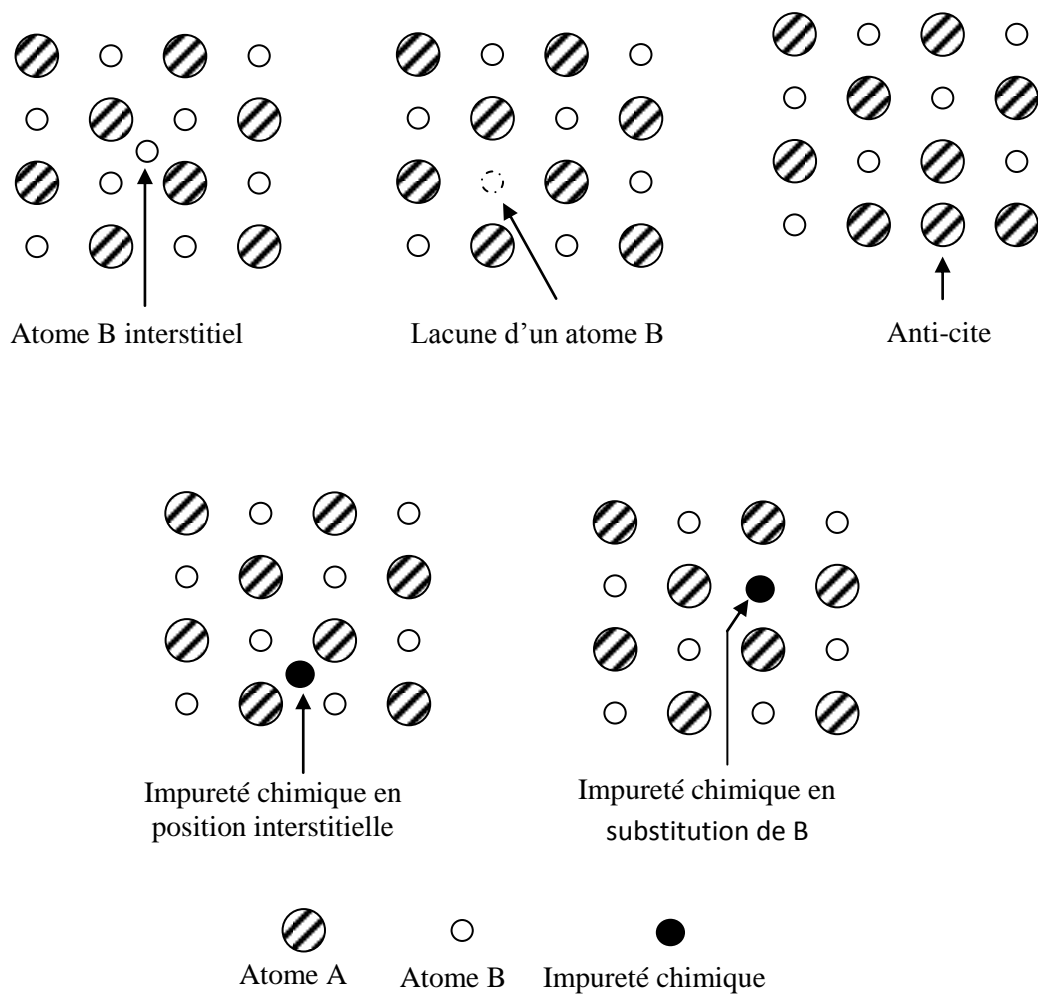
Le niveau de Fermi, d'énergie  $E_f$ , fixe le niveau énergétique maximal que les électrons peuvent atteindre à la température du zéro absolu (0K). Le positionnement du niveau de Fermi dans le diagramme de bandes détermine dans quelle catégorie le matériau est classé :

- Le niveau de Fermi est situé dans la bande de conduction : il s'agit de matériaux conducteurs pour lesquels la bande de conduction est partiellement remplie d'électrons libres (jusqu'au niveau de Fermi).
- Le niveau de Fermi est situé entre la bande de valence et la bande de conduction : on distingue alors les isolants dont la bande de conduction est vide et les semi-conducteurs pour lesquels cette même bande est pratiquement vide. Les isolants possèdent un gap élevé et l'agitation thermique ne permet pas aux électrons de passer dans la bande de conduction. Les semi-conducteurs sont des isolants ayant un gap d'énergie plus faible. Ainsi en cas de dopage les semi conducteurs peuvent devenir conducteurs.

### I.5.2.2. Le cristal réel

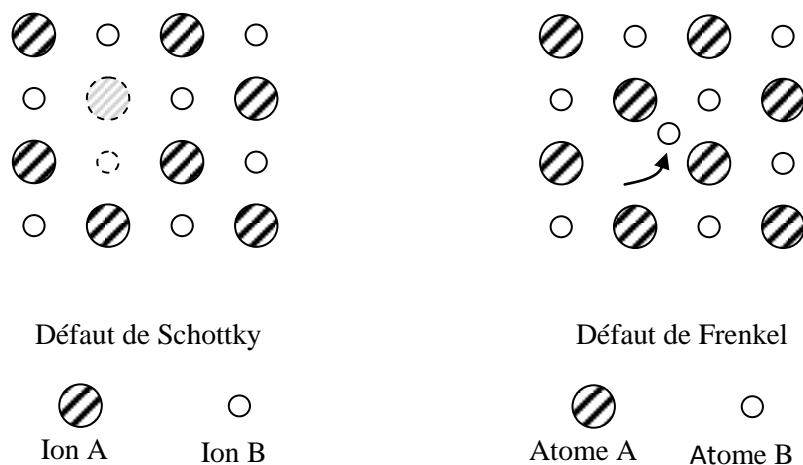
Le cristal réel est un réseau d'atomes, dont la périodicité est perturbée ou rompue par la présence des défauts dans le matériau. Si la perturbation est localisée au niveau d'un atome ou d'une maille élémentaire, on parle de défauts ponctuels [15]. Lorsque les perturbations sont étendues au sein du réseau, on parle de défauts étendus [16]. Il existe plusieurs types de défauts ponctuels comme la lacune, les atomes interstitiels ou encore les impuretés chimiques.

La lacune correspond à l'absence d'un atome sur un site normalement occupé. Les atomes interstitiels sont des atomes positionnés entre les atomes du réseau. La présence d'impuretés chimiques se rapporte à la présence d'atomes étrangers au réseau cristallin, en position interstitielle ou en substitution. Dans le cas d'un cristal avec plusieurs types d'atomes, le remplacement d'un atome par un atome d'un autre type dans le réseau est appelé défaut anti-site. La **FIGURE I-6** montre les différents types de défauts ponctuels que l'on peut trouver dans un réseau cristallin constitué de deux types d'atomes A et B.



**FIGURE I-6:** Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.

Les associations de défauts ponctuels dans un réseau cristallin sont possibles **FIGURE I-7**. Dans le cas d'un cristal ionique on peut ainsi trouver l'association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique. Cette association est connue sous le nom de défaut de Schottky. Le défaut de Frenkel correspond au déplacement d'une espèce du réseau cristallin de son site vers une position interstitielle. Il s'agit donc d'une association d'une espèce cristalline en position interstitielle et de la lacune associée. Les défauts ponctuels confèrent au cristal des propriétés spécifiques comme la couleur du cristal ou encore la conduction du courant électrique [16].



**FIGURE I-7:** Exemples d'associations de défauts ponctuels: défaut de Schottky (lacune de 2 ions) et défaut de Frenkel (déplacement d'un ion).

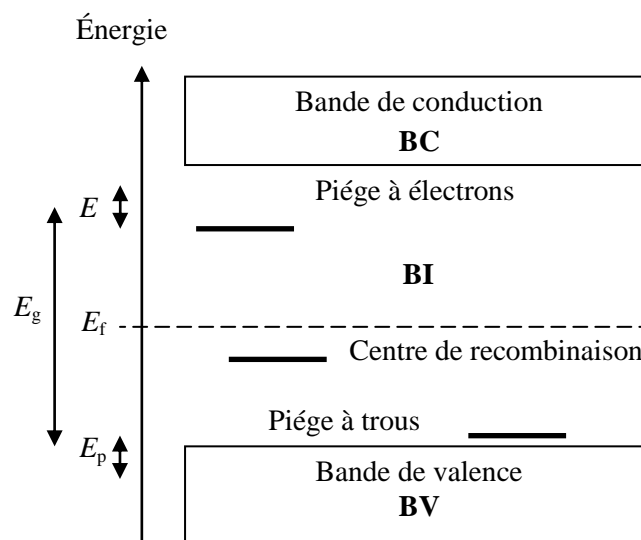
Parmi les défauts étendus on distingue les défauts de volume et de surface comme les joints de grains. Ces derniers peuvent être définis comme la juxtaposition de deux grains. Des erreurs d'empilement d'atomes ou de plans modifient la périodicité du réseau cristallin au niveau d'au moins une chaîne d'atomes. Ainsi la rupture d'un plan atomique est appelée dislocation.

Les perturbations induites par les défauts introduisent des changements dans les niveaux d'énergie permis d'un cristal. Dans certains cas, la perturbation est suffisamment importante pour produire un état électronique localisé dans la bande interdite. Ces niveaux électroniques sont appelés pièges. Si un niveau possède une section efficace de capture des électrons très supérieure à celle des trous,  $\sigma_e \gg \sigma_t$ , ce niveau est appelé piège à électrons. Dans le cas

contraire, le niveau est appelé piège à trous. Certains de ces pièges peuvent être le siège de recombinaisons électron-trou, on dit alors qu'il s'agit d'un centre de recombinaison [16].

Les pièges à électrons sont des niveaux donneurs d'électrons à la bande de conduction. Ces niveaux donneurs sont situés en dessous de la bande de conduction, tandis que les pièges à trous sont proches de la bande de valence. Les pièges à trous sont également appelés niveaux accepteurs d'électrons. Dans le diagramme de bandes d'énergie, les pièges suffisamment éloignés des bandes de conduction ou de valence ne sont pas perturbés par la température ambiante et sont appelés pièges métastables. Les pièges situés près du niveau de Fermi sont caractérisés par une section efficace de capture des électrons très proche de celle des trous ( $\sigma_e \sim \sigma_t$ ) et sont donc en général des centres de recombinaison. Cependant, selon la température, les pièges à électrons (ou à trous) suffisamment éloignés de la bande de conduction (ou de valence) peuvent devenir des centres de recombinaisons.

Le schéma de bande de la **FIGURE I-8** montre le cas d'un isolant ayant un piège à électrons situé à une énergie  $E$  sous le bas de la bande de conduction, un piège à trous situé à une énergie  $E_p$  au dessus du haut de la bande de valence et un centre de recombinaison situé de part et d'autre du niveau de Fermi caractérisé par  $E_f$ .



**FIGURE I-8:** Schéma de bandes d'un cristal réel.



L'énergie  $E$  ( $E_p$ ) correspond à l'énergie nécessaire à apporter au cristal pour dépiéger un électron (ou un trou) d'un piège à électron (ou à trou) vers la bande de conduction (ou de valence). Cette énergie est appelée énergie d'activation du piège ou profondeur du piège.

### I.5.3 Défauts ponctuels du spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

#### I.5.3.1 Défauts intrinsèques

Si on considère un spinelle stœchiométrique, trois types de défauts intrinsèques sont possibles :

- ✓ défauts d'inversion ou désordre cationique (atomes mal places),
- ✓ défauts de Schottky : présence simultanée de lacunes anioniques et cationiques,
- ✓ défauts de Frenkel : atome quittant sa position initiale pour se mettre en position interstitielle [17]
  - Désordre cationique

On a vu précédemment qu'il peut exister un degré d'inversion entre les deux sites cationiques. Dans ce cas, certains sites tétraédriques sont occupés par les ions  $\text{Al}^{3+}$  et certains sites octaédriques par les ions  $\text{Mg}^{2+}$ . [17]

- Défauts de Frenkel

Lorsqu'un atome quitte sa position initiale pour se mettre en position interstitielle, on parle de défaut de Frenkel.[17]

- Défauts de Schottky

Ce type de défaut se caractérise par la présence simultanée de lacunes anioniques et cationiques.

Le **TABLEAU I-2** regroupe les énergies calculées de formation des défauts [16]. Ces valeurs montrent que le désordre cationique est énergétiquement le plus favorable. Les énergies de formation des défauts de Schottky, des défauts de Frenkel mettant en jeu l'oxygène et le magnésium sont du même ordre de grandeur. [17]

| Type de défauts     | Energie de formation |
|---------------------|----------------------|
| Désordre cationique | 0.73                 |
| Mg Frenkel          | 5.46                 |
| Al Frenkel          | 6.93                 |
| O Frenkel           | 5.50                 |
| Schottky            | 5.32                 |

TABLEAU I-2: Energie de formation des défauts calculés.[17]

### I.5.3.2 Défauts de composition

Les défauts de composition correspondent aux défauts dus à la non stœchiométrie du spinelle.

- Excès d' $Al_2O_3$

Dans le cas d'une sur-stœchiométrie en alumine [18], les ions  $Al^{3+}$  se placent au niveau des sites tétraédriques vacants et créent donc des défauts de substitution  $Al_{Mg}^{\circ}$ . Ces défauts de substitutions sont donc compensés par la création de lacunes pour maintenir l'électroneutralité globale.

- Excès MgO

Contrairement à l'excès en  $Al_2O_3$ , l'excès en MgO [18] est limité par la solubilité de celui-ci dans le spinelle.

## I.6. Dopage

### I.6.1. Définition de dopage

Le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité.

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous.

Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous. Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial [19].

### I.6.2. Technologies de dopage dans la micro-électronique

Il existe plusieurs méthodes pour effectuer le dopage d'un matériau :

#### I.6.2.1. Dopage par diffusion

Le dopage par diffusion est réalisé dans un four. Le dopant peut être obtenu à partir :

- Source solide: l'échantillon à doper est placé dans le four en face d'un composé solide contenant le dopant. L'atome dopant est alors transporté jusqu'à l'échantillon par un gaz vecteur inerte, à partir du composé solide qui se sublime.
- Source liquide: le gaz vecteur barbote dans le liquide ou frôle sa surface à une température choisie. La pression partielle du composé dans le gaz est égale à la tension de vapeur du liquide.
- Source gazeuse : le gaz contenant l'espèce dopante est introduit dans le four.

Le dopage a lieu à une température comprise entre 850 °C et 1 150 °C, afin de permettre la diffusion des espèces dopantes dans le matériau (échantillon à doper) [19].

### I.6.2.2. Dopage par implantation ionique

Le dopage par implantation ionique consiste à accélérer des impuretés ionisées avec un champ électrique, afin de leur conférer l'énergie nécessaire pour rentrer dans le matériau à doper. Cette méthode permet d'utiliser une grande variété d'éléments dopants.

Le faisceau mono-énergétique et la chambre sous vide rendent possible une grande reproductibilité et des dopages localisés. Plus un ion est accéléré, plus son énergie cinétique est grande, et donc plus il s'enfoncera profondément dans le réseau cristallin du substrat que l'on dope. Ainsi, en contrôlant la dose et l'énergie, on détermine le profil de dopage.

L'un des inconvénients du dopage par implantation ionique est le fort désordre cristallin engendré par les chocs entre les ions incidents et les atomes du matériau.

Cela engendre des défauts qui augmentent les probabilités de collision, et diminuent la mobilité des porteurs de charge [19].

### I.6.2.3. Dopage par technique laser

Le dopant est apporté par un gaz précurseur chimisorbé préalablement par le silicium. Un laser à écimeriez induit un cycle de fusion/solidification très rapide (de l'ordre de (10-8s) durant lequel le dopant est diffusé dans la phase liquide. La vitesse de diffusion du dopant étant très rapide en phase liquide et négligeable en phase solide, la répétition de ce processus permet d'obtenir une densité de dopants supérieure aux limites de solubilité obtenues avec les techniques classiques [19].

## Chapitre II :

# Méthodes de préparation

## II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter plusieurs techniques d'élaboration des matériaux tels que le CVD, PVD et Sol-gel ..... ; notre choix est opté sur la technique Sol-gel grâce à sa simplicité et ses avantages.

## II.2. Le dépôts chimique en phase vapeur CVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste a mettre un compose volatil du matériau a déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même. Une ou plusieurs réactions chimiques est provoquée pour donner un produit solide. Les autres produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être élimines hors du réacteur [20].Les dépôts se font a pression variable et nécessitent un apport énergétique pour favoriser ces réactions.

Les techniques CVD sont différencies par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique.

### II.2.1. Principe et généralités

Le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition) est un procédé base dans lequel des espèces chimiques gazeuses réagissent entre elles prés ou a la surface d'un substrat pour donner lieu au dépôt d'un matériau solide. Ces réactions produisent également des sous-produits des réactions qui sont évacués. Contrairement aux techniques CVD, les techniques PVD sur des processus purement physiques.

Les réactions chimiques peuvent se produire partiellement aussi bien dans la phase gazeuse qu'a la surface du substrat (cas de l'exemple ci-dessus).

La CVD est un précède utilise pour produire des matériaux solides de haute performance et de grande pureté. Il est souvent utilise dans l'industrie des semi-conducteurs pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat (ou son environnement immédiat) est expose a un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent pour donner le dépôt solide désire. Fréquemment, des sous-produits de réactions, eux- mêmes en phase gazeuse, sont produits et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction [20].

Al'heure actuelle, des précèdes CVD a haute température permettent la production de couches minces et de revêtements largement utilisées dans diverses technologies : fabrication de dispositifs électroniques a l'état solide, dépôt de couches isolantes et passivantes sur des

couches epitaxiales de silicium ou de composés semi-conducteurs, fabrication de revêtements destinés à l'industrie spatiale et nucléaire [20].

Parmi les raisons qui ont encouragé l'utilisation de plus en plus courante de la CVD, on peut citer sa capacité à produire une grande variété de couches de différentes sortes : métalliques, semi-conductrices, composés organiques et inorganiques, et de différentes microstructures (cristalline, microcristalline, amorphe,...). Les propriétés des couches obtenues par ce procédé sont en général bien contrôlées et assez bonnes; on peut par exemple citer la fabrication d'une large gamme de matériaux ayant des stœchiométries variables bien maîtrisées.

Il existe plusieurs variantes de la CVD :

- VPE (Vapor Phase Epitaxy) : dans ce cas la CVD est utilisée pour déposer des couches monocristallines;
- MOCVD : dépôt par décomposition d'agents précurseurs qui sont des composés métal-organiques ou organométalliques à pression atmosphérique ou à basse pression (un composé organométallique est un composé chimique comportant au moins une liaison covalente entre un atome de carbone et un métal (métal de transition y compris);
- PECVD (Plasma-Enhanced CVD) quand un plasma est utilisé pour provoquer ou améliorer la décomposition des précurseurs et la réaction chimique;
- LPCVD (Low Pressure CVD) quand la pression dans l'enceinte est faible.

### II.2.2. Principales étapes du procédé CVD

Les phénomènes impliqués dans le procédé CVD incluent :

- L'hydrodynamique des fluides;
- la transmission de la chaleur;
- les phénomènes de diffusion et d'adsorption-désorption;
- la thermodynamique et la cinétique des réactions chimiques.

Les principales étapes qui interviennent dans le procédé CVD telles que schématisées sur la **FIGURE II-1** sont :

➤ le transport par convection des réactifs vers la zone de réaction (flux dynamique); Le transport convectif se produit lorsqu'une quantité du fluide (masse, énergie, espèce) est transportée par l'écoulement. La quantité transportée au travers une surface perpendiculaire à la vitesse (le flux) est:

|  |                |
|--|----------------|
| $J = V \times [\text{quantité}] \text{ (m/s)} \times (\text{mole/m}^3) = \text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ | Flux molaire   |
| ou encore $(\text{m/s}) \times (\text{kg/m}) = \text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$                             | Flux massique  |
| ou encore $(\text{m/s}) \times (\text{J/m}) = \text{J/m} / \text{s}$                                       | Flux d'énergie |

- la diffusion des réactifs vers le substrat;

Le transport diffusif est une moyenne de mouvements aléatoires d'un grand nombre de molécules du fluide. Le flux est proportionnel au gradient de concentration de la quantité considérée. De la même façon, on peut définir un flux diffusif molaire, massique, ...

Dans certain cas, un gradient de température peut générer un flux de diffusion d'espèces. Il s'agit du phénomène de thermo-diffusion qui affecte les espèces légères. Dans le cas le plus général, il est nécessaire de tenir compte à la fois du transport diffusif et convectif [20].

- l'adsorption (chimique et physique) des différentes espèces a la surface du substrat;
- la migration des espèces adsorbées et réactions chimiques en surface catalysées par la température et la nature du substrat conduisant a la formation d'une couche mince;
- la désorption des sous-produits des réactions;
- la diffusion de ces sous-produits a travers la couche limite;
- le traitement et l'évacuation des sous-produits des réactions loin de la zone de réaction (important). A noter que ces sous-produits, tout comme certains réactifs, peuvent être extrêmement dangereux et toxiques.

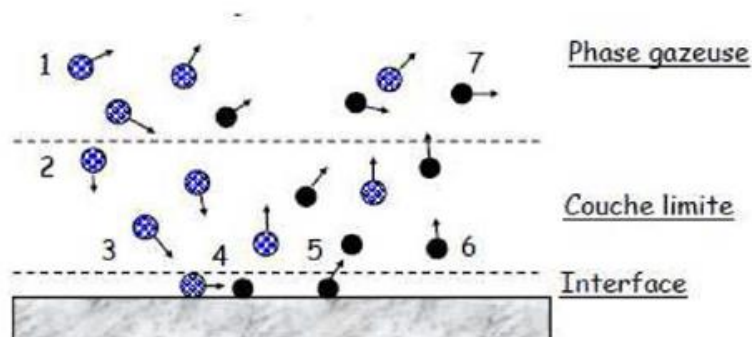


FIGURE II-1 : Exemple montrent les étapes dans un dépôt CVD



### II.2.3. Types de réactions chimiques

Nous allons maintenant étudier les différents types de réactions chimiques utilisées pour déposer par CVD des couches minces. Dans chaque cas, un ou plusieurs exemples sont donnés dans lesquels sont indiquées l'équation chimique et la température de dépôt correspondante (température du substrat). Dans ces équations (g) et (s) symbolisent respectivement le gaz et le solide.

Ces réactions chimiques peuvent être activées de différentes manières; les plus importantes sont :

- l'activation thermique qui a lieu typiquement pour des températures élevées (> 900°C), quoique ces températures sont plus modestes dans le cas MOCVD;
- l'activation par plasma qui se déroule pour des températures plus faibles (300-500°C);
- l'activation par photons, qui utilise généralement un rayonnement ultraviolet et qui agit par activation directe d'un précurseur ou d'un intermédiaire.

### II.2.4. Applications

Les dépôts en phase vapeur sont exploités industriellement pour leurs propriétés:

- Mécaniques- résistance à l'érosion, l'abrasion et au frottement
- Optiques-: réflexion, transmission, détection de rayonnement
- Électriques-conduction, isolation

Physico-chimiques - barrière de diffusion, résistance à la corrosion, catalyse [21].

Les techniques de dépôt en phase vapeur s'effectuent généralement à très hautes températures limitant ainsi le choix du substrat à utiliser et le domaine d'application.

A cet effet, la technique ALD (Atomic Layer Deposition) est utilisée pour pallier aux conditions sévères de température et de pression pour réaliser le dépôt en phase vapeur [21].

### II.3. Le dépôt physique en phase vapeur PVD

Le procédé PVD (déposition physique en phase vapeur, en français) est un procédé de déposition dans lequel les atomes ou molécules d'un matériau qui peut être un métal, un alliage, etc. vont former des couches minces avec des propriétés particulières sur les pièces à recouvrir [22].

### II.3.1. Généralités

Cette méthode de déposition est une technique en voie sèche qui évite les rejets polluants. Les dépôts sous vide sont encore en plein essor et font l'objet de nombreuses recherches. On peut distinguer deux grands types de dépôts PVD : l'évaporation et la pulvérisation cathodique auxquels peuvent ensuite être ajoutés des variantes [22].

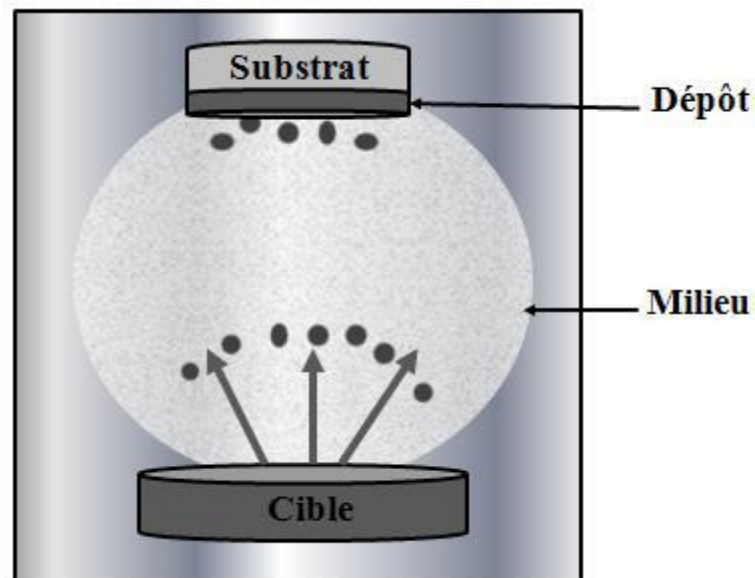


FIGURE II-2 : Principe du procédé PVD

### II.3.2. Evaporation sous vide

Cette technique consiste à vaporiser un matériau qui va se condenser sur les pièces à traiter. Trois types de sources de chauffage peuvent être distingués :

- Chauffage par effet Joule : Cette méthode consiste à chauffer un filament de tungstène qui par effet Joule va chauffer un matériau placé dans un creuset (Tungstène en général) qui va se vaporiser et se déposer sur le substrat. Le point de fusion du creuset doit évidemment être supérieur à celui du matériau à déposer.
- Induction : le métal à évaporer est chauffé par un courant induit par une bobine parcourue par un courant haute fréquence.
- Bombardement électronique (e-beam) : La cible est bombardée par un faisceau d'électrons qui va vaporiser le matériau.

L'évaporation permet généralement d'avoir des vitesses de dépôts élevées, mais le flux métallique évaporé est unidirectionnel et limite de ce fait la géométrie des pièces qu'il est possible de revêtir. On citera toutefois comme objets de la vie courante, les CD et DVD qui sont souvent réalisés par évaporation [22].

### II.3.3. Pulvérisation cathodique

En 1852, Grove, puis en 1858, Plucker, constatent qu'une décharge électrique entre deux électrodes séparées par un gaz sous très basse pression entraîne la formation d'un film mince à l'anode constitué du même matériau que la cathode. C'est la découverte de la pulvérisation cathodique mais ce n'est finalement qu'à partir des années 1950 que la pulvérisation cathodique commence son expansion, en particulier en 1972 avec l'invention de la cathode magnétron.

Il existe trois types de pulvérisations cathodiques : la pulvérisation diode (la plus simple), la pulvérisation triode et la pulvérisation cathodique magnétron.

### II.3.4. BAD (Ion Beam Assisted Deposition)

Utilisée en complément de la technique d'évaporation ou de pulvérisation, cette méthode consiste à bombarder le substrat par un faisceau d'ions. L'énergie des ions est ainsi transférée aux atomes évaporés qui vont s'adsorber sur la surface. Ils ont donc une plus grande énergie, ce qui confère une plus grande adhérence aux dépôts.

### II.3.5. BIAS et décapage ionique

Pour cette technique, on inverse temporairement la polarité du substrat. Ce qui va permettre d'obtenir des dépôts plus denses. En prétraitement, on peut polariser négativement le substrat et allumer le plasma, les ions  $\text{Ar}^+$  vont alors bombarder les pièces à traiter et il se produira un enlèvement de matière : c'est le décapage ionique .

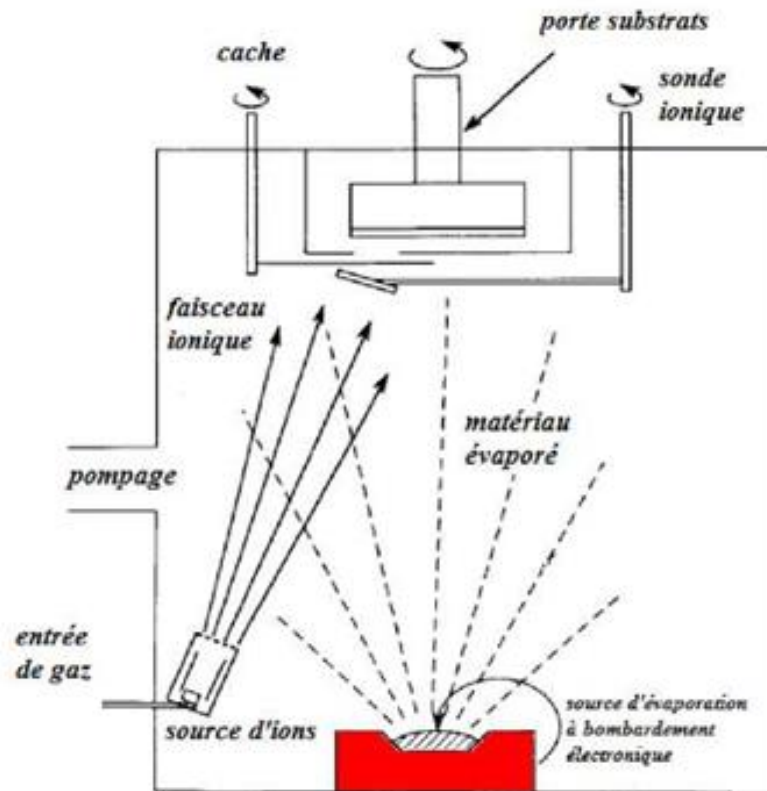


FIGURE II-3 : Procédé IBAD [17].

## II.4. La technique Sol-gel

### II.4.1. Principe du procédé Sol-gel

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution-gélification », s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère. Plus précisément, un réseau macromoléculaire d'oxyde sera créé lors de l'hydrolyse et de la condensation de précurseurs moléculaires. L'intérêt porté aux gels est non seulement associé à leurs propriétés physico-chimiques, mais aussi et surtout aux importantes possibilités qu'offre l'état colloïdal dans le domaine de l'élaboration des matériaux.

On conçoit alors aisément que les solides de basse dimensionnalité, construits à partir d'un empilement de feuillets ou d'une juxtaposition de fibres soient des matériaux de choix pour les procédés sol-gel. En effet, la viscosité ajustable des sols et des gels permet d'élaborer facilement des films par trempage, pulvérisation ou spin-coating et ainsi augmenter considérablement l'anisotropie initiale du matériau, tout en améliorant très largement la réactivité chimique [23].

L'ensemble des types de produits pouvant être obtenus via le procédé sol-gel est résumé sur le schéma ci dessous.

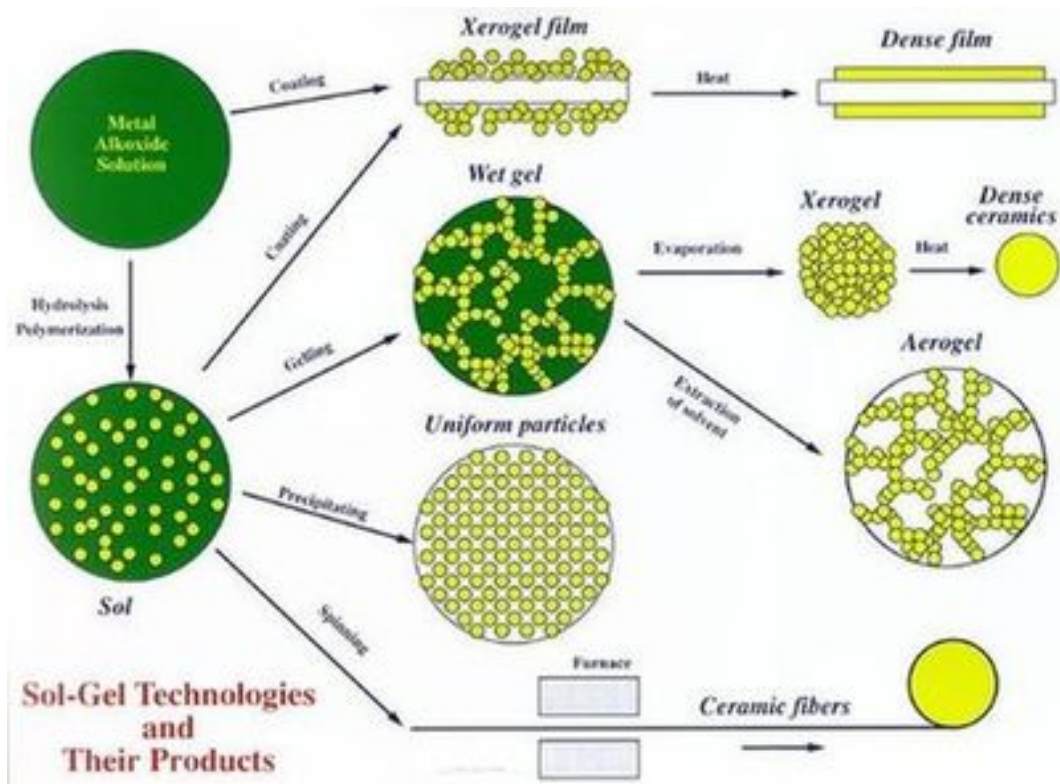


FIGURE II-4 : Les différents produits issus des procédés Sol-gel [18].

#### II.4.2. Le précurseur

Le précurseur est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction. Il s'agit souvent d'un alcoolate (alcoxyde de formule  $M(OR)_n$  : où M est un métal, par exemple Si ou Zr, et R un groupe organique alkyle  $C_nH_{n-1}$  ou bien un sel métallique.

Il existe deux voies de synthèse Sol-gel :

##### a- Voie inorganique ou colloïdale

Obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

### b- Voie métallo-organique ou polymérique

Obtenu à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

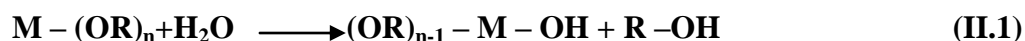
La voie aqueuse permet l'obtention de gels constitués de particules appelé hydrogel dont la forme est souvent relativement bien connue et dont la nature chimique correspond à un oxyde hydraté :  $MO_x \cdot nH_2O$  (oxy-hydroxydes et hydroxydes sont inclus dans cette appellation) [23].

- La réaction Sol-gel se fait en deux étapes : la synthèse du « sol » puis la formation du « gel ».

#### II.4.3. La synthèse du « Sol »

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse. Par la suite, on peut faire évoluer ce « Sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel » [23].

#### Réaction d'hydrolyse



#### II.4.4. La formation du « gel »

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcoigel [23].

#### Réactions de Condensation-polymérisation



#### II.4.5. Le séchage

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume [23].

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

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

Aérogel : séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume.

À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes. Dans le cas d'un séchage supercritique, le gel donne un « aérogel », structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas d'un séchage classique, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité très importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent, finalement, à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un « xérogel » [23].

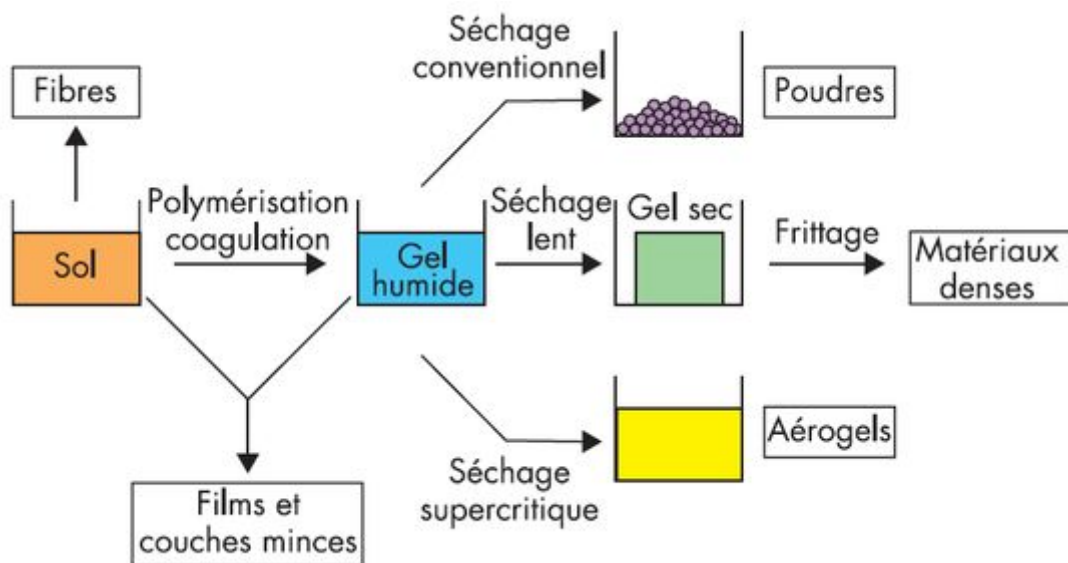


FIGURE II-5 Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie Sol-gel

## Chapitre III :

# Techniques de caractérisation



### III.1. Introduction

Il est indispensable pour appréhender un matériau de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser les propriétés. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux qui reposent sur différents principes physiques de base ; dans ce chapitre nous allons présenter des techniques de caractérisations tels que UV-Visible, FT-IR

### III.2. La spectroscopie UV-Visible

#### III.2.1. Définition

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique [24].

#### III.2.2. Présentation

La nature de l'atome fait l'objet depuis des siècles de nombreuses tentatives de modélisation. A partir du XX<sup>ème</sup> siècle, cette quête de l'infiniment petit a été marquée par la course effrénée entre les équipes de théoriciens qui, cherchant à unifier les différentes interactions fondamentales, prédisent l'existence de nombreuses particules élémentaires, et celles des expérimentateurs qui construisent des dispositifs complexes afin de prouver leur présence. La dernière particule élémentaire, le boson de Higgs, a ainsi été observée très récemment par le CERN, mettant un terme à des mois de suspense et validant la théorie unifiée des interactions fondamentales.

#### III.2.3. Principe de la spectroscopie UV - Visible

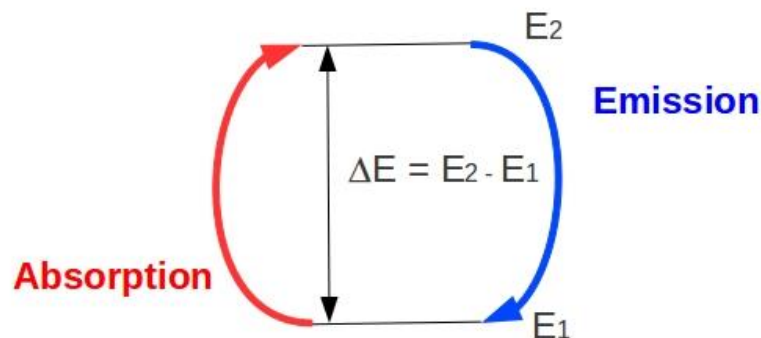
L'interaction électromagnétique est l'une des interactions concernées par ce modèle unifié. Elle rend compte de l'interaction entre une onde électromagnétique et une particule chargée. L'interaction matière-rayonnement en est une illustration parfaite. A l'échelle atomique, la matière n'étant pas continue mais constituée d'assemblage de particules élémentaires, l'énergie ne l'est pas non plus et ne peut prendre que des valeurs discrètes. L'énergie totale d'un édifice atomique peut se mettre sous la forme de la somme suivante :

$$E = E_{\text{él}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{trans}} \quad \text{(III-1)}$$

$E_{el}$  représente l'énergie électronique,  $E_{vib}$  l'énergie vibrationnelle,  $E_{rot}$  l'énergie rotationnelle et  $E_{trans}$  l'énergie de translation du système.

Les trois premières sont de nature quantique, et par conséquent quantifiées, alors que le terme  $E_{trans}$  correspond à un mouvement macroscopique du centre de gravité de l'édifice. Ce dernier n'est donc pas quantifié et peut prendre ses valeurs dans un continuum d'énergie.

L'interaction électromagnétique caractérise l'aptitude d'un édifice atomique à voir son énergie modifiée par l'action d'un rayonnement électromagnétique. Soit un système atomique pouvant être caractérisé par deux niveaux énergétiques quantifiés  $E_1$  et  $E_2$  (avec arbitrairement  $E_1 < E_2$ ). Si le rayonnement électromagnétique permet de passer du niveau  $E_1$  au niveau  $E_2$ , le système doit acquérir de l'énergie. On parle alors d'absorption. A contrario, le passage du niveau  $E_2$  au niveau  $E_1$  conduit à une libération d'énergie, il s'agit d'émission. L'absorption ou l'émission d'énergie se fait alors sous forme d'onde électromagnétique, dont l'énergie dépend fortement de l'ordre de grandeur de la différence d'énergie entre les deux états, notée  $\Delta E$ , et donc intrinsèquement de la nature des niveaux concernés.



**FIGURE III-1** : Modification de l'énergie par l'action d'un rayonnement électromagnétique

Dans le tableau ci-dessous sont rassemblés différents ordres de grandeur concernant les transitions énergétiques et le domaine des rayonnements électromagnétiques concernés.

|  | Transition électronique | Transition vibrationnelle |
|--|-------------------------|---------------------------|
| Ordre de grandeur $\Delta E$ (en eV)                               | 1 – 10                  | 0,1 - 1                   |
| Ordre de grandeur $\Delta E$ (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | 100 – 1000              | 10 - 100                  |
| Longueur d'onde du rayonnement émis ou absorbé                     | 300 - 800 nm            | 1 $\mu\text{m}$           |
| Domaine spectrale  | UV – Visible            | Infrarouge                |

**TABLEAU III-1** : Les transitions énergétiques et le domaine des rayonnements électromagnétiques concernés

Les ordres de grandeurs des transitions énergétiques présentées dans le tableau précédent illustrent le fait que les niveaux rotationnels sont des sous-structures des niveaux vibrationnels, eux-mêmes sous-divisions des niveaux électroniques. Cette structuration complexe des niveaux énergétiques permet donc un très grand nombre de transitions sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique.

La fréquence  $\nu$  du rayonnement émis ou absorbé et l'écart énergétique  $\Delta E$  entre les niveaux initiaux et finaux sont reliés par la relation de Planck-Einstein :  $\Delta E = h\nu$ , avec  $h$  la constante de Planck ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s). Or, dans le vide, fréquence  $\nu$  et longueur d'onde  $\lambda$  sont liées par la célérité de la lumière  $c$  :  $\nu = c/\lambda$ . On en déduit alors la relation entre  $\Delta E$  et  $\lambda$  :  $\Delta E = hc/\lambda$ . On ne s'intéressera ici qu'aux transitions énergétiques absorbant ou émettant dans l'UV - Visible, c'est-à-dire mettant en jeu des transitions entre niveaux électroniques (mais modifiant évidemment les sous-structures vibrationnelles et rotationnelles). Ces niveaux électroniques correspondant à différentes l'excitation d'électrons de valence et l'émission à leur désexcitation. configurations électroniques, le mécanisme d'absorption sera ainsi dû à D'un point de vue expérimental, la longueur d'onde (ou la fréquence) d'un rayonnement électromagnétique absorbé est donc caractéristique de la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques. La spectroscopie d'absorption, conduisant expérimentalement à la détermination des longueurs d'ondes absorbées, permet ainsi d'obtenir les écarts  $\Delta E$  entre niveau électroniques et par conséquent des renseignements sur la structure électronique de l'édifice. On ne s'intéressera par la suite qu'à la spectroscopie d'absorption [24].

### III.2.4. Appareillage et Fonctionnement

La détermination des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés se fait grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre. L'appareil le plus utilisé en lycée est le spectrophotomètre mono-faisceau, dont le schéma de principe est présenté ci-dessous :

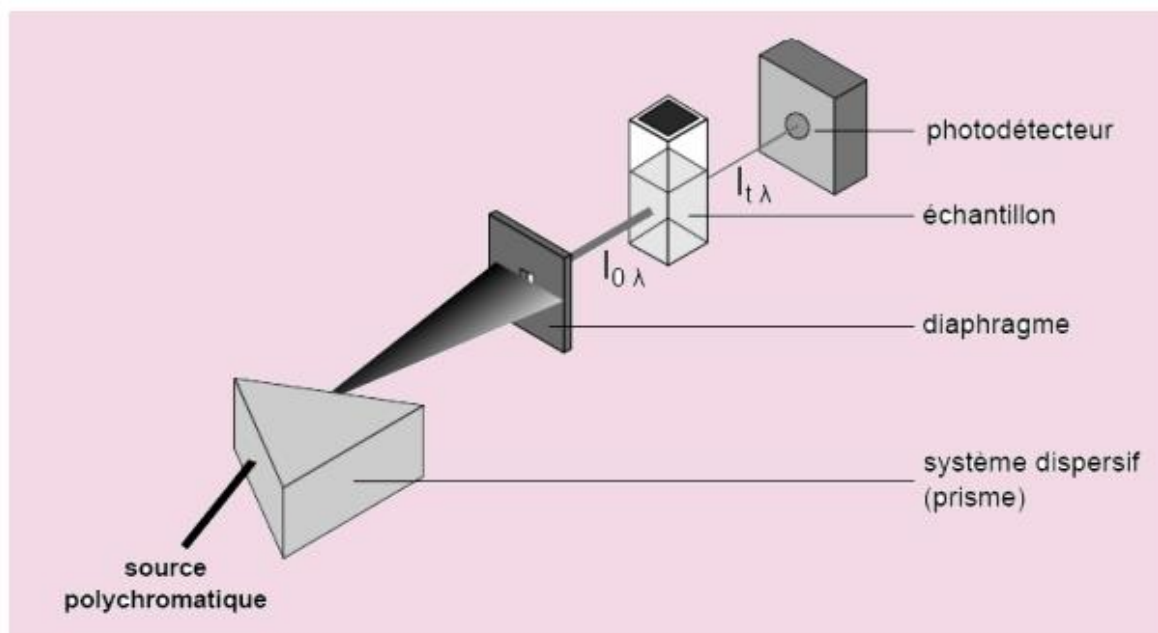


FIGURE III-2 : Le spectrophotomètre mono-faisceau

Une source polychromatique (émettant dans l'UV ou le visible) est placée devant un prisme. Ce système dispersif va décomposer le rayonnement polychromatique émis par la source. En orientant correctement le système diaphragme-échantillon-photodétecteur, la solution contenue dans la cuve sera irradiée avec un rayonnement quasi monochromatique. Le diaphragme, une simple fente fine, permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau de faible largeur, donc de bonne qualité monochromatique, le photodétecteur mesurant quant à lui l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la solution échantillon, notée  $I_{t,\lambda}$ .

D'un point de vue pratique, l'échantillon est constitué de l'édifice à étudié, dissous dans un solvant et contenu dans une cuve. Il faut donc que solvant et cuve n'interfèrent pas dans les données mesurées. Ainsi on les choisira transparents dans le domaine choisi. Dans le commerce, il existe différentes cuves adaptées aux différents domaines spectraux rencontrés (plastique pour le visible, quartz de plus ou moins bonne qualité pour l'UV). Pour

ce qui est du solvant, son influence est neutralisée en réalisant un blanc, c'est-à-dire en mesurant l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la cuve ne contenant que du solvant. Les échantillons doivent être transparents afin d'éviter tout phénomène de diffusion : ne pourront être analysées que les solutions limpides dans des cuves propres [25].

### III.3. La spectroscopie FT-IR

#### III.3.1. Définition

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF (ou encore FT-IR, de l'anglais (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux [26].

Un spectromètre FT-IR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné.

Le terme « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » vient du fait qu'il est nécessaire de passer par une transformation de Fourier pour convertir les données brutes en réel résultat spectral. Pour d'autres usages de ce genre de technique, voir spectroscopie par transformée de Fourier.

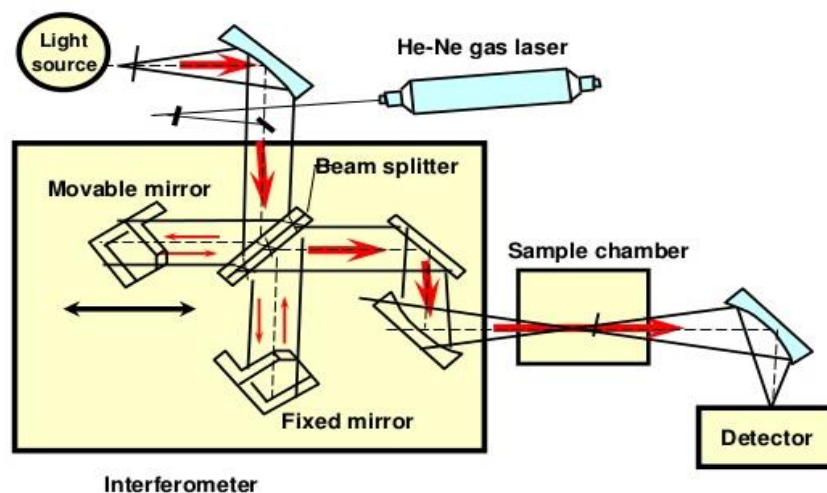


FIGURE III-3 : Le spectromètre FT-IR

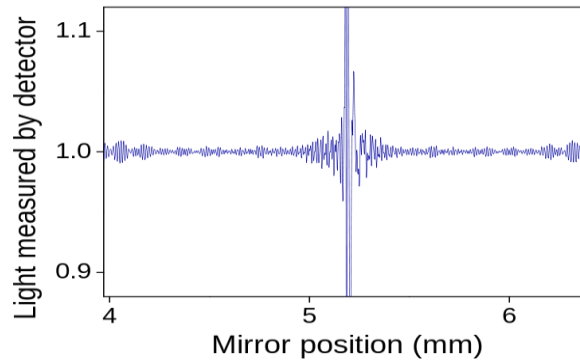
Le but de toute spectroscopie d'absorption (FT-IR, ultraviolet-visible (UV-Vis)...) est de mesurer combien un échantillon absorbe la lumière, en fonction de la longueur d'onde. La technique la plus simple pour le faire est la « spectroscopie dispersive », c'est-à-dire illuminer

l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde donnée, mesurer combien de lumière est absorbée, puis répéter l'opération pour différentes longueurs d'onde. C'est, par exemple, le principe de fonctionnement des spectromètres UV-Visible

### III.3.2. Principe de la spectroscopie FT-IR

Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est une façon moins intuitive d'obtenir la même information. Plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde [27].

Le faisceau décrit ci-dessus est produit à partir d'une source de lumière à large bande, contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'onde à mesurer. La lumière passe par un interféromètre de Michelson — un ensemble de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants dans une certaine configuration, dont l'un est déplacé par un moteur de façon à faire varier le trajet parcouru par la lumière. Au fur et à mesure que le miroir se déplace, chaque longueur d'onde se trouve périodiquement bloquée ou transmise par l'interféromètre, par interférences. Différentes longueurs d'onde sont ainsi modulées à des vitesses différentes, de sorte que, à chaque instant, le faisceau sortant de l'interféromètre possède un spectre différent.



**FIGURE III-4 :** Interférogramme FT-IR

Comme mentionné précédemment, un traitement par ordinateur est nécessaire pour convertir

les données brutes (l'« interférogramme », la lumière absorbée en fonction de la position du miroir) en données directement exploitables (lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde). Ce procédé requiert un algorithme commun, la transformation de Fourier, qui donne son nom à cette technique.

On a trois types de spectroscopie FT-IR [28]:

- a- Spectroscopie IRTF lointain Infrarouge
- b- Spectroscopie IRTF moyen Infrarouge
- c- Spectroscopie IRTF proche Infrarouge

### III.4. La DRX (Diffraction des Rayons-X)

#### III.4.1. Définition

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « X-ray diffraction ») est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné [29].

### III.4.2. Principe et fonctionnement

L'idée d'utiliser la diffraction des rayons X pour identifier une phase fut développée au début du XX<sup>e</sup> siècle de manière indépendante par Albert W. Hull [30] en 1919 d'une part, et par Peter Debye et Paul Scherrer d'autre part. En raison de la guerre, la publication et la diffusion des journaux scientifiques était difficile ; chronologiquement, c'est Hull qui publia le premier ses travaux, mais la méthode porte le nom de Debye et Scherrer.

Une poudre formée d'une phase cristalline donnée va toujours donner lieu à des pics de diffraction dans les mêmes directions, suivant un certain angle incident, pour un certain rayonnement incident (rayon X =  $0.5 \leq \lambda \leq 2$  Angström), afin de satisfaire la loi de Bragg. Les intensités relatives des pics de diffraction restent à peu près constantes d'une mesure d'échantillon à une autre. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (mélange de poudre ou échantillon massif poly-phasique), à condition d'avoir auparavant déterminé la signature de chaque phase.

La détermination de cette signature peut se faire soit de manière expérimentale (mesure d'un produit pur dans des conditions idéales), soit par simulation numérique à partir de la structure cristallographique connue — structure ayant elle-même pu être déterminée par diffraction X. Cette signature est consignée dans une fiche sous la forme d'une liste de pics ; la position en  $2\theta$  est convertie en distance interréticulaire  $d$  par la loi de Bragg, afin d'avoir une valeur indépendante de la longueur d'onde des rayons X (et donc du type de source de rayons X utilisée). L'intensité  $I$  de chaque pic est exprimée en pourcent %, parfois en pour mille ‰, 100 % (ou 1 000 ‰) étant la hauteur du pic le plus intense. Cette liste de pics est souvent désignée par le terme « liste de  $d-I$  ». On constitue ainsi des bases de données, et le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches de la base de données. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé (par exemple pour la silice, distinguer le quartz de la cristobalite). Cependant, elle ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes. Cette technique est donc complémentaire de l'analyse élémentaire.

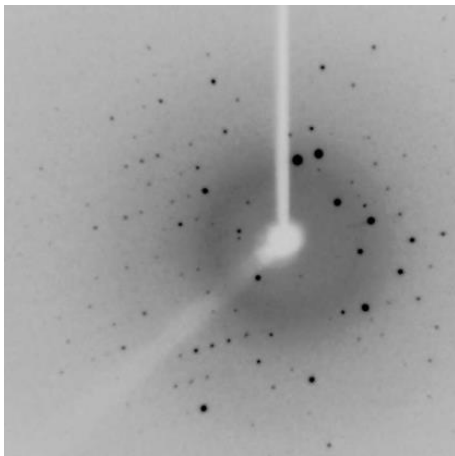
Finalement, c'est l'utilisateur qui détermine si un produit est présent ou pas : en raison des possibilités de confusion (plusieurs produits très différents pouvant avoir des signatures très proches), un algorithme automatisé ne peut pas prendre seul la décision. C'est en dernier



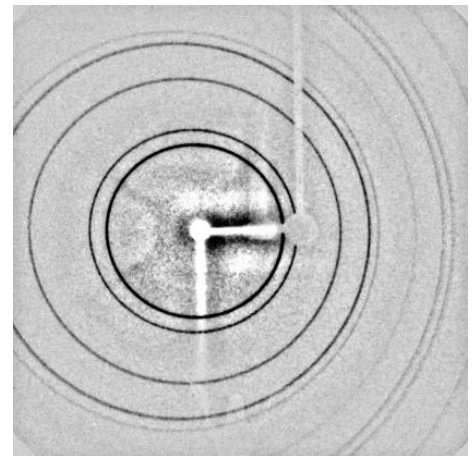
ressort la compétence de l'utilisateur, son habileté et sa connaissance de l'échantillon qui interviennent.

Dans certains domaines, on veut simplement savoir si l'on n'a que la ou les phases prévues et pas d'autre (notamment, problème des polymorphes) dans le suivi de la production pharmaceutique. Dans ce contexte, il suffit d'établir une liste de pics sur le diffractogramme du produit inconnu, que l'on compare à une liste de pics établie sur le diffractogramme d'un produit étalon (c'est-à-dire dont la composition chimique est maîtrisée) [31].

Pour analyser par DRX On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X



**FIGURE III-5 :** Image obtenue lors d'une exposition d'un monocristal à un faisceau de rayons X.



**FIGURE III-6 :** Image obtenue lors d'une exposition d'une poudre cristalline à un faisceau de rayons X.

### III.5. Le microscope électronique à balayage MEB

#### III.5.1. Définition

Le microscope électronique à balayage est un microscope électronique qui permet de visualiser des objets en relief. Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique.

Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60 [32].

### III.5.2. Principe

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. En principe un microscope électronique à balayage possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétrodiffusés et un de photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

### III.5.3. Fonctionnement

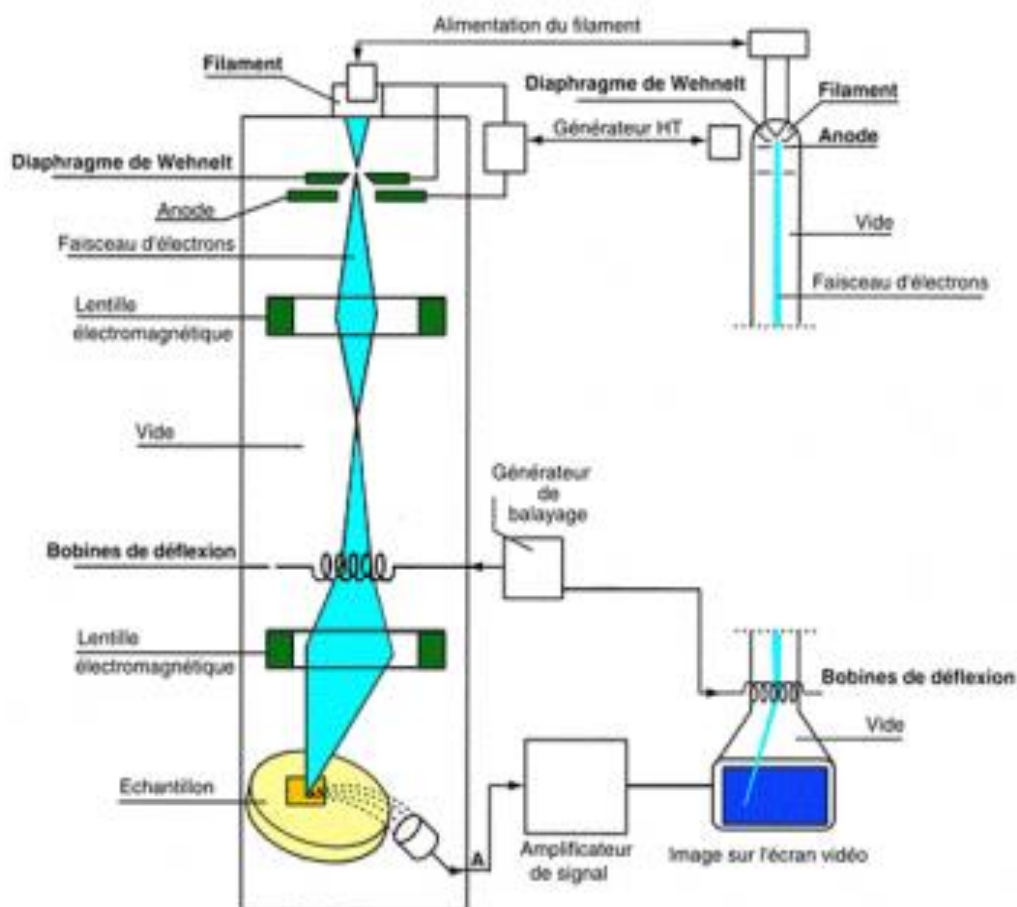


FIGURE III-7 : Fonctionnement d'un Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour scanning electron microscopy) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief [32].

La préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage). L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet.

# Chapitre IV :

## Résultats & Discussion

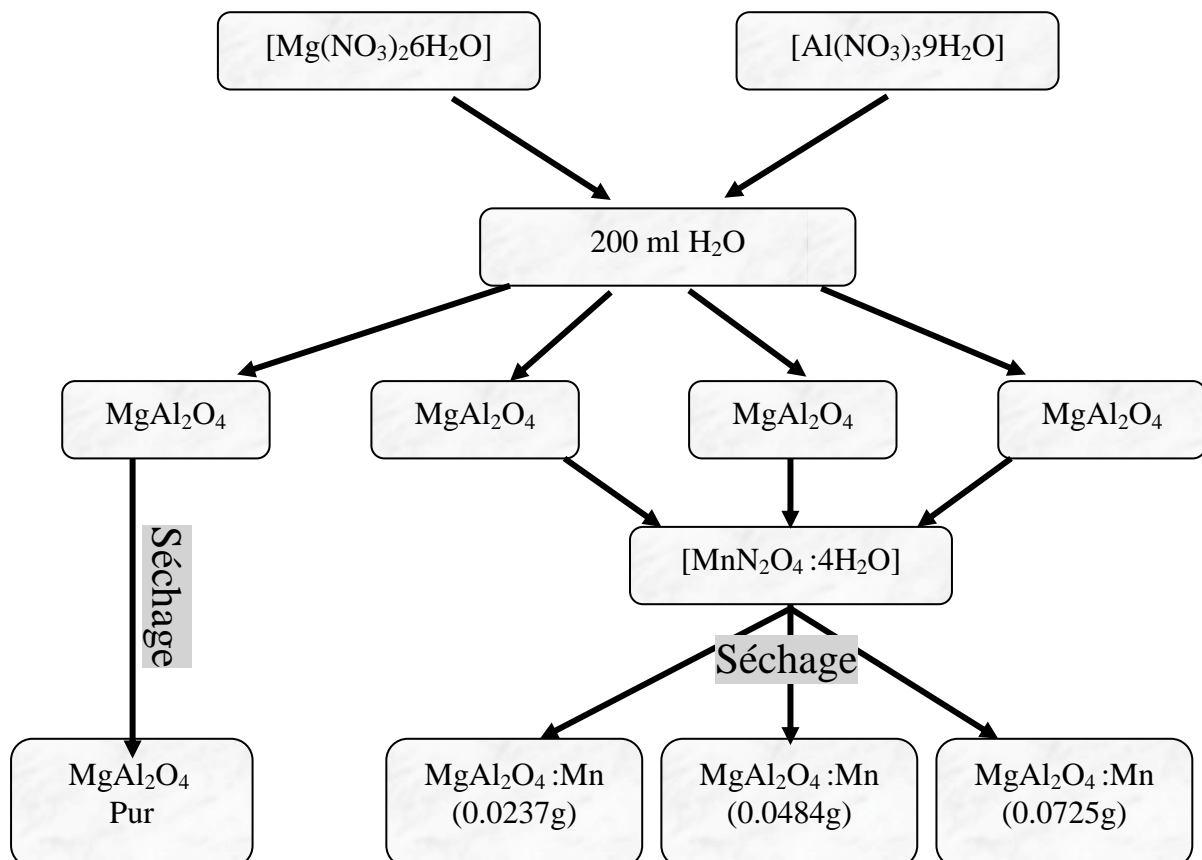
### IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons synthétiser et caractériser des échantillons à base d'aluminate de magnésium ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Les échantillons obtenus seront dopés par différentes concentrations des ions  $\text{Mn}^{+2}$ , les propriétés optiques de nos échantillons seront étudiées par la spectroscopie UV-Visible et le FT-IR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy).

### IV.2. Mode d'élaboration

Pour préparer l'aluminate du magnésium ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) nous avons pris comme précurseur le nitrate de magnésium [ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] et le nitrate d'aluminium [ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ], le solvant utilisé pour atteindre ce but est l'eau distillée (DW). Comme première étape nous avons pris 7.8g du [ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] et 23.2g du [ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] dans 200ml de l'eau distillé, puis on agite pendant trois heures, à la température ambiante.

L'étape suivante consiste à préparer quatre échantillons ; le premier est le  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  pur, les trois autres sont des échantillons dopés par différentes concentrations des ions  $\text{Mn}^{+2}$ , le précurseur utilisé pour doper les échantillons est le nitrate de manganèse [ $\text{MnN}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]. La dernière étape est de sécher nos échantillons, on utilise un four de  $120^\circ\text{C}$  pendant trois jours. La Figure ci-dessous (**FIGURE IV-1**) représente le protocole d'élaboration de nos échantillons.



**FIGURE IV-1** : Protocol d'élaboration

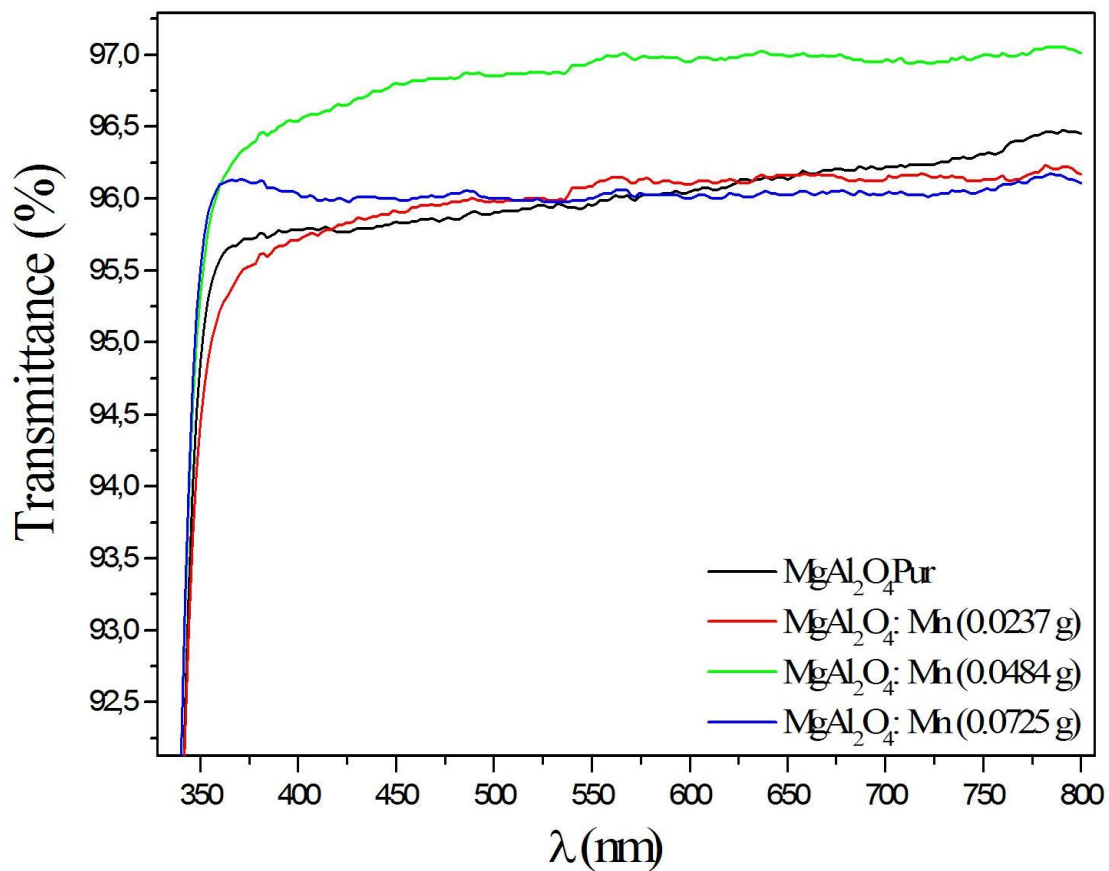
La dernière étape consiste à sécher les solutions à des températures comprises entre 80-130°C, pendant 03 jours pour avoir des produits finaux sous formes de poudres.

### IV.3. La spectroscopie UV-Visible

#### IV.3.1. Spectre de Transmittance

La Figure ci-dessous **FIGURE IV-2** représente la variation de la Transmittance (T) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , pour l'aluminate de magnésium  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  pur et dopés par différentes concentrations des ions de manganèse  $\text{Mn}^{2+}$ .

A partir de cette figure on observe que nos échantillons montrent une forte transmittance dans les deux domaines Ultraviolet et Visible, dans ce cas nous avons remarqué que la concentration de dopant n'influe pas sur les propriétés optiques du  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , cela peut être dû aux faibles quantités choisies.

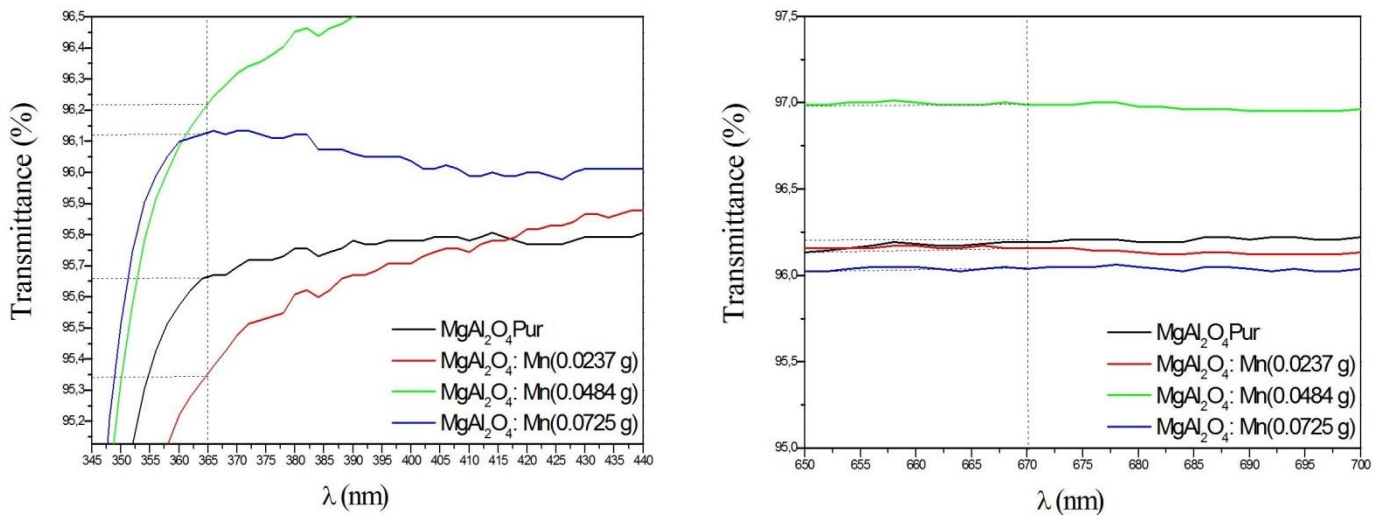


**FIGURE IV-2** : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$

Les valeurs de la transmittance (T) dans les deux régions Ultraviolet et Visible sont listées dans le tableau ci-dessous **TABLEAU IV-1**

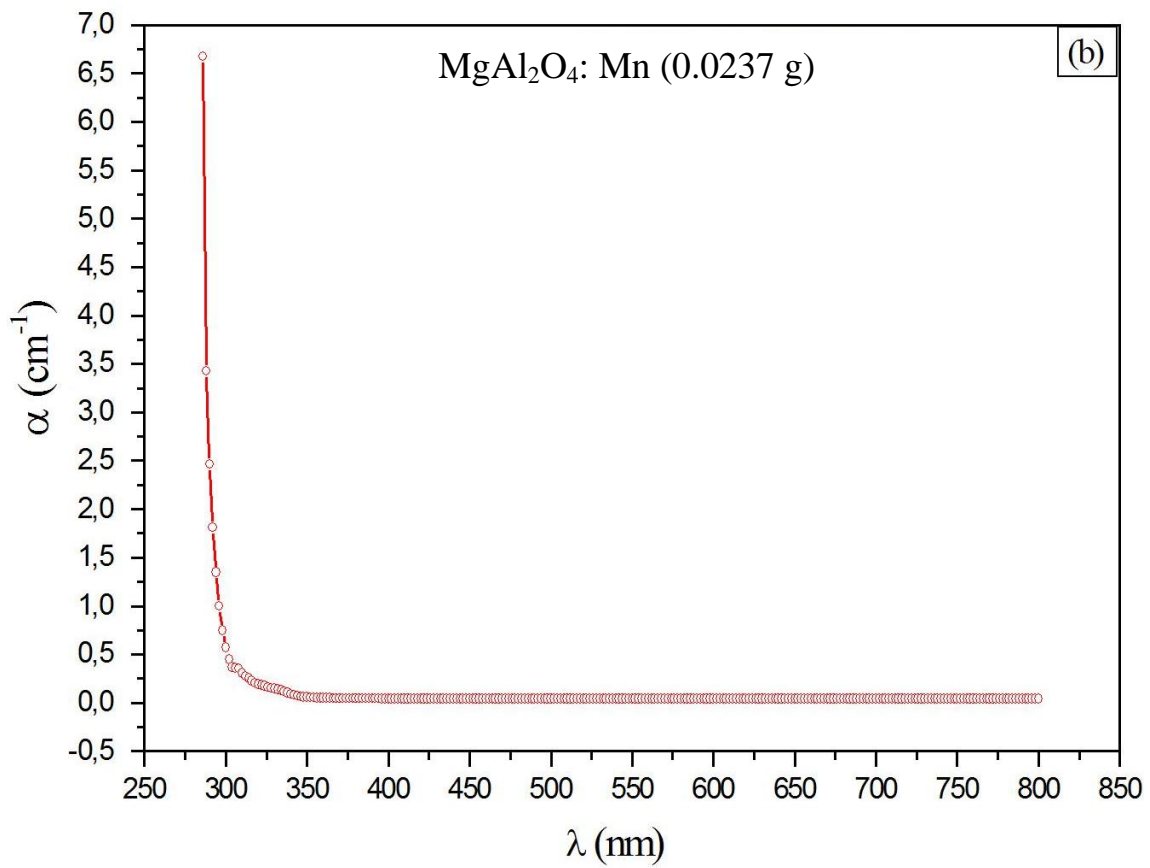
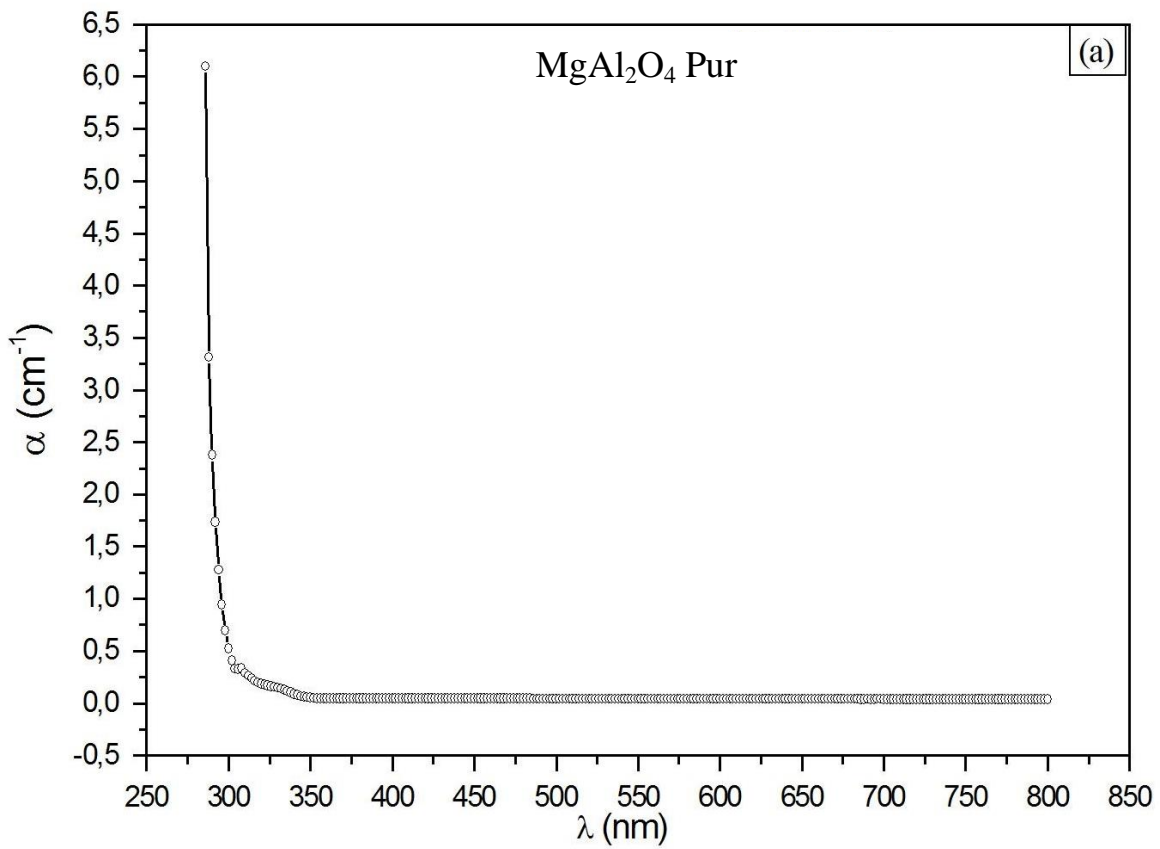
| Echantillon                                    | T(%) à $\lambda= 365$ nm | T(%) à $\lambda= 670$ nm |
|--|--------------------------|--------------------------|
| MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pur           | 95.65                    | 96.40                    |
| MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn (0.0237g) | 95.34                    | 96.25                    |
| MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn (0.0484g) | 96.22                    | 96.95                    |
| MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn (0.0725g) | 96.12                    | 96.07                    |

**TABLEAU IV-1** : Valeurs de la transmittance dans les deux regions UV et Visible

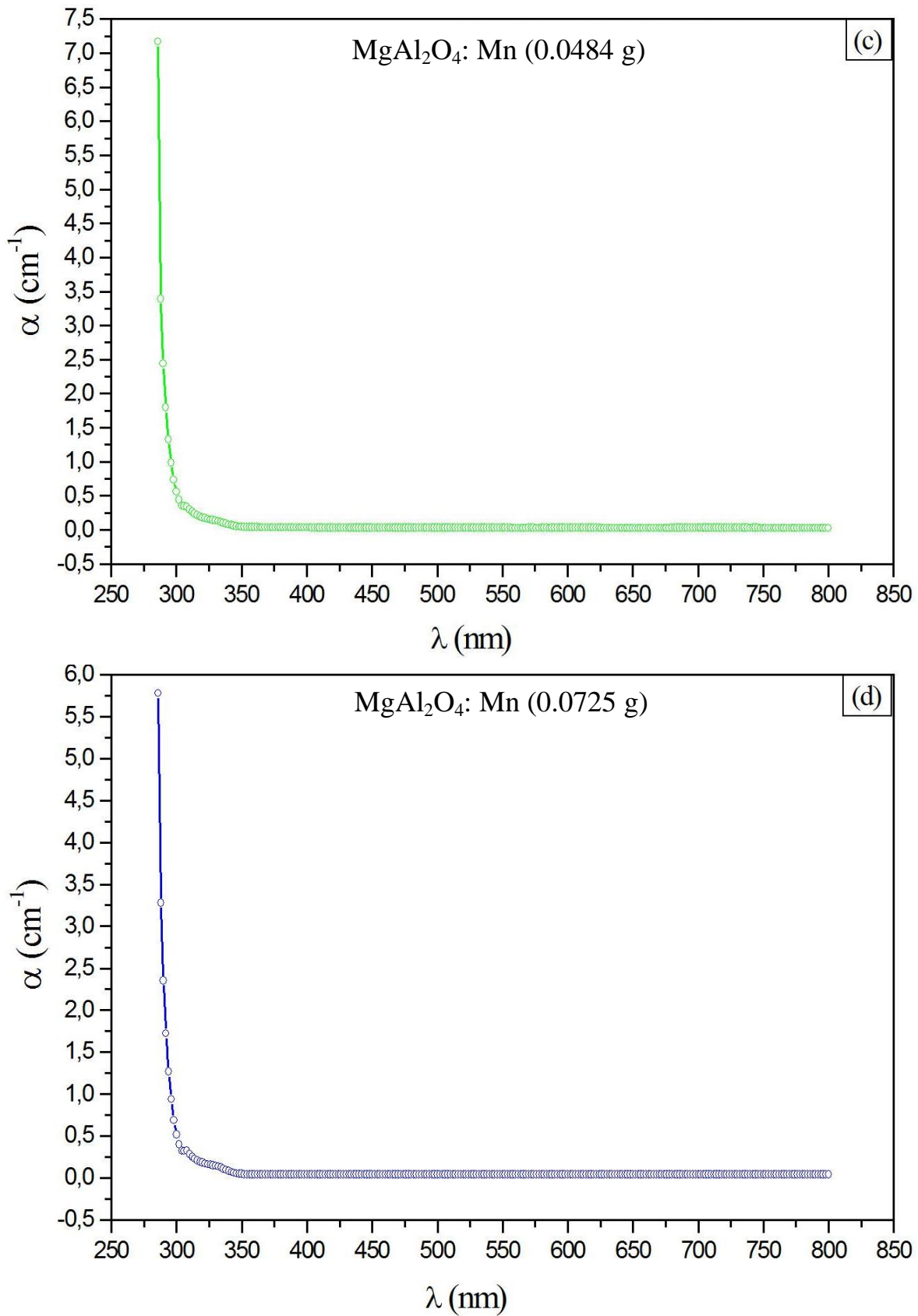


**IV.3.2. Variation des coefficients d’absorption en fonction de la longueur d’onde**

La figure ci-dessous **FIGURE IV-3** représente la variation des coefficients d’absorption en fonction de la longueur d’onde pour nos échantillons pur et dopés par différentes concentrations des ions Mn<sup>2+</sup>, à partir de ces courbes on observe que le coefficient d’absorption diminue au fur et à mesure que la la longueur d’onde augmente







**FIGURE IV-3 :** Variation des coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour : (a) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pur, (b) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn(0.0237g) , (c) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn(0.0484g) , (d) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn(0.0725g)

### IV.3.3. Détermination du gap optique

A partir de spectre de transmittance cité ci-dessus **FIGURE IV-3**, nous avons précédé à la détermination du gap optique, en se basant sur la relation du Tauc [Un diagramme de Tauc est utilisé pour déterminer la bande interdite optique, ou l'espace de Tauc, dans les semi-conducteurs. [33] L'espace Tauc est souvent utilisé pour caractériser les propriétés optiques des matériaux amorphes].

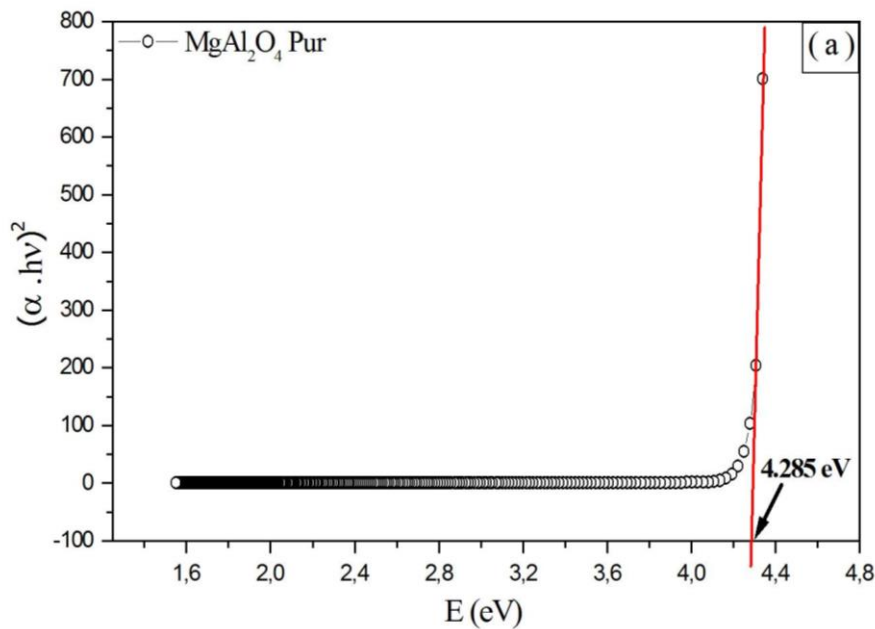
La détermination du gap optique  $E_g$  est basée sur le modèle proposé par Tauc [34,35], où  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption par :

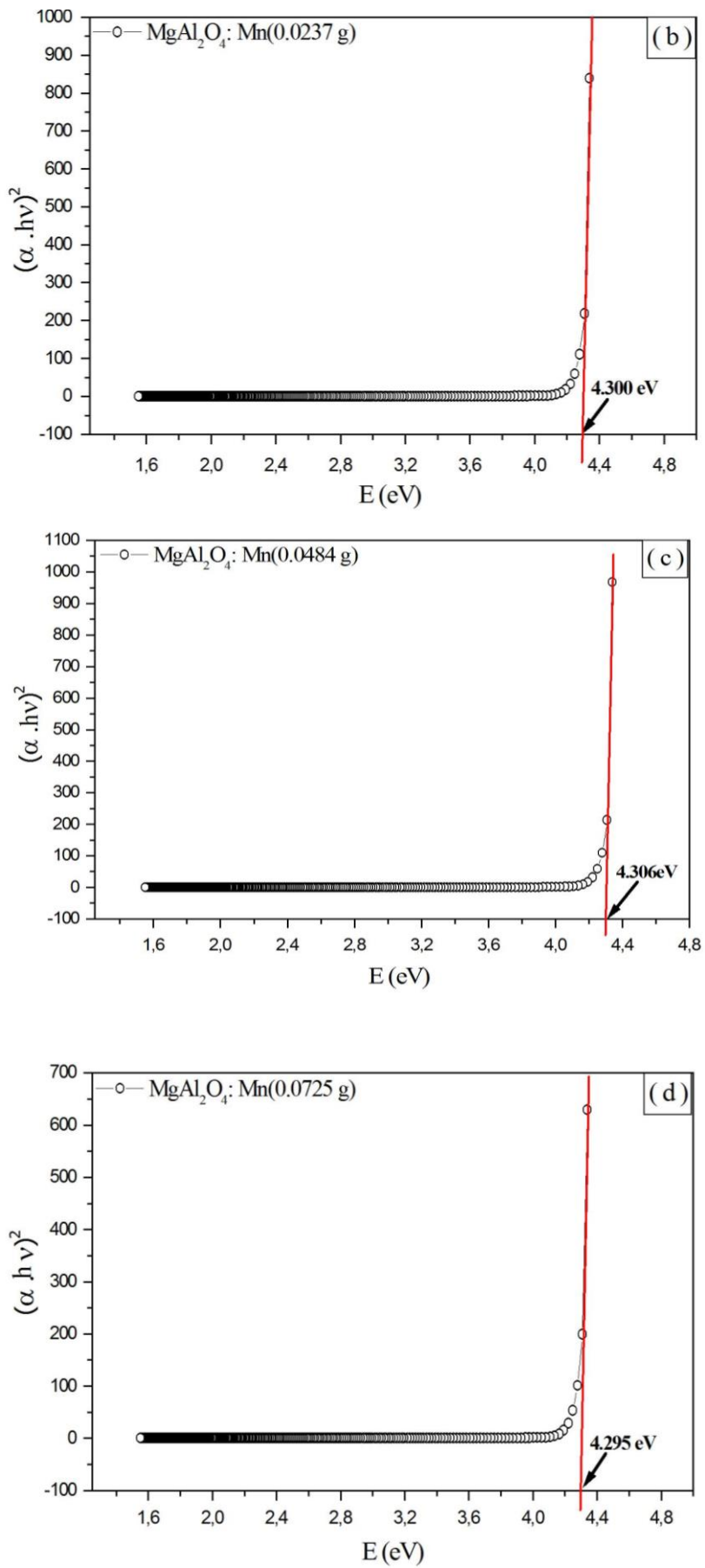
$$(\alpha E)^{1/2} = A (hv - E_g) \quad (\text{IV-1})$$

$A$  est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe,  $E_g$  est exprimé en eV,  $hv$  est l'énergie du photon en eV.

La figure IV-1 représente le tracé du  $(\alpha hv)^2$  en fonction de l'énergie ( $hv$ ), les valeurs du gap optique obtenues pour nos échantillons sont récapitulés dans le tableau ci-dessous

**TABLEAU IV-2**





**FIGURE IV-3 :** Détermination des valeurs du gap optique  
 (a) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pur, (b) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn(0.0237g) , (c) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn(0.0484g) , (d) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn(0.0725g)

| Echantillon                                    | $E_g$ (eV) |
|--|------------|
| MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pur           | 4.285      |
| MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn (0.0237g) | 4.300      |
| MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn (0.0484g) | 4.306      |
| MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn (0.0725g) | 4.295      |

TABLEAU IV-2 : Valeurs de gap optique calculé par la loi de Tauc

#### IV.4. La spectroscopie FT-IR

##### Spectre de Transmittance

La figure ci-dessous **FIGURE IV-4** représente le spectre de transmittance infrarouge (FT-IR), du MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pur, ce spectre a été obtenu en utilisant un spectromètre SHIMADZU FTIR8400, dont la gamme de balayage allant de 4000 , 450 cm<sup>-1</sup>.

Les différents complexes existant dans notre échantillon ont été illustrés sur cette figure, le tableau ci-dessous **TABLEAU IV-3** récapitule les valeurs de nombre d'onde associé.

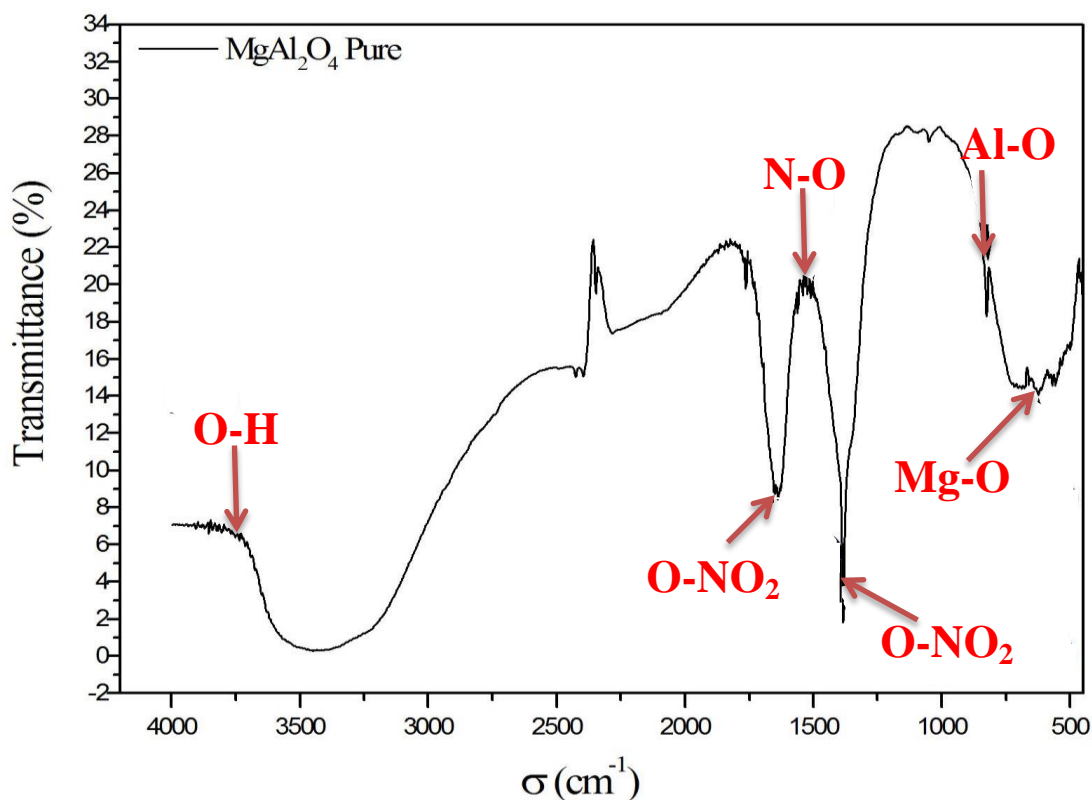
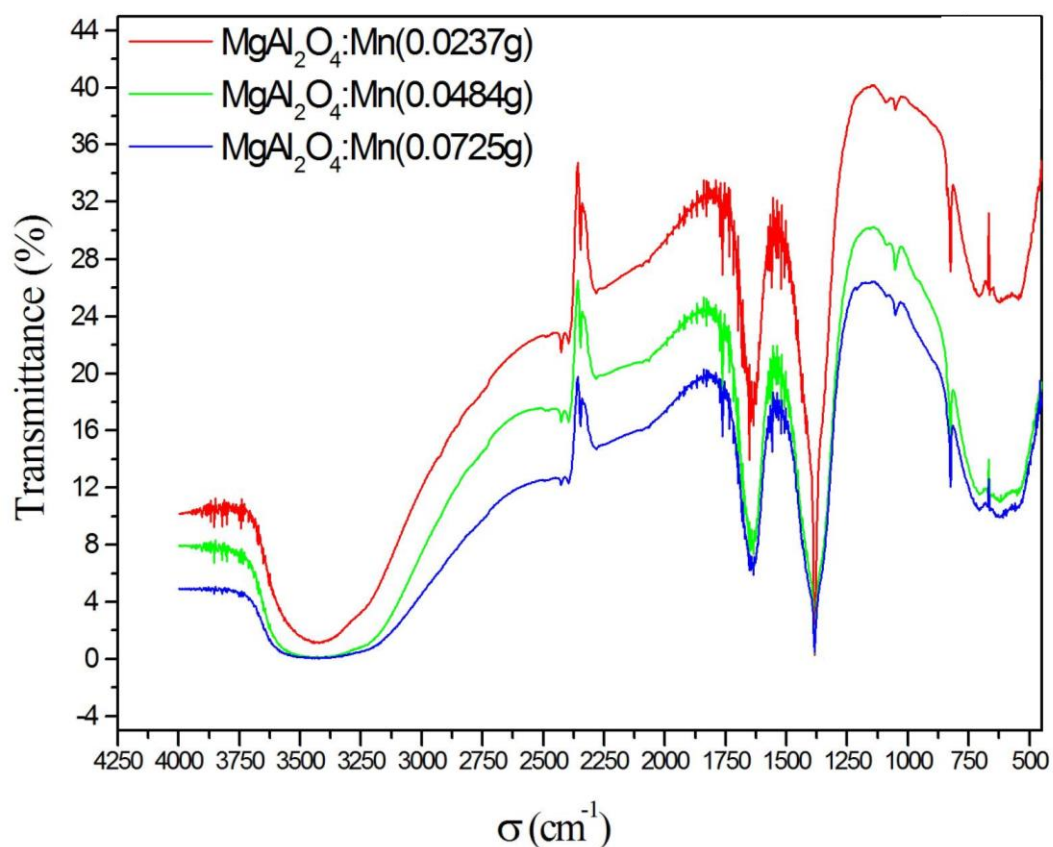


FIGURE IV-4 : Spectre de transmittance FT-IR du MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Pur

| Complexe          | Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Référence |
|-------------------|------------------------------------|-----------|
| Al-O              | 900                                | [36]      |
| Mg-O              | 670                                | [37]      |
| H <sub>2</sub> O  | 3652-3756                          | [38]      |
| N-O               | 1348-1527                          | [39]      |
| O-NO <sub>2</sub> | 1650-1600<br>1300-1250             | [40]      |
| Mn-O              | 520                                | [41]      |

**TABLEAU IV-3** : Fréquences de vibration des différent complexes existant dans nos échantillons

La **FIGURE IV-5**, représente la variation de la transmittance IR de nos échantillons dopés par différentes concentrations des ions  $\text{Mn}^{2+}$  en fonction du nombre d'onde. A partir de cette figure, nous avons localisé le complexe Mn-O de ces échantillons **FIGURE IV-5**.



**FIGURE IV-5** : Spectre de transmittance FT-IR du  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  dopés des trois échantillons

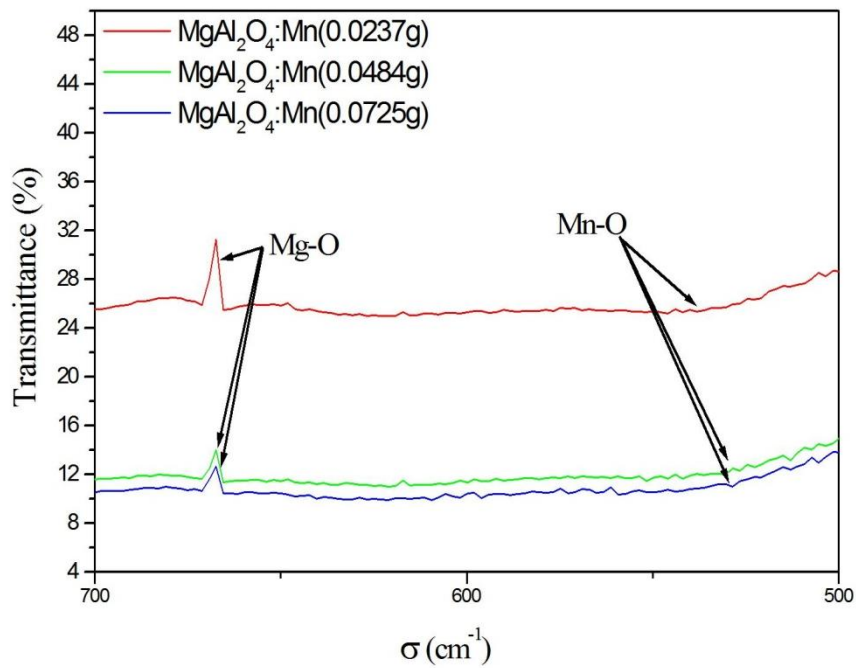


FIGURE IV-6 : Localisation du complexe Mn-O dans les trois échantillons  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  dopés

#### IV.5. Conclusion

Dans cette partie nous avons préparé des poudres du  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  pur et dopé par différentes concentrations des ions de Manganèse  $\text{Mn}^{2+}$ , par la méthode Sol-gel. Ces poudres ont été caractérisé par la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie FT-IR.

# Conclusion générale

### Conclusion Générale

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'aluminate de Magnésium ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ).

Dans notre travail nous avons choisi le procédé Sol-gel pour préparer le  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , dopé par différentes concentrations des ions de Manganèse  $\text{Mn}^{2+}$ . Les échantillons sont caractérisés par différentes techniques de caractérisation telle que l'UV-Visible et le FT-IR.

En ce qui concerne la spectroscopie UV-visible :

- Les valeurs de la transmittance étaient de l'ordre de 96% dans les deux régions UV et visible.
- Les valeurs du gap optique ont été déterminé en utilisant la formule de Tauc, la valeur moyenne est de l'ordre du 4.3 eV, dans ce travail une légère différence entre les valeurs calculées a été observée. Cette différence peut être due aux faibles quantités du dopant ( $\text{Mn}^{2+}$ ) utilisé.

A propos la spectroscopie FT-IR : les fréquences de vibrations de différents complexes tels que : Al-O, Mg-O, Mn-O,  $\text{H}_2\text{O}$ , N-O et le nitrate ( $\text{O-NO}_2$ ) .., ont été illustrés.



# **Références bibliographiques.**

## Références bibliographiques

---

- [1] Sawada, H., « An electron density residual study of magnesium aluminium oxide spinel », *Materials Research Bulletin*, vol. 30, n° 3, mars 1995, p. 341-345
- [2] Ganesh, I., Srinivas, B., Johnson, R., Saha, B. P. and Mahajan, Y.R., Effect of fuel type on morphology and reactivity of combustion synthesised  $MgAl_2O_4$  powders. *Br. Ceram. Trans.*, 2002, 101, 247–254.
- [3] [www.trans-techinc.com](http://www.trans-techinc.com) , consulté le 16/02/2017
- [4] Amélie Juhin . Propriétés électroniques et structurales du chrome en impureté dans les cristaux. Approche expérimental et théorique. Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés UMR-7590
- [5] Sickafus, K.E., J.M. Wills, and N.W. Grimes, Structure of Spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999. 82(12): p. 3279-3292
- [6] Marucco, J.-F., Exercices de Chimie des solides. EDP Sciences ed. 2006.
- [7] Finger, L.W., R.M. Hazen, and A.M. Hofmeister, High-Pressure crystal chemistry of spinel ( $MgAl_2O_4$ ) and magnetite ( $Fe_3O_4$ ): Comparisons with silicate spinels. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1986. 13(4): p. 215-220.
- [8] Nassira BENAMEUR . Elaboration et caractérisations d'un spinelle polycristallin à grains fins transparent dans le visible et l'infrarouge . Centre de Recherche et d'Etudes Européen de Saint-Gobain 2009. P.14
- [9] Zawrah, M.F., Investigation of lattice constant, sintering and properties of nano  $MgAl$  spinels. *Materials Science and Engineering A*, 2004. 382: p. 362-370.
- [10] Hallstedt, B., Thermodynamic Assessment of the System  $MgO-Al_2O_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 1992. 75(6): p. 1497-1507.
- [11] Harris, D.C., *Materials for Infrared Windows and Domes: Properties and Performance*. 1999: SPIE Optical Engineering Press, Bellingham
- [12] Harris, D.C., Durable 3-5 mm transmitting infrared window materials. *Infrared Physics & Technology*, 1998. 39(4): p. 185-201.
- [13] Bernard-Granger, G., C. Guizard, and N. Monchalain, Sintering of an ultra pure alumina powder : II. Mechanical, thermo-mechanical, optical properties and missile dome design. submitted to *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2009.
- [14] [Kit98] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7<sup>ème</sup> édition, Dunod, 1998.
- [15] [Qué88] Y. Quéré, *Physique des Références*, Ellipses, Paris, 1988.
- [16] [Agu88] F. Agullo-Lopez, C.R.A. Catlow, P.D. Townsend, *Points defects in materials* Academic press, 1988.
- [17] Nassira BENAMEUR, Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement, l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2009
- [18] Ting, C.-J. and H.-Y. Lu, Defect Reactions and the Controlling Mechanism in the Sintering of Magnesium Aluminate Spinel .*Journal of the American Ceramic Society*, 1999. 82(4): p. 841-848.

## Références bibliographiques

---

- [19] [en ligne]; disponible sur le site [https://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage\\_\(semi-conducteur\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_(semi-conducteur)) (date de consultation 08/04/0/2017)
- [20] Thierry BELMONTE, Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse, Traitements de surface des métaux par voie sèche et en milieu fondu , 10 sept. 2010
- [21] Disponible sur le site [https://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage\\_\(semi-conducteur\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_(semi-conducteur)) (date de consultation 08/04/0/2017)
- [22] Revue des Energies Renouvelables Vol 18 N°4 (2015) 54 – 719, Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications, A. Mennad , Unité de Développement des Equipements Solaires, UDES, Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER 42004, Tipaza, Algérie; (reçu le 20 Novembre 2015 - accepte le 28 Décembre 2015)
- [23] Institut de chimie et des matériaux Paris-Est-URM7182, Département Métallurgie Matériaux Inorganiques, Equipes de recherche, Groupe Electrochimie et Spectroscopie des Matériaux (GESMAT), Thèmes de recherche, Synthèse et électrochimie de nouveaux matériaux d'électrode positive pour accumulateur au lithium et lithium-ion
- [24] Article rédigé par Antoine Eloi (Professeur Agrégé de Chimie en Classes Préparatoires BCPST), édité par Nicolas Lévy (Responsable Editorial de Culture Sciences-Chimie).15/09/2012
- [25] Techniques expérimentales en Chimie, Anne Sophie Bernard et al.,Dunod , 2012
- [26] P. Griffiths et J.A. de Hasseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, Wiley-Blackwell, 2007, 2nd éd.
- [27] P. Griffiths et J.A. de Hasseth, Fourier Transform Infrared Spectrometry, Wiley-Blackwell, 2007, 2nd éd.
- [28] J. Chamberain, « The determination of refractive index spectra by fourier spectrometry », Infrared Physics, vol. 9, no 4, 1969, p. 189–209
- [29] <http://www.eaglabs.fr/cm/xrd.html> , consulté le 16/02/2017
- [30] A. W. Hull, A New Method of Chemical Analysis", , J. Am. Chem. Soc. "41", pp1168–1195 (1919)
- [31] Elements of X-ray Diffraction, B. D. Cullity, éd. Addison-Wesley, 1956, p 379
- [32] Ann-Lenaig Hamon et Paul Haghi-Ashtiani, Laboratoire MSSMat (Mécanique des Sols, Structures et Matériaux)
- [33] Stenzel, O. (2005). The Physics of Thin Film Optical Spectra: An Introduction. Springer. p. 214. ISBN 978-3-540-27905-1.
- [35] L. MIAO, P. JIN, K. KANEKO, A. TERAJ, N. NABATOVA-GABAIN and S. TANEMUA, "Preparation and characterization of polycrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub> thin films by magnetron sputtering",Appl. Surf. Sci. 212-213 (2003) 255-263.
- [36] M. M. ABDEL-AZIZ, I. S. YAHIA, L. A. WAHAB, M. FADEL and M. A. AFIFI, "Determination and analysis of dispersive optical constant of TiO<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films ", Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 8163-8170.
- [37] J.D. Guthrie,B.J. Sparr, « Infrared reflectancespectra of oxide films on aluminum-Magnesium alloys », book : Thin Solid Films, 15 June 1977

## Références bibliographiques

---

- [38] Florence Trouillet, Institut Français de l'Éducation (ifé), la spectroscopie infrarouge (I.R) 12 Octobre 2010.
- [39] MetinAk, Burcin Gacal, BarisKiskan, Middle East Technical University, Department of Chemistry, 06531 Ankara, Turkey ;Pamukkale University, Department of Chemistry, 20017 Denizli, Turkey ; « Enhancing electrochromic properties of polypyrrole by silsesquioxanenanano cages », April 2008
- [40] Université Mohammed V-Agdal/Faculté des Sciences/SMC5/SPECTROSCOPIE / TABLES DES FREQUENCES DE VIBRATION CARACTERISTIQUES EN IR
- [41] Facile Synthesis of MnO<sub>2</sub>/graphene electrode by two-steps electrodeposition for energy storage application; S. Mohamed, M. Suzuki and A. A. El-Moneim, Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 8340- 8354.