

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



Faculté des Sciences de la Matière
Département de chimie

Mémoire

Présenté par :

Mr. MEBAREK Mokhtar

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Physique des Matériaux

Sujet :

**Synthèse, caractérisation et modélisation des propriétés
physico-chimiques de l'oxyde de magnésium MgO.**

Soutenu le : 29 Mai 2016

Devant le jury:

Mr. DEBDAB Mansour	MCA	Président
Mr. LARABI Abdelkrim	MAA	Examineur
Mr. BADAOUI Mohamed	MAA	Examineur
Mr. KADARI Ahmed	MCA	Encadreur
Mr. MAHI Khaled	MAB	Co-encadreur

Remerciements

J'aimerais dans ces quelques lignes remercier toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué au bon déroulement de ces années, tout au niveau humain qu'au niveau scientifique.

Je tiens à remercier Monsieur Mansour DEBDAB, Maître de Conférences classe A à l'Université des Ibn Khaldoun de Tiaret pour avoir accepté de présider le jury de mon mémoire.

Je voudrais exprimer ma très profonde reconnaissance à Monsieur Ahmed KADARI, Maître de Conférences classe A, à l'Université des Ibn Khaldoun de Tiaret, pour m'avoir encadré durant cette année. Cette thèse doit beaucoup à son efficacité et sa rigueur. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée durant cette année et l'autonomie qu'il m'a laissé pour mener à bien ce sujet.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Khaled MAHI Maître Assistant classe A, à l'Université des Ibn Khaldoun de Tiaret, Co - Directeur de ce travail, pour ses conseils et ses encouragements.

Je remercie Monsieur Abdelkarim LARABI, Maître Assistant classe A, à l'Université des Ibn Khaldoun de Tiaret, Monsieur Mohamed BADAOU, Maître Assistant classe A, à l'Université des Ibn Khaldoun de Tiaret, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à toute l'équipe de formation de 2eme.M.chimie physique des matériaux sans oublier l'équipe des techniciens de labo de graduation, ainsi que celle de labo de recherche de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun Tiaret et à toutes les enseignants et les membres administratifs du Faculté de Science de la Matière

Je tiens finalement à remercier Ma petite famille et mes amies pour ses soutiens permanents, ses encouragements tout au long de cette année et pour avoir supporter mes changements d'humeur au gré de l'évolution de mes travaux.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à :

*A mes chères parents, Ma famille et A mon
encadreur Mr. KADARI Ahmed qui mérite tous mes
respects,*

Et à Tout mes amies,

Toute la promotion 2016 de Chimie

Physique des Matériaux.

*Et a' tout qui m'ont soutenu Durant mes années
d'études.*

Liste des figures

Figure I-1	schéma de bandes d'énergie d'un cristal parfait.	5
Figure I-2	Schéma de bandes d'un cristal réel.	6
Figure I-3	Types de défauts ponctuels dans un cristal.	8
Figure I-4	Mécanisme de migration lacunaire des atomes dans un réseau cristallin	9
Figure I-5	Variation de la concentration (fraction molaire X_l) des lacunes dans le cuivre en équilibre en fonction de la température.	10
Figure I-6	Défauts ponctuels dans les cristaux ioniques (exemple du NaCl).	11
Figure I-7	Géométrie des dislocations dans un cristal à réseau cubique	13
Figure I-8	Vue schématique au microscope optique d'une coupe effectuée dans un matériau polycristallin après polissage et attaque chimique.	14
Figure I-9	Types de joints.	15
Figure I-10	Classification des rayonnements	16
Figure I-11	Phénomène d'ionisation	17
Figure I-12	Phénomène d'excitation.	18
Figure I-13	Phénomène de freinage.	19
Figure II-1	Structure cristallographique de MgO.	22
Figure II-2	Un cation Mg^{2+} est entouré par six anions de O^{2-} .	22
Figure II-3	la carte JCPDS de spectre DRX de MgO.	23
Figure II-4	Structure de bande du MgO.	24
Figure II-5	Densité d'état du MgO.	25
Figure III-1	Mécanismes d'émission thermoluminescence des centres F et F^+ dans MgO.	36
Figure III-2	Mécanisme d'émission du chrome Mn^{3+} dans MgO.	36
Figure III-3	Le dispositif utilisé dans la mesure de l'intensité lumineuse.	42
Figure IV-1	Différentes mises en forme des matériaux issues du procédé sol-gel	48
Figure IV-2	L'influence de catalyseur sur la forme des amas.	55
Figure V-1	Protocole d'élaboration des poudres de MgO pur et dope Mn.	60
Figure V-2	Schéma de principe du spectrophotomètre.	62
Figure V-3	Spectrophotomètre UV-visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux.	62
Figure V-4	Spectres de transmission de l'oxyde de magnésium (MgO) pure et dopé par différentes concentration du manganèse (Mn : 1, 2, 3 et 5%).	63
Figure V-5	Détermination du gap optique du : (a) MgO pure, (b) MgO : Mn (1%), (c) MgO : Mn (2%), (d) MgO:Mn (3%) et (e) MgO : Mn (5%).	66
Figure V-6	Variation du Coefficients d'absorption α (cm^{-1}) on fonction de l'énergie E (eV).	68

Figure V-7	Variation du coefficient d'absorption α (cm^{-1}) on fonction de la longueur d'onde λ (nm).	68
Figure V-8	(1) Variation d'absorbance des poudre de MgO pure et MgO dopé Mn on fonction de la longueur d'onde. (2) Spectre d'évolution de la longueur d'onde maximale (λ_{max}) on fonction de taux de dopage du Mn.	69
Figure V-9	Le spectre d'évolution de l'énergie de gap (E_g) on fonction de taux de dopage.	70
Figure V-10	Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.	72
Figure V-11	Spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400.	74
Figure V-12	Variation de la transmittance (T%) en fonction de nombre d'onde (σ).	75
Figure V-13	Variation de l'absorbance (Abs %) en fonction de nombre d'onde (σ).	76
Figure V-14	Anticathode.	77
Figure V-15	La chambre de Debye-Scherrer.	80
Figure V-16	Spectre DRX de l'oxyde de magnésium dope manganèse (MgO:Mn (5%)).	81
Figure V-17	Un diagramme représentant le modèle de la TL étudié.	83
Figure V-18	Organigramme de calcul numérique.	86
Figure V-19	La courbe thermoluminescence modélise de MgO.	87
Figure V-20	Paramètres caractérisant pour la méthode de Chen.	88
Figure V-21	Déconvolution de la courbe de thermoluminescence représenté dans la figure V-19.	89
Figure V-22	Paramètres caractérisant du premier pic TL solent la méthode de Chen.	89



Liste des tableaux

Tableau II-1	Les propriétés générales de l'oxyde de magnésium.	26
Tableau III-1	Mécanismes d'émission thermoluminescence dans l'oxyde de magnésium proposés dans la littérature.	35
Tableau III-2	Positions et profondeurs de piège mesurées pour les principaux pics obtenues dans la littérature.	37
Tableau III-3	Principales bandes d'émissions observées dans l'oxyde de magnésium (MgO).	40
Tableau V-1	Valeurs du gap optique calculé à partir de la relation de Tauc	67
Tableau V-2	Groupements fonctionnels observés pour les différentes poudres de MgO.	76
Tableau V-3	Les longueurs d'ondes des anticathodes.	78
Tableau V-4	Paramètres cristallographiques calculés à partir du spectre DRX.	82
Tableau V-5	Ensembles des paramètres physiques des pièges utilisés dans ce model numérique.	87
Tableau V-6	Ensembles des paramètres physiques des pièges pour la méthode de Chen.	90

Liste des abréviations

BV	La bande de valence.
BI	La bande interdite.
BC	La bande de conduction.
MgO	L'oxyde de magnésium.
Mn	Manganèse.
TL	La thermoluminescence.
CFC	Cubique à Face Centré.
TSC	Conductivité Thermiquement Stimulée.
CCD	Charge Coupled Devis.
Sol-gel	Solution-Gélification.
COD	Cristallography Open Data.
FWHM	full width half maximum
RK-4	Runge-Kutta d'ordre 4



Sommaire

Introduction générale.....1

Chapitre I : Interaction rayonnements matière

I.1 Introduction.....	3
I.2 Structure cristalline	4
I.2.1 Le cristal parfait	4
I.2.2 Le cristal réel.....	6
I.3 Défauts de la structure cristalline.....	7
I.3.1 Défauts ponctuels.....	8
I.3.1.1 Lacunes et atomes étrangers	8
I.3.1.2 Concentration des défauts ponctuels.....	10
I.3.1.3 Défauts ponctuels dans les solides ioniques et dans les polymères organiques ..	11
I.3.2 Défauts linéaires ou dislocations	12
I.3.3 Défauts bidimensionnels	14
I.3.3.1 Joints de grains.....	14
I.4 Généralités sur les rayonnements.....	15
I.4.1 Définition et classification	16
I.4.2 Généralités sur les effets des rayonnements	16
I.4.2.1 Le phénomène d'ionisation.....	17
I.4.2.2 Le phénomène d'excitation.....	18
I.4.2.3 Rayonnement de freinage.....	18
I.5 Effet des radiations sur le cristal	19

I.5.1 Piégeage et dépiégeage	19
I.5.2 La recombinaison	20

Références bibliographiques Chapitre I

Chapitre II : L'oxyde de magnésium MgO

II.1 Introduction	21
II.2 L'oxyde de magnésium	21
II.3 Structure Cristallographique du MgO	21
II.4 Structure de bande du MgO.....	23
II.5 Propriétés physico-chimiques.....	25
II.6 Propriétés thermoluminescence du MgO	27
II.7 Production et utilisations	27
II.8 L'effet de la température sur les propriétés du MgO.....	28
II.9 Méthodes de préparation	29
II.10 Défauts ponctuels dans MgO.....	29
II.10.1 Défauts intrinsèques	30
II.10.1.1 Lacunes anioniques.....	30
II.10.1.2 Lacunes cationiques.....	30
II.10.2 Défauts extrinsèques.....	30
II.10.2.1 Cations trivalents	31
II.10.2.2 Cations bivalents.....	31
II.10.2.3 Cations monovalents.....	31

Références bibliographiques Chapitre II

Chapitre III : Propriétés Thermoluminescence du MgO

III.1 La thermoluminescence.....	32
III.2 Historique de la thermoluminescence du MgO.....	32
III.3 Mécanismes de la thermoluminescence proposés.....	33
III.4 Identification des centres pièges et centres de recombinaison.....	37
III.4.1 Emission des centres F et F ⁺	38
III.4.2 Emission du chrome Cr ³⁺	38
III.4.3 Emission du fer (Fe ³⁺).....	39
III.5 Dispositif Expérimental.....	42
III.5.1 Source d'irradiation (UV).....	42
III.5.2 Système de chauffage.....	43
III.5.3 Système de détection.....	43
III.5.4 Système informatisé.....	44
III.6 Analyse spectrale.....	44

Références bibliographiques Chapitre III

Chapitre IV : La Technique Sol-gel

IV.1 Introduction.....	46
IV.2 Le Sol.....	46
IV.3 Le gel.....	47
IV.3.1 Les gels physiques (déstabilisation d'une solution colloïdale).....	47
IV.3.2 Les gels chimiques (voie polymérique).....	48
IV.4 Principe.....	48

IV.5 Mécanisme réactionnels	49
IV.5.1 Hydrolyse	49
IV.5.2 La condensation	50
IV.6 Stabilisation du sol	51
IV.7 La transition Sol-gel.....	51
IV.8 La réactivité des alcoxydes	52
IV.9 Facteurs influençant la cinétique des réactions.....	53
IV.9.1 La température	53
IV.9.2 Le solvant	53
IV.9.3 Le catalyseur	54
IV.9.4 Le choix de l'alcoxyde	55
IV.9.5 Le taux d'hydrolyse	55
IV.9.6 La nature du centre métallique.....	56
IV.10 Traitement Thermique.....	56
IV.10.1 Séchage	56
IV.10.1.1 Xérogels	57
IV.10.1.2 Aérogels	57
IV.11 Avantages et inconvénients.....	57
IV.11.1 Les avantages du procédé sol-gel.....	57
IV.11.2 Les limites du procédé sol-gel	58

Références bibliographiques Chapitre IV

Chapitre V: Résultats et discussions

V.1 Le mode opératoire.....	59
V.2 Spectroscopie UV-visible.....	61
V.2.1 Préparation de l'échantillon caractérisé.....	63
V.2.2 Détermination du gap optique	64
V.2.3 Coefficients d'absorption	67
V.2.4 Influence du dopant	69
V.3 Spectroscopie FT-IR.....	71
V.3.1 Principes	71
V.3.2 Sources les plus utilisées	72
V.3.3 Modes de vibration.....	73
V.3.4 Préparation de l'échantillon caractérisé.....	74
V.4 La diffraction des rayons X.....	77
V.4.1 Principe de production des rayons X.....	77
V.4.2 Méthodes de diffraction sur poudres	78
V.4.2.1 Principe de la méthode	79
V.4.3 L'analyse par diffraction des rayons X	81
V.5 Modélisation numérique.....	83
V.5.1 Introduction	83
V.5.2 Définition du modèle.....	83
V.5.3 Méthode de résolution	84
V.5.4 Organigramme de calcul numérique	86

V.5.5 Méthode de Chen..... 88

Références bibliographiques Chapitre V

Conclusion générale.....91

Annex

Résume



*Introduction
Générale*

Introduction générale

Introduction générale

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

La méthode Sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique [Taw02, Art01], l'électronique [Ban93], les biomatériaux [Pta98], les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [Pil01].

La luminescence s'applique à toute substance capable d'émettre une radiation lumineuse pendant et après excitation par des sources d'irradiation diverses (UV, X,...). Elle englobe les deux phénomènes de fluorescence et de phosphorescence ; le premier s'adresse à une émission de courte durée alors que le second montre une persistance supérieure à la microseconde. Les solides inorganiques présentent souvent la coexistence de ces deux phénomènes et une classification a été établie en se référant au mode d'excitation ; on parle ainsi de photoluminescence, thermoluminescence, cathodoluminescence, radioluminescence..., pour ne citer que les principaux.

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

L'objectif principal de ce travail consiste à synthétiser des nanocristallines (sous forme de poudres) d'oxyde de magnésium pure et dopé par différentes concentrations du manganèse Mn, puis de voir l'influence de l'introduction de ces impuretés sur les propriétés optiques et structurales du MgO.

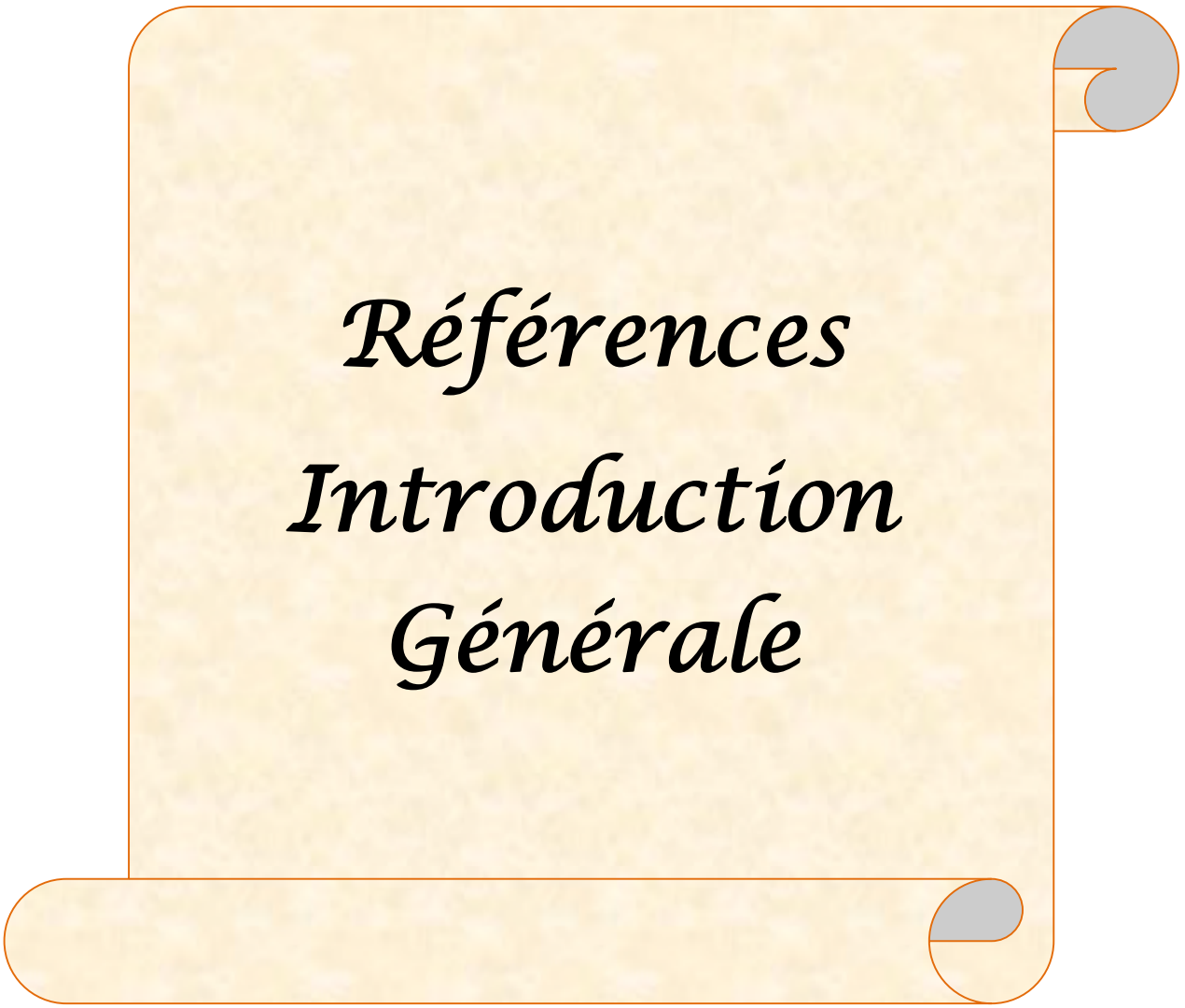
La connaissance de quelques propriétés physico-chimiques implique l'utilisation de certaines techniques de caractérisations et différentes méthodes d'analyses. Dans notre cas

Introduction générale

nous allons caractériser nos échantillons (obtenus par la méthode Sol-gel), par la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X (DRX).

Notre manuscrit est organisé de la façon suivante :

Le premier chapitre contient des généralités sur les différents types de cristaux ainsi que leurs défauts cristallins ; l'effet des rayonnements sur la matière (piégeage, dépiégeage et la recombinaison). Le deuxième chapitre présente un aperçu général sur l'oxyde de magnésium, sa structure, ses propriétés physico-chimiques et ses applications dans différents domaines. Les propriétés thermoluminescentes de l'oxyde de magnésium seront illustrées dans le troisième chapitre. Le mode d'élaboration (la technique Sol-gel) sera discuté dans le quatrième chapitre. L'interprétation physique des résultats obtenus dans ce travail, fait l'objet du cinquième chapitre. La dernière partie de ce mémoire est une conclusion générale qui récapitule l'ensemble des résultats obtenus dans notre travail.



Références
Introduction
Générale

Références bibliographiques Introduction General

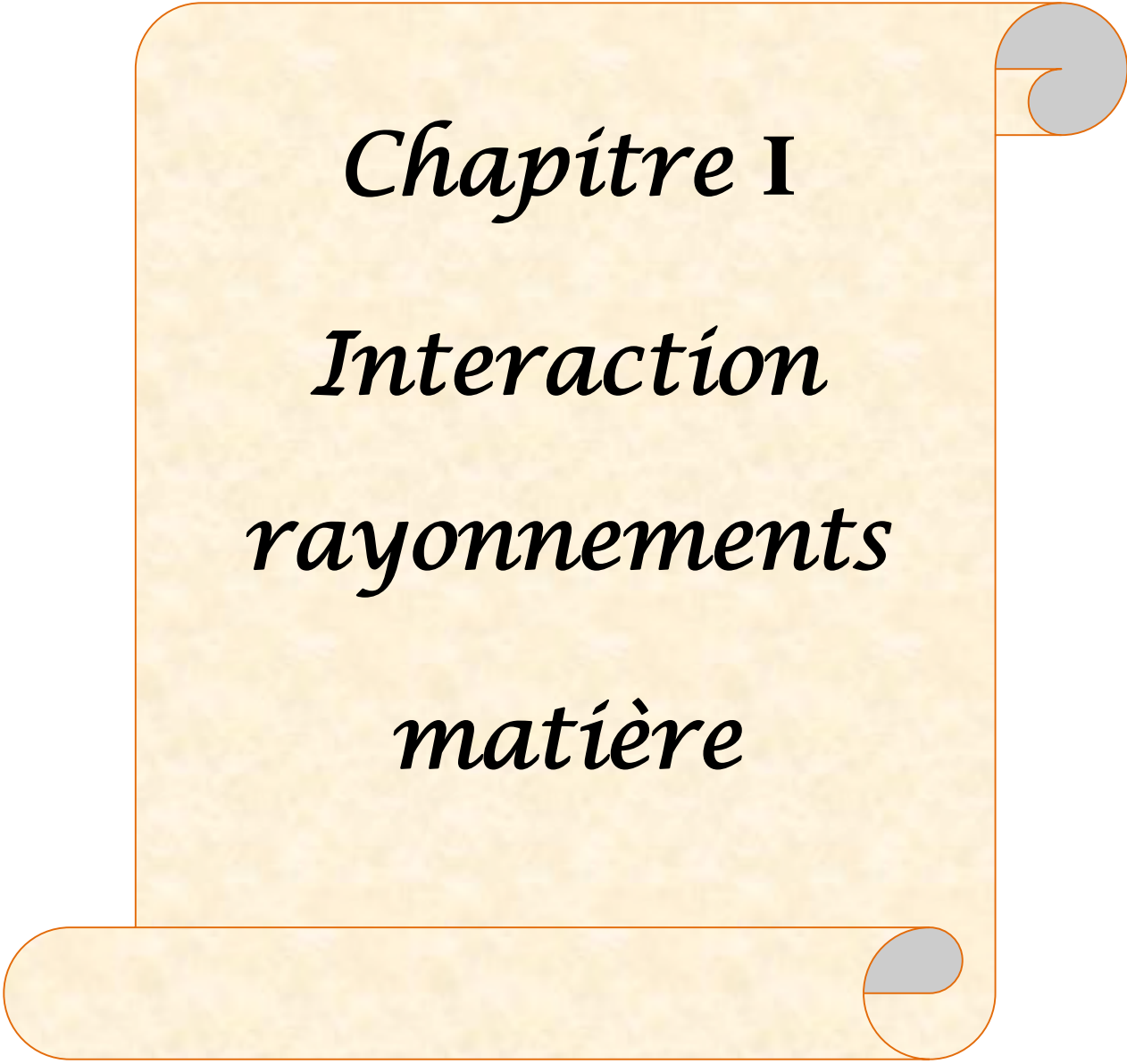
[Taw02] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Physica E 13, 403 (2002).

[Art01] M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, Nano letters. 1, 6, 309 (2001).

[Ban93] L. Banyai, S.W. Koch, « Semiconductors Quantum Dots »World Scientific Publishing, Singapore (1993).

[Pta98] V. Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. Foitzik, E. Lang, B. Bunsenges. Phys. Chem, 102, 85 (1998).

[Pil01] M.P. Piléni, Adv. Funct. Mater. 11, 323 (2001).



Chapitre I

Interaction

rayonnements

matière

I.1 Introduction

Les matériaux ont de tout temps défini le niveau de développement de notre civilisation. Les premiers pas de l'humanité ont ainsi été marqués par l'Age de la Pierre, du Bronze et du Fer. Aujourd'hui, ils jouent un rôle déterminant dans toutes les mutations technologiques. Quelle que soit sa spécialité, l'ingénieur ne peut ni concevoir, ni construire de nouveaux objets sans tenir compte des propriétés des matériaux qu'il utilise. C'est en général le comportement des matériaux qui limite les performances des machines et des équipements.

Les propriétés des matériaux sont définies par la nature des liaisons chimiques, l'arrangement atomique et la microstructure. L'étude des relations entre l'organisation à l'échelle atomique, la microstructure et les propriétés des matériaux, constitue le domaine de la *Science des Matériaux*. En plus de leur comportement l'utilisation des matériaux dépend également de leur disponibilité, de leur coût, de leurs méthodes de synthèse et de fabrication. L'emploi des matériaux est aussi conditionné par les méthodes de transformation, leur facilité de mise en forme et leur compatibilité avec l'environnement [Jea02].

Après avoir examiné de manière élémentaire les divers types de liaison existant entre atomes et molécules, nous analyserons succinctement l'arrangement plus ou moins ordonné des atomes et des molécules à l'état solide. Le concept de structure cristalline sera défini. L'état ordonné qui caractérise le cristal résulte de la répétition périodique d'une maille élémentaire. Pour relier la structure cristalline au comportement des matériaux, il est utile d'introduire une notation des plans et des directions cristallographiques.

L'état cristallin se rencontre dans la plupart des métaux et dans un nombre important de céramiques et de polymères organiques. L'état amorphe est par contre très fréquent dans un certain nombre de céramiques (verres minéraux) et de matériaux organiques (verres organiques, caoutchoucs) [Jea02].

I.2 Structure cristalline

Le cristal représente l'état de la matière le plus fréquemment rencontré dans les matériaux. Pour cette raison nous allons étudier de façon plus approfondie certains concepts liés à cette structure.

La cristallographie décrit l'architecture des cristaux, c'est-à-dire la répartition des atomes dans l'espace et les lois géométriques qui en fixent la position. Les solides cristallins sont donc caractérisés par un ensemble d'atomes arrangés périodiquement suivant les trois directions de l'espace dans un ordre strict qui définit la structure cristalline.

I.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 [Kit98]. 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 (Fig. I-1) et représente l'énergie nécessaire à un électron de valence pour accéder à la bande de conduction.

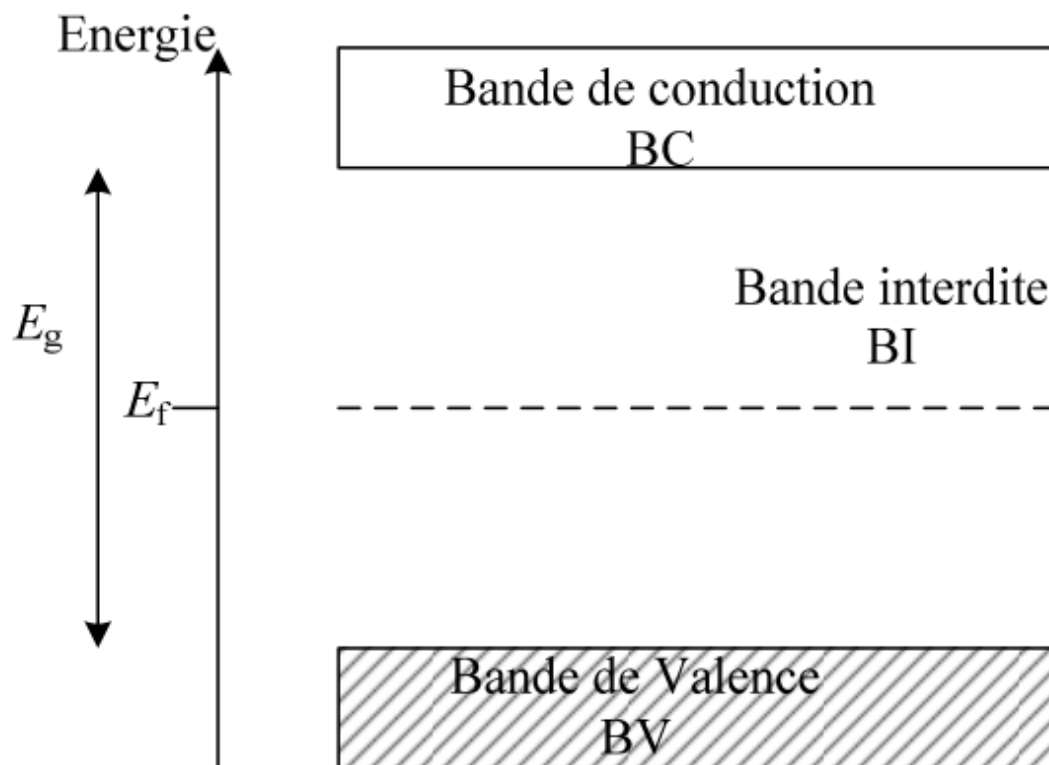


Figure I-1: Schéma de bandes d'énergie d'un cristal parfait.

Le niveau de Fermi d'énergie E_f , fixe le niveau énergétique maximal que les électrons peuvent atteindre à la température du zéro absolu (0 K). 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.2.2 Le cristal réel

Le cristal réel est un réseau d'atomes, dont la périodicité est perturbée ou rompue par des défauts. Si la perturbation est localisée au niveau d'un atome ou d'une maille élémentaire, on parle de défauts ponctuels [Agu88]. Lorsque les perturbations sont étendues au sein du réseau, on parle de défauts étendus [Qué88]. Il existe plusieurs types de défauts ponctuels comme la lacune, les atomes interstitiels ou encore les impuretés chimiques.

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 (Fig. I-2). 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.

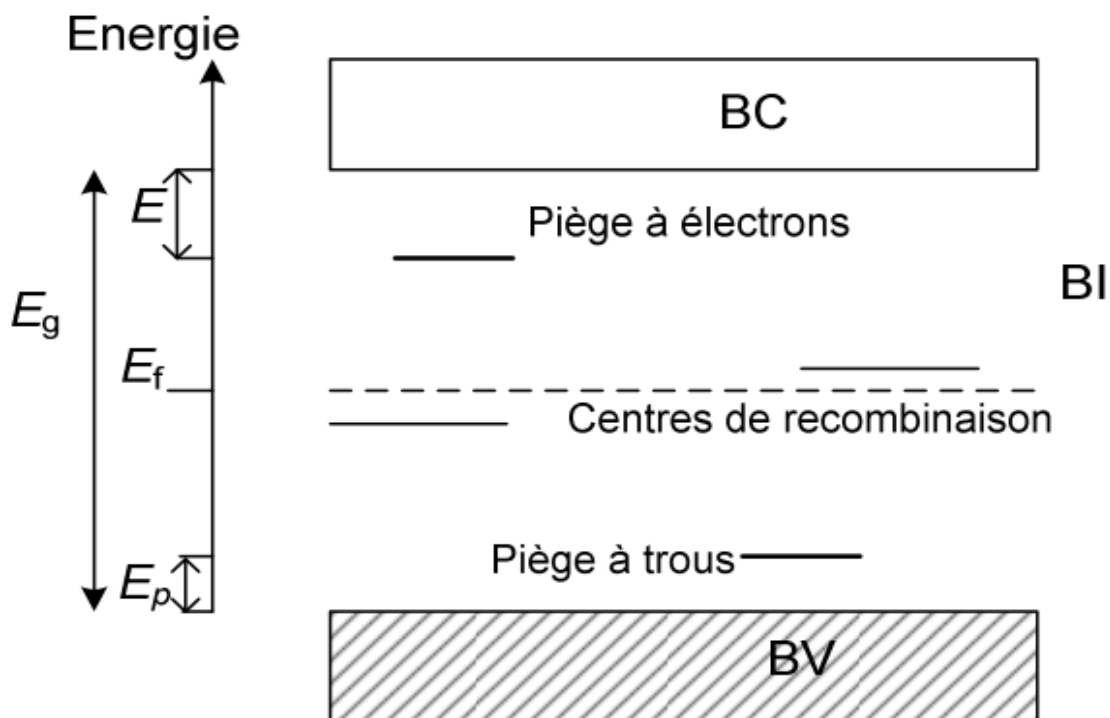


Figure I-2: Schéma de bandes d'un cristal réel.

Le schéma de bande de la figure I-2 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 .

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.3 Défauts de la structure cristalline

L'arrangement atomique cristal réel s'écarte localement de la structure du cristal idéal, en raison de la présence de défauts dans la structure cristalline. Ceux-ci modifient de manière considérable les propriétés des matériaux.

Un des aspects les plus importants de la science des matériaux est de caractériser ces défauts, d'analyser leurs effets sur les propriétés et d'étudier les méthodes permettant de les induire de manière contrôlée pour arriver à un comportement optimal des matériaux. Les défauts de structure couramment rencontrés dans les cristaux sont de trois types:

- Les défauts ponctuels sont de l'ordre de grandeur du volume d'un atome.
- Les défauts linéaires ou dislocations sont des perturbations de la structure du cristal situées le long d'une ligne d'atomes ou d'une rangée réticulaire.
- Les défauts bidimensionnels ou défauts plans mettent principalement en jeu des imperfections comme celles situées à l'interface séparant deux cristaux.

I.3.1 Défauts ponctuels

I.3.1.1 Lacunes et atomes étrangers

Lorsqu'un défaut existe à l'échelle d'un atome, on parle alors d'un défaut ponctuel (Fig. I-3), en dépit du fait que ce défaut occupe un certain volume. Comme tous les défauts, les défauts ponctuels déforment le réseau et génèrent un champ de contrainte dans le cristal qui englobe un volume largement plus grand que celui du défaut même. Celui-ci est représenté schématiquement par des flèches à la figure I-3. On distingue trois types principaux de défauts ponctuels:

- **La lacune** caractérise l'absence d'un atome d'un site normal du réseau cristallin (A).
- **L'interstitiel** apparaît lorsqu'un atome étranger de petite taille (B) s'insère dans les espaces vides du réseau cristallin. Lorsqu'un atome constitutif du cristal est placé en insertion, on a affaire à un auto-interstitiel (B').
- **L'atome en substitution** résulte du remplacement d'un atome constitutif du cristal placé en position régulière par un atome étranger (C, C').

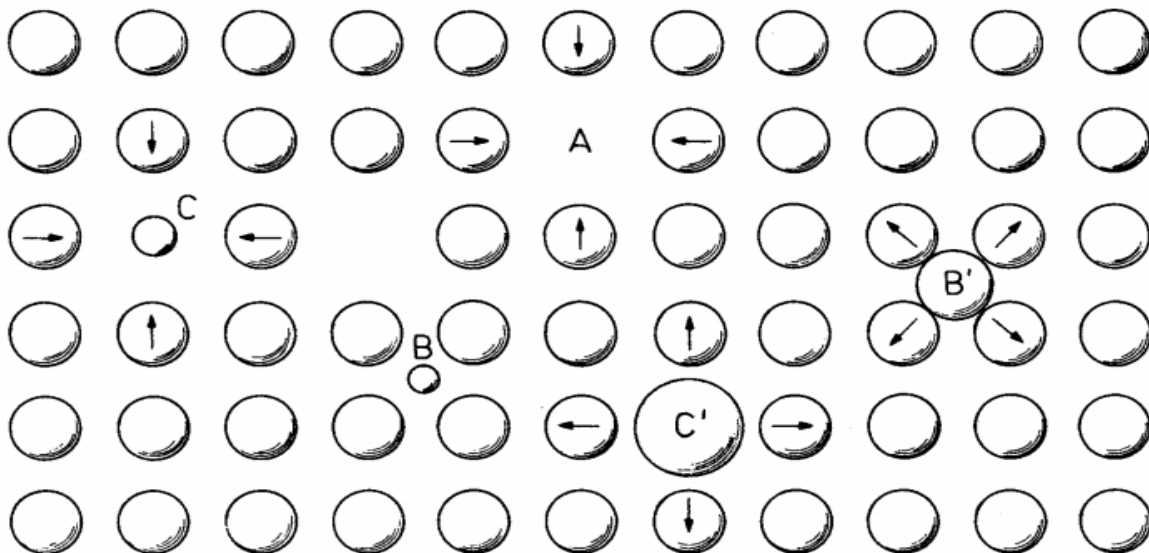


Figure I-3 : Types de défauts ponctuels dans un cristal: (A) lacune; (B) atome étranger interstitiel; (B') atome auto-interstitiel; (C, C') atomes étrangers en substitution.

Chapitre I Interaction rayonnements matière

Lacunes constituent un type de défaut ponctuel très important car elles facilitent le déplacement des atomes du cristal.

Ce phénomène appelé *diffusion* est esquissé à la figure I-4.

I.3.1.1.a La diffusion contrôle dans une large mesure le comportement

Des matériaux à haute température (fluage, traitements thermiques).

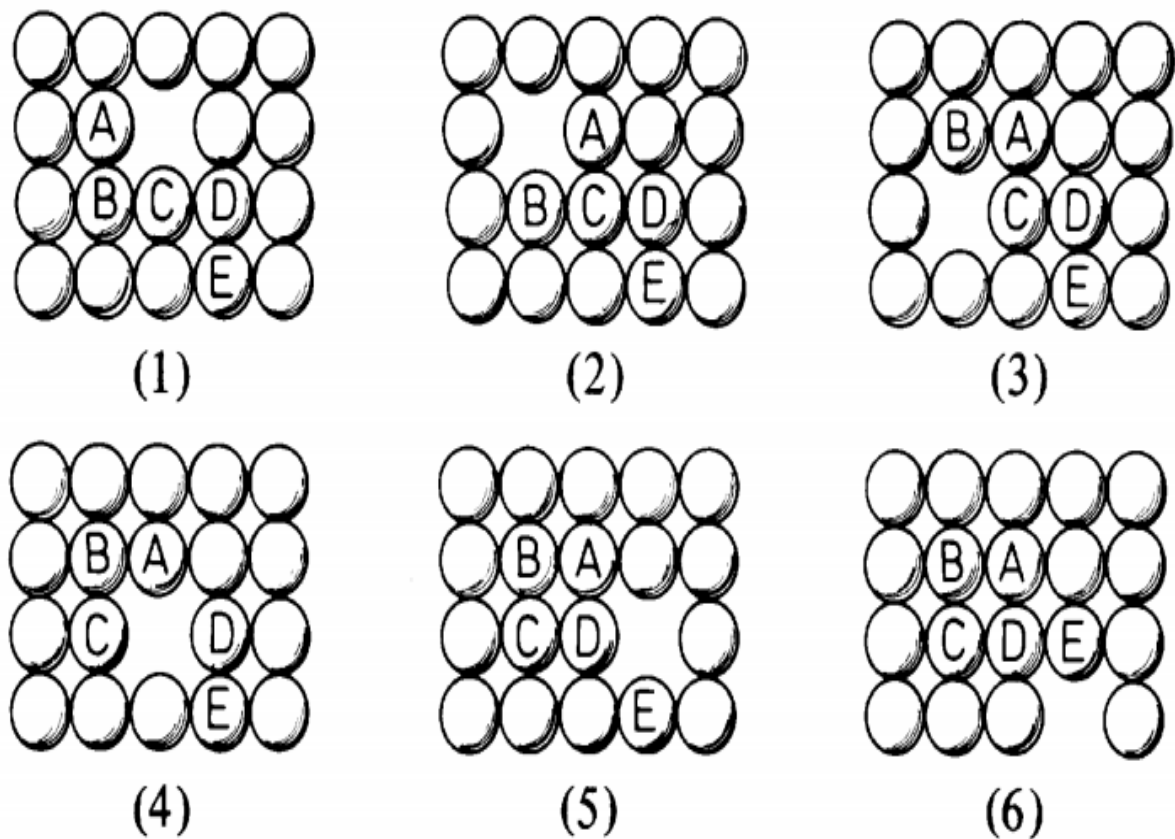


Figure I-4: Mécanisme de migration lacunaire des atomes dans un réseau cristallin: changement de position entre atomes et lacunes (1 à 6).

Chapitre I Interaction rayonnements matière

I.3.1.2 Concentration des défauts ponctuels

À chaque température, il existe une concentration d'équilibre en lacunes. Cette concentration d'équilibre (fraction molaire X_l), qui tend vers zéro lorsque la température approche de 0 K, augmente avec la température, comme on peut le voir à la figure I-5 pour le cuivre. Ainsi, on note qu'à la température de 1300 °C, proche de la température de fusion (1356 K), la concentration est voisine d'une unité pour 2500 sites (0,4 ‰). A cette température, il existe $3 \cdot 10^{19}$ lacunes par cm^3 de cuivre ($7,5 \cdot 10^{22}$ atomes cm^{-3}). A basse température, la concentration d'équilibre diminue fortement. Ainsi, pour le cuivre à l'ambiance $X_l = 10^{-17}$ contre $3 \cdot 10^{-4}$ au voisinage de la température de fusion.

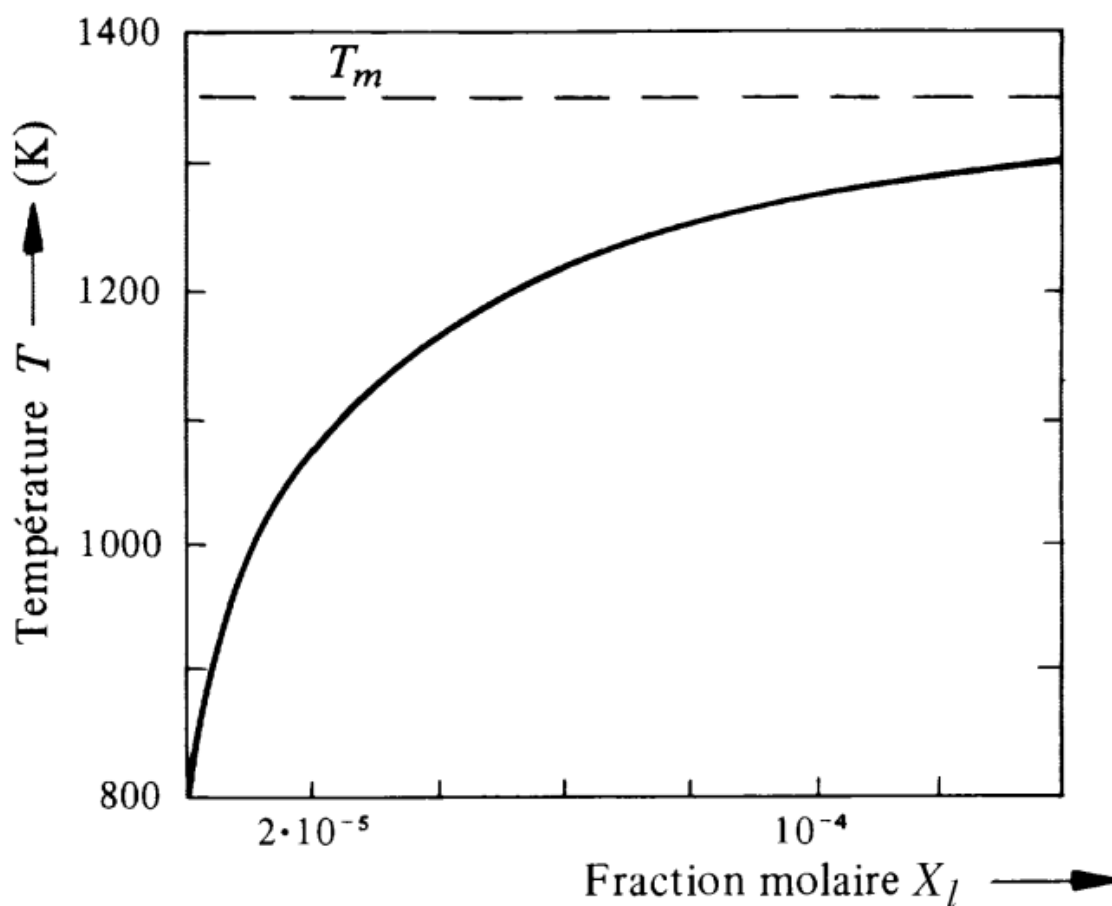


Figure I-5 : Variation de la concentration (fraction molaire X_l) des lacunes dans le cuivre en équilibre en fonction de la température.

Chapitre I Interaction rayonnements matière

1.3.1.3 Défauts ponctuels dans les solides ioniques et dans les polymères organiques

Dans les cristaux monoatomiques comme les métaux, les défauts ponctuels sont créés de manière indépendante les uns des autres. Dans les cristaux ioniques, la neutralité électrique doit être maintenue et les défauts sont créés par paires de signes opposés. Ainsi, on distingue les défauts de Schottky composés d'une lacune anionique et d'une lacune cationique, et les défauts de Frenkel constitués d'un ensemble formé d'une lacune (cationique ou anionique), et d'un ion (anion ou cation) interstitiel (Fig. I-6). Dans le cas des défauts de Schottky, la lacune créée par le départ d'un cation est chargée négativement tandis que celle créée par le départ d'un anion est chargée positivement. Dans le cas des défauts de Frenkel, il y a formation suivant le cas d'une lacune chargée négativement ou positivement tandis que l'atome en position interstitielle amène un excès de charge positive ou négative dans cette partie du cristal.

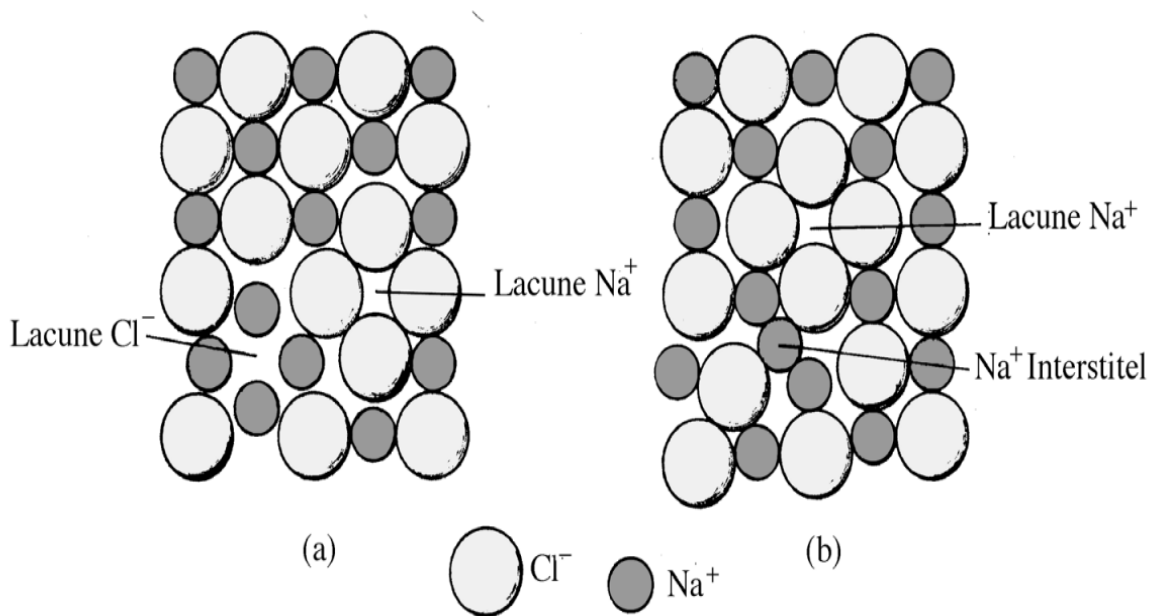


Figure I-6 : Défauts ponctuels dans les cristaux ioniques (exemple du NaCl): (a) présence de deux lacunes de charges opposées (défaut de Schottky); (b) formation d'une paire lacune-atome interstitiel (défaut de Frenkel).

I.3.2 Défauts linéaires ou dislocations

La dislocation est un défaut du cristal qui résulte d'une perturbation de la structure centrée autour d'une ligne (rangée réticulaire). Pour nous aider à percevoir la géométrie de ce défaut, imaginons l'expérience suivante: coupons un cristal à réseau cubique idéal (Fig. I-7 (a)) selon un plan ABCD en déplaçant sa partie supérieure d'une distance interatomique. Pour permettre de reformer les liaisons interatomiques, il est nécessaire que le déplacement s'effectue le long du plan de coupe ABCD. Il existe dans ces plans deux directions de déplacement particulières:

- Lorsque le déplacement des atomes est effectué dans une direction perpendiculaire à la ligne AB (Fig. I-7(b)), on comprime la partie supérieure du cristal et on observe la formation d'un plan réticulaire, ABEF qui se termine à l'intérieur du cristal le long de la *ligne de dislocation* (ligne AB). Ce plan d'atomes supplémentaires s'enfonce donc comme un coin dans le cristal, d'où le nom *dislocation-coin* donné à ce type de défaut. À l'extérieur du cristal, on observe la formation d'une marche CC'DD' dont la largeur caractérise le déplacement des atomes le long du plan de coupe.

- Si le déplacement des atomes se fait parallèlement à la ligne de dislocation AB (Fig. I-7 (c)), on induit une torsion hélicoïdale du cristal qui a la ligne AB comme axe. Ce défaut linéaire est appelé *dislocation-vis*. Les signes extérieurs du glissement des atomes sont les marches ADD' et BCC'.

Tout autre déplacement dans le plan ABCD formant un angle quelconque avec la ligne AB produit une *dislocation mixte*, c'est-à-dire une dislocation ayant en même temps une composante-vis et une composante-coin.

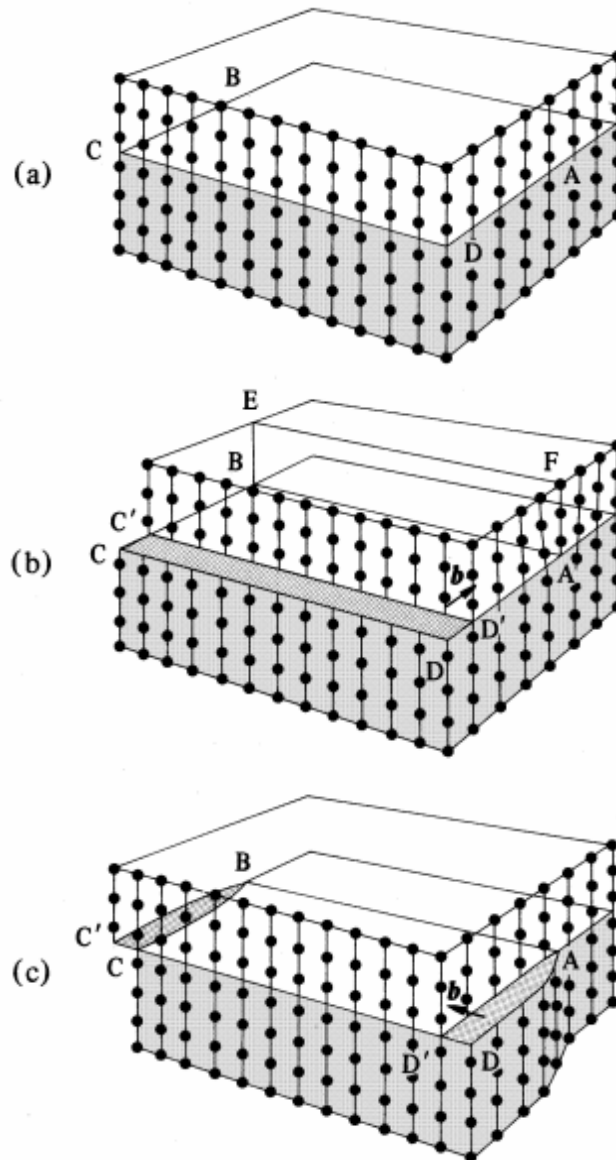


Figure I-7 : Géométrie des dislocations dans un cristal à réseau cubique: (a) réseau sans défaut; (b) dislocation-coin; (c) dislocation-vis.

Pour les deux types de dislocations on a indiqué le vecteur qui caractérise le déplacement des atomes du réseau cristallin, appelé vecteur de Burgers b .

I.3.3 Défauts bidimensionnels

I.3.3.1 Joints de grains

Un grand nombre de matériaux ont une structure polycristalline, c'est-à-dire une structure formée de cristaux de petite taille (grains). Les régions où les grains se touchent sont appelées *joints de grains*. Ceux-ci constituent des zones de transition caractérisées par une structure plus ou moins perturbée permettant l'accommodation géométrique et cristallographique des cristaux.

Dans la plupart des cas, les grains ont la forme de polyèdres à facettes multiples et la structure du joint dépend de l'orientation des faces de ces polyèdres, les unes par rapport aux autres. La figure I-8 donne une vue schématique au microscope optique de la coupe effectuée dans un matériau polycristallin après polissage et attaque chimique. Les joints de grains des matériaux métalliques sont plus facilement attaqués par des acides que le cristal.

On reconnaît sur la figure des lignes continues, représentant les joints de grains, et des lignes en tirée schématisant les sous-joints. La différenciation entre sous-joints et joints se fait en général sur la base de la valeur de l'angle de rotation θ entre les grains situés de part et d'autre du joint. Si θ est inférieur à 10° , on considère qu'il s'agit de sous-joints [Jea02].

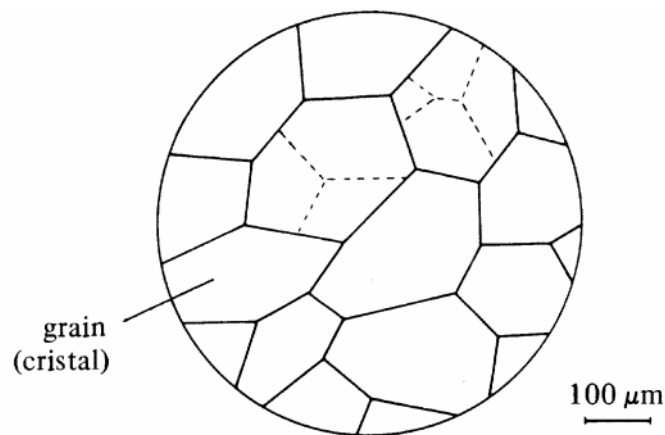


Figure I-8 : Vue schématique au microscope optique d'une coupe effectuée dans un matériau polycristallin après polissage et attaque chimique. Les joints de grains sont indiqués en trait continu et les sous joints en tirée à l'intérieur de deux grains.

Il existe deux types de joints simples:

- **les joints de flexion** qui contiennent l'axe de rotation des grains (Fig. I-9 (a))
- **les joints de torsion** qui sont perpendiculaires à cet axe (Fig. I-9 (b)).

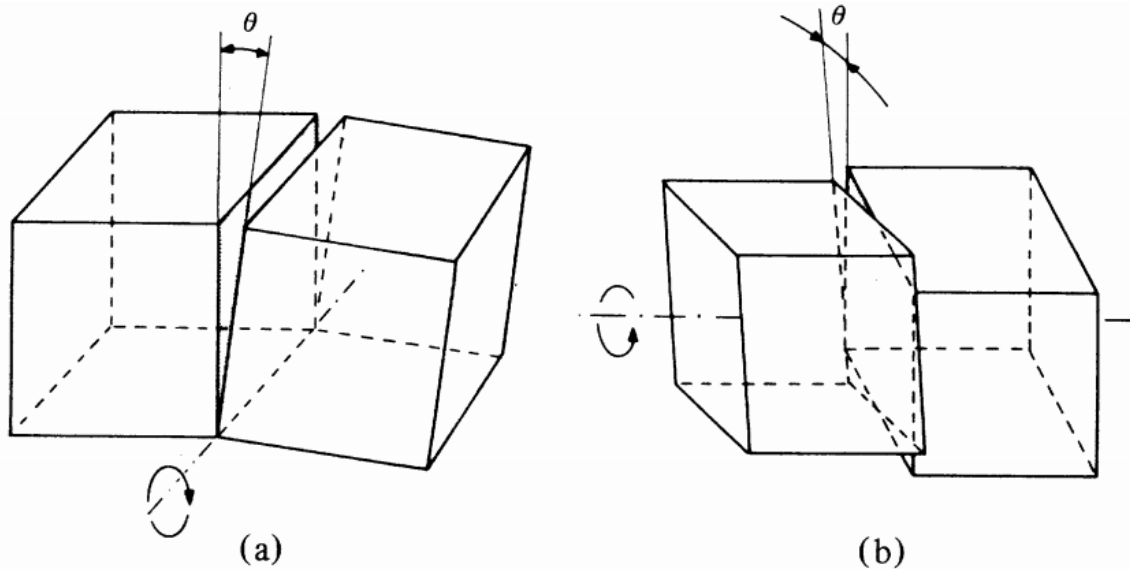


Figure I-9 : Types de joints: (a) joint de flexion; (b) joint de torsion.

I.4 Généralités sur les rayonnements

L'homme est exposé aux rayonnements depuis son apparition sur terre. Il est exposé à la lumière visible provenant du Soleil, laquelle s'accompagne de rayonnements invisibles connus sous le nom de rayonnements ultraviolets et infrarouges. Ces rayonnements sont des ondes électromagnétiques comme le sont aussi les ondes radio, les rayons X et les rayons gamma. En médecine et en biologie, les rayonnements ionisants rencontrés sont principalement constitués soit par des particules matérielles chargées (électrons, protons, deutons, ions...) ou neutres (neutrons), soit par des photons (essentiellement les rayons x et γ) [Ber09].

Chapitre I Interaction rayonnements matière

I.4.1 Définition et classification

On appelle rayonnement ou radiation le processus d'émission ou de transmission d'énergie sous la forme d'ondes électromagnétiques ou de particules [Chr07].

- Rayonnement non-ionisant : l'énergie est insuffisante pour ioniser l'atome.
- Rayonnement ionisant : Un rayonnement est dit ionisant quand il est susceptible d'arracher des électrons à la matière.

Un rayonnement ionisant est un transport d'énergie sous la forme de particules ou d'ondes électromagnétiques d'une longueur d'ondes inférieure ou égale à 100 nanomètres, soit d'une fréquence supérieure ou égale à 3×10^{15} hertz, pouvant produire des ions directement ou indirectement (Fig. I-10).

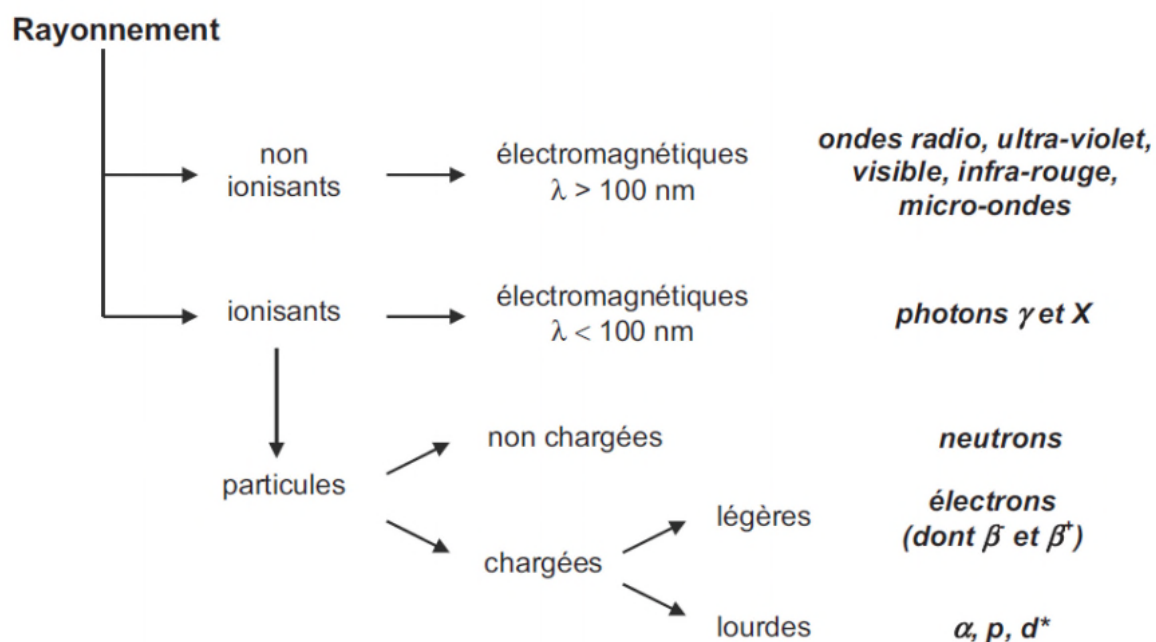


Figure I-10 : Classification des rayonnements

I.4.2 Généralités sur les effets des rayonnements

Selon la nature de la particule incidente, on parle de rayonnements directement ou indirectement ionisants. On parle de rayonnements directement ionisants lorsqu'ils sont constitués de particules chargées telles que les électrons, et de rayonnements indirectement ionisants quand il s'agit de particules neutres comme les photons. Lors d'interactions de rayonnements ionisants avec la matière, un transfert d'énergie à lieu entre la particule

Chapitre I Interaction rayonnements matière

incidente et un atome du matériau cible. Selon l'énergie mise en jeu, l'interaction conduit à l'ionisation des atomes cibles ou à leur excitation.

I.4.2.1 Le phénomène d'ionisation

Lorsque l'énergie transférée d'une particule incidente vers un atome de la cible est suffisamment élevée, une paire électron-trou est créée. L'électron arraché provient en général des couches périphériques. On obtient alors au sein de la matière un électron libre et un ion positif fixe (Fig. I-11). L'énergie minimale nécessaire pour ioniser la matière dépend de cette matière cible et est appelée énergie de première ionisation. Dans le cas du carbone, par exemple, l'énergie nécessaire pour extraire l'électron dont l'énergie de liaison est la plus faible, est de $1086,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

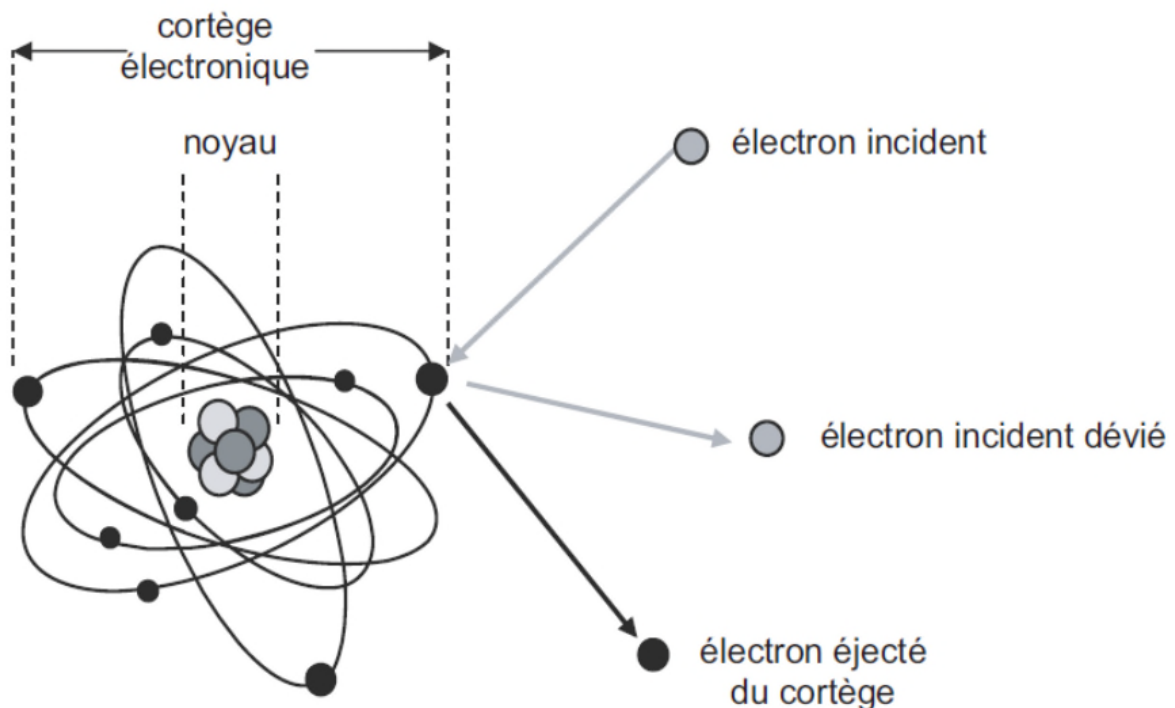


Figure I-11 : Phénomène d'ionisation

Chapitre I Interaction rayonnements matière

I.4.2.2 Le phénomène d'excitation

L'excitation d'un atome a lieu si le transfert d'énergie de la particule incidente vers l'atome cible n'est pas suffisant pour créer une paire électron-trou. Cependant, si cette énergie transférée est suffisante, un électron du cortège électronique de l'atome cible peut être amené d'un niveau d'énergie vers un niveau d'énergie supérieure (Fig. I-12).

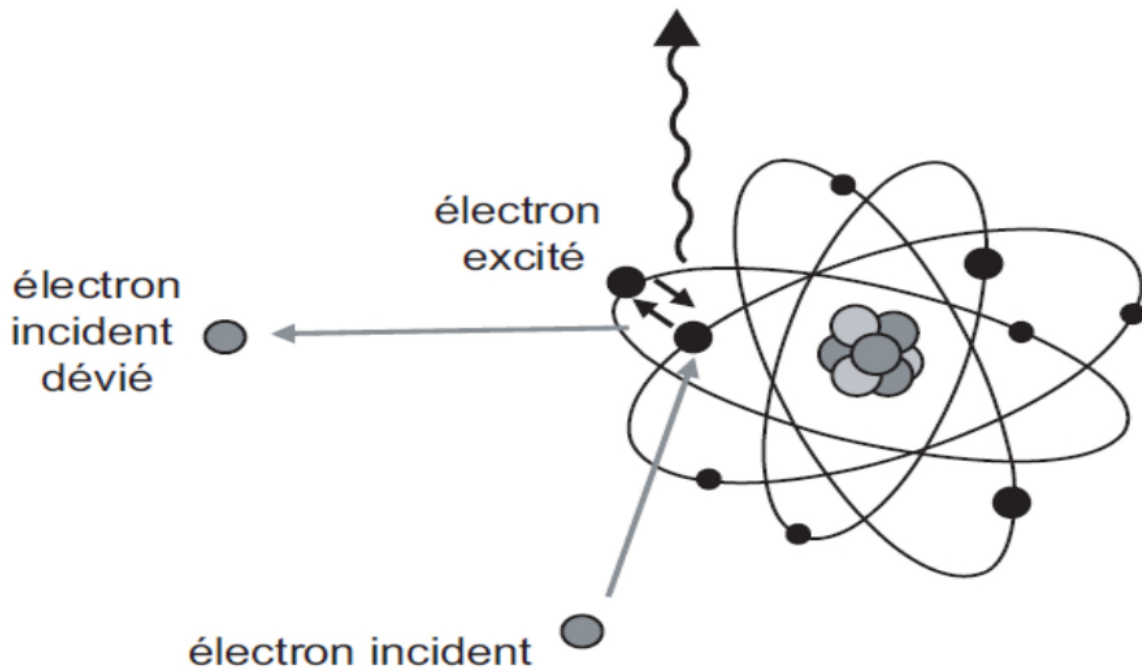


Figure I-12 : Phénomène d'excitation.

I.4.2.3 Rayonnement de freinage

Plus rarement, les électrons incidents peuvent interagir avec les noyaux des atomes de la substance traversée. Ils subissent l'influence du champ coulombien du noyau :

Ils sont alors déviés et cèdent une partie de leur énergie au noyau. Cela se manifeste par un ralentissement ou freinage (Fig. I-13). L'énergie perdue est émise sous la forme de rayonnements X, dits de « **freinage** ».

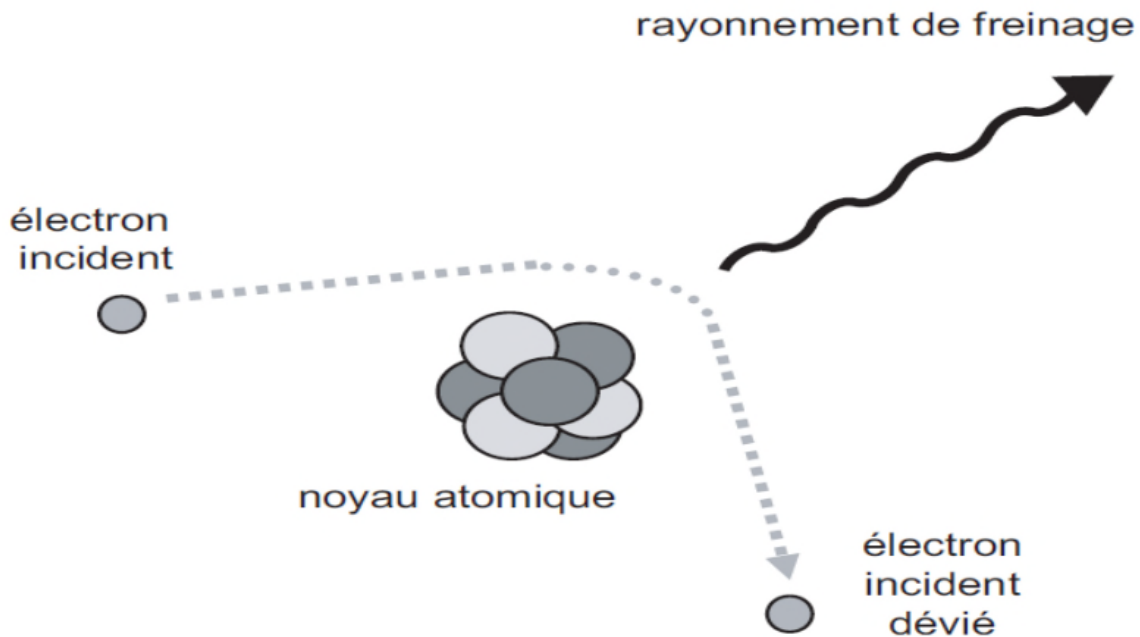


Figure I-13 : Phénomène de freinage.

I.5 Effet des radiations sur le cristal

Lorsqu'un cristal est soumis à un rayonnement ionisant de forte énergie, une paire électron-trou est créée. Si l'énergie apportée par le rayonnement ionisant est supérieure à l'énergie du gap, l'électron sera transféré vers la bande de conduction. Dans le cas d'un cristal réel, l'électron pourra être piégé dans les niveaux pièges situés dans la bande interdite. Par la suite, l'électron pourra se recombiner avec le trou, créé lors de l'ionisation, piégé dans un centre de recombinaison. On utilisera ici le modèle simple d'un cristal avec un seul piège à électron et un seul centre de recombinaison.

I.5.1 Piégeage et dépiégeage

Le taux de piégeage dépend des caractéristiques de l'irradiation ainsi que des paramètres du piège métastable. On ne citera qu'un seul paramètre pour la phase d'irradiation et la phase de piégeage:

- Le taux de remplissage des pièges pendant une irradiation dépend à la fois de la dose absorbée et du débit de dose utilisé. Ainsi, pour certains matériaux, le piégeage des porteurs est plus important lorsque le débit de dose utilisé lors de l'irradiation est faible [Wro06].

Chapitre I Interaction rayonnements matière

• Le piège est caractérisé par un coefficient de piégeage β tel que $\beta = v \times \sigma$ [Mck85]. La grandeur v est la vitesse du porteur de charge, électron (trou) dans le cas d'un piège à électron (trou), et σ la section efficace de capture de ce porteur de charge. Lors d'un apport d'énergie extérieur supérieur à l'énergie d'activation du piège, l'électron piégé peut être dépiégé. Le temps de vie moyen τ , que passe un électron dans un piège est défini par [Mck85]:

$$\tau = s^{-1} \times \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$$

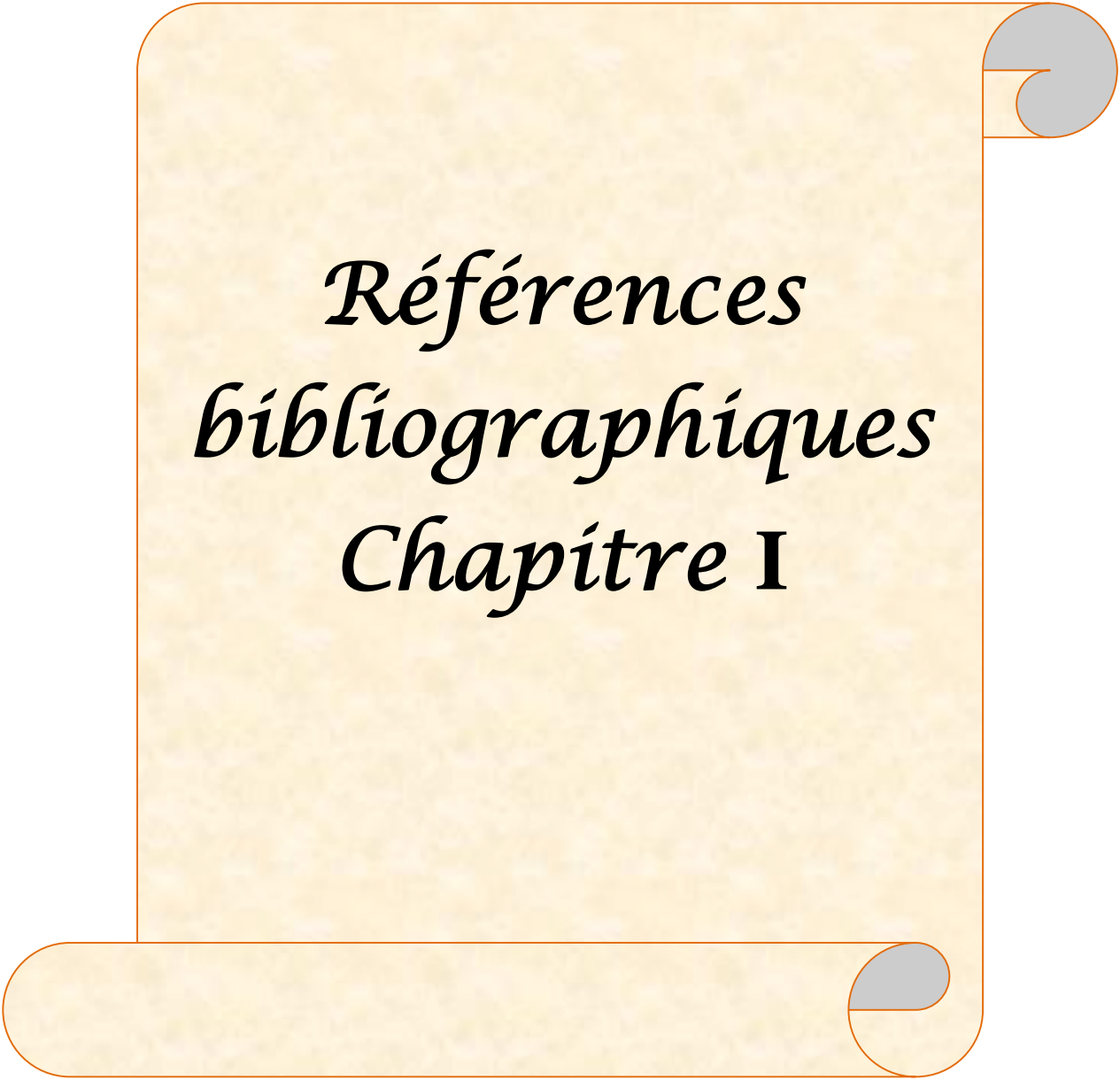
Avec S le facteur de fréquence, supposé constant (s^{-1}), E l'énergie d'activation du piège (eV), T la température absolue (K) et k la constante de Boltzmann ($eV.K^{-1}$). La probabilité de dépiégeage α est définie par [Mck85]:

$$\alpha = \frac{1}{\tau} = s \times \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

I.5.2 La recombinaison

L'annihilation d'un électron libre excité avec un trou piégé est appelée recombinaison. Lorsqu'un électron libre de la bande de conduction retourne à l'état fondamental et s'annihile avec un trou de la bande de valence, la recombinaison est dite directe ou bande à bande. La recombinaison est indirecte lorsqu'elle n'implique pas la bande de valence mais un piège dans lequel le trou s'est préalablement piégé. Le temps de vie des porteurs avant recombinaison dépend alors de la densité de porteurs excités, de la température, et de la densité de sites de recombinaison. Une recombinaison électron-trou entraînant une émission de lumière est dite radiative.

Il existe également des recombinaisons non radiatives. Lors de ces recombinaisons, l'énergie est dissipée sous forme de phonons. Sous l'effet de la température, la probabilité de transitions non radiatives augmente au détriment des transitions radiatives [Mck85]. La théorie de Mott-Seitz [Sei40, Mot48], permettant de comprendre et prendre en considération les transitions non radiatives.



*Références
bibliographiques
Chapitre I*

Références bibliographiques Chapitre I

[Jea02] Jean p. Mercier, gerald zambelli , wilfried kurz, introduction a la science des matériaux © 1999, 2002 troisième édition entièrement revue et augmentée. Presses polytechniques et universitaires romandes

[Kit98] C. Kittel, physique de l'état solide, 7ème édition, dunod, 1998

[Agu88] F. Agullo-lopez, c.r.a. catlow, p.d. townsend, points defects in materials, academic press, 1988.

[Qué88] Y. Quéré, physique des références, ellipses, paris, 1988.

[Ber09] Melle. Berkok houria, Mr. Farsi abdelamad. " détermination de la qualité des faisceaux de photons de haute énergie utilisés en radiothérapie à l'aide des différents fantômes". Physique médicale. Université de science et de la technologiemoamed boudiaf. Oran : s. N, 2009. Projet de fin d'études.

[Chr07] Christine jimonet et henri metivier. "personne compétente en radioprotection". Principes de radioprotection-réglementation. Edp sciences 2007. France. Isbn : 978-2-86883-948-0

[Sei40] F. Seitz, modern theory of solids, mcgraw-hill, new york (1940)

[Mot48] N.f. mott and r.w. gurney, electronic processes in ionic crystals, oxford university press, london (1948)

[Mck85] S.w.s. mckeever, thermoluminescence of solids, cambridge university press, cambridge, england (1985).

[Wro06] F. Wrobel, m. Benabdesselam, p. Iacconi, f. Mady, kerma rate effects on thermoluminescent response of cvd diamond, radiation protection dosimetry 119, n° 1-4 (2006) 115-118.

Chapitre II
L'oxyde de
magnésium
MgO

II.1 Introduction

L'oxyde de magnésium (MgO) est un matériau céramique d'intenses études expérimentales et théoriques avec diverses applications industrielles grâce à ces propriétés physiques et en particulier les propriétés optiques. Ces propriétés peuvent être modifiées par la présence des impuretés comme le Manganèse (Mn).

L'étude de ces propriétés s'effectue par des méthodes de caractérisation optique (absorption & transmission), la thermoluminescence TL combinée avec la méthode de déconvolution pour déterminer exactement les bandes d'absorption et d'émission de notre matériau (MgO).

II.2 L'oxyde de magnésium

L'oxyde de magnésium appelé souvent Magnésie, a pour formule chimique MgO. Il se présente sous forme d'une poudre blanche. Il est généralement extrait de l'eau de mer ou de la saumure souterraine ou obtenu à partir de carbonate de magnésium (MgCO₃). L'oxyde de magnésium (MgO) appartient à la famille des oxydes métalliques alcalinoterreux (CaO, SrO, BeO, ...), il est considéré comme un matériau céramique.

Est un oxyde largement répandu, caractérisé par des propriétés basiques fortes. Il est d'un grand intérêt catalytique, soit comme support, soit comme promoteur. est un matériau modèle des cristaux ioniques de type NaCl (CFC).

II.3 Structure Cristallographique du MgO

L'oxyde de magnésium est un matériau ionique constitué par l'alternance de deux ions : le magnésium (Mg²⁺) et l'oxygène (O²⁻) (ce qui explique la forte cohésion de cette structure). Il se cristallise dans la structure cubique à faces centrées (de type NaCl) représentée sur la Figure II-1, son paramètre de maille est de l'ordre de 4.21Å [Lid07, Mba15]. Chaque cation de magnésium (Mg²⁺) est entouré par six anions d'oxygène (O²⁻) représentée sur la Figure II-2.

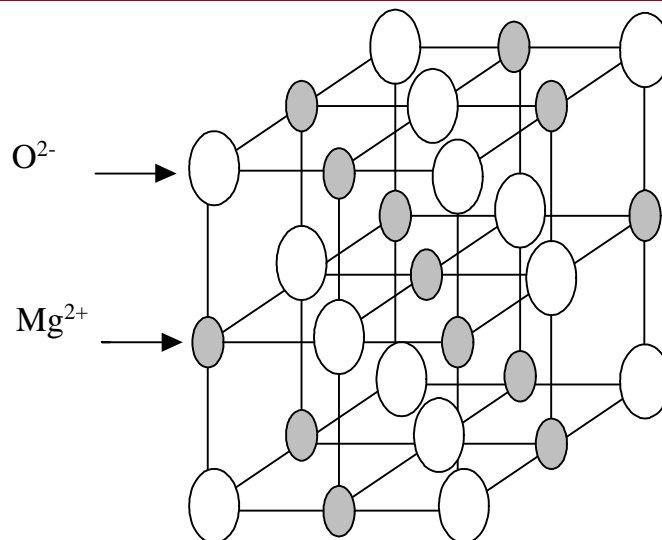


Figure II-1 : Structure cristallographique de MgO.

Cela se traduit par :

- Un réseau d'anion oxygène formant une structure de type cubique à faces centrées
- Un réseau de cation magnésium occupant l'ensemble des sites octaédriques.

Alors ces derniers forment un octaèdre. Les rayons ioniques des ions Mg²⁺ et des ions O²⁻ sont 0.72Å et 1.40Å respectivement [Lid07]. Généralement le monocristal d'oxyde de magnésium est clivé sur des directions (001) et (111) [Pal98].

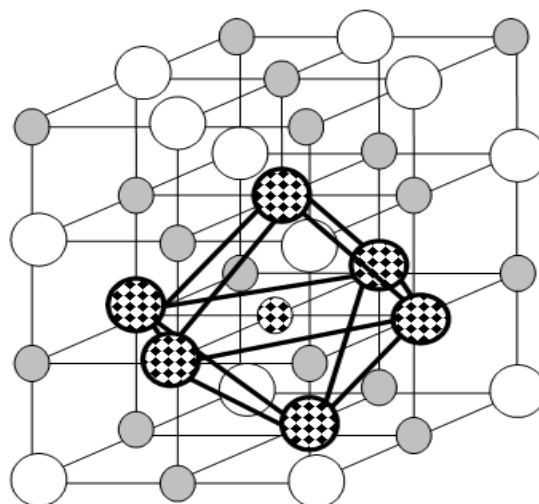


Figure II-2 : Un cation Mg²⁺ est entouré par six anions de O²⁻.

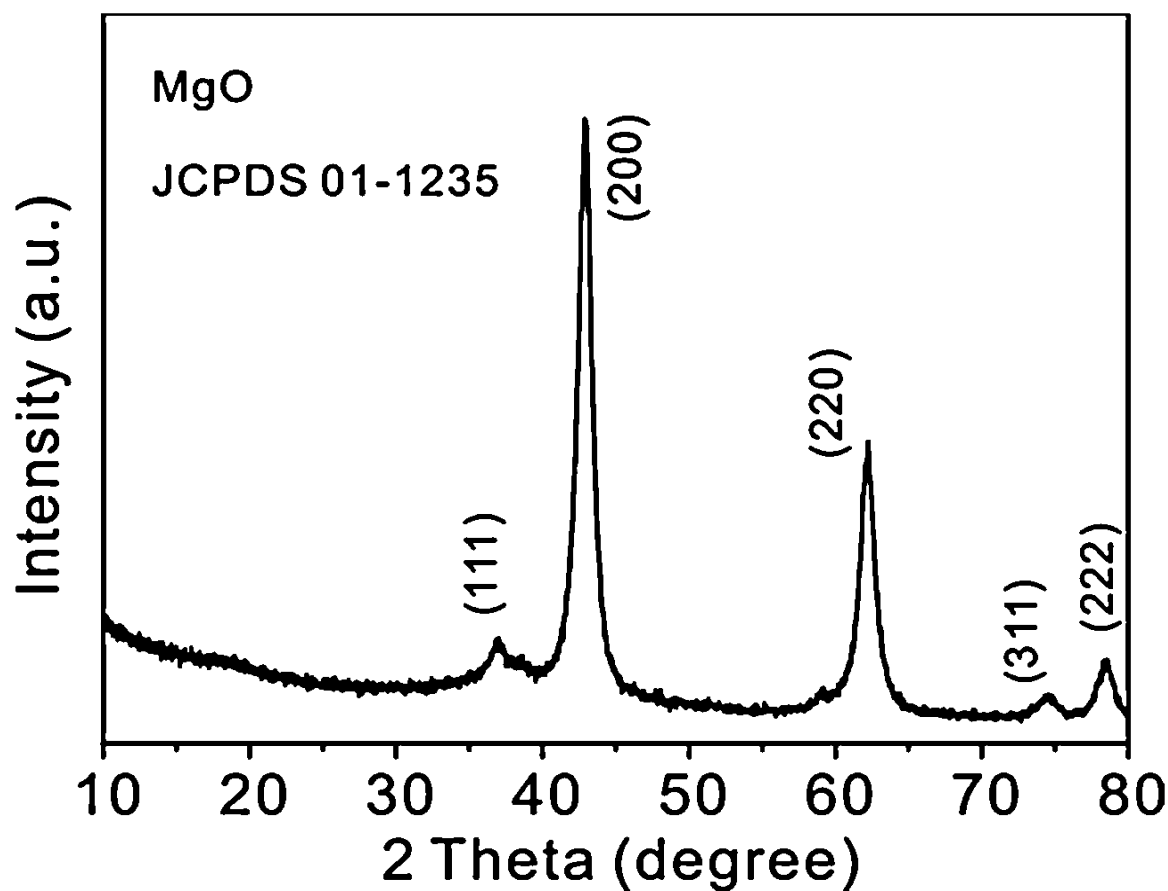


Figure II-3 : La carte JCPDS de spectre DRX de MgO.

II.4 Structure de bande du MgO

Timmer et al [Tim 91] parmi les premiers qui ont étudié théoriquement la structure électronique de l'oxyde de magnésium, du point de vue de la chimie il est clair que l'oxyde de magnésium (MgO) est un matériau ionique, les deux électrons externes du magnésium (Mg) ($3S$) sont transférés à l'oxygène pour remplir deux trous dans sa position O ($2P$) donc le système devient isolant, la structure de bande du MgO est représentée dans la figure ci-dessous (Fig. II-4).

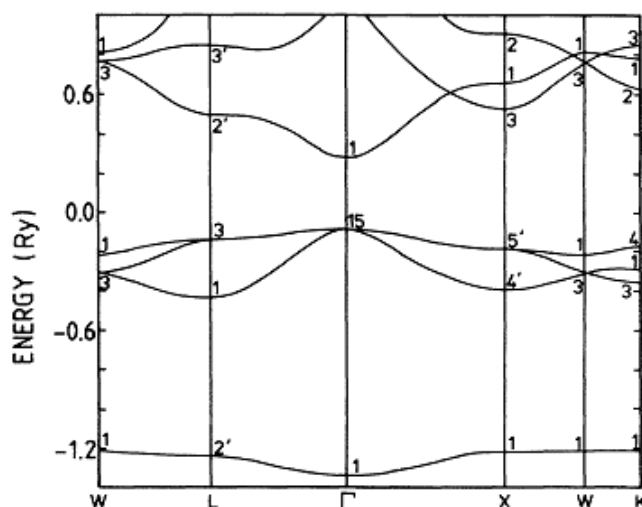


Figure II-4: Structure de bande du MgO.

La faible bande autour de (-1.2) est complètement attribuée aux ions O ($2S$) tandis que les bandes entre (-0.5) et (0.0) sont principalement attribuées aux ions O ($2P$). Le bord de bande de conduction au point Γ autour de (0.3) est constitué par des états de Mg ($3S$), la bande comprise entre ces deux bandes c'est-à-dire autour de (0.0) à (0.3) représente la bande interdite (BI). Depuis la discussion des systèmes perturbés se concentre sur la densité d'état, la Figure II-5 représente ce dernier pour un cristal d'oxyde de magnésium parfait. La densité d'état du MgO est donnée par la formule suivante: Sokrates et al [Sok 74].

$$N(E) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}} E(\vec{K})|}$$

Où :

Ω : Le volume de l'échantillon (Å^3).

ds : Un élément de longueur (Å°).

$E(k)$: Énergie (eV).

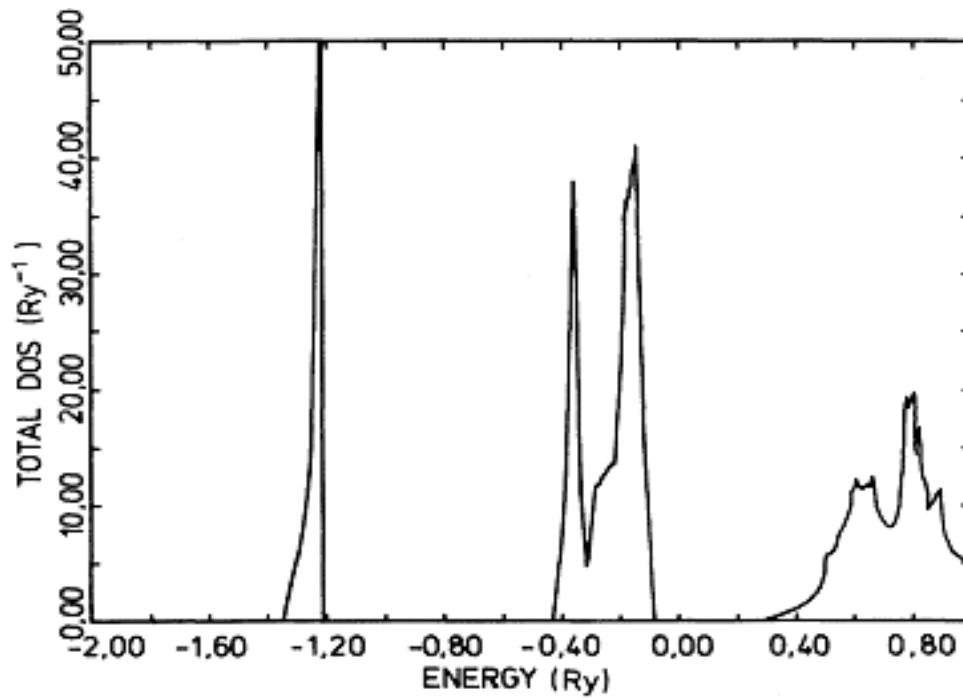


Figure II-5 : Densité d'état du MgO.

II.5 Propriétés physico-chimiques

Avec une température de fusion d'environ 2852°C, l'oxyde de magnésium est considéré comme une céramique de bonne résistance aux attaques chimiques et thermiques. Par ailleurs, c'est un bon isolant électrique à des températures allant jusqu'à 200°C et 230°C. Dans le tableau II-1, nous regroupons les principales propriétés de l'oxyde de magnésium.

Propriétés chimiques		
Formule brute	MgO	
Masse molaire (g/mol)	40,3044 ± 0,0009	
	Mg 60,3 %, O 39,7 %,	
Moment dipolaire (D)	6,2 ± 0,6	[Dav08]
Point de fusion (°C)	2852	[CTTC]
Chaleur spécifique (J. K ⁻¹ .Kg ⁻¹)	880	[Mad03]
Conductivité thermique (W. m ⁻¹ .K ⁻¹)	40-50	[CTTC]
Propriétés physiques		
Masse volumique (g/cm ³)	3,58	
Constante diélectrique	9.65	[Mad03]
Conductivité électrique (Ω.cm) ⁻¹	10 ⁻¹⁸	[Mad03]
Indice de réfraction	1.737	[Pal98]
Gap théorique (eV)	7.9	[Mad03]
Affinité électronique (eV)	1.630	[Lid07]
Propriétés mécaniques		
Dureté (Mohs)	5,5-6	[CTTC]
Module d'Young (GPa)	250-300	[CTTC]
Coefficient de Poisson	0,18	[CTTC]
Résistance à la flexion (MPa)	450	[CTTC]

Tableau II-1: Les propriétés générales de l'oxyde de magnésium.

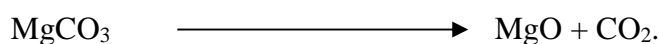
II.6 Propriétés thermoluminescence du MgO

Les propriétés thermoluminescences d'oxyde de magnésium (MgO), sont largement étudiées. Ces propriétés peuvent être perturbées par la présence des impuretés dans le réseau cristallin. Plusieurs études ont été effectuées pour expliquer les mécanismes d'émission thermoluminescence et les mécanismes de transfert de charges entre les centres de type V et les autres impuretés telles que le chrome (Cr), le fer (Fe) et le manganèse (Mn).

II.7 Production et utilisations

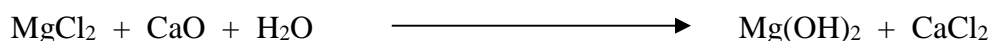
La majeure partie de l'oxyde de magnésium est actuellement obtenue soit à partir de carbonate de magnésium (MgCO₃) qui constitue certains minéraux tels que la magnésite, soit à partir de chlorure de magnésium que l'on extrait de l'eau de mer ou de saumures souterraines.

La première voie utilise une simple calcination : le carbonate de magnésium chauffé de 700 à 1 000 °C se décompose en oxyde de magnésium et en dioxyde de carbone :

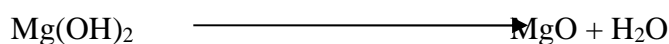


La deuxième voie met en jeu deux étapes :

- On précipite l'hydroxyde de magnésium Mg(OH)₂ par ajout de chaux à une quantité concentrée en chlorure de magnésium :



- La calcination de l'hydroxyde de magnésium ainsi obtenu fournit l'oxyde de magnésium :



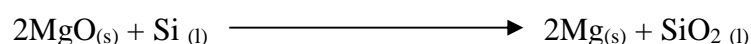
L'oxyde de magnésium est une substance très polyvalente. En raison de ses propriétés électro-optiques de réfraction, il est utilisé comme une couche protectrice dans les écrans plasma. Il s'agit de trouver actuellement une utilisation dans des dispositifs semi-conducteurs, bien que cette propriété de l'oxyde de magnésium soit encore à être pleinement explorée.

En médecine, l'oxyde de magnésium est utilisé comme laxatif à court terme pour l'élimination rapide de l'intestin, en particulier avant une intervention chirurgicale. Elle est également utilisée comme complément alimentaire lorsque la quantité de magnésium dans

l'alimentation n'est pas suffisante et réglementé sous le numéro E530 [Gor00]. Utiliser l'oxyde de magnésium n'est pas recommandé pour les personnes ayant des problèmes cardiaques et rénaux. En dehors de la médecine, l'oxyde de magnésium possède également plusieurs utilisations industrielles. L'oxyde de magnésium bordé de carbone forme une brique réfractaire dure pour les fours métallurgiques. Ces briques de magnésie sont résistantes à la corrosion et à haute température [Gow00].

L'oxyde de magnésium est résistant aux températures élevées et il est utilisé à des thermocouples gainé et aussi comme matière de charge dans les appareils à haute température tels que les anneaux de cuisinières électriques.

L'oxyde de magnésium sert aussi de matière première pour la préparation de sels tels que les nitrates et sulfates de magnésium. Il est aussi utilisé pour l'obtention industrielle du magnésium. Il est alors réduit dans un four électrique à 1 100 °C en présence de silicium selon la réaction :



II.8 L'effet de la température sur les propriétés du MgO

Les propriétés de la magnésie obtenue dépendent grandement de la température à laquelle on réalise la calcination :

- Entre 700 et 1000 °C, on obtient un produit qui entre dans une grande variété d'applications industrielles, par exemple comme pigment pour les peintures, charge pour le papier et certains matériaux synthétiques, agent de neutralisation.
- Entre 1000 et 1500 °C, on obtient un produit chimiquement moins réactif qui convient bien aux applications qui exigent une dégradation lente : engrais, suppléments alimentaires pour le bétail.
- Entre 1500 et 2000 °C, la magnésie obtenue est dite « frittée » et elle est particulièrement stable même à très haute température. Elle trouve ses principales utilisations comme matériau réfractaire : briques pour la construction de fours, revêtement interne des creusets utilisés en métallurgie, produit ignifugeant pour l'industrie du bâtiment [Mur00].

II.9 Méthodes de préparation

La surface MgO (001) peut être préparée par différentes techniques: épitaxie de film de MgO sur Fe (001), Mo (001) ou LiF/NaCl (001), clivage de monocristal sous atmosphère inerte (N_2 sec) puis le chauffage à 1200K sous atmosphère oxygénée pendant quelques minutes, ou encore clivage de monocristal sous ultravide. Des études de caractérisation sur les surfaces obtenues par ces divers modes de préparation ont été réalisées par diffusion d'atomes d'hélium [Bar88, Mar91, Abb92, Hor92], décoration de surface [Dom96], spectroscopie de photoélectrons X [Fos97], et microscopie à force atomique [Chu93]. Elles ont montré que le

Clivage du monocristal sous ultravide conduit à des surfaces d'excellente qualité. Signalons qu'aucune reconstruction latérale de cette surface n'a été mise en évidence jusqu'à présent alors que deux types (ondulation et relaxation) de reconstruction perpendiculaires ont été observés [Lun67a].

Un autre avantage du MgO est que ce substrat existe également sous forme de poudre homogène que l'on obtient par combustion de rubans de magnésium dans une atmosphère à faible taux d'hygrométrie. Elle est composée de micro cristallites cubiques ne présentant que des faces (001) [Lun67b]. Cette opportunité à disposer de ce substrat sous deux formes (monocristal et poudre) bien caractérisées permet d'entreprendre des études d'adsorption par des techniques expérimentales très diverses et complémentaires.

II.10 Défauts ponctuels dans MgO

La nature et le nombre de défauts ponctuels présentent dans le matériau dépendent du mode d'élaboration, de la pureté des cristaux et des traitements chimiques. Les défauts ponctuels sont identifiés par plusieurs techniques de caractérisation : optiques (l'absorption et la transmission) et par la thermoluminescence (TL). Deux catégories de défauts ponctuels sont mises en évidence.

II.10.1 Défauts intrinsèques

Les lacunes constituent un type de défaut ponctuel très important car elles facilitent le déplacement des atomes du cristal. Ce phénomène appelé « diffusion », la diffusion contrôle le comportement des atomes dans les matériaux à des températures élevées. Les pièges à électrons sont constitués par des lacunes anioniques tandis que les pièges à trous sont dus à des lacunes cationiques.

II.10.1.1 Lacunes anioniques

Ce sont des défauts associés aux lacunes d'oxygène, nous intéresserons aux centres de types F, particulièrement les centres F, F⁺.

- **Centre F:** Le centre F est une lacune d'oxygène occupée par deux électrons assurant la neutralité électrique.
- **Centre F⁺:** Le centre F⁺ est une lacune d'oxygène ayant piégé un électron, ce centre peut être formé au cours de l'élaboration de l'oxyde où il résulte de la transformation des centres F quand le cristal est soumis à des traitements thermiques, mécaniques,....etc.

II.10.1.2 Lacunes cationiques

Les lacunes cationiques se sont des pièges à trous qui possèdent un déficit en charges positives qui peuvent être partiellement compensées par le piégeage de trous sur les ions d'oxygène adjacents à la lacune [Mol00]. Dans la littérature les lacunes cationiques Mg²⁺ ne sont pas discutées autant que les lacunes anioniques.

II.10.2 Défauts extrinsèques

La présence des impuretés dépend fortement du procédé de fabrication et ont pour effet de modifier ses propriétés (optiques, mécaniques et électriques). L'influence des impuretés (dopants) sur les propriétés thermoluminescentes est considérable, elles peuvent être présentes comme des dopants pour contribuer à l'amélioration de certaines propriétés physiques. D'une façon générale nous allons considérer que les impuretés se placent souvent en substitution de Mg²⁺. Dans notre cas on distingue trois catégories d'impuretés : Les cations isovalents qui sont des impuretés trivalentes comme le chrome Cr³⁺ et le fer Fe³⁺ sont substitués dans le MgO comme des donneurs, leurs positions est près de la bande de

conduction, les cations bivalents comme le calcium Ca^{2+} et le nickel Ni^{2+} et les cations monovalents comme le potassium K^+ .

II.10.2.1 Cations trivalents

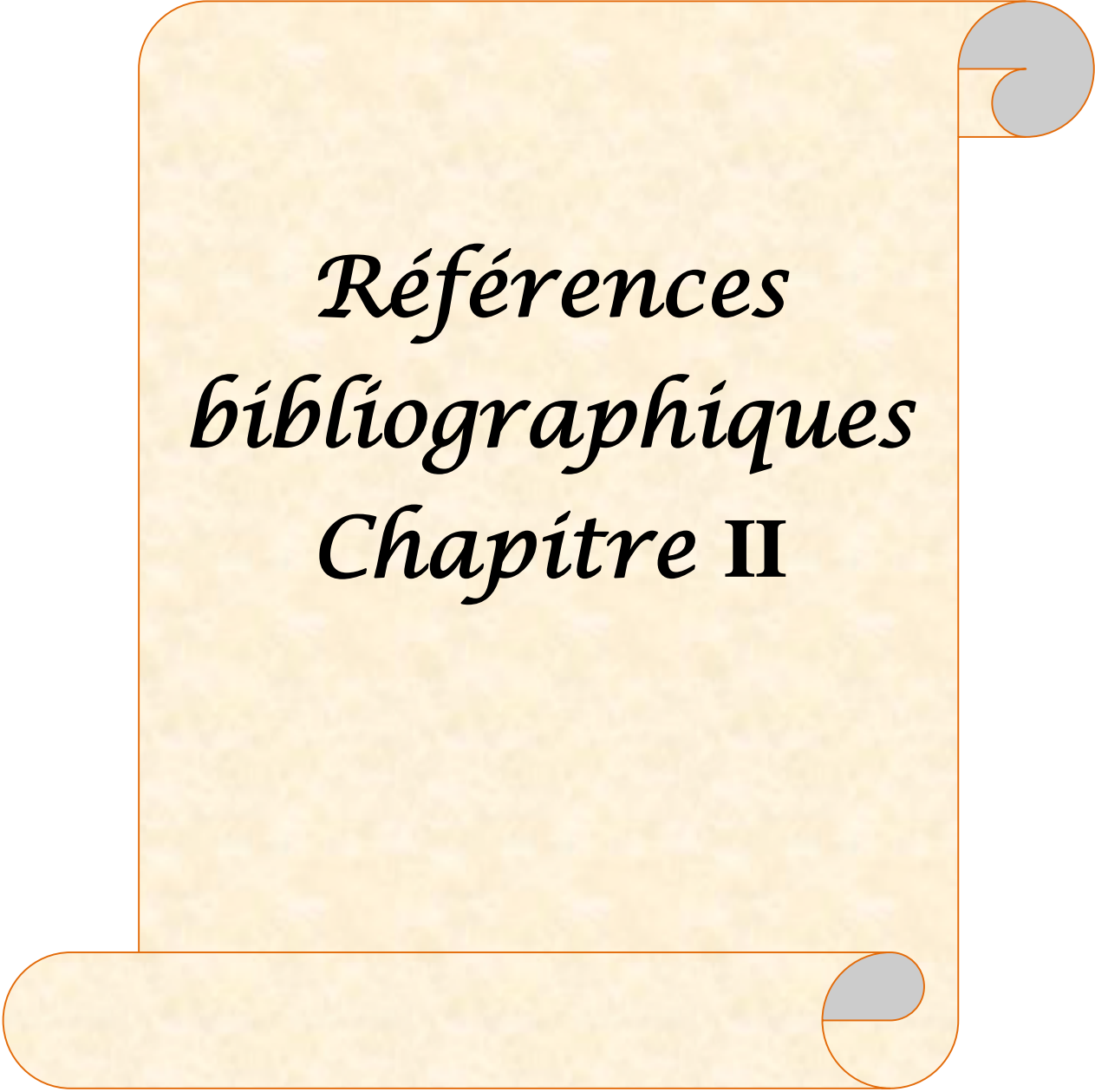
Parmi les impuretés cationiques trivalentes souvent rencontrés dans l'oxyde de magnésium, on distingue les ions Cr^{3+} et Fe^{3+} , la substitution de Mg^{2+} par ces cations de valence supérieure entraîne un excès de charge. La compensation de cette charge positive entraînera généralement la formation des lacunes d'oxygène. Ces ions constituent des états donneurs (des pièges à électron).

II.10.2.2 Cations bivalents

Les cations bivalents Ca^{2+} et Ni^{2+} font partie des impuretés fréquentes dans le MgO. Ils n'entraînent pas de variation du nombre d'électrons de valence c'est-à-dire ne créent pas de défauts de compensation dans le réseau, mais par contre leur rayon ionique est différent de celui du Mg^{2+} , cette différence de taille entraîne une déformation de réseau. Ils substituent facilement l'ion Mg^{2+} . Le cation Ca^{2+} favorise la formation des lacunes d'oxygène.

II.10.2.3 Cations monovalents

Parmi les éléments alcalins souvent rencontrés dans le MgO on trouve le K^+ , il se précipite plutôt en surface ou dans les phases secondaires à cause de sa taille. Il substitue l'ion de magnésium Mg^{2+} , il est souvent présent autant que accepteur (piège à trous).



*Références
bibliographiques
Chapitre II*

Références bibliographiques Chapitre II

- [Mba15] R. Mbarki n, A. Mnif, A.H. Hamzaoui (Structural, die lectric relaxation and electrical conductivity behavior in MgO powders synthesiz ed by sol– ge l).(2015)
- [CTTC] Document fournis par le Centre de Transfert de Technologie des Céramiques (France).
- [Mad03] O. Madelung, Semi-conductors: Data Handbook, Springer, 2003.
- [Pal98] E.D. Palik, Handbook of optical constants of solids, Volume 1, 2 and 3. Academic Press, 1998.
- [Dav08] (En) David R. Lide, Handbook of chemistry and physics, CRC, 16 juin 2008, 89° éd., 2736 p. (ISBN 142006679X et 978-1420066791), p. 9-50
- [Gor00] R. Gordon., Criteria for Choosing Transparent Conductors; Materials Research Society Bulletin, Vol. 25, N° 9, page 52 (2000).
- [Gow00] G. Goward, L. Nazar et W. Power., Electrochemical and multinuclear solid-state NMR studies of tin composite oxide glasses as anodes for Li ion batteries; J. Mat. Chem, 10, page 1241 (2000)
- [Mur00] K. Murali, T. Saravanan, T. Poovarasan et R. Karthikeyan., Li-MgO anodes for lithiumrechargeable batteries; Proceeding of the 197th meeting of the Electrochemical Society, Toronto (2000).
- [Dom96] F. Dominé, E. Thibert, L. Chaix, Chemical Exchange between the Atmosphere and polar snow; E.W. Wolff, R.C. Bales, Edits, Springer: Verlag, 1996; Vol 143, p 567.
- [Bar88] J.W. Barret, M.P. Solomon, R.L. DeZafra, M. Jaramillo, L. Emmons, A. Parrish, Formation of the antractic ozone hole by the ClO dimmer mechanisms, Nature 336 (1988) 455.
- [Abb92] J.P.D. Abbatt, K.D. Beyer, A.F. Fucaloro, J.R. Mc. Mahon, P.J. Wooldridge, R. Zhang, M.J. Molina, Interaction of Hcl vapor with water-ice: implications for the stratosphere, J. Geo-phys. Res. 97 (1992) 15819.
- [Hor92] A.B. Horn, M.A. Chesters, M.R.S. Mc. Coustra, J.R. Sodeau, A low-temperature infrared study of the reactions of the stratospheric NO ,Chem. Soc. Faraday Trans. 88 (7) (1992) 1077.
-

Références bibliographiques Chapitre II

- [**Chu93**] L.T. Chu, M.T. Leu, L.F. Keyser, Uptake of Hcl in water ice and nitric acid trihydrate films, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 7779.
- [**Fos97**] K.L. Foster, M.A. Tolbert, S.M. George, Interaction of Hcl with ice: investigation of the predicted trihydrate, hexahedrate and mono layer regimes, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 4979-4986.
- [**Lun67a**] J.O. Lundgren, I. Olovsson, Hydrogen bond studies. XV. The crystal structure of hydrogen chloride dehydrate, *Acta Cryst.* 23 (1967) 966-971.
- [**Lun67b**] J.O. Lundgren, I. Olovsson, Hydrogen bond studies. XVI. The crystal structure of chloride trihydrate, *Acta Cryst.* 23 (1967) 971-976.
- [**Mol00**] G. Molnar, Thermoluminescence des Monocristaux d'alumine-alpha, Thèse de doctorale. Université de Nice Sophia-Antipolis (2000).
- [**Lid07**] D.R. Lide, Handbook of chemistry and physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 87 édition, 2007.
- [**Pal98**] E.D. Palik, Handbook of optical constants of solids, Volume 1, 2 and 3. Academic Press, 1998.
- [**Tim 91**] G. Timmer, G. Borstel, Electronic structure of nickel, iron impurities in MgO, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 5098.
- [**Sok 74**] Sokrates T. Pantelides .Electronic Structure And Properties Of Magnesium Oxyde. *Phys. Rev. B* Vol 10, No 12 (1974)
- [**Mar91**] J. Marti, K. Mauersberger, D. Hanson, Hcl dissolved in solid mixtures of nitric acid and ice: Implications for the polar stratosphere, *Geo-phys. Res. Lett.* 18 (1991) 1861.
-

Chapitre III
Propriétés
thermoluminescence
du MgO

Chapitre III Propriétés Thermoluminescence du MgO

III.1 La thermoluminescence

La thermoluminescence (TL) est l'émission de lumière observée autour de températures bien définies (" pics ") , quand on réchauffe un solide cristallisé (habituellement isolant ou semi-conducteur) qui a préalablement subi une irradiation ionisante provenant du rayonnement naturel (solaire, cosmique, radioéléments)ou artificiel(UV,X ,y ,...).L'une des propriétés intéressantes de la TL est le fait que son intensité est fonction de la dose absorbée par l'échantillon. C'est un phénomène très différent de l'incandescence qui est régie par la loi de Planck, non seulement par son domaine étendu de température (- 273 à plus de 700°C), mais aussi par son domaine spectral d'émission (de l'UV au proche infra rouge).

III.2 Historique de la thermoluminescence du MgO

Les mesures de la thermoluminescence (TL) dans l'oxyde de magnésium (MgO) ont été rapportées par plusieurs auteurs. La plupart de ces investigateurs se concentrent sur la thermoluminescence apparaissant après l'excitation par des sources UV et par des rayons X.

La thermoluminescence (TL) et la conductivité thermiquement stimulée (TSC) dans l'oxyde de magnésium excité par une source UV, ont été étudiées par Yamaka [Yam54], il a trouvé une série des pics thermoluminescents, ces pics sont situés à 338, 350, 368 et à 473K, leurs énergies d'activation s'étendant de 0.56 à 1.35 eV. Hansler *et al.* [Han60], ont excité ses échantillons d'oxyde de magnésium par une source UV (4.9 eV), puis ils ont observé deux pics thermoluminescents situés à 343K et à 430K. Thomas *et al.* [Tho64], ont enregistré un pic thermoluminescent autour de 410K, son énergie d'activation est de l'ordre de 0.66 eV dans quelques échantillons, et un autre pic situé autour de 520 K, son énergie d'activation est de l'ordre de 0.9 eV dans d'autres échantillons.

Wertz *et al.* [Wer65], ont proposé que l'émission bleue autour de 500K est le résultat de dégagement d'un électron de l'ion Fe^{2+} et sa capture par un ion de chrome.

Chapitre III Propriétés Thermoluminescence du MgO

Wertz *et al.* [Wer67], ont constaté qu'un centre V^- libère un trou autour de 365K, ce trou est capturé par un ion du chrome Cr^{2+} puis donnant un ion Cr^{3+} et une émission de lumière rouge. Hecht *et al.* [Hec67], ont excité leurs échantillons d'oxyde de magnésium à basse température (la température de l'azote liquide), et ils ont trouvé une série de pics thermoluminescents entre 112 K et 500K ; le pic dominant est situé à 355K.

Searle *et al.* [Sea68], ont trouvé un pic thermoluminescent à 351K, ils ont attribué aux trous libérés au niveau d'énergie d'activation de l'ordre de 1.1 eV, puis capturés par les ions de fer (Fe^{2+}) qui assurent la luminescence bleue. Ziniker *et al.* [Zin72], ont trouvé deux pics thermoluminescents (rouge et orange) après l'excitation de son échantillon d'oxyde de magnésium par une source UV monochromatique (entre 220 et 380 nm), ils ont identifié les principaux pics thermoluminescents à 350K et à 460K.

Takeuchi *et al.* [Tak75], ont enregistré un pic principal situé à 367K, ils ont constaté que l'ordre de cinétique dépend de la concentration, ce paramètre changeant de 1.3 pour une forte concentration de fer au second ordre pour une faible concentration de fer. Luthra *et al.* [Lut77], ont étudiés en détail les défauts qui existent dans l'oxyde de magnésium par la thermoluminescence, ils ont montré l'apparition d'un enchaînement de pics thermoluminescents situés à 370, 440, 485, 545 et à 665K. La thermoluminescence des poudres d'oxyde de magnésium poly-cristallines irradiées par des rayons γ a été étudiée par Sathyamoorthy *et al.* [Sat78], ils ont montré l'existence des pics thermoluminescents situés autour de 365, 435, 510, 545 et 650K. Les principaux pics thermoluminescents obtenus dans la thermoluminescence du MgO irradié par les rayons X, sont présentés par Dolgov *et al.* [Dol02], ces pics sont situés autour de 395, 450, 495, 615 et 690K.

III.3 Mécanismes de la thermoluminescence proposés

En 1968, Searle *et al.* [Sea68], ont publié un article de base qui contient des nouvelles données, surtout en ce qui concerne la thermoluminescence de l'oxyde de magnésium (MgO), ces données ont été discutées dans d'autres travaux par d'autres auteurs [Wer67, Hen68, Sib69, Cha71, Zin72]. Nous allons récapituler les points les plus importants :

- Tout d'abord, les rayonnements ionisant (gamma, X) et UV ne créent pas de défauts ponctuels dans l'oxyde de magnésium car les énergies nécessaires pour déplacer les

Chapitre III Propriétés Thermoluminescence du MgO

ions sont très élevées. Le seul processus conduisant à la thermoluminescence est l'ionisation des défauts qui existent dans le cristal.

- Bien entendu, la nature et la concentration des défauts dépendent fortement des conditions de fabrication de l'oxyde de magnésium. Nous avons déjà constaté que divers défauts (lacunes et interstitiels) peuvent être créés en fonction de la nature de l'atmosphère dans laquelle l'oxyde de magnésium est élaborée, les propriétés thermoluminescence sont aussi fortement influencées par la présence des impuretés [Kan01].
- Rappelons que deux types de défauts interviennent dans les mécanismes de thermoluminescence : les centres des pièges et les centres d'émission (centres de recombinaison). Ces derniers sont plus connus, nous pouvons en recenser F, F⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ et Mn²⁺. Le mécanisme d'émission thermoluminescence est lié à la relaxation des centres excités. Les états excités peuvent être obtenus par la capture d'un électron ou d'un trou relâché par un piège. Dans le cas de l'oxyde de magnésium, les mécanismes proposés sont récapitulés dans le tableau III-1.

Chapitre III Propriétés Thermoluminescence du MgO

Mécanismes proposés	Références
$Fe^{3+} + \text{électron libre} \rightarrow Fe^{2+} + \text{photon}$	
$Fe^{2+} + V' \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + V + \text{photon}$	[Sir68]
$Fe^{2+} + \text{trou} \rightarrow Fe^{3+} + \text{photon}$	
$Cr^{2+} + \text{trou} \rightarrow Cr^{3+*} \rightarrow Cr^{3+} + h\nu \text{ (rouge)}$	
$Fe^{2+} + \text{trou} \rightarrow Fe^{3+*} \rightarrow Fe^{3+} + h\nu \text{ (bleue)}$	[Tak75]
$Mn^{2+} + \text{trou} \rightarrow Mn^{3+*} \rightarrow Mn^{3+} + h\nu$	
$Fe^{2+} + \text{trou} \rightarrow Fe^{3+*} \rightarrow Fe^{3+} + h\nu$	[Las82]
$Cr^{2+} + \text{trou} \rightarrow Cr^{3+*} \rightarrow Cr^{3+} + h\nu$	
$Cr^{4+} + \text{électron} \rightarrow Cr^{3+*} \rightarrow Cr^{3+} + h\nu$	[Cha71]
$Cr^{2+} + \text{trou} \rightarrow Cr^{3+*} \rightarrow Cr^{3+} + h\nu$	
$\text{Éxciton} + Mn^{4+} \rightarrow Mn^{4+*} \rightarrow Mn^{4+} + h\nu$	[Dun90]
$Cr^{2+} + \text{trou} \rightarrow Cr^{3+} + h\nu \text{ (700 nm)}$	
$Fe^{2+} + Cr^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Cr^{2+}$	[Skv09]
$Fe^{2+} + \text{trou} \rightarrow Fe^{3+} + h\nu \text{ (610 nm)}$	
$Fe^{2+} + \text{trou} \rightarrow Fe^{3+} + h\nu \text{ (410 nm)}$	
$F \rightarrow F^+ + \text{électron}$	
$Fe^{3+} + \text{électron} \rightarrow Fe^{2+}$	
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + \text{electron}$	[Cha91]
$F^+ + \text{électron} \rightarrow F + h\nu \text{ (vert)}$	
$F^+ \rightarrow F + \text{trou}$	
$Fe^{2+} + \text{électron} \rightarrow Fe^{3+} + h\nu \text{ (bleue)}$	
$Fe^{3+} + \text{électron} \rightarrow Fe^{2+} + 2.9 \text{ eV}$	
$Fe^{2+} + \text{trou} \rightarrow Fe^{3+} + 2.0 \text{ eV}$	[Han60]
$Cr^{3+} + \text{électron} \rightarrow Cr^{2+} + 2.7 \text{ eV}$	
$Cr^{2+} + \text{trou} \rightarrow Cr^{3+} + 3.6 \text{ eV}$	

Tableau III-1: Mécanismes d'émission thermoluminescence dans l'oxyde de magnésium proposés dans la littérature.

Chapitre III Propriétés Thermoluminescence du MgO

Les mécanismes d'émission thermoluminescence concernant les deux centres F et F⁺ sont représentés dans la figure III-1.

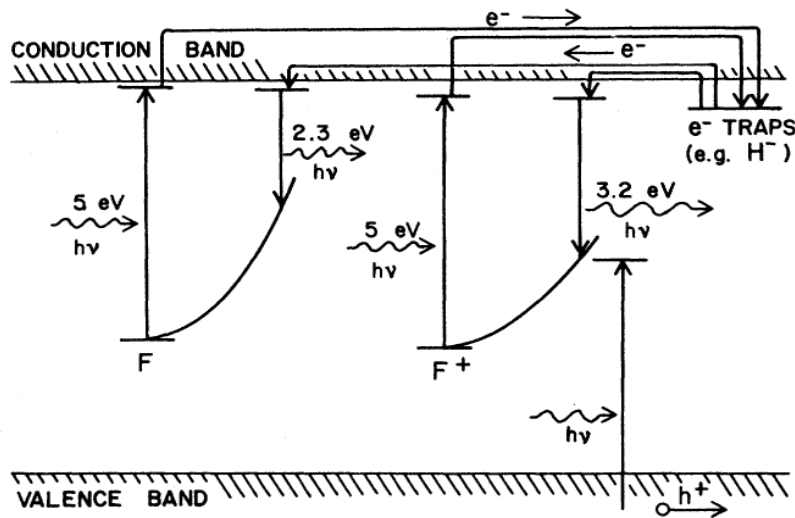


Figure III-1: Mécanismes d'émission thermoluminescence des centres F et F⁺ dans MgO.

La figure III-2 illustre le mécanisme d'émission des ions Mn³⁺ dans MgO, on va prendre le premier mécanisme mentionné dans le tableau III-1 (Mn²⁺ + trou → Mn^{3+*} → Mn³⁺ + hv), Dans ce cas des trous libres sont créés dans la bande de valence par l'irradiation, ces trous se combinent avec les ions Mn²⁺ pour produire des ions Mn³⁺ dans des états excités, la transition de ces ions vers l'état fondamentale donne un photon thermoluminescent [Las82].

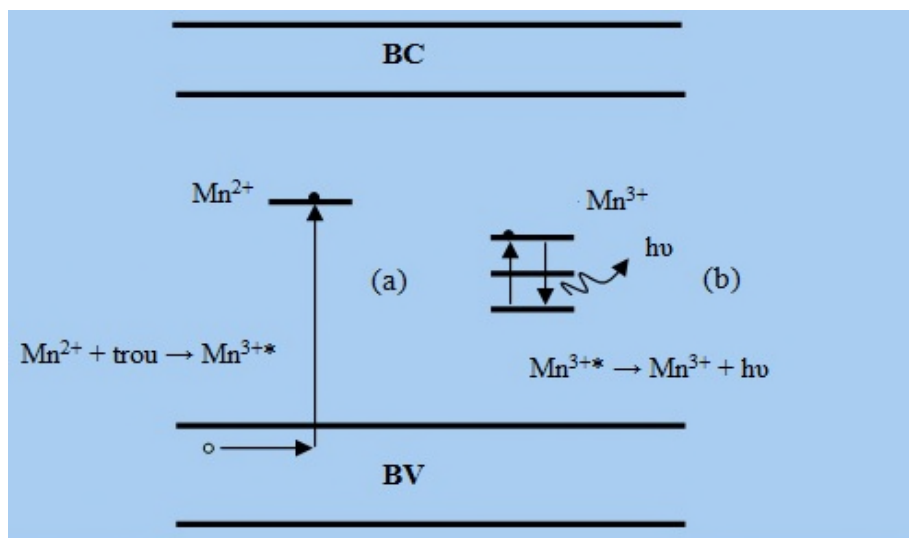


Figure III-2: Mécanisme d'émission du chrome Mn³⁺ dans MgO.

Chapitre III Propriétés Thermoluminescence du MgO

Les centres de piégeage sont beaucoup moins connus et toujours sujets à discussion. Après l'irradiation (UV, X), la courbe de la thermoluminescence du MgO présente un certain nombre de pics. Bien entendu, la position de pics dépend des conditions expérimentales. Celles-ci peuvent expliquer par un décalage systématique en température. Chacun de pics thermoluminescents est l'image d'un défaut ponctuel agissant en centre de piégeage.

Le tableau III-2 résume les positions et les énergies d'activations de quelques pics cités dans la littérature.

Temperature (K)	Vitesse de chauffage (K/s)	Energies d'activation (eV)	Reference
370	20	1.13	[Zin73]
470		1.40	
367	65	0.83	[Nan75]
388		0.91	
417		1.03	
440	10	1.02	[Kir77]
516		1.13	
367	-	0.8	[Cha71]

Tableau III-2: Positions et profondeurs de piège mesurées pour les principaux pics obtenues dans la littérature.

III.4 Identification des centres pièges et centres de recombinaison

Afin d'identifier les différents centres de piégeage et centres d'émission responsables de chaque pic thermoluminescent, nous allons présenter puis discuter les principales bandes d'émission des centres présents dans l'oxyde de magnésium (MgO) :

Chapitre III Propriétés Thermoluminescence du MgO

III.4.1 Emission des centres F et F⁺

Pour les deux centres F⁺ et F kappers *et al.* [Kap70], ont trouvé deux émissions l'une autour de 392 nm (3.16 eV) et l'autre autour de 385 nm (3.22 eV), ces résultats sont vérifiés par Chen *et al.* [Che68, 69], qui ont attribué cette émission aux centres F⁺. Rosenblatt *et al.* [Ros89], ont constaté que les émissions à 390 nm (3.2 eV) et à 530 nm (2.33 eV) sont respectivement attribuées aux centres F⁺ et F.

Illas *et al.* [Ila98], Soussa *et al.* [Sou99], Dominguez *et al.* [Dom03], Jeffries *et al.* [Jef82], Kotomin *et al.* [Kot98], Wertz *et al.* [Wer64], Henderson *et al.* [Hen66], Hensler *et al.* [Hen68], Kappers *et al.* [Kap72, 03] et Wertz *et al.* [Wer64, 75], ont montré que l'absorption de ces deux centres (F et F⁺) est située autour de 248 nm (5.0 eV), et que les deux bandes d'émission situées à 387 nm (3.2 eV) et à 539 nm (2.3 eV) sont attribuées respectivement aux centres F⁺ et F. Kadri *et al.* [Kad05], ont identifié les deux bandes d'émissions des centres F⁺ et F à 380 nm (3.26 eV) et à 540 nm (2.3 eV) respectivement.

III.4.2 Emission du chrome Cr³⁺

Dans son étude ; Jiménez *et al.* [Jim85], ont constaté que les bandes autour de 620 nm (2 eV) et 730 nm (1.70 eV) sont attribuées respectivement à l'absorption et l'émission des ions Cr³⁺. En ce qui concerne le chrome Cr³⁺, Fletcher *et al.* [Fle95], ont montré la présence d'un certain nombre de bandes entre 696 nm (1.78 eV) et 740 nm (1.67 eV) dans la région rouge, ils ont constaté que les ions Cr³⁺ sont responsables de ces bandes thermoluminescence.

Larkin *et al.* [Lar73] et Kantorovich *et al.* [Kan01], ont montré que les bandes d'absorption à 445 nm (2.78 eV) et à 620 nm (2 eV) et la bande d'émission autour de 720 nm (1.72 eV) sont attribuées aux ions Cr³⁺ dans des sites cubiques. Chao [Cha71], Henderson *et al.* [Hen76], Rodriguez *et al.* [Rod83] et Kawaguchi *et al.* [Kaw01], ont trouvé que la bande d'émission à 730 nm (1.70 eV) et les deux bandes d'absorption autour de 620 nm (2 eV) et 450 nm (2.75 eV) sont dues aux ions Cr³⁺.

Karner *et al.* [Kar01] et Kantorovich *et al.* [Kan01], ont constaté que la bande d'émission autour de 698 nm (1.77 eV) est due aux ions Cr³⁺. La spectroscopie des sites sélectifs et le transfert d'énergie dans MgO:Cr³⁺ irradié par une source laser a été fait par Henderson *et al.*

Chapitre III Propriétés Thermoluminescence du MgO

[Hen88], qui confirment que les ions Cr^{3+} sont responsables des bandes d'absorption à 445 nm (2.78eV) et à 620 nm (2 eV) et la bande d'émission autour de 720 nm (1.72 eV). Dans la thermoluminescence utilisée pour caractériser les défauts extrinsèques dans l'oxyde de magnésium, Kadri *et al.* [Kad07], ont attribué la bande d'émission autour de 715 nm (1.73eV) aux ions du chrome Cr^{3+} .

III.4.3 Emission du fer (Fe^{3+})

Dans son article, Fletcher *et al.* [Fle95], ont dit qu'il y a une sorte de désaccord entre les chercheurs sur la véritable émission des ions Fe^{3+} dans l'oxyde de magnésium. Pour certains l'émission est située dans le rouge, par contre, d'autre avance que l'émission est dans le bleu ou proche de l'UV.

Hansler *et al.* [Han60], ont expliqué que la capture d'un trou par les ions Fe^{2+} donne une émission rouge pour les ions Fe^{3+} , mais pour lui aucune émission rouge n'a été détectée. Avec des échantillons d'oxyde de magnésium contenant environ de 110 ppm de Fer, Takeuchi *et al.* [Tak75], ont arrivé à dire que les ions Fe^{3+} possède une émission dans le bleu.

Duley *et al.* [Dul85], ont étudié l'émission orange de l'oxyde de magnésium; mise à part la luminescence du chrome à 700 nm, il avance que les ions de fer Fe^{2+} peuvent capturer (sous une excitation UV) un trou pour former des ions Fe^{3+} avec une émission de 610 nm.

Dans son étude sur la thermoluminescence de MgO:Ni , Delgado *et al.* [Del84], ont constaté que la large bande d'émission rouge autour de 730 nm est composée non seulement du chrome Cr^{3+} mais aussi du manganèse Mn^{2+} et du fer Fe^{2+} . Ils ont pensé aussi que l'interaction entre les ions Fe^{3+} et les ions Cr^{2+} produit l'émission rouge,

Lee *et al.* [Lee79], ont utilisé un cristal d'oxyde de magnésium dopé par 100 ppm de Fer, ils ont détecté une émission autour de 3.2 eV (388 nm). Des résultats qui sont en bon accord avec celles de Sibley *et al.* [Sib69] et Searle *et al.* [Sea68]. Kadri *et al.* [Kad07], ont détecté une émission autour de 3.76 eV (330 nm). D'après la littérature citée ci-dessus la région la plus probable de l'émission du fer Fe^{3+} est de 3.87 eV (320 nm) jusqu'à 3.26eV (380 nm).

Nous résumons dans le tableau III-3 un certain nombre d'observations effectuées, par divers auteurs, sur les bandes d'émissions dans l'oxyde de magnésium (MgO).

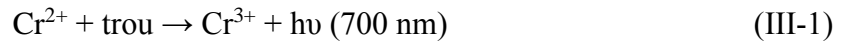
Chapitre III Propriétés Thermoluminescence du MgO

Energie (eV)	Longueur d'onde (nm)	Impureté	Caractéristique particulière	Référence
		Cr ³⁺	Piège à électron (émission bleue)	[Sea68]
		Fe ³⁺	Piège à trou (émission rouge)	[Sib69] [Tak75]
1.77	700	Cr ³⁺	Piège à électron La bande rouge responsable au pic thermoluminescent à 363K	
		Fe ³⁺		[Sat78]
3.1	400	Mn ²⁺ Ni ²⁺		
		Mn ²⁺	Centre de recombinaison	
		Fe ³⁺	Centre de recombinaison	[Las82]
		Cr ²⁺	Centre piège à trou	
1.69	730	Cr ³⁺	Un trou capturé par un ion Cr ²⁺ , produit une large émission rouge.	[Cas85]
3.65	340	Fe ³⁺	Un trou capturé par un ion Fe ²⁺ , produit une émission bleue.	

Tableau III-3: Principales bandes d'émissions observées dans l'oxyde de magnésium (MgO).

Chapitre III Propriétés Thermoluminescence du MgO

Pour récapituler ces observations, on propose les mécanismes suivants : L'émission rouge dans l'oxyde de magnésium a été associée aux ions du chrome Cr^{3+} [Nei88, Hen76], résultant du processus suivant (1):

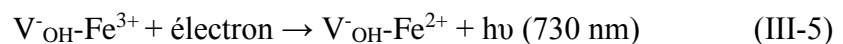
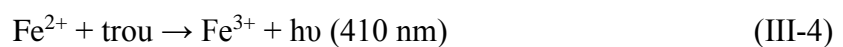
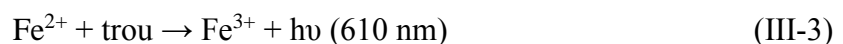


Clement *et al.* [Cle84], ont montré que l'émission rouge autour de 700 nm (1.77 eV) n'est pas entièrement due aux ions Cr^{3+} . D'ailleurs l'interaction entre les ions du fer et du chrome peut se produire, en lesquels Cr^{3+} agit en tant que piège à électron (2):



Pour des échantillons d'oxyde de magnésium irradiés par des neutrons, la large bande d'émission thermoluminescence ~ 652.5 nm (1.9 eV), et la bande d'émission ~ 649 nm (1.91 eV) correspond aux défauts complexes de type impureté – lacune " $\text{Mn}^{2+} - \text{F}^+$ (ou F) centre" [Mir88].

Le spectre d'excitation de la luminescence est bien corrèle avec le spectre d'absorption d'oxyde de magnésium [Mir88], qui est assigné au centre complexe $\text{V}_{\text{OH}}^- - \text{Fe}^{3+}$. Nous supposons que l'augmentation du flux comporte les processus suivants (3-5):



III.5 Dispositif Expérimental

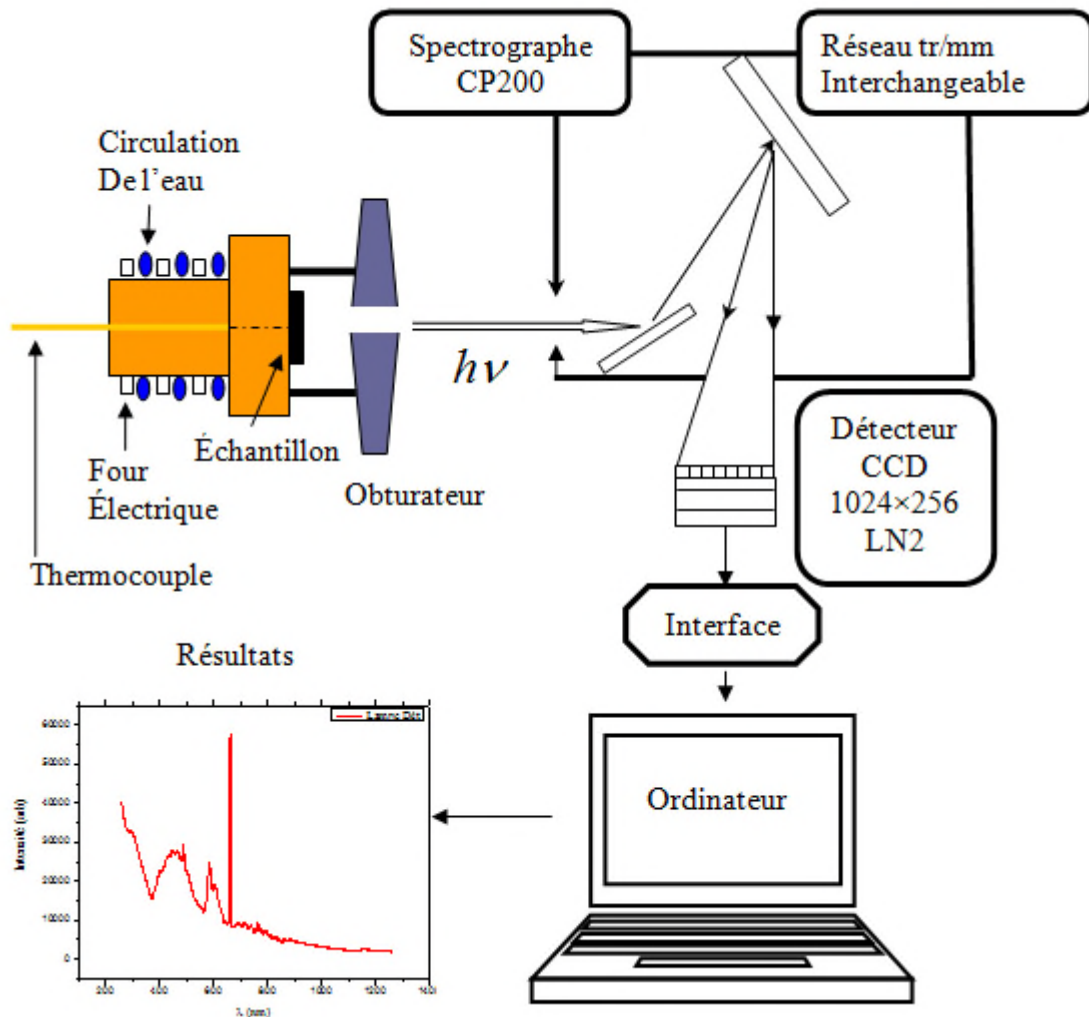


Figure III-3 : Le dispositif utilisé dans la mesure de l'intensité lumineuse.

III.5.1 Source d'irradiation (UV)

Pour exciter les matériaux on a besoin d'utiliser une source d'irradiation ultraviolet (UV). Ce rayonnement ne crée pas des défauts ponctuels dans l'oxyde de magnésium MgO car les énergies pour déplacer les ions sont très élevées. Le seul processus conduisant à la thermoluminescence est l'ionisation des défauts existants dans le cristal.

Chapitre III Propriétés Thermoluminescence du MgO

◆ Irradiation par UV

L'excitation de l'échantillon par un rayonnement UV est fournie par une lampe à mercure (Hg) couvrant le domaine spectral de 200 à 820 nm. La raie d'excitation la plus énergétique est à 254 nm soit 4.8 eV, cette énergie est faible devant celle du gap ce qui rend l'ionisation directe des impuretés difficile. Les photons UV ne vont agir que sur les niveaux des défauts inférieurs à 5 eV, dans ce cas on ne peut qu'induire des transferts de charges entre défauts voisins. Il est possible, en présence d'une distribution étendue de niveaux pièges dans le gap, de faire transiter les électrons de bande à bande par absorptions successives des photons UV. L'échantillon est irradié à une température de -198 °C (75°K) durant 10 minutes.

III.5.2 Système de chauffage

Le chauffage de l'échantillon est assuré par un petit four conçu au laboratoire et chauffe par effet de joule, il est relié à un thermocouple pour mesurer la température.

III.5.3 Système de détection

Le système de détection des émissions de la thermoluminescence se compose par :

◆ Un spectrographe CP200 Jobin Yvon avec deux réseaux interchangeables 133 et 200 tr/mm. Ces derniers nous permettent d'effectuer des analyses dans des gammes spectrales de longueurs d'onde allant de 190 à 820 nm ou de 250 à 1200 nm respectivement. Il capte l'intensité lumineuse émise.

◆ Un détecteur CCD (Charge Coupled Devis) qui nous a permet de mesurer l'intensité radiative présent à une longueur d'onde ou dans un intervalle de longueurs d'ondes. Il convertit l'intensité en courant électrique, qui par la suit est amplifié et mesuré par un contrôleur (Jobin Yvon). Le détecteur est équipé d'un Dewar d'une capacité de 2.81 F, leur assurant une autonomie de 72 heures, pour son refroidissement à température de l'azote liquide (150°C).

Chapitre III Propriétés Thermoluminescence du MgO

III.5.4 Système informatisé

L'acquisition des données est assurée par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel *SPECTRAMAX*. Ce dernier nous a permis :

- De contrôler de tous les instruments de la chaîne de mesures (les appareils).
- L'automatisation des mesures et le traitement des données après acquisition.
- La présentation graphique selon des nombreuses fonctions.
- La manipulation des données et de calcul.

La figure III-3 ci-dessous représente le dispositif utilisé dans la mesure de l'intensité lumineuse.

III.6 Analyse spectrale

Lors du chauffage par effet de joule de l'échantillon pré irradié, l'analyse spectrale de l'émission TL se résume de la façon suivante :

◆ Le nombre et l'énergie des photons émis sont détectés par un spectrographe CP200 et le détecteur multi canal CCD dont l'efficacité quantique (réponse spectrale) a converti les photons incidents en électrons s'étendant de 200 à 1100 nm. A la fin du temps d'intégration déterminé, l'obturateur est fermé. L'intensité résultant du flux d'électron est amplifiée et convertie en un signal numérique par le contrôleur interface entre le détecteur et le PC.

◆ Le signal est ensuite transféré dans la mémoire de l'ordinateur, ce qui permet au logiciel de contrôle d'avoir accès rapidement aux données des manipulations suivantes :

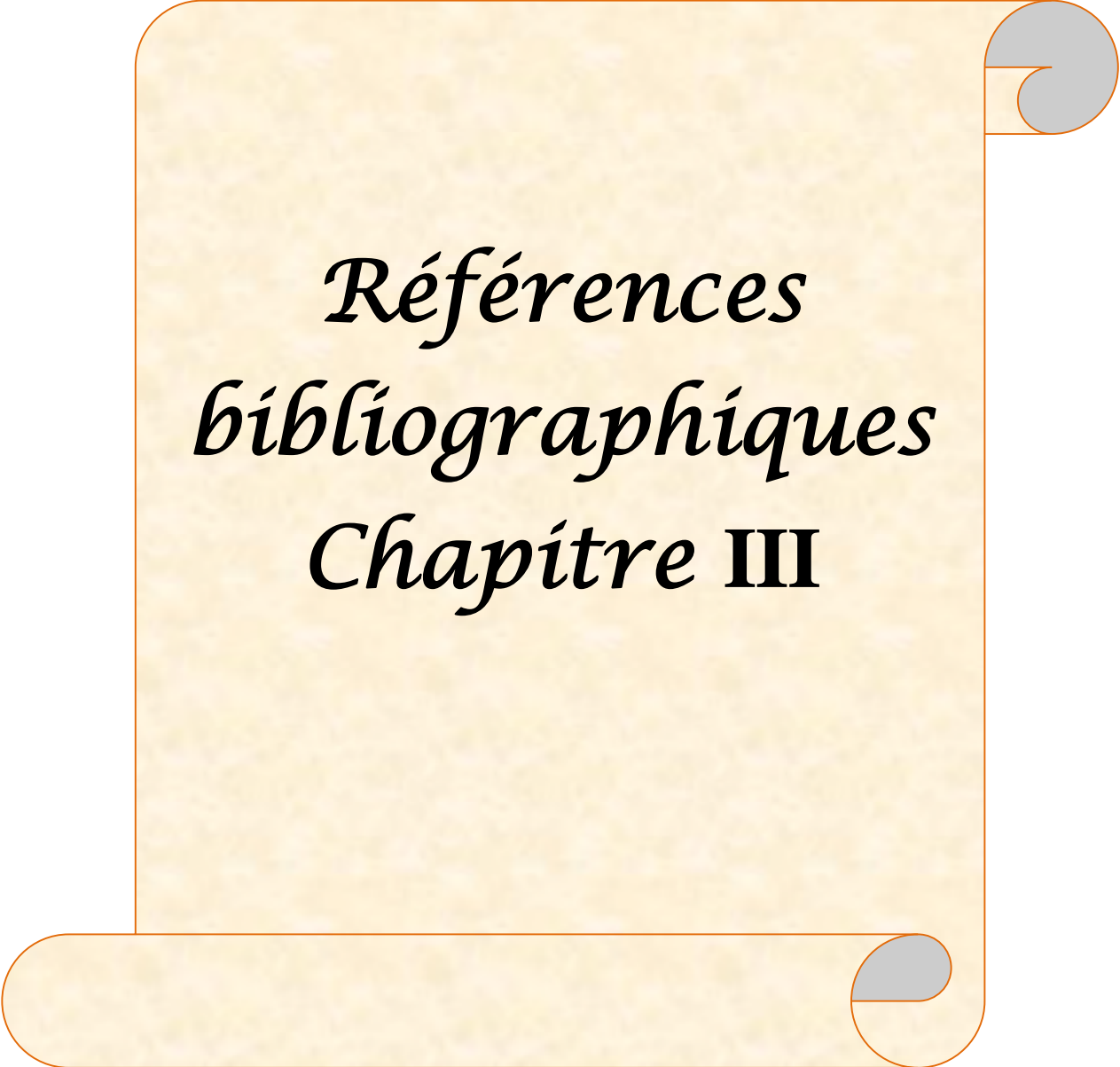
◆ Les conditions expérimentales retenues pour l'étude des émissions TL sont les suivantes :

- Réseau 133 tr/mm ou 200 tr/mm selon le cas.
- Fente d'entrée de 0.1 mm.
- Température de refroidissement du CCD est égale à 158°K.
- Temps d'intégration est de 10 seconds.

Chapitre III Propriétés Thermoluminescence du MgO

Pour l'étalonnage de l'appareillage nous avons utilisé les raies d'une lampe à mercure Hg, ce qui nous assure sur la précision de la détection.

L'enregistrement et l'analyse des spectres de TL ont été faits à l'aide d'un logiciel *SPECTRAMAX*. En utilisant la méthode de convolution qui identifie les principales bandes d'émissions, elle peut également être utile pour une détermination plus précise du nombre de pics dans une région déterminée, rappelons que deux types de défaut interviennent dans les mécanismes de TL. En effet, à chaque pic est associé un centre de piégeage et un ou plusieurs centres de recombinaison ; ces derniers sont les plus connus.



*Références
bibliographiques
Chapitre III*

Références bibliographiques Chapitre III

[Han60] R.R. Haering, E.N. Adams, Theory and application of the thermally stimulated current in photoconductors, *Phys. Rev.* 117 (1960) 451-454.

[Yam54] E. Yamaka, After glow of Magnesium Oxide Single Crystals, *Phys. Rev.*, 96 (1954) 293.

[Tho64] B. Thomas, E. Houston, Correlation of optical absorption and thermoluminescence curves for single crystals of magnesium oxide, *Brit. J. Appl. Phys.*, 15 (1964) 953.

[Wer65] J.E. Wertz, R.E. Coffman, Thermoluminescence of geological materials, *J. Appl. Phys.*, 36 (1965) 2959.

[Wer67] J.E. Wertz, L.C. Hall, J. Hegelson, C.C. Chao, W.S. Dykosky, Interaction of radiation with solids, (Edited by Bisham B.), p. 617. Plenum Press, NY, 1967.

[Hec67] H.G. Hecht, E.D. Taylor, Optical properties of small gold particles, *J. Phys. Chem. Solids*, 28 (1967) 1599.

[Zin72] W.M. Ziniker, J.K. Merrow, J.I. Mueller, Thermally stimulated luminescence in MgO, *J. Phys. Chem. Solids* 33 (1972) 1619.

[Tak75] N. Takeuchi, K. Inabe, H. Nanto, Effect of iron impurity concentration on kinetics order of thermoluminescent blue emission in MgO single crystals, *Solid Stat. Commun.*, 17 (1975) 1267-1269.

[Lut77] J.M. Luthra, A. Sathyamoorthy, N.M. Gupta, A thermoluminescence study of defects in MgO, *Journal of Luminescence* 15 (1977) 395-404.

[Sea68] T.M. Searle, A.M. Glass, The thermal decay of the V' center in magnesium oxide, *J. Phys. Chem. Solids*, 29 (1968) 609-614.

[Hen68] B. Henderson, J.E. Wertz, For a review of defect and impurity centers in MgO, *Adv. Phys.* 17 (1968) 749.

Références bibliographiques Chapitre III

[Kan01] L.N. Kantorovich, A.L. Shluger, A. M. Stoneham, Recognition of surface species in atomic force microscopy: optical properties of a Cr³⁺ defect at the MgO, Phys. Rev. B 63 (2001) 184111.

[Cha71] C.C. Chao, Charge-transfer luminescence of Cr³⁺ in magnesium oxide, J. Phys. Chem. Solids 32 (1971) 2517-2528.

[Kap70] L.A. Kappers, E. B. Hensley, F and F⁺ centers in MgO, Phys. Rev. B 1 (1970) 10.

[Che68, 69] R. Chen, Glows curves with general order kinetics, J. Electro. Chem. Soc, 116, 9, (1969) 1254-1257.

R. Chen, On the calculation of activation energy and frequency factor from glow curves, J. Appl. Phys, Vol. 40, N°. 2 (1969) 570-585.

[Ros89] G.H. Rosenblatt, M.W. Rowe, R.T. Williams, Y. Chen, Luminescence of F and F⁺ centers in magnesium oxide, Phys. Rev. B39 (1989) 10309-10318.

[Ila98] F. Illas, G. Pacchioni, Optical properties of surface and bulk F centers in MgO from *ab-initio* cluster model calculations, J. Chem. Phys. Vol. 108, N°. 18 (1998) 7835-7841.

[Sou99] C. Soussa, G. Pacchioni, F. Illas, Ab initio study of the optical transitions of F centers at low-coordinated sites of the MgO surface, Surface Science 429 (1999) 217-228.

[Dom03] D. Dominguez, F. Illas, Properties of F and F⁺ centers in MgO, Phys. Rev. B 68 (2003) 054101.

[Jef82] B.T. Jeffries, R. Gonzalez, Y. Chen, G. P. Summers, Luminescence in thermochemically reduced MgO: The role of hydrogen, Phys. Rev. B Vol. 25, N°. 3 (1982) 2077-2080.

[Kot98] E.A. Kotomin, A.I. Popov, Radiation induced point defects in simple oxides, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res B, 141 (1998).

Références bibliographiques Chapitre III

[Wer64] J. Wertz, L. Hall, Point Defects in Magnesium Oxide, Proc. Brit. Ceram. Soc. 1 (1964) 59.

[Hen66] B. Henderson, R.D. King, Luminescence of centers in magnesium oxide, Phys. Rev. B 60 (1966) 185221.

[Kap72] L.A. Kappers, E.B. Hensley, F and F⁺ centers conversion in MgO, Phys. Rev. B 6 (1972) 6.

[Kad05] D. Kadri, A. Mokaddem, S. Hamzaoui, Intrinsic defects in UV-irradiated MgO detected by (TL), J. of Applied Sci., 5 (2005) 1345-1349.

[Fle95] P.R. Fletcher, C. Leach, Quality assessment of MgO substrate materials for high T_c superconductor thin films using cathodoluminescence microscopy, J. European Ceramic Society, 15 (1995) 859-865.

[Lar73] J.P. Larkin, G. Imbusch, Optical absorption in MgO:Cr³⁺, Phys. Rev. B 7 (1973) 1.

[Hen76] M.O. Henry, J. P. Larkin, Nature of broadband luminescence center in MgO:Cr³⁺, Phys. Rev. B 13 (1976) 1893.

[Rod83] V.D. Rodriguez, V. M. Orera, Y. Chen, R. Alcala, Thermoluminescence of low-temperature X-irradiated MgO and MgO:Li single crystals, Phys. Status Solidi A 75 (1983) 577-582.

[Kaw01] Y. Kawaguchi, Luminescence spectra at bending fracture of single crystal MgO, Solid State Communications 117 (2001) 17-20.

[Kar01] T. Karner, S. Dolgov, N. Mironova, Anion interstitials in neutron-irradiated MgO single crystals, Radiation measurements 33 (2001) 625-628.

Références bibliographiques Chapitre III

[Hen88] B. Henderson, M.B. O'Eill, Site selective laser spectroscopy of energy transfer in MgO:Cr³⁺, *Journal of Luminescence* 39 (1988) 161-166.

[Kad07] D. Kadri, S. Hiadsi, and S. Hamzaoui, Extrinsic defects in UV-irradiated MgO detected by (TL), *J. of Applied Sci.*, 7 (6) (2007) 810-814.

[Fle95] P.R. Fletcher, C. Leach, Quality assessment of MgO substrate materials for high T_c superconductor thin films using cathodoluminescence microscopy, *J. European Ceramic Society*, 15 (1995) 859-865.

[Han60] R.L. Hansler, W.G. Segelken, Correlation of TL in MgO and changes valence changes of Fe and Cr impurities detected by EPR, *J. Phys. Chem. Solids*, 13 (1960) 124.

[Tak75] N. Takeuchi, K. Inabe, H. Nanto, Effect of iron impurity concentration on kinetics order of thermoluminescent blue emission in MgO single crystals, *Solid Stat. Commun*, 17 (1975) 1267-1269.

[Dul85] W.W. Duley, M. Rosatzin, The orange luminescence band in MgO crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, 46 (2) (1985) 165-170.

[Lee79] K.H. Lee, J. H. Crawford, X-ray stimulated luminescence in MgO, *Journal of luminescence*, 20 (1979) 9-15.

[Del84] L. Delgado, Thermoluminescence in the room temperature of MgO:Ni, *Solid State Communications*, 50(10) (1984) 943-946.

[Sib69] W.A. Sibley, J.L. Kolopus, W.C. Mallard, A study of the effect of deformation on the ESR, luminescence and absorption of MgO single crystals, *Phys. Status Solidi*, 31 (1969) 223-231.

[Sea68] T.M. Searle, A.M. Glass, The thermal decay of the V' center in magnesium oxide, *J. Phys. Chem. Solids*, 29 (1968) 609-614

Références bibliographiques Chapitre III

[**Nei88**] M.B. O'Neill, P.N. Gibson, B. Henderson, Localized excitation transfer processes in MgO:Cr³⁺, *Journal Luminescence* 42 (1988) 235.

[**Cle84**] S. Clement, E. R. Hdgson, Correlation between Fe, Cr and the broad red emission band in MgO irradiated gamma ray, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 4684.

[**Mir88**] N. Mironova, U. Ulmanis, Radiation defects and iron group metal ions in oxides, (1988) Zinatne, Riga (in Russian).

[**Sat78**] A. Sathyamoorthy, J.M. Luthra, Mechanism of thermoluminescence in magnesium oxide, *J. Mat. Sci.* 13 (1978) 2637-2644.

[**Dol02**] S. Dolgov, T. Karner, A. Lushchik, A. Maaros, N. Mironova-Ulmane, S.Nakonechnyi, Thermoluminescence centres created selectively in MgO crystals by fast neutrons, *Rad. Pro. Dos.*, Vol. 100 (2002) pp. 127-130.

[**Tak75**] N. Takeuchi, K. Inabe, H. Nanto, Effect of iron impurity concentration on kinetics order of thermoluminescent blue emission in MgO single crystals, *Solid Stat. Commun.* 17 (1975) 1267-1269.

[**Las82**] W.C. Las, T. G. Stoebe, Thermoluminescent mechanisms involving transition metal ion impurities and V-type centres in MgO crystals exposed to ultraviolet radiation, *Journal of Materials Science* 17 (1982) 2585-2593.

[**Dun90**] K. Dunphy, W.W. Duley, Multiphoton excitation of Mn⁴⁺ and Cr³⁺ luminescence in MgO, *J. Phys. Chem. Solids* Vol. 51 (1990) N°9. pp. 1077-1082.

[**Skv09**] V. Skvortsova, L. Trinker, Luminescence of impurity and radiation defects in magnesium oxide irradiated by fast neutrons, *Physics Procedia* 2 (2009) 567-570.

[**Cha91**] K. Chakrabarti, V.K. Mathur and G.P. Summers, Optically and thermally stimulated luminescence in MgO, *Solid State Communications*, Vol. 77, No. 6, (1991) pp. 481-483.

Références bibliographiques Chapitre III

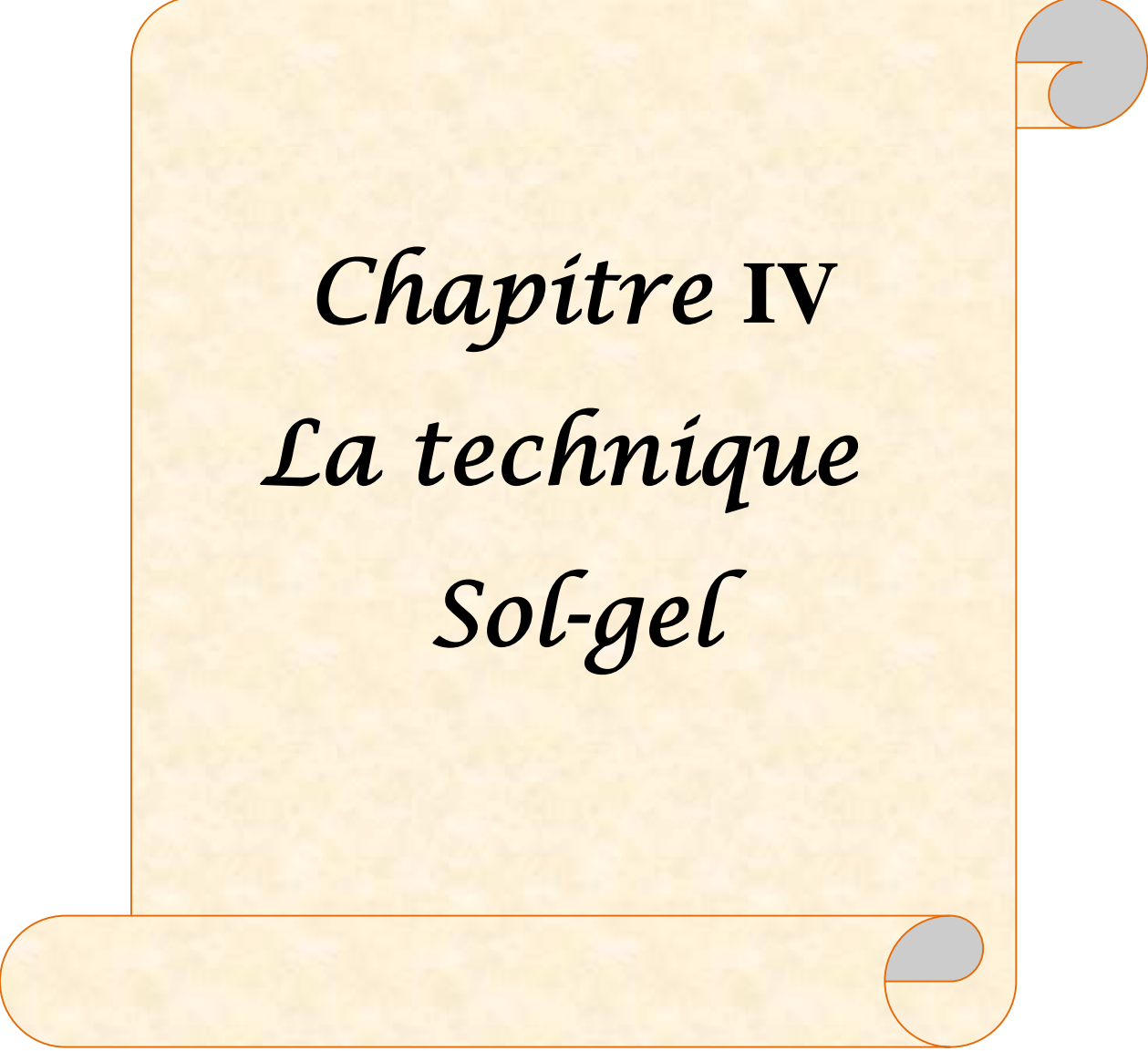
[Zin73] W.M. Ziniker, J.M. Rusin, T.G. Stoebe, Thermoluminescence and activation energies in Al₂O₃, MgO and LiF (TLD-100), J. Mat. Sci. 8 (1973) 407-414.

[Nan75] H. Nanto, K. Inabe, H. Yamazaki, K. Takeuchi, Isothermal decay of thermoluminescence in MgO single crystals, J. Phys. Chem. Solids 36 (1975) 477-478.

[Kir77] Y. Kirsh, N. Kristianpoller, R. Chen, Vacuum ultra-violet induced thermoluminescence in gamma irradiated and non-irradiated MgO powder, Philosophical Magazine, Vol. 35 No. 3 (1977) 653-661.

[Kan01] L.N. Kantorovich, A.L. Shluger, A. M. Stoneham, Recognition of surface species in atomic force microscopy: optical properties of a Cr³⁺ defect at the MgO, Phys. Rev. B 63 (2001) 184111.

[Cas85] M. Jimenez de Castro, C. Carrascosa, Thermoluminescence and TSC in MgO, J. Phys. C: Solid State Phys. 18 (1985) 4863-4872.



Chapitre IV
La technique
Sol-gel

IV.1 Introduction

Le terme Sol-gel (solution-géification) a été décrit pour la première fois par le chimiste Ebelmen vers la moitié du XIX^{ème} siècle (lors d'une séance à l'Académie des Sciences à Paris le 18 août 1845). Voici ses observations :

« Sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide et transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide »

Il se réfère donc à une méthode à basse température qui utilise les précurseurs chimiques pouvant produire des céramiques ou des verres avec une plus grande pureté et une meilleure homogénéité que les procédés conventionnels à hautes températures. Le premier brevet fut déposé en 1939 pour la fabrication de rétroviseurs par la société Schott-Glaswerke. Certains datent l'ère moderne sur les Sol-gel par la première conférence internationale sur les verres et céramiques vitreuses organisée en 1981 par les professeurs Gottardi, Scholze et Zarzycki.

La méthode Sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique [Taw02, Art01], l'électronique [Ban93], les biomatériaux [Pta98], les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [Pil01].

IV.2 Le Sol

Un sol est défini comme une suspension de particules solides dans un solvant. En fonction de la taille des espèces, il s'agira d'un sol vrai (espèces moléculaires), ou d'une solution colloïdale (particules de l'ordre d'une centaine d'Å) [Cyg85, Dis82].

Un sol est dit stable s'il ne se forme pas d'agrégats dans le temps ; les interactions entre les espèces solvates et les molécules de solvant sont plus importantes que les interactions entre les espèces empêchant ainsi toute agrégation, précipitation ou floculation.

Ces interactions sont de trois types :

- *électrostatique* : forces coulombiennes entre espèces chargées,
- *chimiques* : liaisons hydrogènes avec complexation du soluté et du solvant,
- *physiques* : liaisons de Van Der Waals faibles entre espèces neutres.

IV.3 Le gel

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans le réseau solide [Dis82]. Lorsque le liquide est l'eau on parle d'un aquagel ou hydrogel. Si c'est de l'alcool on parle d'alcoolgel. Selon les conditions de préparation, la nature de la cohésion entre les particules constituant le matériau varie ; on définit alors deux types de gels :

IV.3.1 Les gels physiques (déstabilisation d'une solution colloïdale)

Le système est figé par des interactions électrostatiques. Sous l'effet d'une action mécanique (agitation), les liaisons interparticulaires peuvent être rompues pour retrouver l'état sol. Ceci favorise la formation de gels à propriétés thixotropes (passage réversible du gel au sol). Les précurseurs sont des oxydes ou des hydroxydes métalliques [Bra78]. En milieu aqueux, ces précurseurs conduisent à des particules colloïdales dispersées par peptisation (ajout d'électrolyte dans le milieu). Elles sont soumises à des répulsions électrostatiques qui empêchent leur agrégation et sont à l'origine de la stabilité du sol.

Lorsque l'état d'équilibre est rompu (déstabilisation), les particules voisines peuvent s'assembler, augmentant la viscosité du sol jusqu'à figer le système à l'état gel. Ce gel

peut être obtenu en diminuant l'espace interparticulaire soit par évaporation du solvant soit par augmentation des sphères de coordinance qui rapproche les particules. Ce gel est de type physique. Le pH du milieu joue un rôle essentiel [Pra81], de même que d'autres paramètres tels que la concentration du milieu et la nature des anions apportées par les électrolytes [Dis82].

IV.3.2 Les gels chimiques (voie polymérique)

Les particules constituant le réseau solide sont liées par des liaisons chimiques : l'état sol est alors irréversible. Ils font appel aux précurseurs tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Ces composés ont été largement décrits par Bradley et col [Bra78]. Leur formule chimique est $M(OR)_n$, OR étant un groupement organique hydrolysable et M un métal. Ils se présentent sous forme liquide miscible dans un solvant organique adapté.

Ces gels chimiques sont formés par réactions d'hydrolyse et condensation que nous avons choisi d'illustrer par celles intervenant dans le cas très connu du silicium $Si(OR')_4$.

IV.4 Principe

Le principe de base du procédé Sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce » [Col08].

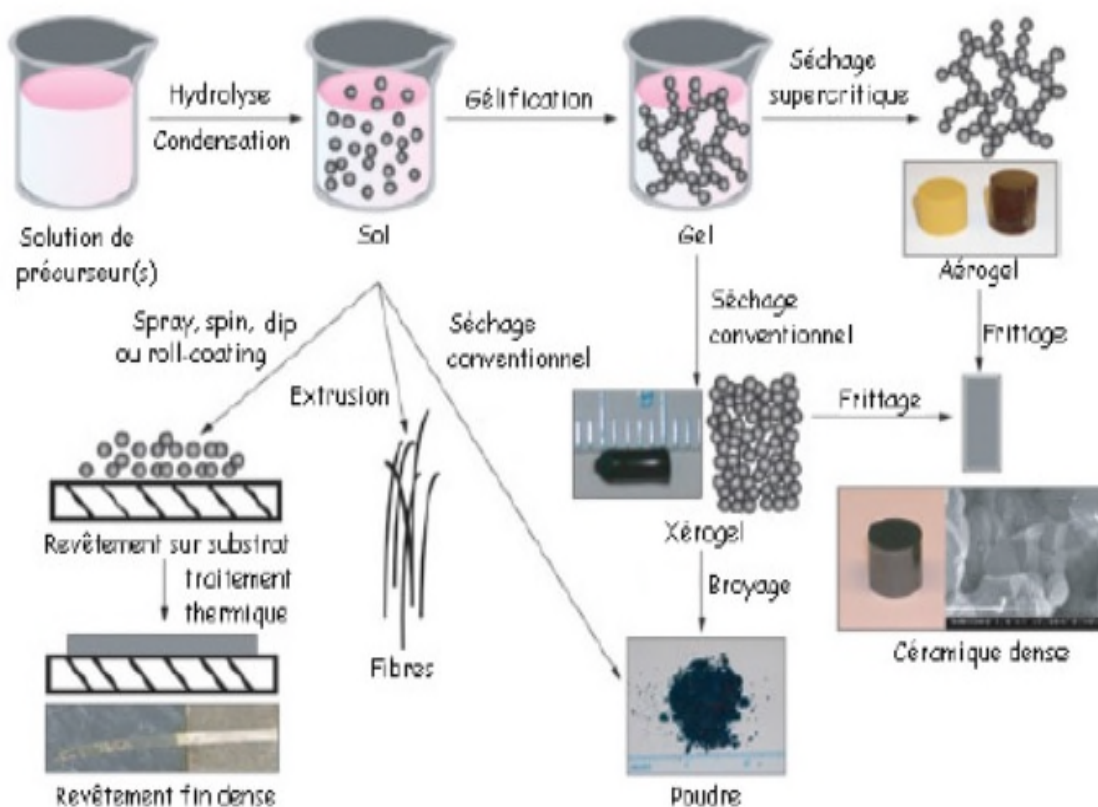


Figure IV-1 : Différentes mises en forme des matériaux issues du procédé Sol-gel.

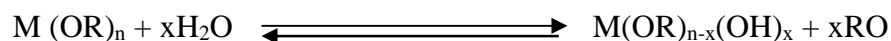
IV.5 Mécanisme réactionnels

La réactivité des précurseurs est due aux effets électroniques attracteurs des groupements alcoxyde, ces derniers renforcent le caractère électrophile de métaux. Dans le cas des métaux de transition cette réactivité est influencée par l’instauration de coordination.

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

IV.5.1 Hydrolyse

Les précurseurs sont introduits dans une solution contenant un solvant. C’est dans cette solution que démarrent les réactions Sol-gel. L’hydrolyse est définie par l’équation-bilan suivante :



Réaction d’hydrolyse

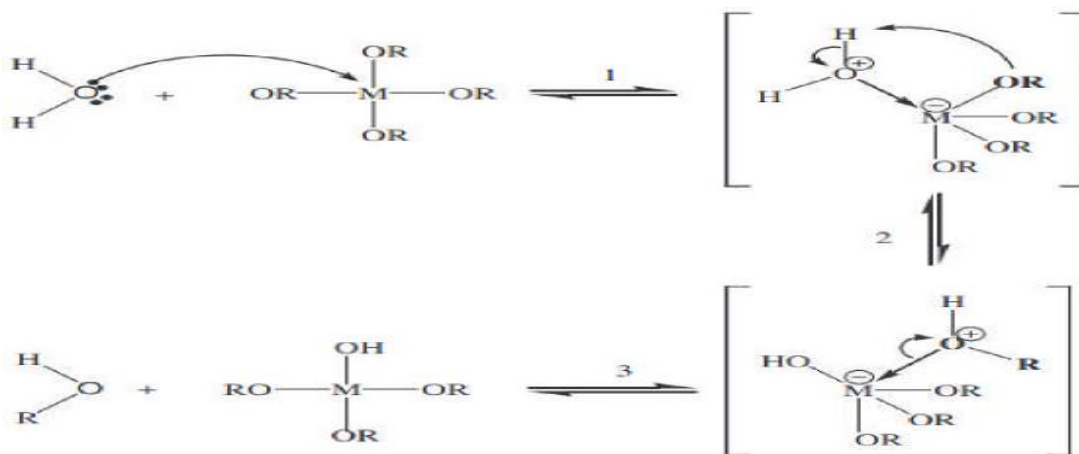
$M(OR)_n$: alcoxyde métallique.

$M(OR)_{n-x}(OH)_x$: alcoxyde partiellement hydrolysé.

$R(OH)$: molécule d'alcool dégagée.

Elle débute dès l'ajout d'eau ou d'un mélange eau/alcool dans la solution, par une

substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome M avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3) [Bri90].



La vitesse de la substitution nucléophile dépend de deux paramètres [Séb04]:

- La saturation de coordination du centre métallique M. Plus (N - z) est élevé plus l'énergie d'activation associée à l'addition nucléophile de l'étape (1) est faible.
- La capacité du proton à être transférée dans l'étape (2). Plus le proton est acide plus l'énergie d'activation liée à ce transfert sera faible.

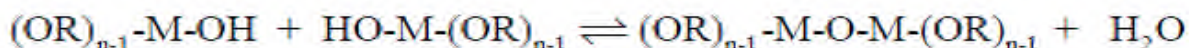
IV.5.2 La condensation

La condensation ou la polymérisation commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée :

Le groupement hydroxyle formé lors de l'hydrolyse est bien meilleure nucléophile que le groupement alcoxyde. Il s'ensuit que le groupement hydroxyle

réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont M-O-M avec une augmentation provisoire de la coordinance du métal. Deux mécanismes entrent alors en concurrence :

l'alcoxolation et l'oxolation. [Bar89,Cat97].



IV.6 Stabilisation du sol

Dans le but d'obtenir des sols stables à l'humidité ou des gels. Le contrôle des vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation est réalisé par l'ajout de modificateurs qui permet une diminution de la réactivité de l'alcoxyde vis-à-vis de l'eau dont l'ajout conduit à la formation de précipités :



Selon leur nature, les modificateurs peuvent conduire à une catalyse acide et/ou une modification chimique. [San98] Les acides augmentent globalement les vitesses d'hydrolyse et de condensation, Pour des concentrations en acide importantes, le phénomène inverse est observé.

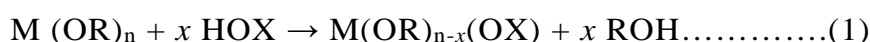
La formation d'un précipité, lors d'un ajout d'eau, est évitée en présence d'un taux important d'acide chlorhydrique. [Pop86]

IV.7 La transition Sol-gel

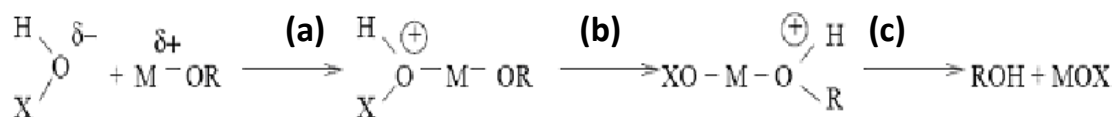
Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croit avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (pratiquement la taille du récipient) : c'est le point de transition Sol-gel [Gac97].

IV.8 La réactivité des alcoxydes

Les alcoxydes, de formule générale $M(OR)_n$ [M désigne un atome métallique de valence n et R désigne une chaîne alkyle = (C_nH_{2n+1})] ont été largement étudiés dans les années 1960 et 1970 par Bradley et Mehrotra. [Bra78] Les réactions des alcoxydes sont décrites comme des réactions de substitution nucléophile [Bri90] d'un groupe -OR par un groupe -OX, où X représente soit H (réaction d'hydrolyse), soit M (réaction de condensation), ou L (réaction de complexation, L'étant un ligand de complexation organique ou inorganique) (réaction (1)).



Le mécanisme réactionnel de cette réaction SN2 (substitution nucléophile de type 2) est décrit ci-dessous [Hen88] :



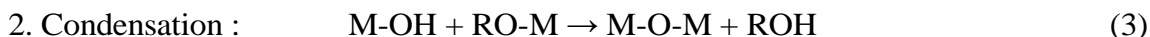
(a) : addition nucléophile d'un groupe $HO^{\delta-}$ sur un centre métallique $M^{\delta+}$. Cette première étape augmente le nombre de coordination du métal dans l'état de transition.

(b) : transfert dans l'état de transition d'un proton vers le groupe -OR chargé négativement.

(c) : départ du groupe ROH chargé positivement.

Dans le cas où $X = H$, les réactions d'hydrolyse et de condensation se présentent sous cette forme :





Cette substitution nucléophile, du fait qu'elle réduit la fonctionnalité du précurseur, favorise le découplage entre l'hydrolyse et la condensation. Les ligands, les moins électronégatifs, sont les premiers à partir durant l'hydrolyse tandis que les plus électronégatifs partent durant la condensation. Par conséquent, la croissance des polymères devient anisotrope ce qui favorise la formation des gels polymériques.

IV.9 Facteurs influençant la cinétique des réactions

Les cinétiques relatives des réactions, d'hydrolyse et de condensation, responsables de la croissance des amas polymères qui engendrent le réseau, imposent donc les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses et par la suite la viscosité de la solution, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudrait tenir compte lors du choix du procédé d'élaboration des couches minces.

IV.9.1 La température

La température est le premier paramètre à considérer lors de la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. En effet, plus la température est élevée, plus les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation sont rapides.

IV.9.2 Le solvant

Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique car les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau. L'influence du solvant sur les vitesses de réaction et la nature des particules synthétisées sans catalyseur permet de distinguer trois catégories (Tableau V-1) [Gal89] :

- Les solvants aprotiques et polaires (méthanol).
- Les solvants aprotiques et polaires (acétonitrile).
- Les solvants aprotiques et apolaires (dioxane).

Solvant	Densité (g/cm ³)	Temps de gel (h)	Type
Méthanol	1.3	8	protique et polaire
Formamide	0.8	6	protique et polaire
Diméthyl formamide	1.5	28	aprotique et polaire
Acétonitrile	1.7	23	aprotique et polaire
Dioxane	1.6	41	aprotique et apolaire

Tableau V-1 : Densité d'une phase silicique après séchage à 210°C et temps de gel à température ambiante dans différents solvants à un pH de 6.

Les solvants polaires donnent des structures plus linéaires et les solvants apolaires des structures plus denses et sphériques ce qui s'explique par une réactivité plus grande dans le réseau qu'en périphérie, où le solvant diminue la réactivité [Pop86]

IV.9.3 Le catalyseur

Vue les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. En effet, un milieu acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation d'amas longitudinaux (OR par OH⁻), alors qu'un milieu basique accélère la condensation et mène à des d'amas caractérisés par une forme sphérique (M-O-M) ce qui agit donc directement sur la porosité du matériau final [Séb04] (Fig. IV-2).

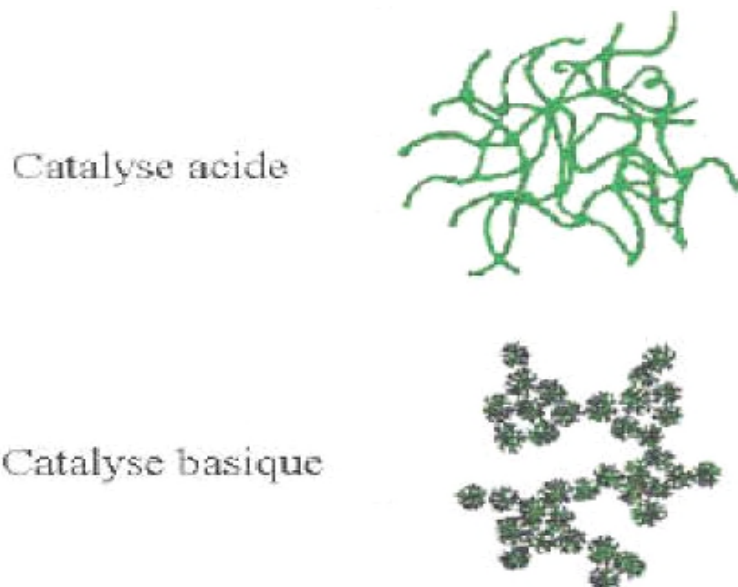


Figure IV-2 : L'influence de catalyseur sur la forme des amas.

IV.9.4 Le choix de l'alcoxyde

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

IV.9.5 Le taux d'hydrolyse

Il a été observé que l'eau peut jouer un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau. La vitesse de réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en eau sous condition acide et d'un ordre zéro (donc indépendante) sous catalyse basique. [Pop86] Le taux d'hydrolyse (h) est défini par :

$$h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_n]}$$

On observe trois principaux domaines :

- ($h < 1$) : Dans ce domaine la condensation est principalement gouvernée par les réactions d'alcoolation et d'alcoxolation.
- ($1 < h < z$) : Dans ce domaine, ce sont les mécanismes d'oxolation et d'alcoxolation qui sont en concurrence. Les chaînes de polymères s'accordent linéairement.
- ($h > z$) : Les polymères ramifiés, gels ou précipités peuvent être obtenus quand un excès d'eau est ajouté à l'alcoxyde. Des poudres mono-disperses sont obtenues par précipitations contrôlée [Ael50].

IV.9.6 La nature du centre métallique

Les métaux de transitions présentent un caractère plus électrophile que les précurseurs du fait de l'instauration de coordinance, En conséquence les alcoxydes des métaux de transitions réagissent violemment et de manière très exothermique avec l'eau [Séb04].

IV.10 Traitement Thermique

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de Préparer le matériau souhaite sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Pour de nombreuses applications, les gels doivent être secs, c'est-à-dire subir a une opération d'évacuation du solvant

IV.10.1 Séchage

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

Le procédé de séchage permettre 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 [Kha10].

Il existe deux types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

IV.10.1.1 Xérogels

Un séchage normal entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. Des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau [Wae09].

IV.10.1.2 Aérogels

C'est un séchage dans un autoclave sous pression élevée n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés exceptionnelles. [Wae09]

IV.11 Avantages et inconvénients

IV.11.1 Les avantages du procédé Sol-gel

- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur.

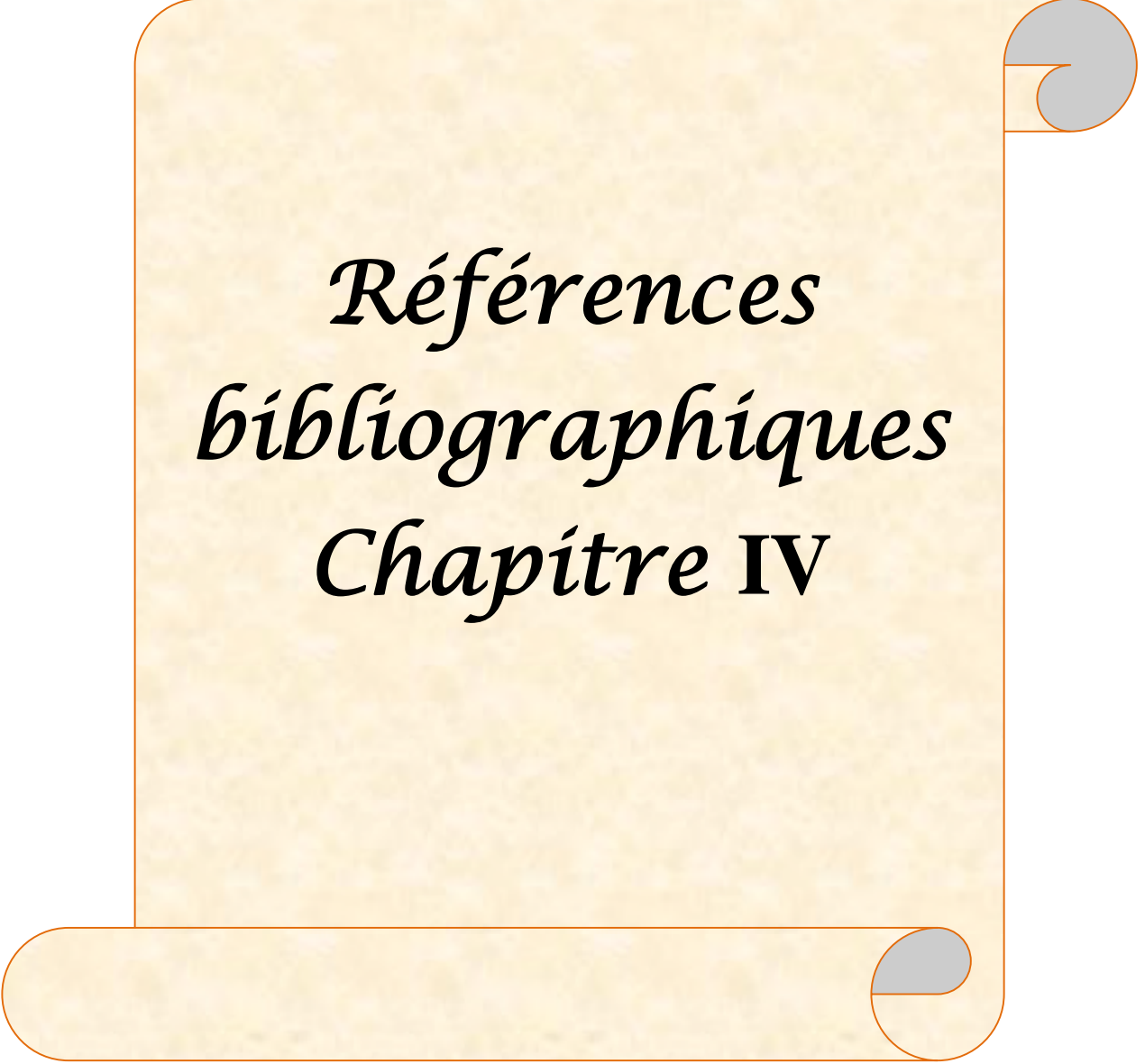
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nano-composites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques.

- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.

- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération.

IV.11.2 Les limites du procédé Sol-gel

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.



*Références
bibliographiques
Chapitre IV*

Références bibliographiques Chapitre IV

[Col08] F.Collignon ; Cahier technologique Sol-Gel, Centre de Ressources Technologiques en Chimie , Avec le soutien de la Ministre de la Recherche et des Technologies nouvelles (26 Février 2008)

[Taw02] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Physica E 13, 403 (2002).

[Art01] M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, Nano letters. 1, 6, 309 (2001).

[Ban93] L. Banyai, S.W. Koch, « Semiconductors Quantum Dots »World Scientific Publishing, Singapore (1993).

[Pta98] V. Ptatschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Müller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. Foitzik, E. Lang, B. Bunsenges. Phys. Chem, 102, 85 (1998).

[Pil01] M.P. Piléni, Adv. Funct. Mater. 11, 323 (2001).

[Séb04] Sébastien Sallard, « Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation Sol-gel et de la fractalité des xérogels », 2004.

[Bar89] J.Livage, P.Barboux, M.Navabi, P.Judeinstein, Solid State Ionics, 1989, 135, 131.

[Cat97] H.Cathey, « Etude de la gélification d'alcoxydes de Zirconium et de Titane par voie électrochimique, élaboration d'électrodes modifiées et de structures composites organiques-inorganiques». Université de Franche-Comté, Besançon, 1997.

[San98] J. Livage, C. Sanchez and F. Babonneau. Molecular precursor routes to inorganic solids. Chemistry of advanced materials: an overview, Edited by Wiley, New York (1998).

[Pop86] E.J.A. Pope and J.D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids, 87 (1986) 185-198.

[Gac97] T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, J. Mater. Chem. 7, 859 (1997).

Références bibliographiques Chapitre IV

[Bra78] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, Metal Alkoxides, Academic Press, London, (1978).

[Bri90] J. Brinker, G. W. Scherer, The physics and chemistry of sol-gel processing, Sol-gel science Academic Press, (1990).

[Hen88] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. Sol-gel chemistry of transition metal oxides, Progr. In Sol. State Chem. 18, 259 (1988).

[Gal89] D. Gallagher and T.A. Ring: Sol-gel processing ceramic films, Chemistry 43 (1989) P. 298.

[Pop86] E.J.A. Pope and J.D. Mackenzie : J. Non-CrystallineSolids 87 (1986) P. 185.

[San88] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau : J. Non-CrystallineSolids 100 (1988) P. 65.

[Ael50] R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich. Hydrolysis of ethyl silicate, J. Am. Chem. Soc. (1950) 72; 5705-5712.

[Kha10] KhaledZhour, «Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel», 2010 P.22.

[Wae09] WaelHamd, « Elaboration par voie Sol-gel et étude microstructurale de gels, de couches minces de SnO₂ », 2009.

[Cyg85] N. Cygankiewiez, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 1985.

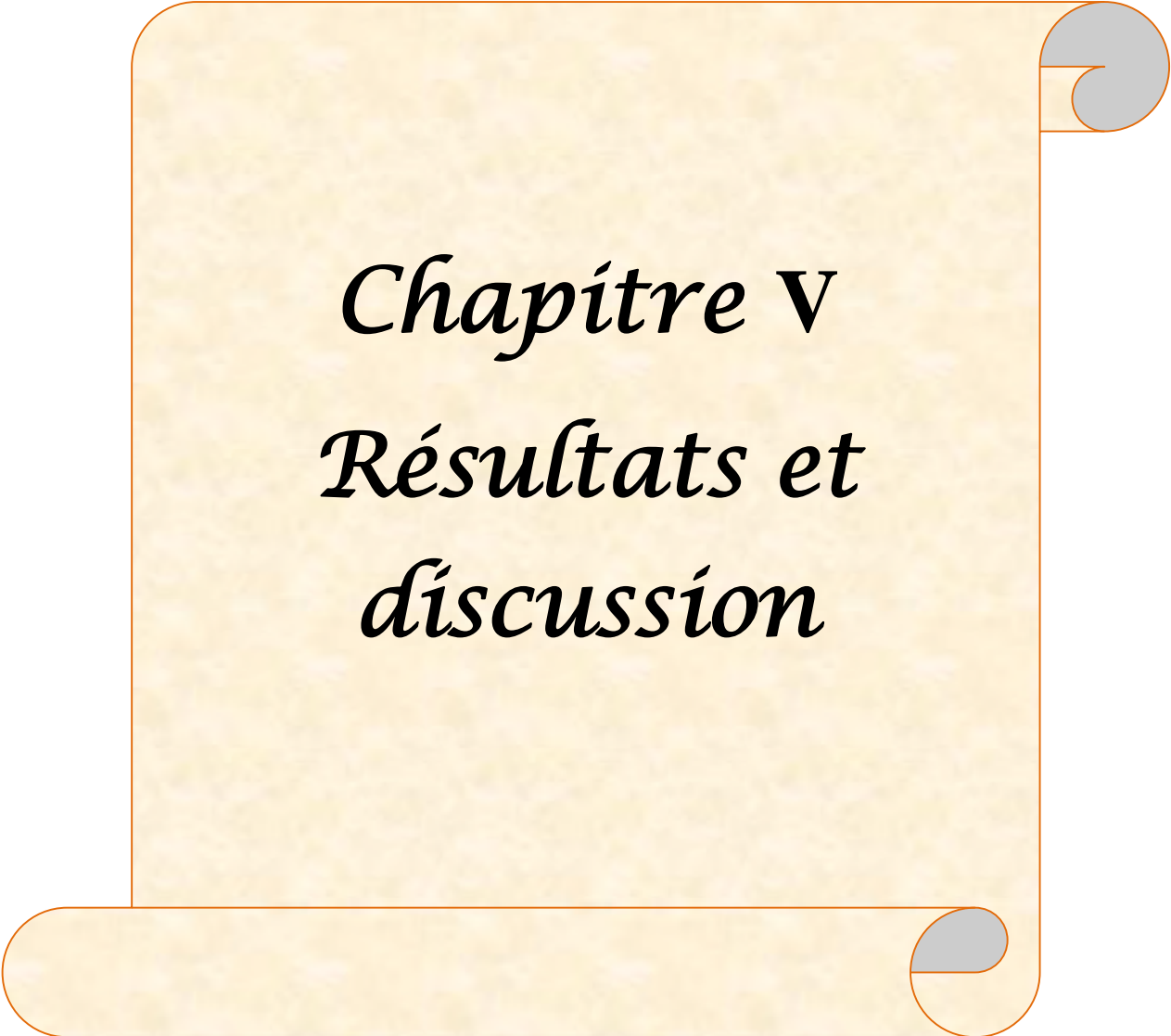
[Dis82] H. Dislich, P. Hinz, J. Non-Cryst.Solids, 48, (1982), 11.

[Bra78] D.C. Bradley, R.C.Merhotra and D.P. Gaur; « Metal Alkoxides », Academic Press, New York, (1978).

Références bibliographiques Chapitre IV

[Pra81] M. Prassas, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 1981.





Chapitre V
Résultats et
discussion

V.1 Le mode opératoire

La poudre de l'oxyde de magnésium (MgO) a été obtenu en dissoudre (dans des proportions volumique adéquat) le chlorure de magnésium hexa hydrate ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans un 50 ml d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). On prépare 05 solution et on les laisse sous l'agitation magnétique pendant 30 mn a température ambiante on laisse un échantillon de MgO pure et en ajoute (dopé) aux autre le chlorure de manganèse (MnCl_2) comme suite :

- ✓ Solution 01 : l'oxyde de magnésium (MgO) pure.
- ✓ Solution 02 : l'oxyde de magnésium (MgO) dope 1% de manganèse (Mn)
- ✓ Solution 03 : l'oxyde de magnésium (MgO) dope 2% de manganèse (Mn)
- ✓ Solution 04 : l'oxyde de magnésium (MgO) dope 3% de manganèse (Mn)
- ✓ Solution 05 : l'oxyde de magnésium (MgO) dope 5% de manganèse (Mn)

Et on les laisse une deuxième fois sous l'agitation magnétique pendant 1 h, en séché la solution obtenu a température de 80 à 100 C° pendant 72 h on obtient une poudre blanche de l'oxyde de magnésium (MgO).

Et comme une dernière étape on laisse la poudre de MgO calciné sous une température de 600 à 700 C° pendant 8 h (Fig. V-1).

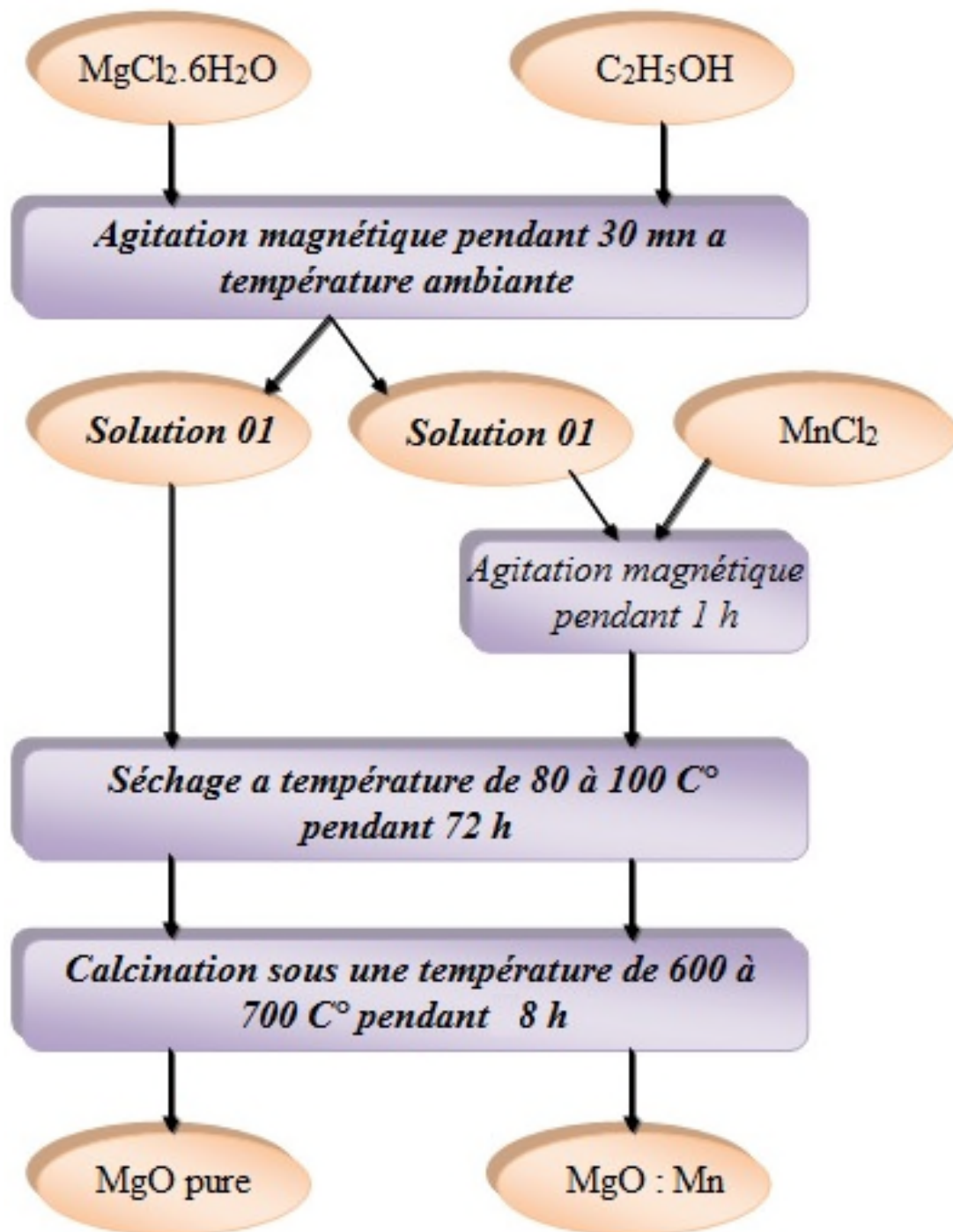


Figure V-1: Protocole d'élaboration des poudres de MgO pur et dopé Mn.

V.2 Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière dans le domaine spectral de l'UV-Visible [200-800 nm]. Cette technique nous a permis de mesurer la transmittance optique du matériau et la détermination de l'énergie de la bande interdite (E_g). Les mesures expérimentales sont réalisées grâce à un spectrophotomètre UV-Vis de type SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceau ; l'un pour la référence et l'autre pour l'échantillon.

Le spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent d'avoir un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible :

- Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (ultraviolet).
- Lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (visible).
- Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon et/ou la référence, puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à celle de l'émission. Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la figure V-2 [Taa15].

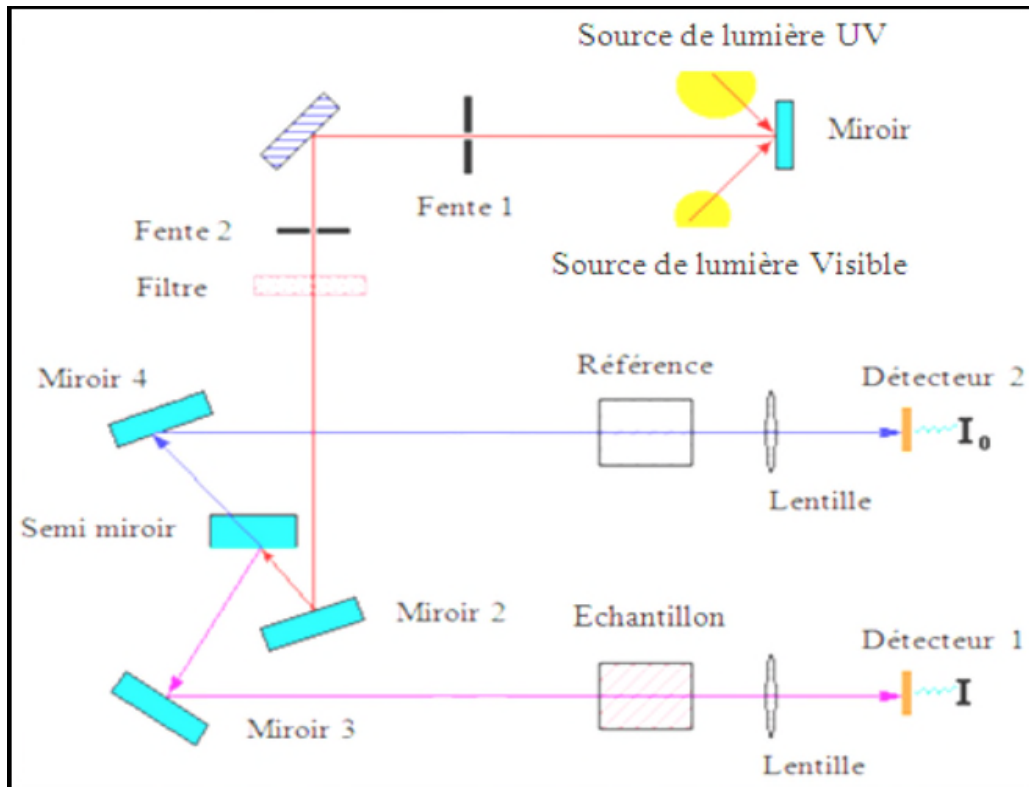


Figure V-2: Schéma de principe du spectrophotomètre.

Les mesures UV-Vis ont été effectuées au sein de laboratoire de recherche de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun Tiaret. À l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux (Fig. V-3). Les analyses sont effectuées dans des cuves en verre d'épaisseur de 1 cm.



Figure V-3 : Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux.

V.2.1 Préparation de l'échantillon caractérisé

En dissoudre une quantité de 0.5 g de notre échantillon MgO synthétisé par voie Sol-gel dans un volume de 50 ml d'éthanol (C_2H_5OH) contient quelques gouttes d'acide sulfurique (H_2SO_4) et on met le mélange sous agitation pendant 30 minutes.

La figure V-4 représente la variation de la transmittance ($T\%$) en fonction de la longueur d'onde (λ) de l'oxyde de magnésium (MgO) pur et dopé par différentes concentrations du manganèse (Mn : 1, 2, 3 et 5%). A partir de ces courbes on observe que la transmittance diminue au fur et à mesure que le taux de dopage augmente. Nos échantillons montrent une meilleure transmittance (de 68 au 98%) dans le domaine visible. Avec une transmittance maximale autour de 98% pour l'échantillon MgO pure.

Au delà de $\lambda < 360$ nm les courbes présentent une diminution de la transmittance (forte absorption) (Fig. V-8 (1)). Cette absorption est due à la transition électronique inter-bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des poudres du MgO.

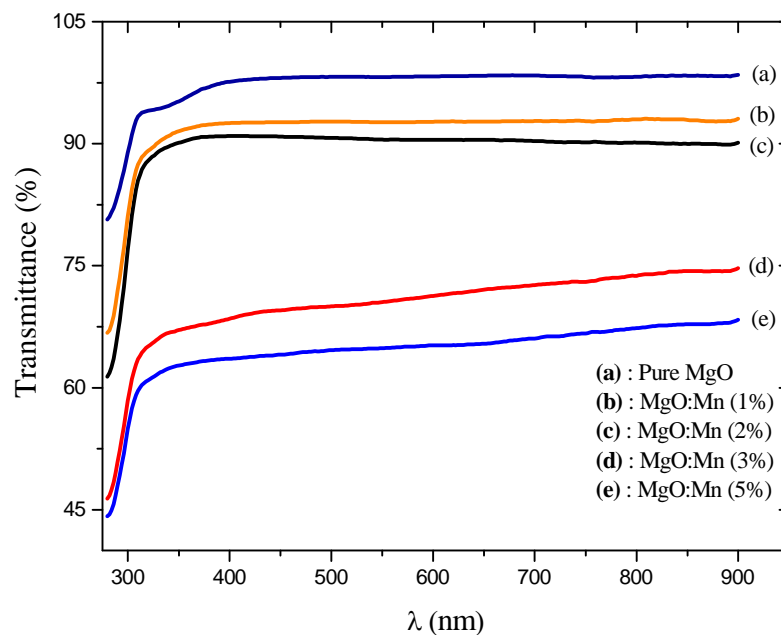


Figure V-4 : Spectres de transmission de l'oxyde de magnésium (MgO) pure et dopé par différentes concentration du manganèse (Mn : 1, 2, 3 et 5%).

V.2.2 Détermination du gap optique

À partir des spectres de transmittance nous avons calculé la valeur du gap optique E_g dans nos poudres suivant la relation :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(E_g - h\nu)$$

Avec :

$h\nu$: L'énergie incidente (eV).

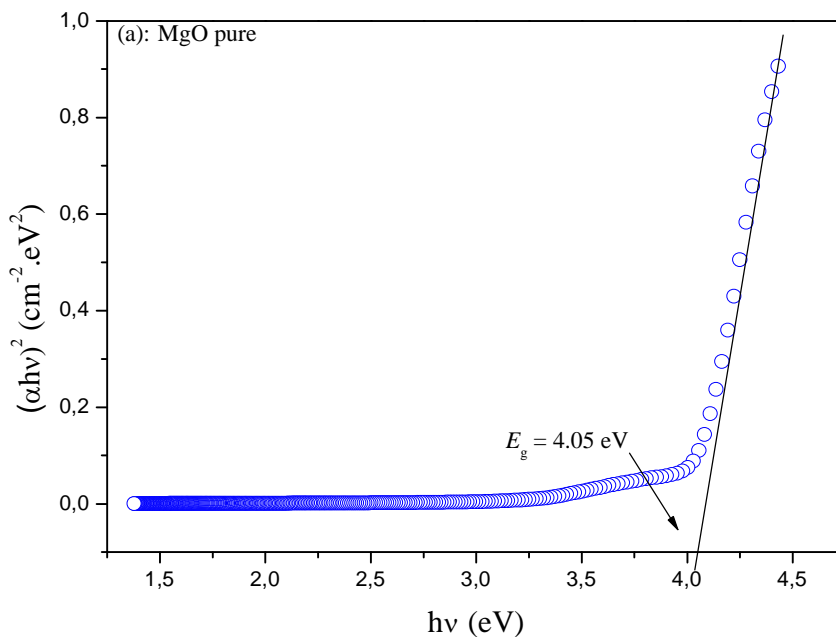
α : Coefficient d'absorption (cm^{-1}).

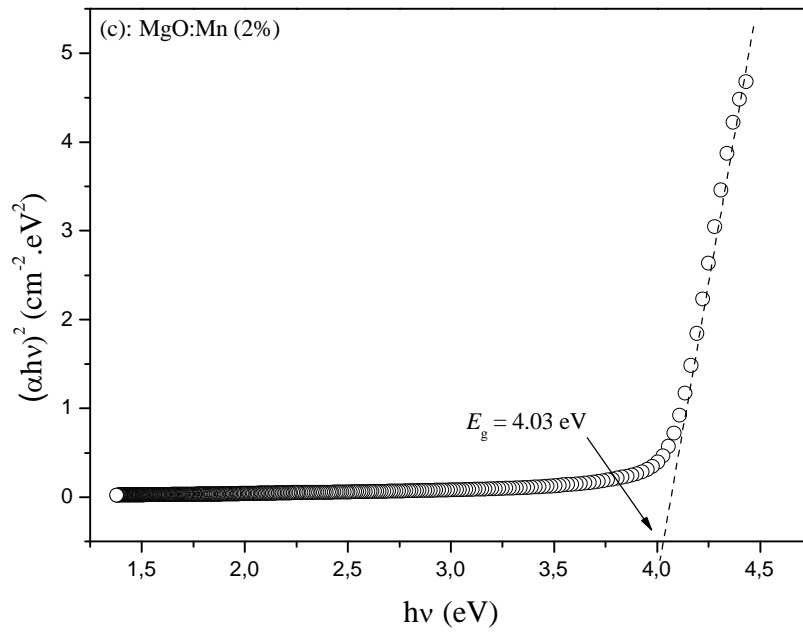
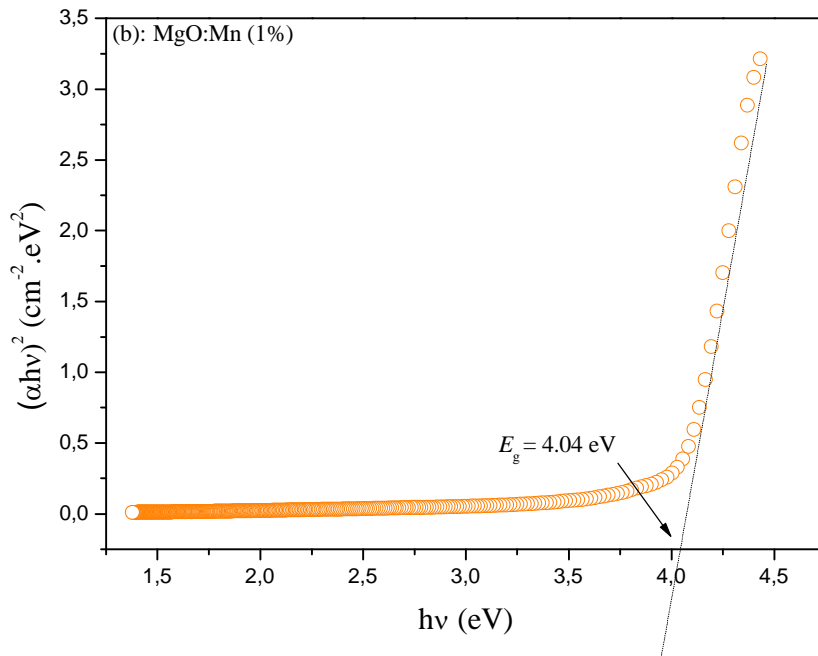
A : Constante.

E_g : L'énergie de gap (eV).

La figure V-5, qui montre le tracé du $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$).

Le point d'intersection de la tangente de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ avec l'axe des énergies ($h\nu$) donne la valeur du gap optique, les énergies de la bande interdite (E_g) déterminées sont variées de 3.92 à 4.09 (eV) (Tab. V-1)





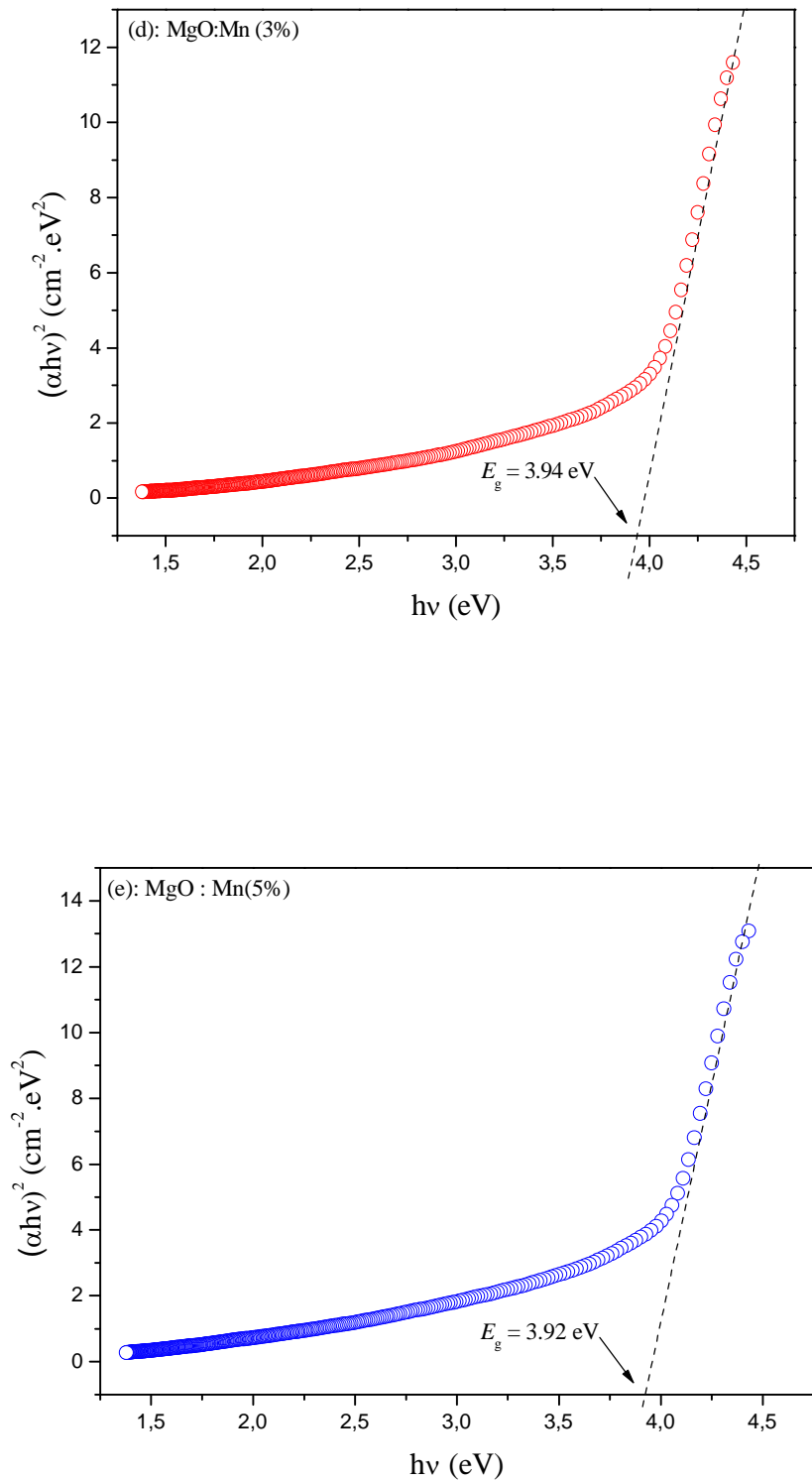


Figure V-5: Détermination du gap optique du : (a) MgO pure, (b) MgO : Mn (1%), (c) MgO : Mn (2%), (d) MgO : Mn (3%) et (e) MgO : Mn (5%).

Echantillon	transmission $T_{\min}(\%)$	transmission $T_{\max}(\%)$	E_g (eV)
MgO : Mn (5%)	44.10	68.12	3.92
MgO : Mn (3%)	46.39	74.38	3.94
MgO : Mn (2%)	61.54	90.1	4.03
MgO : Mn (1%)	66.92	93.1	4.04
MgO pure	80.92	98.48	4.05

Tableau V-1 : Valeurs du gap optique calculé à partir de la relation de Tauc.

La mesure du gap par cette méthode donne E_g compris entre 4.05 (eV) pour le MgO pure et 3.92 (eV) pour le MgO : Mn (5%). Ces valeurs sont en bon accord avec la valeur reportée dans la littérature [Kav11, Sur11] pour l'oxyde de magnésium MgO.

V.2.3 Coefficients d'absorption

A partir du spectre de transmission des poudres MgO, on peut aussi calculer le coefficient d'absorption α (Fig. V-6, V-7) pour nos échantillons en utilisant la relation de Beer - Lambert:

$$T = e^{-\alpha d} \qquad \alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T}\right)$$

Avec :

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

T : La transmittance (%)

d : L'épaisseur (cm)

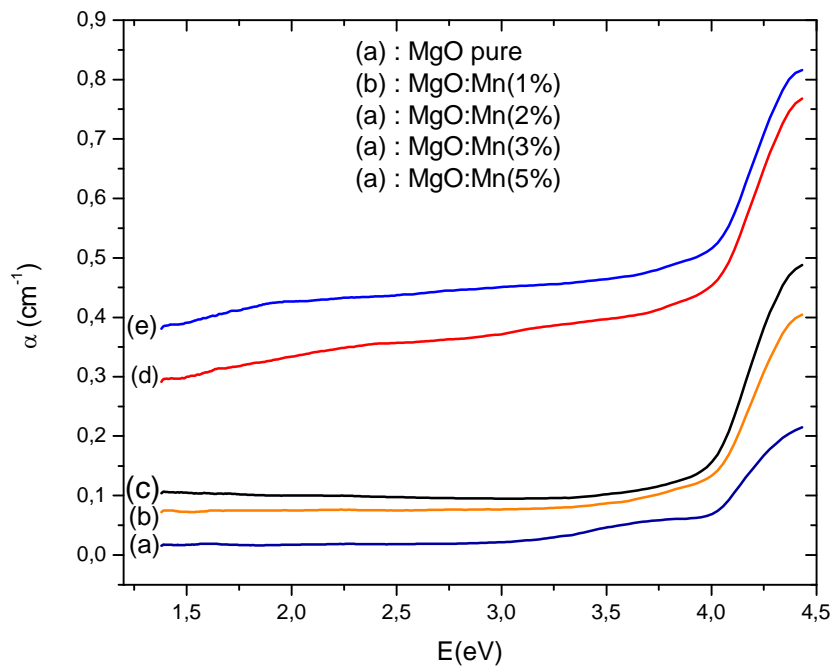


Figure V-6 : Variation du Coefficients d'absorption α (cm^{-1}) on fonction de l'energie E (eV).

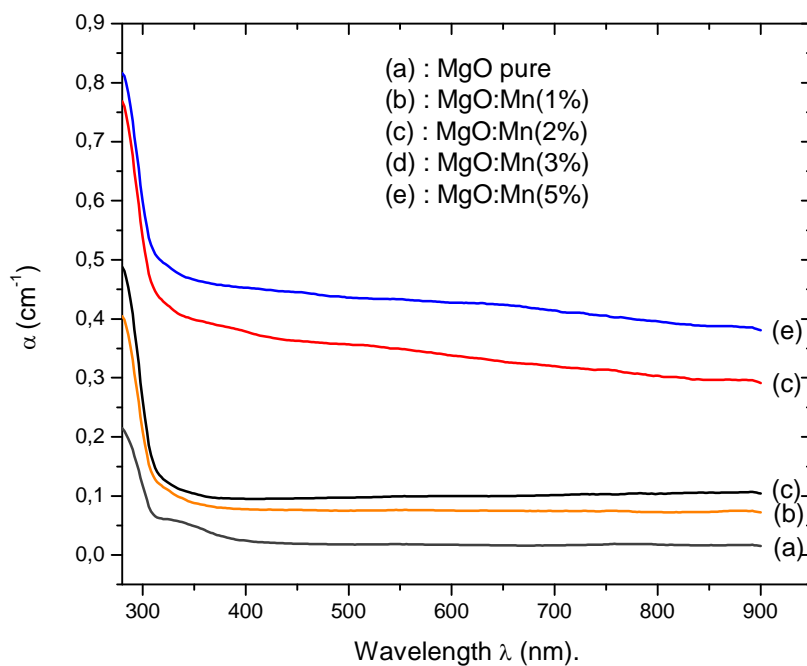


Figure V-7 : Variation du coefficient d'absorption α (cm^{-1}) on fonction de la longueur d'onde λ (nm).

V.2.4 Influence du dopant

Pour mieux voir l'influence de la concentration du Mn sur les propriétés optiques du MgO, nous représentons sur la figure V-8, la variation d'absorbance des poudres de MgO pure et MgO dopé Mn en fonction de la longueur d'onde λ (1). Et l'évolution de λ_{max} en fonction de taux de dopage du Mn (2).

Nous avons observé un décalage des spectres d'absorbance vers le domaine du visible (350-800 nm) suite à une augmentation de leur intensité, Ce la est due à l'introduction du Mn dans la matrice MgO.

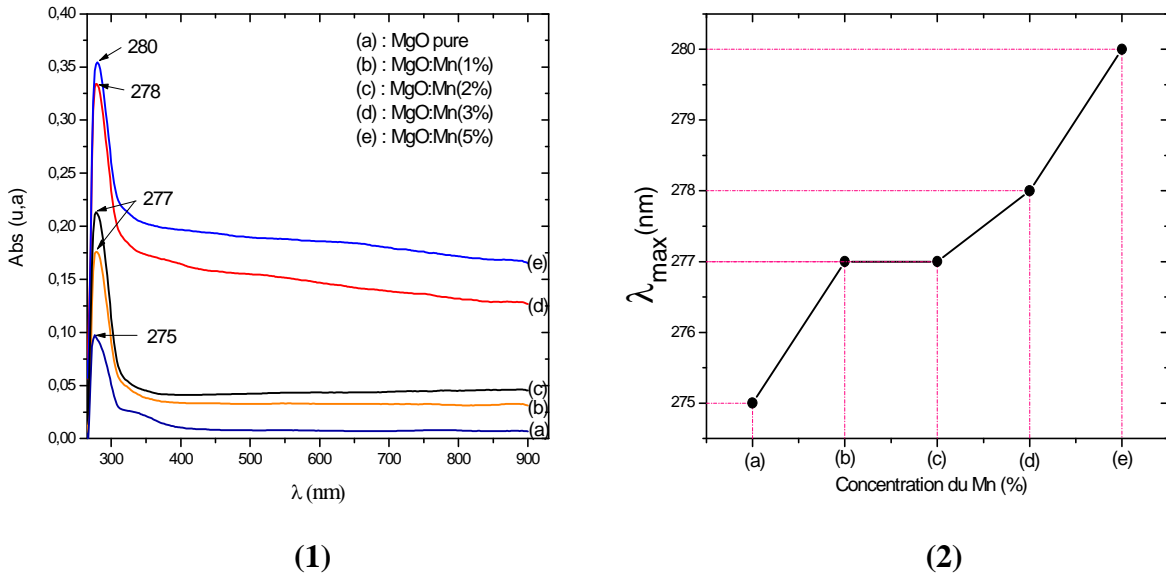


Figure V-8 : (1) Variation d'absorbance des poudres de MgO pure et MgO dopé Mn en fonction de la longueur d'onde. (2) Spectre d'évolution de la longueur d'onde maximale (λ_{max}) en fonction de taux de dopage du Mn.

A partir de la figure V-9 nous pouvons observer que la valeur du gap optique diminue au fur et à mesure que la concentration du Mn augmente.

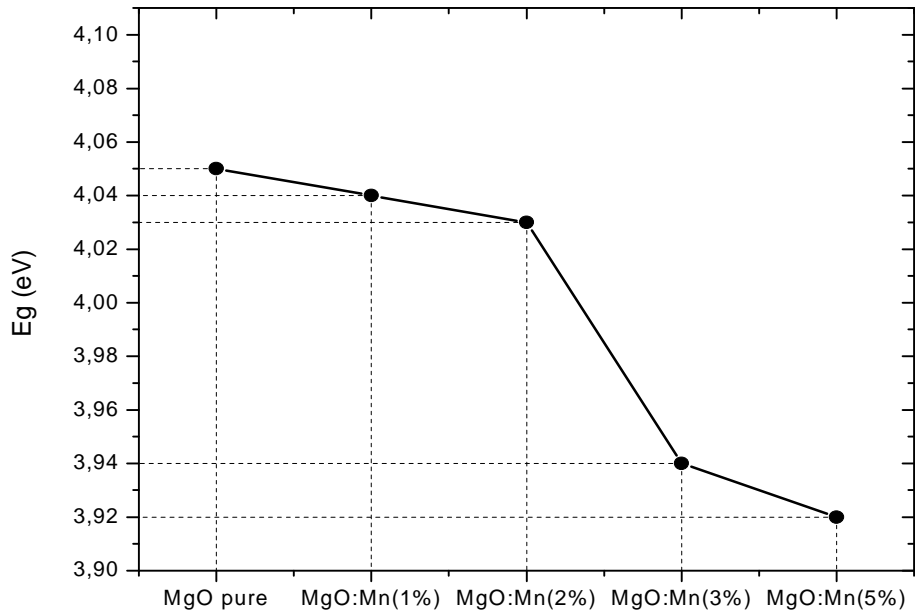


Figure V-9 : Le spectre d'évolution de l'énergie de gap (E_g) on fonction de taux de dopage.

V.3 Spectroscopie FT-IR

La spectroscopie FT-IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption FT-IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle.

V.3.1 Principes

La spectroscopie infrarouge est basée donc sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le rayonnement infrarouge fournit des quanta d'énergie pouvant provoquer la transition des électrons entre les niveaux de rotation et de vibration des liaisons atomiques ($4 - 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) mais ne peut pas provoquer des transitions entre les niveaux électroniques ($400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (figure V-10).

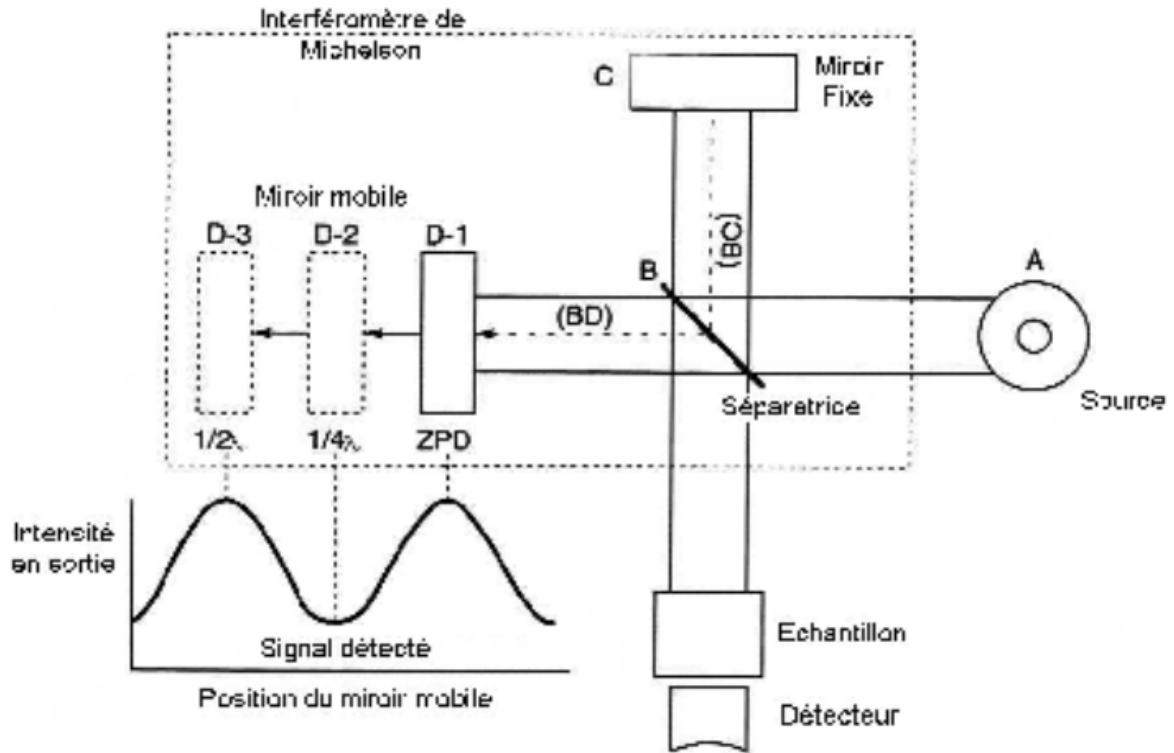


Figure V-10 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

V.3.2 Sources les plus utilisées

1) Proche infrarouge :

Lampes en quartz-tungstène-halogène (QTH) :

- Ampoule en quartz contenant un filament en tungstène et un halogène (iode par ex.)
- L'halogène se combine avec la vapeur de tungstène et empêche son dépôt sur l'ampoule en quartz.
- Régénération du filament optimum lorsque la lampe fonctionne à pleine puissance
- Verre de silice (quartz) qui constitue l'enveloppe de l'ampoule supporte les hautes températures.

2) Moyen infrarouge :

Filament de globar:

- Baguette de carbure de silicium (SiC)
- Diamètre : 5 à 7 mm
- Longueur : 4 à 7 cm
- température de fonctionnement : $\approx 1300\text{ C}^\circ$

Filament de Nichrome:

- Constitué de nickel et de chrome avec un peu de fer et de manganèse Durée de vie plus longue qu'un Globar ou un filament de Nernst, mais énergie radiante plus faible

3) Lointain infrarouge :

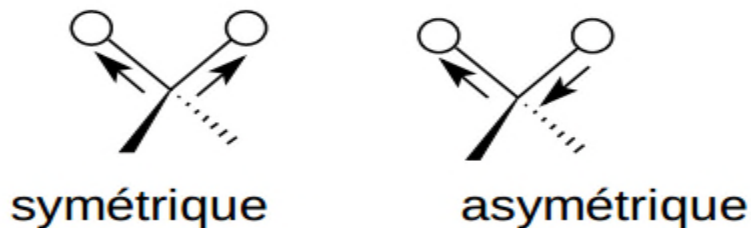
Lampe à vapeur de mercure :

- Source classique
- Dispositif constitué d'un tube en quartz contenant de la vapeur de mercure à une pression supérieure à 1 atmosphère
- Passage de l'électricité à travers la vapeur provoque : Formation d'un plasma qui émet un rayonnement continu dans l'IR-lointain

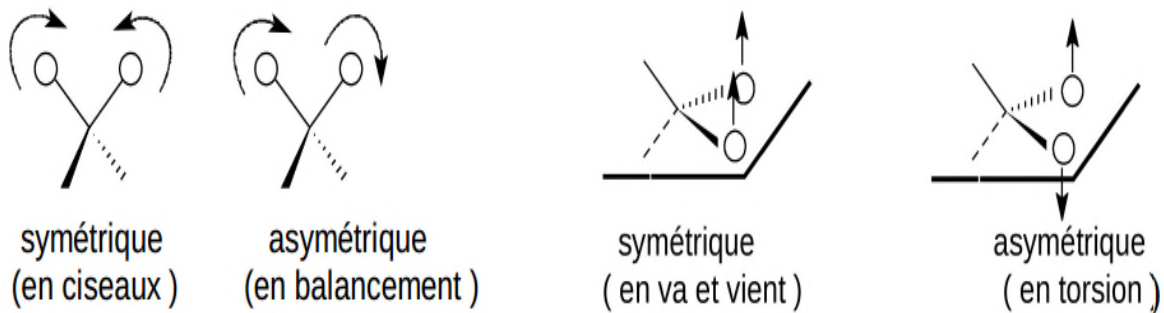
V.3.3 Modes de vibration

En première approximation, on peut considérer qu'il existe deux types de vibrations fondamentales dans la molécule :

- ✓ les vibrations de **valence ou d'élongation** : vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison



- ✓ les vibrations de **déformation angulaire** : vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie. On distingue :



V.3.4 Préparation de l'échantillon caractérisé

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

- 1^{er} étape : On mélange 75% de bromure de potassium pur (KBr) et 25% de notre poudre d'oxyde de magnésium (MgO) on le brouiller et sécher à température de 80 C° pendant 30 min (pour évaporer l'eau).
- 2^{eme} étape : On fixe ce mélange sur une cellule qui sera pressée hydrauliquement sous une pression de 80 KN.

On obtient une pastille à faible épaisseur (0.5 à 2 mm), Cette dernière doit être placée sur le trajet du faisceau IR de domaine de nombre d'ondes (σ) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , Les spectres FT-IR des poudres (MgO) étudiés ont été enregistrés à l'Université de Ibn Khaldoun Tiaret(Algérie), laboratoire de recherche de Génie Physique à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU FT-IR-8400 (Fig. V-11).

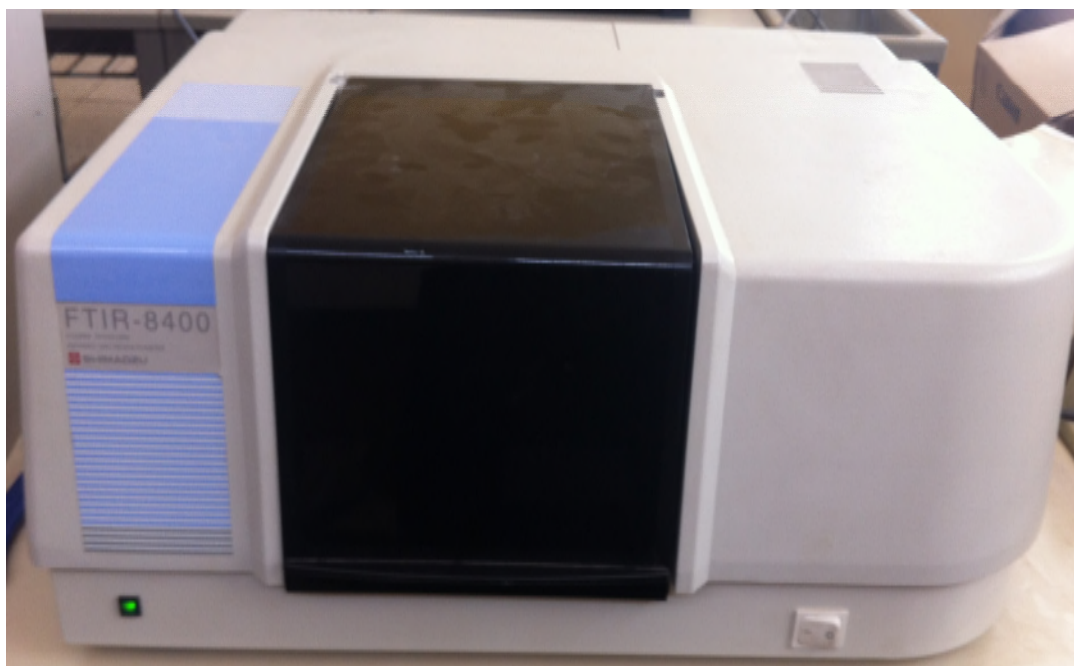


Figure V-11 : Spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400.

La figure V-12 représente la variation de la transmittance (T%) en fonction de nombre d'onde (σ) de l'oxyde de magnésium (MgO) pur et a différentes taux de dopage du manganèse (Mn : 1, 2, 3 et 5%).

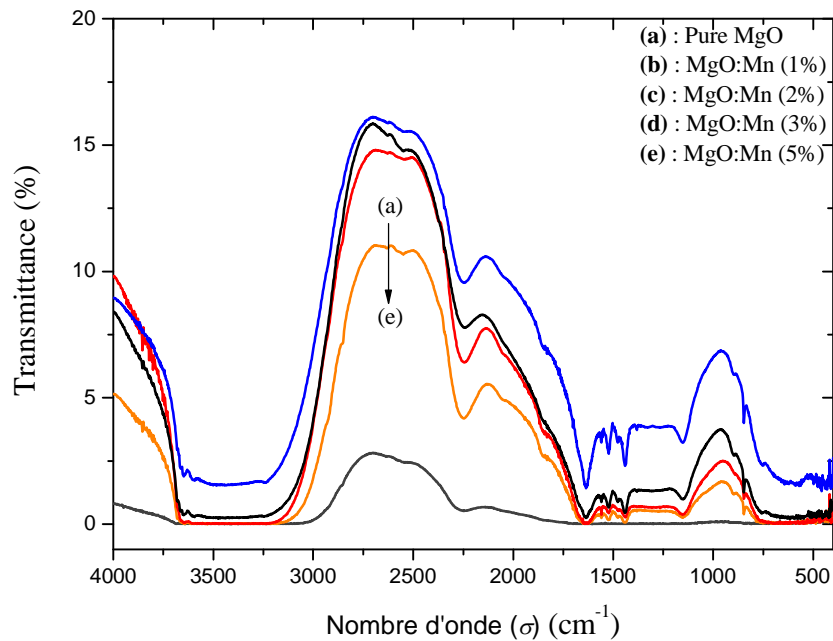


Figure V-12 : Variation de la transmittance (T%) en fonction de nombre d'onde (σ).

L'analyse par spectroscopie FT-IR des poudres MgO montre que pour des différents taux de dopage du manganèse inférieurs à 5% (Mn : 1, 2 et 3%), les spectres présentent la même allure que celui de l'oxyde de magnésium (MgO) pur avec des différentes intensités, cette différence est due aux différentes concentrations de dopage de manganèse (Mn) (lorsque la concentration de dopage de manganèse augmente l'intensité va diminuer).

Les spectres FT-IR est composé d'une large bande caractéristique autour de 3445 cm^{-1} ; cette bande est due au mode de vibration d'élongation des groupements OH de H_2O , ce mode de vibration de déformation a été observé à 1639 cm^{-1} [Lig14, Nir10]. le groupement OH de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ montre une bande de vibration située entre 1414 à 1466 cm^{-1} [Mba15]. En ce concerne les bandes de vibration des groupements MgO et MnO (moins résolues) sont localisées dans un petit domaine entre 440 et 900 cm^{-1} . La liaison MgO vibre à 446 [Lig14, Geo04] et 884 cm^{-1} [Sur11] et la liaison MnO observée à 583 et 635 cm^{-1} [Geo04].

Pour le spectre FT-IR de l'oxyde de magnésium dope 5% de manganèse (MgO : Mn 5%) montrent un changement d'allure dans le domaine entre 1000 à 1800 cm^{-1} (fig. V-13), les bandes liées aux groupements $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et OH de H_2O deviennent moins résolues et probablement va disparaissent à des concentration du dopage trop élevés de manganèse (Mn).

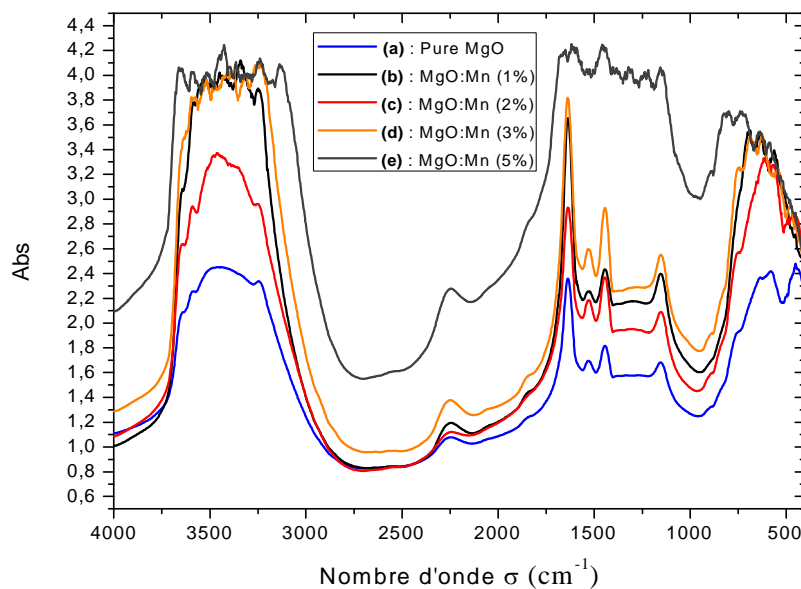


Figure V-13: Variation de l'absorbance (Abs %) en fonction de nombre d'onde (σ).

Nombre d'onde (cm^{-1})	Complexe	Référence
446	(Mg-O)	[Lig14, Geo04]
583	(Mn-O)	[Geo04]
635	(Mn-O)	[Geo04]
884	(Mg-O)	[Sur11]
1155	(C-H)	[Geo04]
1414-1466	Mg(OH) ₂	[Mba15]
1497-1560	(C-H)	[Geo04]
1639	(O-H) de H ₂ O	[Lig14, Nir10]
3445	(O-H) de H ₂ O	[Lig14, Nir10]

Tableau V-2 : Groupements fonctionnels observés pour les différentes poudres de MgO.

V.4 La diffraction des rayons X

Ils ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Laue. Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant ainsi qu’il s’agissait d’ondes électromagnétiques.

Le domaine de longueur d’onde des rayons X va de 0,1 Å (limite des rayons g) à 100 Å (limite de l’ultraviolet lointain) ; en termes d’énergie ceci correspond à la gamme 0,1 – 100 keV. L’énergie (eV) d’un photon X de longueur d’onde λ (Å) vaut :

$$E = \frac{1240}{\lambda}$$

Avec :

E : L’énergie de photon X (eV)

λ : La longueur d’onde (Å)

En radiocristallographie on utilise des rayons X dont la longueur d’onde est comprise entre 0,5 et 2,5 Å.

V.4.1 Principe de production des rayons X

Les rayons X sont produits lors de l’impact d’électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible (anode) mais que l’on appelle, pour des raisons historiques l’anticathode (Fig. V-14).

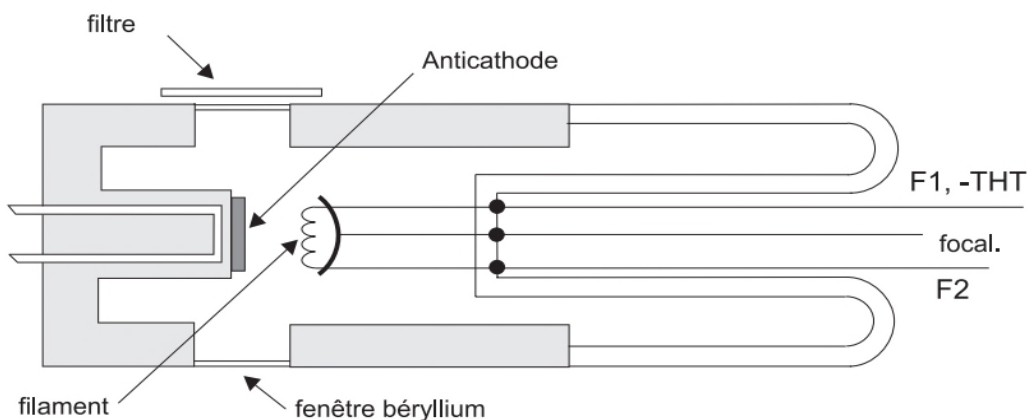


Figure V-14 : Anticathode.

Les longueurs d'onde caractéristiques des principales anticathodes utilisées en radiocristallographie sont indiquées dans le tableau V-3 (La valeur retenue en métrologie pour la radiation $\lambda_{K_{\alpha 1}Cu}$ est 1,540597415 Å).

Anticathode		Longueurs d'onde (Å)	
Nature	Z	$K_{\alpha 2} - K_{\alpha 1}$	K_{β}
Chrome	24	2, 2935 – 2, 2896	2,0848
Fer	26	1, 9399 – 1, 9360	1,7565
Cobalt	27	1, 7928 – 1, 7889	1,6208
Nickel	28	1, 6616 – 1, 6578	1,5001
Cuivre	29	1, 5443 – 1, 5406	1,3922
Molybdène	42	0, 7135 – 0, 7093	0,6323
Tungstène	74	0, 2138 – 0, 2090	0,1844

Tableau V-3 : Les longueurs d'ondes des anticathodes.

V.4.2 Méthodes de diffraction sur poudres

Les méthodes de diffraction sur poudres sont aujourd'hui quotidiennement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux.

Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent :

- ❖ de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données.
- ❖ de déceler la présence d'impuretés.
- ❖ de tester la cristallinité du matériau.

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

- ❖ les paramètres cristallins a , b , c et α , β , γ .
- ❖ dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace.

- ❖ des mélanges de poudres, des solutions solides.
- ❖ la présence d'un éventuel désordre structural.
- ❖ l'évolution en température des paramètres de l'échantillon.

V.4.2.1 Principe de la méthode

Cette méthode a été inventée par P. Debye et P. Scherrer. Un pinceau monochromatique de rayons X est diffracté par un échantillon composé d'un grand nombre de microcristaux d'orientations aléatoires. La taille des microcristaux est de l'ordre de 0,01 à 0,001 mm. Étant donné le très grand nombre de microcristaux (de 10^7 à 10^{13}) contenus dans l'échantillon, il en existe toujours un grand nombre pour lesquels une famille de plans réticulaires (h k l) fait avec le faisceau incident l'angle θ défini par la relation de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta.$$

Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un faisceau diffracté dévié de 2θ par rapport au faisceau primaire. L'ensemble des faisceaux réfléchis forme un cône d'ouverture 2θ et dont l'axe est le pinceau incident.

L'intersection de ces cônes avec un film plan normal au faisceau incident donne des anneaux circulaires. Il faut noter que si le nombre des microcristaux est insuffisant, les anneaux apparaissent ponctués. À chaque valeur de d_{hkl} correspond un cône de diffraction et donc un anneau sur le film. Le dépouillement de celui-ci permet d'établir la liste des distances interréticulaires de l'échantillon étudié.

On utilise une chambre cylindrique (Fig. V-15) qui entoure l'échantillon et qui permet d'obtenir tous les anneaux de diffraction pour les plans tels que $d_{hkl} > \lambda/2$.

La chambre comporte :

- **Un collimateur** : qui limite en ouverture et en direction le faisceau incident
- **Un puits** : qui recueille le faisceau primaire le plus près possible de l'échantillon. En effet pour améliorer la précision des pointés, il faut augmenter le contraste et donc diminuer le voile du cliché par le rayonnement parasite dû à la diffusion par l'air de la chambre.

- **Un porte-échantillon** : à excentrique permet de centrer optiquement celui-ci dans le faisceau.
- **Le film** : est plaqué sur la paroi de la chambre. La circonférence de celle-ci (fibre neutre du film) est égale à 360 ou à 180 mm.

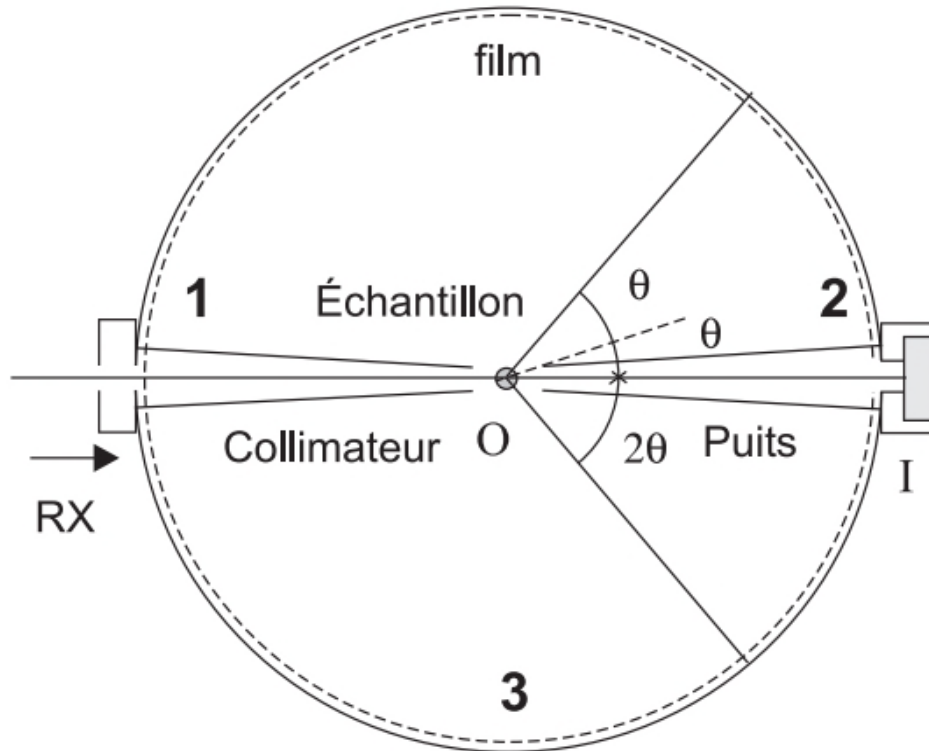


Figure V-15 : La chambre de Debye-Scherrer.

Il existe trois possibilités pour placer la coupure du film (Fig. V-15) :

- ✓ (1) : Le montage normal qui permet d'observer en totalité les anneaux pour lesquels $\theta < \pi/4$ (spectre direct).
- ✓ (2) : Montage de Van Arkel qui permet d'observer en totalité les anneaux pour lesquels $\theta > \pi/4$ (spectre en retour).
- ✓ (3) : Montage de Straumanis qui permet d'observer à la fois les anneaux du direct et ceux du retour. Ce montage du film est le plus courant.

Le faisceau incident est délimité par le collimateur. Il est rendu monochromatique soit par un filtre, et comporte alors les radiations $\lambda_{K\alpha 1}$ et $\lambda_{K\alpha 2}$, soit par un monochromateur à cristal.

L'échantillon à la forme d'un bâtonnet d'environ 0,3 à 0,5 mm de diamètre. La poudre, obtenue par broyage et tamisage, est soit collée sur un fil amorphe soit introduite dans un capillaire transparent aux rayons X (tube de Lindemann) [Jea07].

V.4.3 L'analyse par diffraction des rayons X

La détermination de la structure cristalline de nos échantillons a été effectuée par la diffraction des rayons X (DRX), en utilisant un diffractomètre MiniFlex 600. La figure V-16, représente la variation de l'intensité en fonction l'angle (2θ) de diffraction, du MgO :Mn (5%). Ce spectre a été obtenu après une calcination de notre poudre à 700°C. ce dernier montre l'apparition de cinq pics de diffraction liés à la matrice qui sont indexés respectivement (111), (200), (220), (311) et (222) [Mba15], les deux autres pics sont liés à l'introduction du manganèse (Mn) dans MgO.

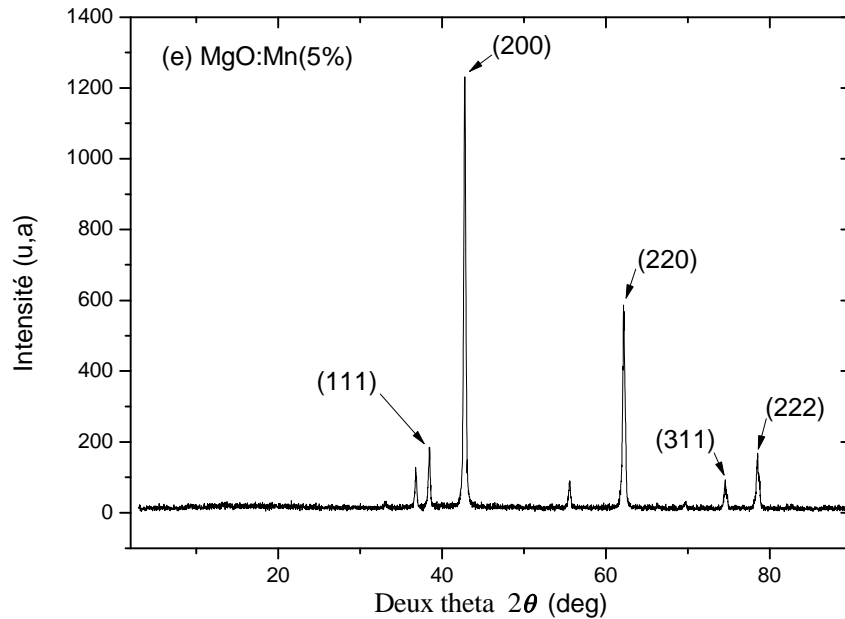


Figure V-16 : Spectre DRX de l'oxyde de magnésium dope manganèse (MgO:Mn (5%)).

En se basant sur la base COD (Cristallography Open Data base) : Carte DB n° : 9006793, nous avons vu que notre échantillon cristallise dans le système cubique dont les paramètres de maille sont : $a = b = c = 4.22 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, avec un groupe d'espace 225 : Fm-3m.

Le spectre obtenu est similaire au spectre représenté dans la figure II-3. Ces résultats ont été précédemment confirmés par plusieurs auteurs [Lid07, Nir10, Lig14, Pra14, Mba15].

La taille des particules (D) est liée directement à la largeur à mi hauteur (FWHM) du pic principale (200) par la relation de Debye et Scherrer :

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

Avec :

D : La taille des particules (Å).

β : La FWHM (deg).

λ : La longueur d'onde des rayons X utilisés $K_{\alpha}Cu$ ($\lambda = 1.54$ Å).

θ : L'angle de diffraction (deg).

Le tableau V-4 récapitule les paramètres cristallographiques :

Sample	2θ (deg)	(hkl)	d_{hkl} (Å)	Paramètre de maille		FWHM (deg)	D (Å)
				a (Å)	α (deg)		
MgO:Mn (5%)	42.73	(200)	2.11	4.22	90.00	0.25	337.9

Tableau V-4 : Paramètres cristallographiques calculés à partir du spectre DRX.

(Fig. V-16)

V.5 Modélisation numérique

V.5.1 Introduction

La luminescence émise par l'oxyde de magnésium (MgO) est très complexe, elle montre une variété de différents composants avec diverses propriétés physiques. Cette complexité s'explique par la présence des différents défauts dans le matériau, qui sont soit intrinsèques (les lacunes d'oxygènes) ou extrinsèques (impuretés Mn, Cr, Fe,...etc.).

Nous avons mentionné dans le troisième chapitre la plupart des pics thermoluminescences (TL) de l'oxyde de magnésium MgO qui existe dans la littérature. Dans cette partie nous proposons un modèle mathématique qui décrit le comportement de la thermoluminescence dans l'oxyde de magnésium.

V.5.2 Définition du modèle

Le modèle mathématique proposé dans cette partie est composé de cinq pièges à électron ($i = 1, \dots, 5$) responsables aux pics thermoluminescents 370, 440, 485, 545 et 665K respectivement et un centre de recombinaison (centre de luminescence), ($j = 6$).

Le diagramme énergétique qui décrit notre modèle est représenté dans la figure V-17.

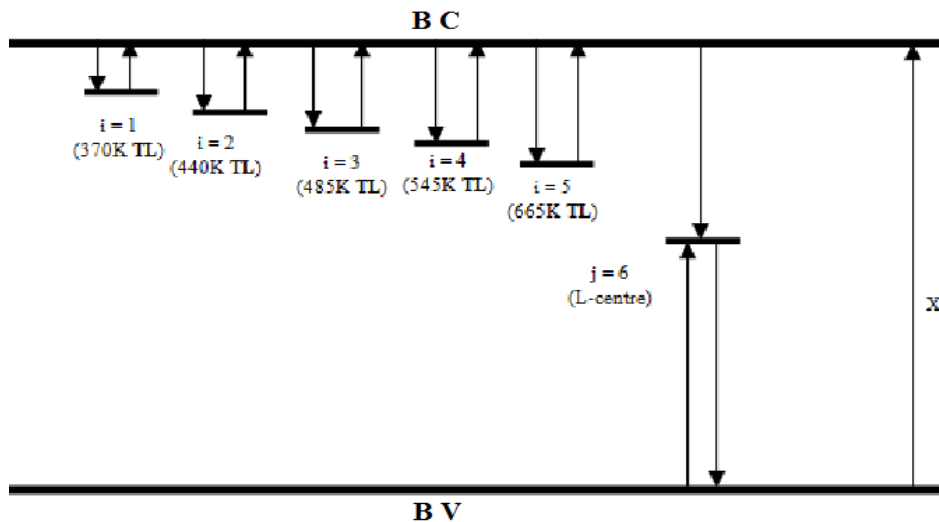


Figure V-17 : Un diagramme représentant le modèle de la TL étudié. Les flèches indiquent les transitions possibles. La flèche marquée X représente le taux d'ionisation (coefficient de génération de paire électron-trou).

V.5.3 Méthode de résolution

Dans la présente étude, le programme source est écrit en Matlab, et les équations utilisées sont les suivantes:

$$\frac{dn_i}{dt} = n_c(N_i - n_i)A_i - n_i s_i e^{(-E_i/k_B T)} \quad (V-1)$$

$$\frac{dn_j}{dt} = n_v(N_j - n_j)A_j - n_j s_j e^{(-E_j/k_B T)} - n_c n_j B_j \quad (V-2)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = X - \sum_{i=1}^5 \left(\frac{dn_i}{dt} \right) - (n_c n_j B_j) \quad (V-3)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = \frac{dn_c}{dt} + \sum_{i=1}^5 \left(\frac{dn_i}{dt} \right) - \left(\frac{dn_j}{dt} \right) \quad (V-4)$$

$$I(T) = n_c n_j B_j \eta(T) \quad (V-5)$$

Avec :

N_i : Concentrations des pièges à électrons ou à trous (cm^{-3}).

n_i : Concentrations des électrons ou des trous piégés (cm^{-3}).

s_i : Facteurs de fréquences (s^{-1}).

E_i : Profondeurs de pièges à électrons (ci-dessous de la bande de conduction) ou à trous (ci-dessus de la bande de valence) (eV).

A_i : Probabilités de transition des pièges vers la bande de conduction ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

B_i : Probabilités de transition de la bande de conduction vers les centres de recombinaison ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

n_c : Concentrations instantanées des électrons et des trous dans la bande de conduction.

n_v : Concentrations instantanées des électrons et des trous dans la bande de valence.

$\eta(T)$: Représente l'efficacité de luminescence.

La résolution numérique des d'équations différentielles ci-desses dépend d'un problème aux valeurs initiales. Pour ce genre de problème, il existe trois principales méthodes numériques pratiques:

- Les méthodes de Runge-Kutta propagent une solution le long d'un intervalle en combinant une première information par la méthode d'Euler, pour ensuite l'utiliser dans le développement en série de Taylor pour des ordres supérieurs.
- L'extrapolation de Richardson utilise la puissante idée qui consiste à extrapoler un résultat calculé, vers une valeur qui pourrait être obtenu si le pas de variation aurait été beaucoup plus petit qu'il est actuellement. En particulier, l'extrapolation vers un pas nul est le but désiré. La première concrétisation de cette idée fut réalisée par Bulirsch et Stoer.
- Les méthodes du prédicteur-correcteur stockent la solution le long du parcours, elles utilisent ces résultats afin d'extrapoler la solution vers le pas supérieur, et par la suite corrigent l'extrapolation utilisant l'information de la dérivée au nouveau point.

Pour notre modélisation numérique nous avons choisi la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 « **RK-4** », pour sa facilité de calcul.

V.5.4 Organigramme de calcul numérique

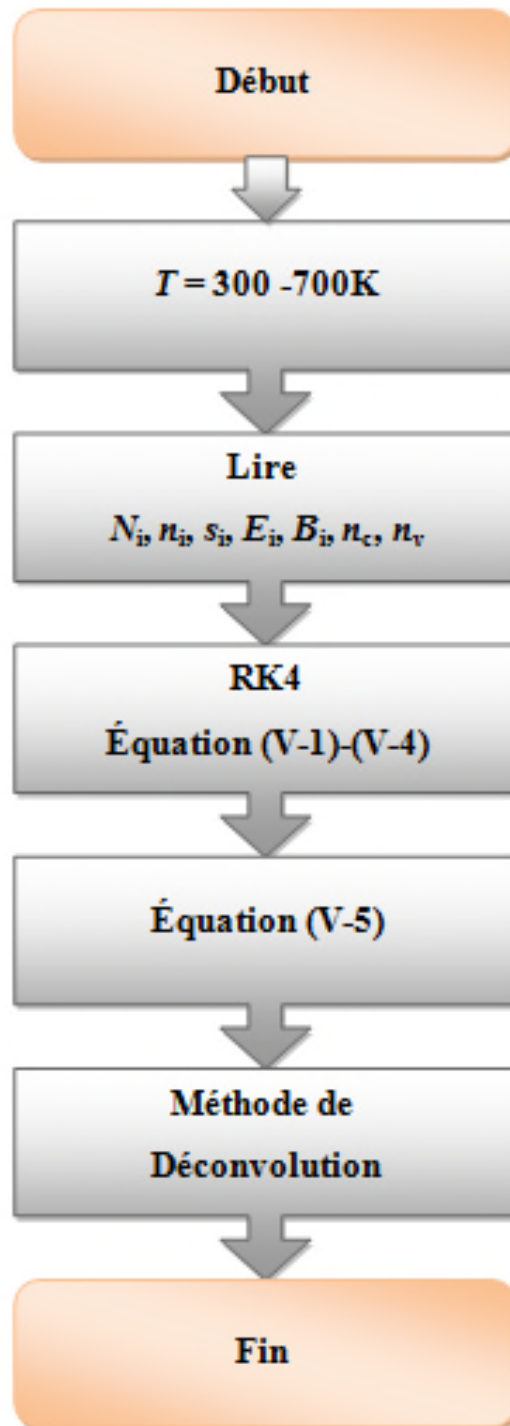


Figure V-18 : Organigramme de calcul numérique.

Les paramètres utilisés pour effectuer cette simulation numérique sont récapitulés dans le tableau V-5 [Kad10].

Paramètres des pièges					
Niveaux	N_i (cm ⁻³)	E_i (eV)	s_i (s ⁻¹)	A_i (cm ³ .s ⁻¹)	B_i (cm ³ .s ⁻¹)
1 (370 K TL)	1.5×10^7	0.60	3.0×10^8	2.5×10^{-7}	0
2 (440 K TL)	1.0×10^7	1.25	1.0×10^{14}	0.8×10^{-9}	0
3 (485 K TL)	1.0×10^9	1.30	1.4×10^{13}	0.55×10^{-11}	0
4 (545 K TL)	2.5×10^8	1.57	1.0×10^{14}	1.5×10^{-10}	0
5 (665 K TL)	5.0×10^9	1.67	2.0×10^{12}	2.5×10^{-11}	0
6 (L-centre)	1.0×10^{11}	5.00	1.0×10^{13}	1.0×10^{-9}	1×10^{-10}

Tableau V-5 : Ensembles des paramètres physiques des pièges utilisés dans ce model numérique.

La courbe de thermoluminescence obtenue à partir de ce modèle est représentée dans la figure V-19.

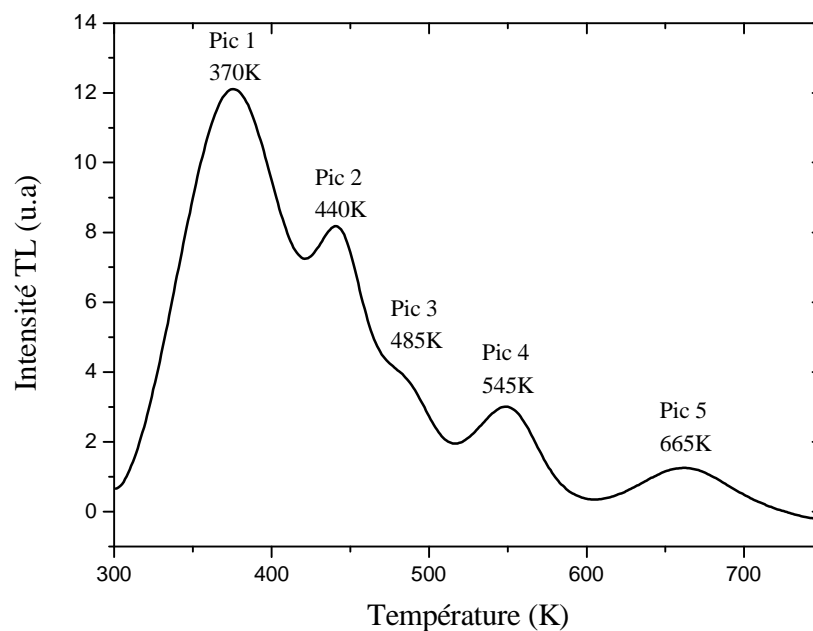


Figure V-19 : La courbe thermoluminescence modélise de MgO.

V.5.5 Méthode de Chen

Cette méthode est basée sur la forme géométrique du pic thermoluminescent et dépend donc de l'ordre de cinétique. Contrairement à la méthode de la montée initiale que nous verrons ensuite, la méthode de Chen n'utilise que deux ou trois points de la courbe. Il s'agit de la température à mi-hauteur du front montant T_1 , celle du front descendant T_2 et le troisième point correspond à la température du maximum T_m (Fig. V-20)

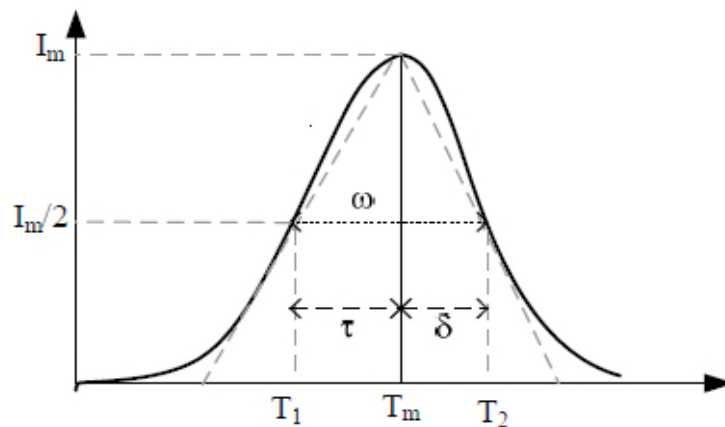


Figure V-20 : Paramètres caractérisant pour la méthode de Chen.

Chen a proposé trois équations

- ✓ La largeur à mi-hauteur du pic $\omega = T_2 - T_1$
- ✓ La demi-largeur à gauche $\tau = T_m - T_1$
- ✓ La demi-largeur à droite $\delta = T_2 - T_m$

Ces équations permettent d'obtenir la profondeur de piège E en utilisant l'équation suivante :

$$E = C_\alpha \left(\frac{kT_m^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2kT_m)$$

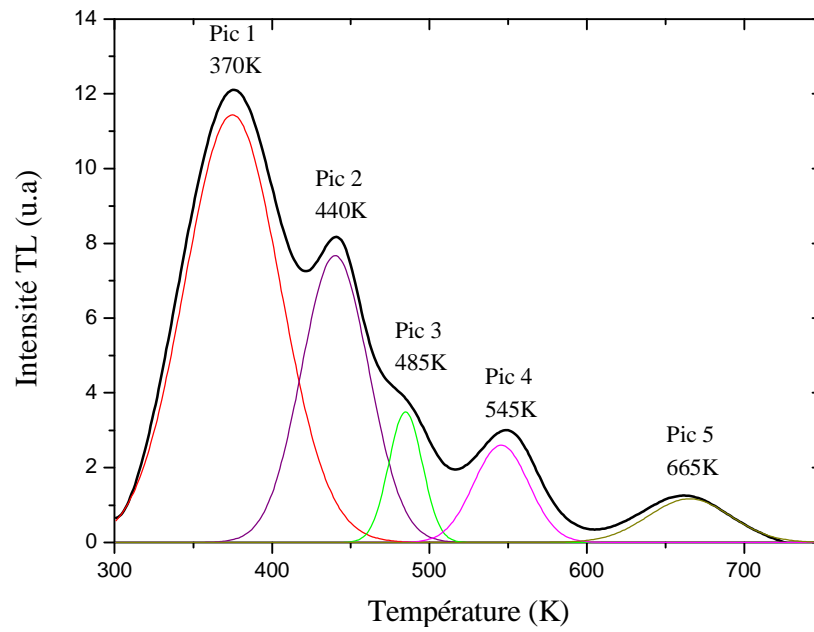


Figure V-21 : Déconvolution de la courbe de thermoluminescence représenté dans la figure V-19.

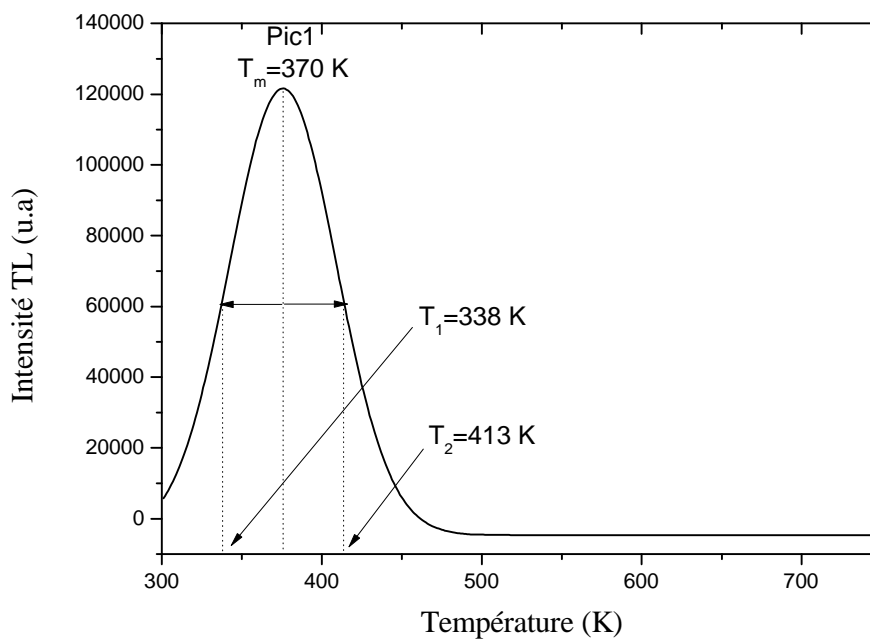
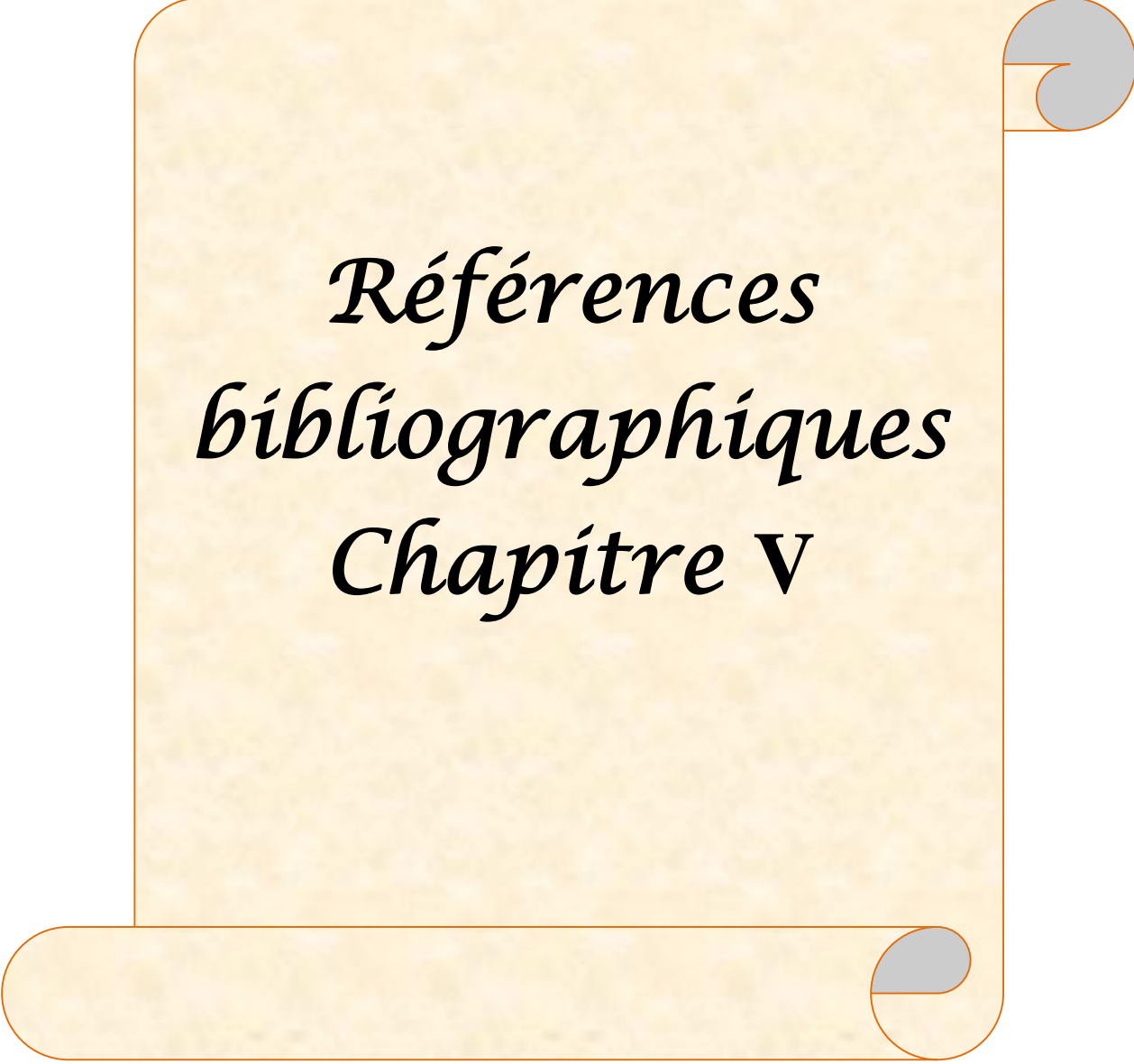


Figure V-22 : Paramètres caractérisant du premier pic TL isolé par la méthode de Chen.

Pic (K)	T₁ (K)	T_m (K)	T₂ (K)	τ(K)	ω(K)	δ(K)	E (eV)
370	338	370	413	32	75	43	0.58
440	421	440	466	19	45	26	1.36
485	464	485	511	21	47	26	1.50
545	522	545	573	23	51	28	1.76
665	633	665	695	32	62	30	1.84

Tableau V-6 : Ensembles des paramètres physiques des pièges pour la méthode de Chen.



*Références
bibliographiques
Chapitre V*

Références bibliographiques Chapitre V

[Taa15] Taabouche adel . Thèse : etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique. 08 /06 /2015

[Sur11] S. Suresh, d.arivuoli , synthesis and characterization of pb+ doped mgo nanocrystalline particles , digest journal of nanomaterials and biostructures vol. 6, no 4, october-december 2011, p. 1597-1603

[Tak16] Takumi katon, go okada, takayuki yanagida, optical, scintillation and dosimeter properties of mgo transparent ceramic and single crystal, ceramics international 42 (2016) 5617– 5622

[Lig14] Ligia todan, tiberiu dascalescu, silviu preda, cristian andronescu, cornel munteanu, daniela c. Culitan, adriana rusu, razvan state, maria zaharescu, porous nanosized oxide powders in the mgo-tio₂ binary system obtained by sol-gel method, ceramics international 40 (2014) 15693– 15701.

[Nir10] Nirattisai rakmak a, wisitsree wiyaratn b, charun bunyakan a, juntima chungsiriporn , synthesis of fe/mgo nano-crystal catalysts by sol-gel method for hydrogen sulfide removal , chemical engineering journal 162 (2010) 84–90.

[Mba15] R. Mbarki a,n, i. Madhi b, a. M'nifa, a.h. hamzaoui a, polyethylene glycol ratio effect on magnesium oxide prepared by chemical precipitation: impact on structure, morphology, and electrical properties , materials science in semiconductor processing 39 (2015) 119–131.

[Geo04]

[Lid07] D.R. Lide, Handbook of chemistry and physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 87 édition, 2007.

[Pra14] Pradip Sekhar Dasa, Dipak Kr. Chandaa,b, Arjun Deyc, Ashok K. Mandala, Kajari Das Guptaa, Nitai Deya, Anoop K. Mukhopadhyaya,n ; (Catalyst free growth of MgO nanoribbons). Ceramics International 40 (2014) 6365– 6372

Références bibliographiques Chapitre V

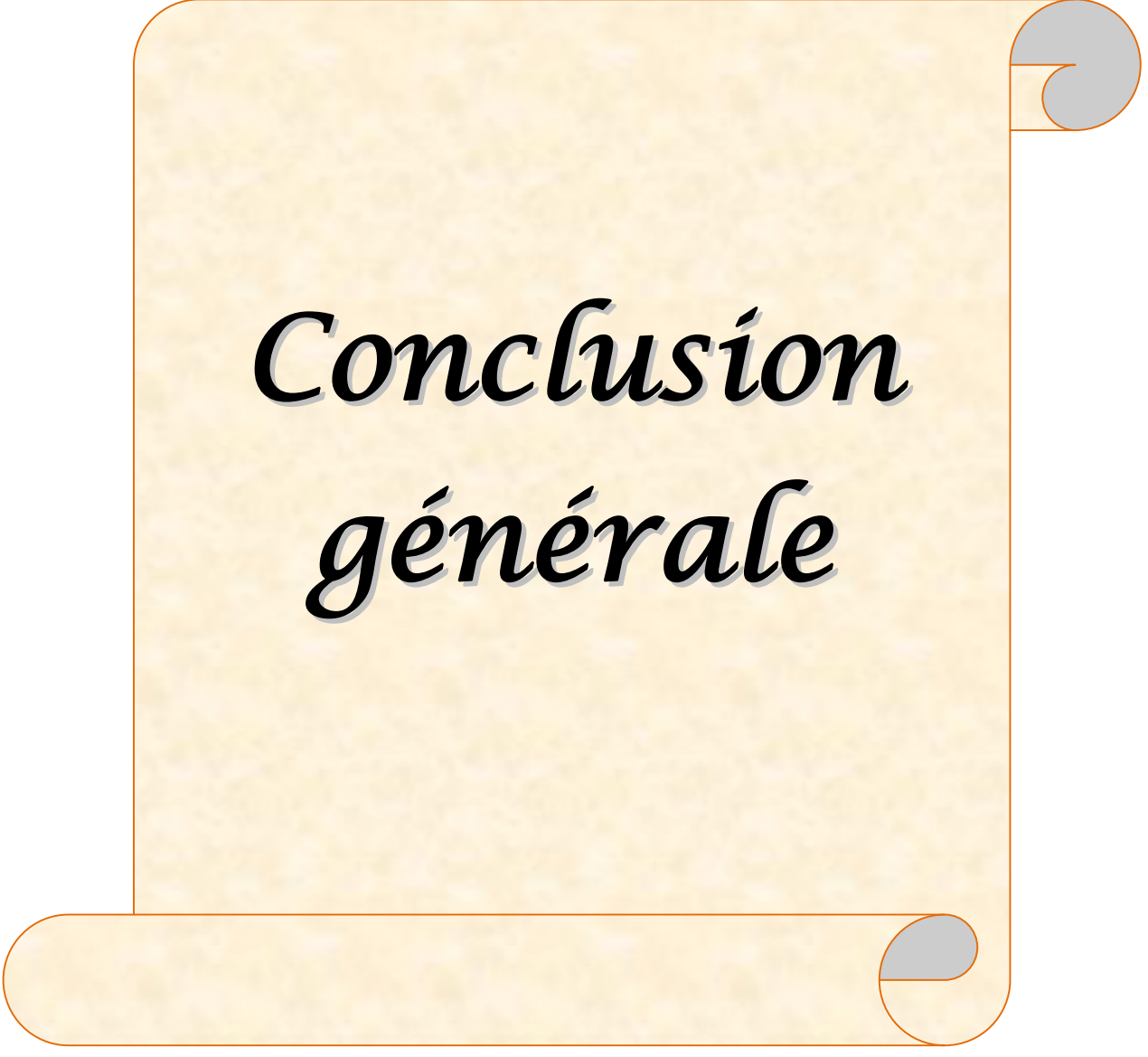
[Jea07] Jean-jacques rousseau alain gibaud cristallographie géométrique et radiocristallographie 3 e édition , dépôt légal : mars 2007.

[Kav11] K. Kaviyarasu, P.A. Devarajan, Advances in Applied Science Research, (2011) 131-138.

[Sur11] S. Suresh, D. arivuoli, Digest J. Nano. Biostruc. 6, (2011) 1597-1603.

[Kad10] Ahmed Kadari, Dahane Kadri, Numer ical model for thermo luminescenc e of MgO, Physica B 405 (2010) 4713–4717





*Conclusion
générale*

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'oxyde de magnésium MgO.

Dans notre travail nous avons choisi comme dopant, l'impureté de manganèse (Mn)

Les poudres d'oxyde de magnésium (MgO) pure et dopés par différentes concentrations du manganèse MgO:Mn, ont été synthétisés par voie Sol-gel en utilisant des précurseur disponible dans notre laboratoire qui sont : le chlorure de magnésium hexa hydrate (MgCl₂.6H₂O) et le chlorure de manganèse (MnCl₂). La température de calcination était de l'ordre de 700°C.

En ce qui concerne la spectroscopie UV-Visible, nous avons remarqué que la transmittance diminue suite à l'augmentation de la concentration du manganèse Mn dans la matrice MgO. Nos échantillons montrent une meilleurs transmittance (du 68 au 98%) dans le domaine visible, avec une transmittance maximale autour de 98% pour le MgO pure.

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

Les différents modes de vibrations des liaisons présentent dans nos échantillons a étaient déterminés par la spectroscopie FT-IR ; les nombres d'ondes correspond aux ces liaisons ont été attribuées aux différents complexes.

La détermination de la structure cristalline de nos échantillons synthétisés a été effectuée par la méthode diffraction des rayons X sur poudres ; en se basant sur la base COD (Cristallography Open Data base) : Carte DB n° : 9006793, nous avons vu que notre échantillon cristallise dans le système cubique dont les paramètres de maille sont :
 $a = b = c = 4.22 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, avec un groupe d'espace 225:Fm-3m.

Conclusion générale

La taille des particules (D) est liée directement à la largeur à mi hauteur (FWHM) du pic principale (200) par la relation de Debye et Scherrer. La valeur de cette grandeur pour l'échantillon MgO :Mn (5%) est de l'ordre de 337.9Å.



Annexe

Annexe

Formule brute: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Masse molaire : 203,31 g/mol

Nom IUPAC : Magnesium chloride hexahydrate

Densité : 2,32 g/cm³

Point de fusion : 712 °C

Point d'ébullition : 1 412 °C

Solubilité : Dans l'eau : 542 g·l⁻¹ (20 °C), Dans l'éthanol : 74 g·l⁻¹(30 °C).

Formule : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

Densité : 789 kg/m³

Masse molaire : 46,06844 g/mol

Point d'ébullition : 78,37 °C

Point de fusion : -114 °C

Pression de vapeur : 5,95 kPa

Classification : Alcool

Formule brute: MnCl_2

Masse molaire : 125.844 g/mol

Nom IUPAC :

Densité : 2.977 g/cm³

Point de fusion : 654 °C

Point d'ébullition : 1 225 °C

Solubilité : 73.9 g/100 ml (20 °C)

Masse molaire : 98,079 g/mol

Densité : 1,84 g/cm³

Formule : H_2SO_4

Nom IUPAC : Sulfuric acid

Point d'ébullition : 337 °C

Point de fusion : 10 °C

Annexe

Masse molaire : 119,002 g/mol

Formule : KBr

Densité : 2,75 g/cm³

Point de fusion : 734 °C

Point d'ébullition : 1 435 °C

Solubilité : Eau, Glycérol, Éthanol

La méthode de Chen

L'énergie d'activation E est obtenue par la relation :

$$E = C_{\alpha} \left(\frac{kT_m^2}{\alpha} \right) - b_{\alpha} (2kT_m)$$

Où :

α : représente τ , δ ou ω (voir Fig. A-1) et T_m correspond au maximum du pic I-TL Chen.

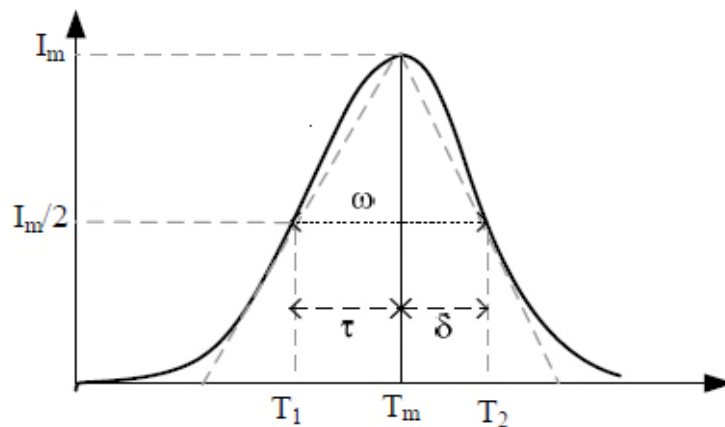


Figure A-1: Détermination des paramètres de piégeages
à partir d'un pic isolé de TL.

Annexe

Les valeurs des coefficients C_α et b_α (pour un ordre de cinétique quelconque) sont reportées dans le tableau A-1.

α	C_α	b_α
τ	$1.51 + 3.0(\mu_g - 0.42)$	$1.58 + 4.2(\mu_g - 0.42)$
δ	$0.98 + 7.3(\mu_g - 0.42)$	0
ω	$2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)$	1

$$\mu_g = \delta/\omega = (T_2 - T_m)/(T_2 - T_1)$$

Tableau A-1 : Valeurs de C_α et b_α .

مساحيق أكسيد المغنيزيوم محقونة بكميات مختلفة من المغنيز المحضرة بعملية Sol-gel تم تغيير تركيز حقن المغنيز من 0 إلى 5% حاولنا تركيب عينات من أكسيد المغنيسيوم محقونة بالمغنيز و تمييز خصائصها البصرية و البنيوية .

قد تم استخدام تحليل الأشعة فوق البنفسجية-المرئي (UV-VIS) ، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) و حيود الأشعة السينية (DRX) لتوصيف الخصائص البصرية ، وتطور المرحلة وتبلور العينات التي تم الحصول عليها . كشفت أنماط حيود الأشعة السينية ان المساحيق المنحصل عليها متبلورة . و حجم كريستال المساحيق المنحصل عليها حوالي 337.9 Å . انخفاض النفاذية من 98 إلى 65% ، مع طول أول انتقال مسموح قدر ب 4.05 eV من اجل أكسيد المغنيزيوم النقي ويتم إزاحة إلى 3.92 eV من اجل أكسيد المغنيزيوم محقون بنسبة 5% من المغنيز . وتمت مناقشة النتائج المتحصل عليها في هذه الدراسة نسبيا مع تلك التي الواردة في الأدب.

الكلمات المفتاحية: عملية Sol-gel . حيود الأشعة السينية (DRX). الأشعة فوق البنفسجية-المرئي (UV-VIS). الحقن بالمغنيز (Mn)

Abstract

Magnesium oxide (MgO) powders doped with different amounts of manganese (Mn^{2+}) ions were synthesized by sol-gel process. The Mn concentration was changed from 0 to 5%. Here we attempted to fabricate Mn doped MgO samples and characterized them for their optical and structural properties. The Ultraviolet-Visible analysis (UV-Vis), infrared spectroscopy (FT-IR) and powder X-ray diffraction (XRD) have been used to characterize the optical properties, phase evolution and crystallinity of the obtained samples. X-ray diffraction patterns revealed that MgO powders obtained were crystallized. The crystallite size of the obtained MgO powders is around 337.9 Å. The transmittance has decreased from 98 to 65% and the band gap of pure MgO has been found to 4.05 eV and it is shifted to 3.92 eV for 5% Mn doped MgO. The results obtained in this study were discussed comparatively with those cited in the literature.

Keywords: MgO; Sol-gel process; XRD; UV-Vis; FT-IR; Mn doping

Résumé

Les poudres d'oxyde de magnésium (MgO) dopées avec différentes quantités de manganèse (Mn^{2+}) ont été synthétisées par le procédé Sol-gel. La concentration en Mn est passée de 0 à 5%. Ici, nous avons essayé d'élaborer les échantillons de MgO dope par manganèse (Mn) et les caractérisait pour leurs propriétés optiques et structurelles. L'analyse ultraviolet-visible (UV-VIS), la spectroscopie infrarouge (FT-IR) et la diffraction des rayons X (DRX) ont été utilisées pour caractériser les propriétés optiques, évolution de la phase et la cristallinité des échantillons obtenus. Les diagrammes de diffraction des rayons X révèle que les poudres MgO obtenues ont été cristallisées. La taille des cristallites des poudres MgO obtenues est d'environ 337,9 Å. La transmittance diminué de 98 à 65%, et le gap de MgO pur a été trouvé à 4,05 eV et il est déplacé à 3,92 eV pour MgO dopé 5% de Mn. Les résultats obtenus dans cette étude ont été examinés comparativement à celles citées dans la littérature.

Mots-clés: MgO; procédé sol-gel; DRX; UV-Vis; FT-IR; Mn dopage