

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي-
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} . Mokhtari Nacira
M^{elle} . Horri Djemila

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie
Spécialité: Chimie des Matériaux
Sujet :

*Etudes les propriétés physiques des alliages utilisés dans le
domaine de la dosimétrie médicale*

soutenu le : 19/06/2019

Devant le jury

Mr. Debdab . M	President	Pr	UNIV -Tiaret
Mr. Badaoui . M	Examineur	MCB	UNIV -Tiaret
Mr. KADARI .A	Encadreur	Pr	UNIV -Tiaret
Mr .Mahi . K	Co-encadreur	MAA	UNIV -Tiaret

Année Universitaire : 2018/2019

DÉDICASES

Je dédie ce modeste travail

A mon meilleur exemple

ma mère Malika

A l'âme de mon père Benaïssa

A toute la famille Horri

A mes amies

A toute la promotion 2^{ème}

Année Master CM

Et à tous ceux qui ont

donné une contribution

ceux de réalisation de

ce mémoire.



DÉDICASES

A mes chers parents

A mes chers frères et sœurs

A toute la famille

mokhtari et hamzi

A mes amis

A toute la promotion de 2^{ème}

année master CM

A ceux que je n'ai pas cités

mais que je porte

toujours dans

mon cœur



REMERCIEMENTS

Tout d'abord nous tenons à remercier DIEU
tout puissant de nous avoir donné le
courage et la volonté
pour terminer ce travail.

En tout premier lieu nous tenons à remercier Mr_Kadari
A pour l'honneur qu'elle nous a fait en nous encadrant,
pour l'aide précieuse qu'elle nous a donné, pour ses
remarques et ses conseils qui nous ont permis de mener
à bien ce travail.

Nous tenons à remercier les membres de jury Mr.Debdab .M
et Mr. Badaoui .M pour l'honneur
qu'ils nous font en acceptant de juger le travail.

Nous remercions également tous les responsables et techniciens
de laboratoire de graduation de chimie, faculté
des sciences de la matière, département de chimie à
l'université Ibn Khaldoun - Tiaret.

A toutes personnes ayant participé de près ou de
loin à notre formation et à tous ceux qui nous ont apporté
leurs soutiens et encouragements durant
la réalisation de ce travail

Tableau de matières

Introduction générale	1
Chapitre I: Généralités sur les alliages	
I.1. Introduction	3
I.2. Définition des alliages	3
I.3. Fabrication des alliages	3
I.4. Types des alliages	4
I.4.1. Alliages de substitution	4
I.4.2. Alliages d'insertion	5
I.5. Structure d'un alliage	5
I.5.1. Alliage homogène	5
I.5.2. Alliage hétérogène	6
I.6. Les familles des alliages	6
I.6.1. Les alliages binaires	6
I.6.2. Les alliages ternaires	6
I.6.3. Alliages quaternaire quadratique	6
I.7. Propriétés des alliages	7
I.7.1. Propriétés mécaniques	7
I.7.2. Propriétés physiques	8
I.7.3. Propriétés optiques	8
I.7.4. Propriétés thermodynamiques	8
I.8. Dopage des alliages	9
I.8.1. Type de dopage	10
Chapitre II : Procédé d'élaboration et techniques de caractérisation	
II.1. Introduction	11

II.2. Procédé Sol-gel	11
II.2.1.les précurseurs chimiques	12
II.2.1.1. Voie colloïdale	12
II.2.1.2. Voie polymérique.....	12
Réaction d'hydrolyse	13
Réactions de condensation.....	13
II.2.2. La transition Sol-gel.....	14
II.2.3. Séchages des gels	15
II.2.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	16
II.2.5. Avantages et inconvénients du Sol-gel	18
II.3. Techniques de caractérisation	19
II.3.1. Spectroscopie UV-Visible.....	19
II.3.1.1. Principe	19
II.3.1.2. Applications	21
II.3.2. Spectroscopie infrarouge transformée de fourrier (FT-IR	21
II.3.2.1. Principe	23
II.3.2.2. Applications	23
II.3.3. Diffraction sur poudre (DRX	23
II.3.3.1 Principe	23
II.3.3.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites.....	25
II.3.3.3. Applications	26

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	27
III.2. Mode opératoire.....	27
III.2.1 Préparation de la solution CaLi_2O_2	27

III.3. Préparations des échantillons pour la caractérisation	30
III.3.1. Préparations des échantillons pour la caractérisation de UV-visible.....	30
III.3.2. Préparations des échantillons pour la caractérisation de DRX	30
III.3.3. Préparations des échantillons pour la caractérisation de FT-IR	30
III.4. Résultats et discussion	32
III.4.1 La spectroscopie UV-Visible	32
Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde	32
Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie $\alpha = f(E)$	33
Influence de la concentration des ion Mn^{2+} sur la valeur du gap optique	35
III.4.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR	36
III.4.3. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)	38
III.4.3.1. Propriétés cristallographiques	38
III.4.3.2. Détermination de la taille de particules	39
Références bibliographiques	40-41-42
Conclusion	43

Liste des figures

Fig I-1	Alliages de substitution (sa formule est alors $M_{1-x}M'_x$)	4
Fig I-2	Alliages d'insertion(sa formule est alors MX_y)	5
Fig I-3	Les types et les structures d'alliages	5
Fig I-4	Diagramme de phase binaire présentant une miscibilité totale	7
Fig I-5	Représentation d'une maille élémentaire du $CaLi_2O_2$	9
Fig II-1	Réactions sol-gel (hydrolyse et condensation).	14
Fig II-2	Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel.	15
Fig II-3	Séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.	16
Fig II-4	Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible .	20
Fig II-5	Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV1650 pc à double faisceaux.	21
Fig II-6	Schéma d'un spectromètre à transformée de fourier.	22
Fig II-7	Spectroscopie Infrarouge de marque Alpha Bruker (FTIR-8400).	23
Fig II-8	Famille de plans cristallins en condition de Bragg.	24
Fig II-9	Diffractomètre a rayon X.	26
Fig III-1	Protocole d'élaboration des poudres du $CaLi_2O_2$ pur et dopés.	28
Fig III-2	Traitement thermique par séchage	29
Fig III-3	Poudres du $CaLi_2O_2$ calcinées.	29
FigIII-4	Echantillons pur et dopés pur le DRX	30

Fig III-5	Pastilleuse pour compresser les échantillons.	31
Fig III-6	Les Pastilles de CaLi_2O_2 préparées	31
FigIII-7	Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour le CaLi_2O_2 pur et et dopée	32
Fig III-8	Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les poudres d'oxydes de CaLi_2O_2 pur et dopées .	33
Fig III-9	Variation du gap optique en fonction de l'énergie pour les poudres d'oxydes de CaLi_2O_2 pur et dopées au Mn^{2+} : a: pur ,b:0.002 Mn^{2+} , c:0.016 Mn^{2+} et d:0.032 Mn^{2+}	34
FigIII-10	Variation de l'énergie du gap en fonction de la concentration des impuretés Mn^{2+} .	35
FigIII-11	Variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde de CaLi_2O_2 pur et dopé.	36
Fig III-12	Spectres FT-IR pour les différents complexes présentent dans nos échantillons	37
Fig III-13	Diffractogramme du CaLi_2O_2 pur et dopé par 0.002, 0.016 et 0.032 des ions du manganèse (Mn^{2+}).	38

Liste des tableaux

Tableau III.1	les valeurs de E_g obtenues pour les poudres d'oxydes de CaLi_2O_2 purs et dopées au Mn^{2+} : a :pur, b : 0.002Mn^{2+} , c : 0.016Mn^{2+} et d : 0.032Mn^{2+}	35
Tableau III.2	Groupements fonctionnels observés dans nos échantillons et leurs nombres d'ondes.	38
Tableau III.3	La taille de particules calculées à partir du spectre DRX.	39

Liste des abréviations

AxB1-xC : Alliages ternaires

AxB1-xCyD1 : Alliages quaternaire quadratiques

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : Déstabilisation de Solution Colloïdale

E_g : Energie de gap

FT-IR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy

FWHM: Full Width at Half Maximum

HX : Molécule d'acide.

JCPDS: Joint Comite of Powder Diffraction Standards

KN : Kilo Newton

M(OR) n : Précurseurs organométallique.

M: Métal

M_{1-x}M'_x: Alliages de substitution

MX n : Sels métallique.

MX_y : Alliages d'insertion

R : Une chaîne alkyle

Sol-gel : Solution-Gélification

T_{gel} : Point de transition Sol-gel.

UV-Vis : Ultra Violet –Visible



Introduction
générale

Introduction générale

Ce travail été réalisé au sein du laboratoire de graduation au Département de Chimie, Faculté des Sciences de la Matière à l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret.

La plupart des matériaux sont des mélanges d'atomes ou de molécules de nature différente. Dans certains cas, les constituants (atomes ou molécules) du matériau sont solubles en toute proportion et les mélanges sont homogènes. Dans d'autres cas, les constituants ne sont que partiellement miscibles. Le matériau contient alors plusieurs phases de composition et structure différentes. La combinaison de ces phases produit différentes microstructures qui influencent considérablement les propriétés et les caractéristiques techniques des matériaux. Les diagrammes de phases constituent la base pour analyser la formation des microstructures. Ils définissent d'une façon simple les états d'équilibre entre les phases.

L'alliage CaLi_2O_2 est un matériau inorganique connu depuis plusieurs années grâce à leurs vastes applications dans divers domaines technologiques.

Plusieurs méthodes d'élaboration des matériaux ont été utilisées par différents chimistes et physiciens. Dans ce travail notre choix est opté sur le procédé Sol-gel, à cause de leurs avantages. La technique Sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramique et à partir de précurseur sous forme d'une solution.

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser par le procédé Sol-gel des poudres du CaLi_2O_2 purs et dopées par différentes concentrations des ions du manganèse (Mn^{+2}) a fin d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques.

Le présent manuscrit se compose de trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous allons présenter un rappel théorique sur les alliages.

Dans le deuxième chapitre nous allons présenter un généralité sur le procédé Sol-gel ainsi que sur les techniques de caractérisation utilisées pour caractériser nos poudres synthétisées.

Le troisième chapitre est réservé à l'exposition de l'ensemble de résultats expérimentaux obtenus.

La dernière partie du présent manuscrit est une conclusion générale qui synthétise les principaux points de ce travail.

Chapitre I  *Généralités sur
les alliages*

I.1.Introduction

Étant donné que les propriétés physiques et chimiques des métaux purs ne répondent pas souvent aux exigences de l'application scientifique. L'utilisation de ces métaux sous forme d'alliages à propriétés modifiées et l'acquisition de nouvelles propriétés non caractérisées par aucun métal parmi les métaux utilisés dans la formation de ces alliages était l'une des solutions les plus pratiques de l'industrie.

I.2. Définition des alliages

La notion d'alliage était initialement réservée aux métaux. De manière classique un alliage est un matériau à caractère métallique combinant un ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique. Cette notion qui est actuellement en pleine évolution est progressivement étendue aux autres matériaux (Céramiques, polymères), et on définit maintenant un alliage comme une combinaison d'atomes, d'ions ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés diffèrent de celles des constituants[1].

I.3. Fabrication des alliages

L'alliage est fabriqué par durcissement des composants fondus de l'alliage et est considéré comme l'une des méthodes courantes. D'autres techniques sont utilisées dans la préparation des alliages, notamment la technique de la métallurgie des poudres et des alliages métalliques les plus importants utilisés dans des applications scientifiques telles que les alliages d'acier et d'aluminium. Le cuivre, le zinc, le titane, l'étain et les alliages de charge et de moules sous forme de protection contre les radiations en médecine nucléaire, en raison de l'excellence de ses propriétés physiques et de son lien avec les caractéristiques de microstructure et les propriétés mécaniques, qui reposent principalement sur la résistance du lien entre les atomes et les cristaux.

Les alliages métalliques constituent actuellement une part importante de l'économie mondiale et sont les piliers des différentes industries. Le développement des alliages, l'amélioration des propriétés connues et la découverte de nouveaux alliages a permis de faire un grand bond en avant dans la vie contemporaine.

Matériaux ayant de meilleures caractéristiques qu'on ne le sait actuellement, et ce, uniquement en connaissant la structure de la caisse en acier et les modifications de comportement dues aux différentes conditions de travail et méthodes de détection des

défauts d'impact sur les propriétés des matériaux, puis sur les applications scientifiques et industrielles[2].

Plusieurs techniques ont été émergées dans ce domaine, qui concerne l'étude et l'analyse des matériaux et les moyens de les améliorer et de les développer. La science de la métallurgie s'intéresse à l'étude des propriétés des métaux et de leurs alliages et à la manière dont ces propriétés sont liées à la technologie de fabrication et à l'examen de la structure interne des métaux et de leurs alliages aux niveaux visuel et microscopique, afin d'obtenir de nouveaux matériaux à haute efficacité répondant aux exigences de la communauté scientifique. Cette époque et ses relations avec les domaines de la vie des services de la production industrielle pharmaceutique, de l'art agricole, de l'artisanat, etc.

I.4. Types d'alliages

Dans un métal pur A on peut ajouter des atomes étrangers B sans modifier la structure cristalline du métal de base A. L'élément B entre en solution dans A, il forme la solution solide AB. En métallurgie les solutions solides se divisent en deux grandes familles, les solutions solides de substitution et les solutions de d'insertion [3]

I.4.1. Alliages de substitution

Un métal B est soluble en forte proportion dans un métal A lorsque les atomes de A et B ne sont pas trop différents selon la figure ci-dessous(Fig I-1)

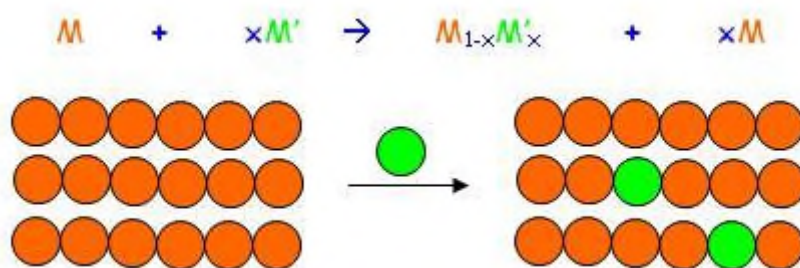


Figure I-1 : Alliages de substitution(sa formule est alors $M_{1-x}M'_x$)

I.4.2. Alliages d'insertion

Les atomes insérés doivent évidemment être très petits. Pratiquement, il faut que le rayon de l'atome interstitiel ne dépasse pas 59% de celui de la matrice A selon la figure ci-dessous (Fig I-2)[4].

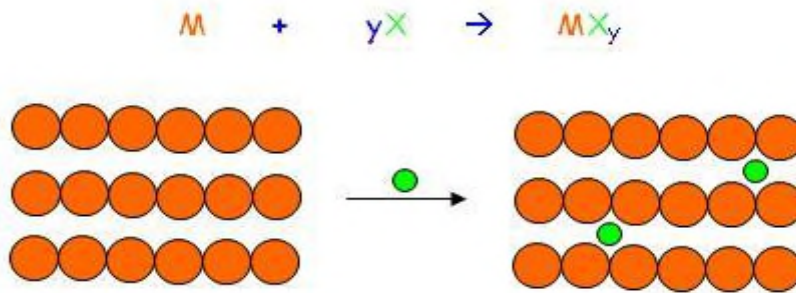


Figure I-2 : Alliages d'insertion(sa formule est alors MX_y).

I.5. Structure d'un alliage

I.5.1. Alliage homogène

Un alliage homogène peut être ordonné ou désordonné, l'alliage est dit ordonné si les atomes A et B forment un arrangement périodique les uns par rapport aux autres(a). L'alliage est désordonné si les atomes A et B sont disposés au hasard (b)[5].

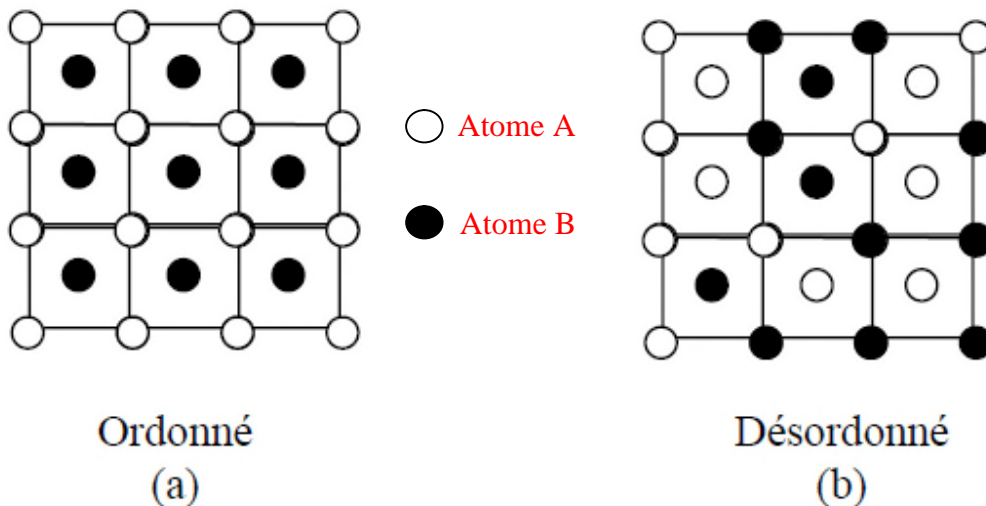


Figure I-3 : Arrangements d'atomes dans l'alliage AB
(a) ordonné (b) désordonné.

I.5.2. Alliage hétérogène

On peut avoir formation de deux phases, lorsque la teneur en élément d'alliage augmente, une phase contenant peu d'éléments d'alliage et une phase à forte teneur en éléments d'alliage[5].

I.6. les familles des alliages

I.6.1. Les alliages binaires

Les alliages les plus simples à étudier sont les alliages binaires métalliques, c'est-à-dire ceux qui sont formés par association à l'échelle atomique de deux métaux, lesquels sont des éléments de la classification périodique. La méthode la plus immédiate pour préparer un alliage binaire consiste à fondre ensemble, par chauffage, les deux métaux composants et à laisser le liquide refroidir [6].

I.6.2. Les alliages ternaires

Le cristal ternaire $A_xB_{1-x}C$ est composé des molécules AC avec une fraction molaire x et des molécules BC avec une fraction $(1-x)$. Ainsi, la propriété physique $F(x)$ peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires AC et BC[7].

I.6.3. Alliages quaternaire quadratiques

Le système d'alliage quaternaire quadratique de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ est composé de quatre binaires. AC, AD, BC et BD [7].

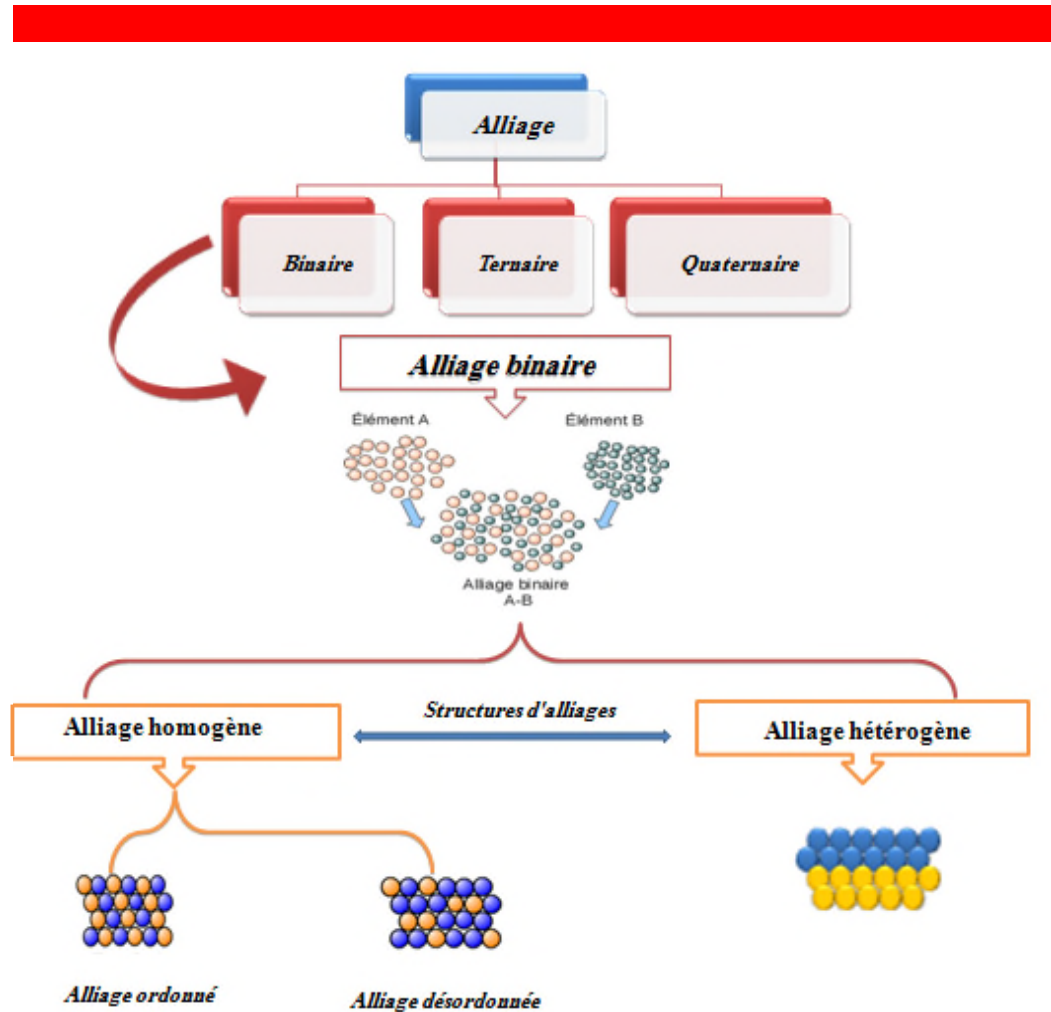


Figure I-4: Les types et les structures d'alliages

I.7. Propriétés des alliages

I.7.1. Propriétés mécaniques

On distingue les propriétés mécaniques liées à la résistance (ténacité, essai de traction, dureté: essai de pénétration; résilience: essai de choc) et à la mise en forme (malléabilité: mise en feuilles; ductilité; obtention de fils). L'observation microscopique de la zone de striction montre des décrochements dans la section de la base suivant des plans obliques par rapport aux forces de traction : il y a glissement le long des plans réticulaires. On montre aussi que des monocristaux métalliques obtenus avec beaucoup de soin est beaucoup plus tenaces que les métaux (rapport de 1 à 10000). Cela est causé par les défauts réticulaires : il y a rupture des périodicités du réseau. Les types de défauts réticulaires sont les suivants[8].

- Défauts ponctuels (lacunes, atomes interstitiels, atomes étrangers, soit par insertion, soit par substitution).
- Défauts linéaires : dislocations.
- Défauts plans: défauts d'empilement.

I.7.2. Propriétés physiques

✚ Les métaux et leurs alliages sont ordinairement très bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité

✚ Ils ont une température de fusion très élevée

Ils possèdent une très grande conductivité électrique à température ambiante et celle-ci augmente lorsque la température diminue [9].

I.7.3. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux résultent de l'interaction de la lumière avec les électrons. Les radiations lumineuses sont des ondes électromagnétiques que l'on caractérise par leur longueur λ , leur fréquence ν ou leur énergie. L'approche quantique montre que l'on peut également considérer la lumière comme une émission de photons qui sont des particules d'énergie déterminée:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I-1})$$

Où c et h représentent respectivement la vitesse de la radiation et la constante de Planck [10].

I.7.4. Propriétés thermodynamiques

Pour étudier les alliages d'une bonne étude scientifique, il convient d'étudier les schémas d'équilibre thermique, en se limitant au diagramme d'équilibre thermique des alliages binaires, qui peuvent être définis comme une représentation schématique des phases stables aux températures stables et des différentes combinaisons de l'alliage.

I.7.4.1. Diagrammes présentant une miscibilité totale

Il est plus rare que deux métaux soient solubles en toute proportion à l'état solide car l'introduction d'un atome étranger dans le réseau d'un métal apporte des perturbations. Les couples des métaux solubles en toutes proportions se trouvent

parmi les éléments de diamètres atomiques voisins et de même valence ; dans ce type d'alliage le métal pur se solidifie à une température déterminée, caractéristique de ce métal. Un alliage au contraire possède un intervalle de solidification dont la grandeur dépend de sa composition. A une température T comprise dans cet intervalle, il y a donc deux phases en présence dans l'alliage, une solution liquide et une solution solide. L'expérience montre que ces deux phases ont des compositions chimiques très différentes. Dans le plan (T, x) les points représentatifs de ces deux phases décrivent donc deux courbes L et S qu'on appelle liquides et solidus (Fig I-4) [10].

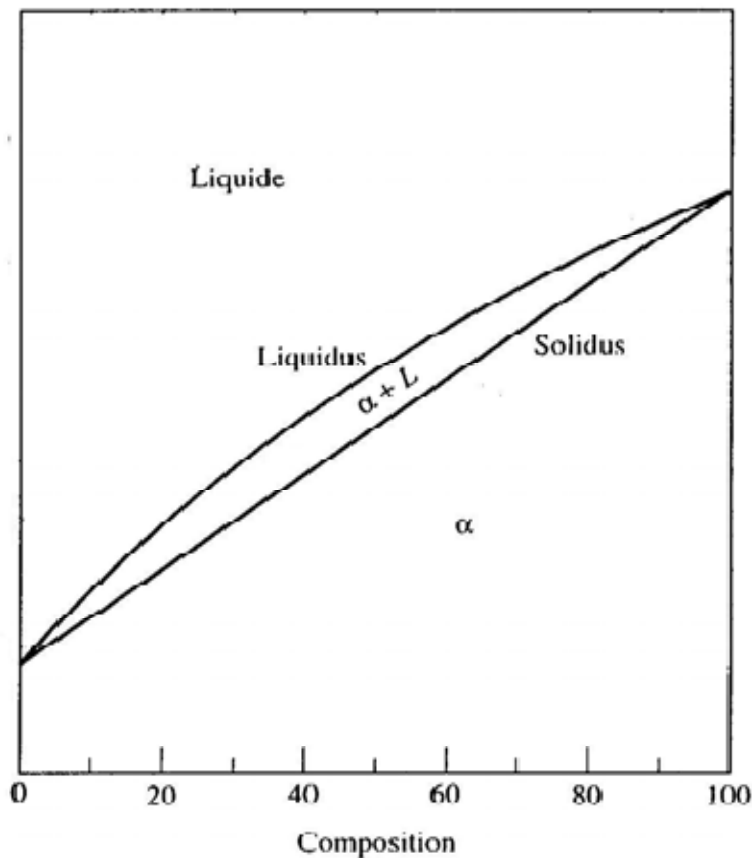


Figure I-5: Diagramme de phase binaire présentant une miscibilité totale.

I.8. Dopage des alliages

Le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une matrice pure afin de modifier ses propriétés physico-chimiques (optiques, électriques, ...etc.). Les propriétés des alliages sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre

matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous l'introduction en quantité très faible de certaines impuretés dans un semi-conducteur intrinsèque, peut augmenter dans des proportions considérables le nombre de porteurs de charges.

I.8.1. Type de dopage

I.8.1.a. Dopage N

Le dopage N non intentionnel serait dû aux impuretés résiduelles qui peuvent être présentes dans le matériau source (telles que Al, Ga et In), ou à l'hydrogène qui peut se retrouver dans la plupart des méthodes de croissance. Réduire la concentration résiduelle d'électrons est un préalable indispensable pour espérer obtenir le dopage p.

I.8.2.b. Dopage P

Le dopage P est difficile à cause de la compensation, qui peut causer son instabilité. Un facteur aggravant peut être la faible solubilité du dopant, ou la formation de précipités avec celui-ci. Enfin un dernier problème est que beaucoup d'accepteurs ont des énergies d'ionisation trop élevées pour donner suffisamment de trous. Le dopage P peut se faire avec un élément de la colonne I tel que Li, Na, K, Cu ou Ag en substitution de Zn, ou par un élément de la colonne V tel que N, P, As ou Sb en substitution de O. Li, Na et K seraient relativement superficiels d'après des calculs, mais ils ont aussi tendance à occuper les sites interstitiels à cause de leur faible rayon atomique : ils deviennent ainsi donneurs [1].

Chapitre II



Procédé

d'élaboration

et Techniques de

caractérisation

II.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur le procédé Sol-gel utilisées dans l'élaboration de nos échantillons étudiés dans ce travail et présenter l'ensemble de techniques de caractérisations les plus souvent utilisées et disponibles dans nos laboratoires. Ces techniques sont : la spectroscopie UV-Visible, la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) et la diffraction de rayons X (DRX).

II.2. Procédé Sol-gel

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse des matériaux, le procédé Sol-gel est une méthode d'élaboration des matériaux de réseau inorganiques à partir de métal d'alkoxyde. Le procédé implique la conversion des monomères (alcoxydes) en particules colloïdales (sol) et leur formation ultérieure en réseau (gel).

Le procédé Sol-gel offre aux verriers la possibilité de développer des méthodes d'élaborations originales, particulièrement performantes pour le dépôt de revêtements. Les réactions de polymérisation mises en jeu dans ces procédés permettent de synthétiser des verres et des céramiques hybrides organo-minéraux, matériaux totalement originaux. Ces composés sont destinés à de nouvelles applications dans des domaines faisant appel à des matériaux à fonction spécialisée (biomatériaux, membranes inorganiques, capteurs, photonique, fabrication de produits à grande diffusion comme métallurgie) [11, 15].

Le sol: l'abréviation de solution, est une suspension colloïdale, constituée d'une phase solide, de granulométrie comprise entre un nanomètre et un micromètre, dispersée dans un liquide. La stabilité rhéologique de cette dispersion est généralement assurée par la présence d'une charge électrique de surface qui est imposée par les conditions catalytiques du milieu réactionnel (stabilité par effet électrostatique).

Le gel: c'est un état intermédiaire entre un liquide et un solide, qui se forme à partir d'un sol par augmentation de la concentration dispersée. La transition Sol-gel est accompagnée d'un accroissement de viscosité, en créant un réseau tridimensionnel qui emprisonnera le solvant [16].

II.2.1. Les précurseurs chimiques

Le choix des précurseurs et les réactions chimiques mises en jeu aura une influence déterminante sur la suite du procédé Sol-gel. Deux sortes de précurseurs moléculaires peuvent être utilisés : des sels métalliques en milieu aqueux et des composés métal-organique en milieu organique. Dans les deux cas on aura polycondensation de ces espèces pour former un réseau tridimensionnel conduisant à un gel mais dans des conditions très différentes pour chaque famille de précurseurs. Il existe deux voies d'obtention des poudres [17,18] : La voie colloïdale et la voie polymérique correspondant aux milieux aqueux et le milieu organique respectivement.

Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence ou non d'une petite quantité d'éléments dopants.

II.2.1.1. Voie colloïdale

L'obtention des espèces condensées en milieu aqueux à partir des sels métalliques est réalisé par la méthode dite 'Déstabilisation de Solution Colloïdale' (DSC) ; ce procédé est basé sur la dispersion, dans un liquide, de grains ayant un diamètre inférieur à 1000Å. Ces grains sont généralement obtenus par précipitation contrôlée à partir d'une solution homogène de sels des métaux correspondant aux oxydes souhaités. L'absorption d'électrolyte tel que HNO_3 , HCl , NH_4OH ... induit une charge de surface de même signe sur les particules, ce qui permet leur maintien en suspension (précipitation) par répulsion électrostatique mutuelle, on obtient un sol qui sera converti en gel par diminution de volume disponible pour les particules (déstabilisation des particules colloïdales). Au cours de la gélification la viscosité du milieu croit jusqu'au blocage total des particules ainsi un gel de réseau tridimensionnel est formé, emprisonnant une phase interstitielle liquide. La nature des espèces formées ainsi que leur possibilité de condensation peuvent être décrites par le modèle des charges partielles. [19].

II.2.1.2. Voie polymérique

Pour un précurseur métal-organique en milieu organique deux réactions, l'hydrolyse et la condensation, sont à la base de l'évolution du système réactionnel.

Les précurseurs utilisés sont principalement des alkoxydes de formule

chimique $M(OR)_n$, obtenue par combinaison d'un métal M de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$, ils sont mis généralement en solvant alcoolique ($R-OH$) permettant l'obtention d'une solution homogène, le mécanisme est de polycondensation conduit à un gel homogène et transparent suivant les réactions suivantes :

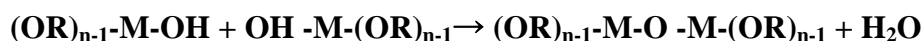
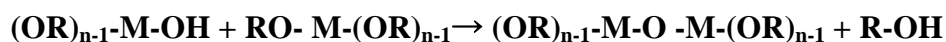
✚ Réaction d'hydrolyse

Pour que les alkoxydes puissent condenser à des températures proches de l'ambiante, l'hydrolyse des groupements $-OR$ doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance au groupement $-OH$:



✚ Réactions de condensation

Les groupements $-OH$ génères au cours de l'hydrolyse (partielle ou totale) sont de bons nucléophiles, ils vont lier entres eux par une réaction de condensation, cette réaction produit alors de l'eau ou de l'alcool et entraînera la création des ponts $M-O-M$:



Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes $M-OH$ puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons $M-O-M$. Le mode opératoire général de ces deux voies d'élaboration est regroupé dans la figure suivante :

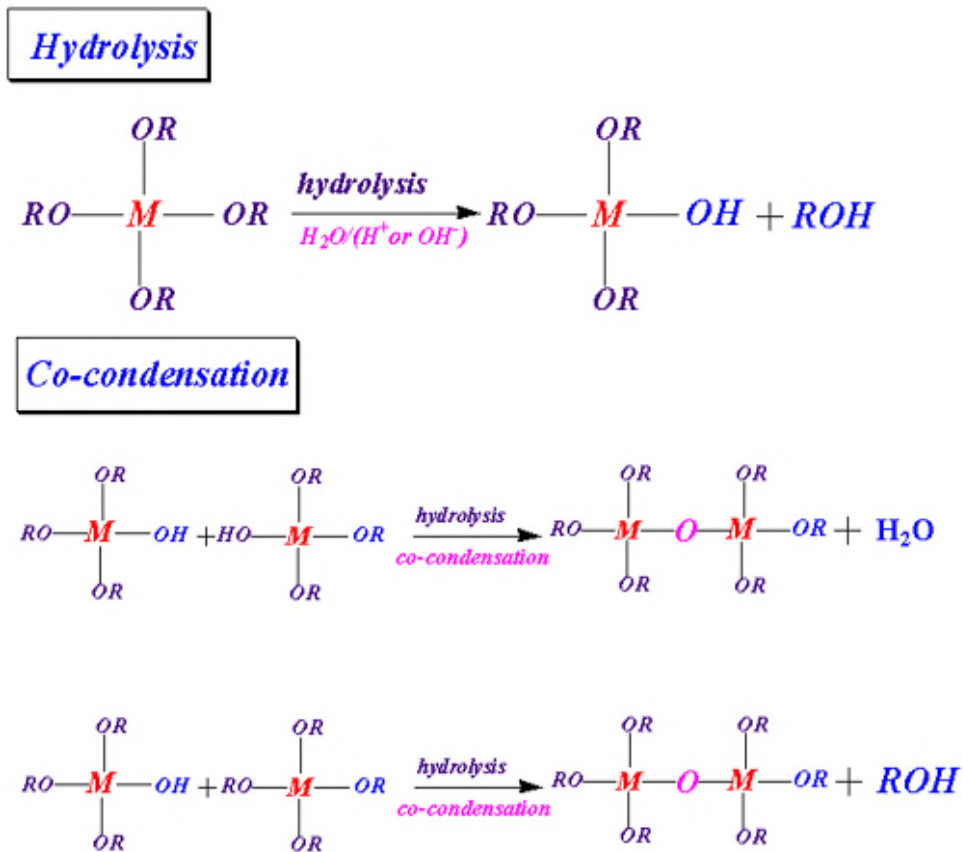


Figure II-1 : Réactions Sol-gel (hydrolyse et condensation).

II.2.2. La transition Sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes de polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas.

Au cours de l'avancement des réactions de l'hydrolyse et de la condensation, de amas polymériques, dont la taille croit avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est-à-dire de façon pratique la taille du récipient). La viscosité devient également infinie : c'est le point de transition Sol-gel.

A partir de cet instant, l'amas infini appelé "fraction gel" continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. Il se traduit par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique (ou module de Coulomb) en phase de gel [20]. La figure (II-2) représente l'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, en fonction du temps : à la formation complète du

gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale.

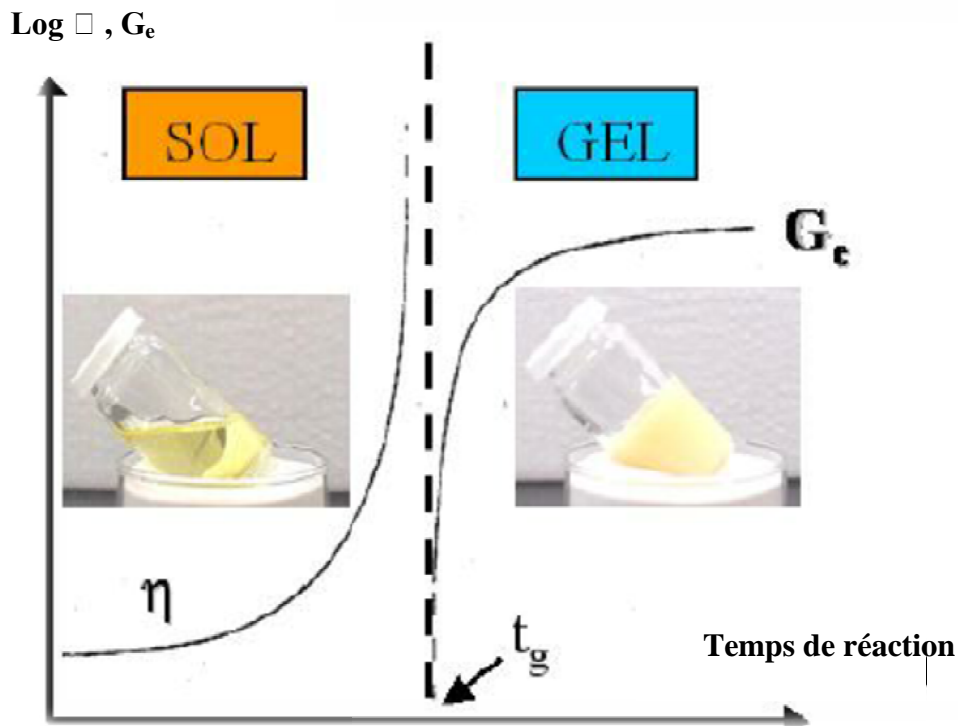


Figure II-2 : Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel.

II.2.3. Séchage des gels

Une fois gélifié, le matériau subit à un séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau Sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau Sol-gel poreux [21].

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

- Séchage conventionnel (poudre) .
- Séchage lent (matériaux denses) .
- Séchage supercritique (aérogel) .

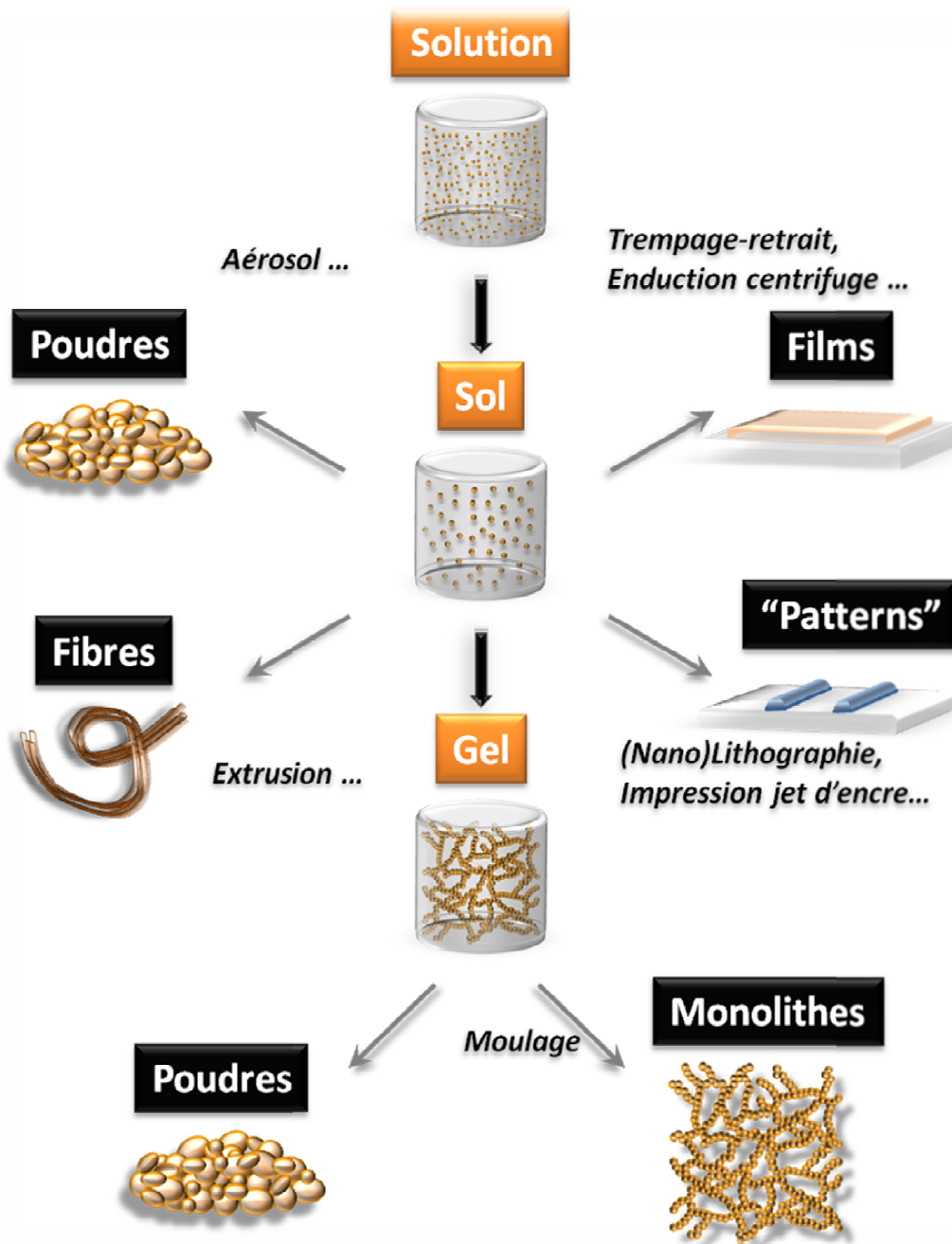


Figure II-3 : Séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.

II.2.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition Sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (séchage, recuit). Les cinétiques

relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu.

✚ La température

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique.

Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

✚ Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Le contrôle de la réaction d'hydrolyse pose plus de problèmes, notamment avec les alkoxydes de métaux de transition avec lesquels on peut aller jusqu'à la précipitation de l'hydroxyde si on ne prend pas de précautions particulières [22].

Lorsqu'on veut hydrolyser plusieurs alkoxydes de réactivité différente vis-à-vis de l'eau, on commencera par hydrolyser le moins réactif et on introduira ensuite les autres alkoxydes dans l'ordre de réactivité croissante. Ce mode opératoire ne suffit pas toujours pour aboutir à un contrôle efficace de la réaction et à la production d'un gel homogène. 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.

✚ Le solvant

Les alkoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [23].

✚ Le pH du sol (choix du catalyseur)

Etant donnés les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions H_3O^+ et OH^- .

II.2.5. Avantages et inconvénients du Sol-gel

- Les principaux avantages de la méthode Sol-gel sont : [24]
 - La préparation des matériaux à basse température.
 - Le contrôle facile de la cinétique des processus (donc de la structure et de la composition).
 - La haute pureté.
 - L'homogénéité des produits finaux (car les réactifs sont mélangés aux niveaux moléculaires).
 - La fabrication des matériaux à différentes formes physiques.
- Les principaux inconvénients de la méthode Sol-gel sont :
 - Le coût élevé pour la majorité des précurseurs alkoxydes.
 - Une maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
 - La production est volatile.

II.3. Techniques de caractérisation

La caractérisation des matériaux est importante pour comprendre leurs propriétés physico-chimiques différentes. Ce chapitre décrit les instruments expérimentaux mis en place utilisés pour diverses mesures vers la caractérisation des nano cristaux synthétisés. Les techniques adoptées pour caractériser les nanoparticules sont: la diffraction des rayons X, spectroscopie UV - visible, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

II.3.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [25].

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [26], qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{\max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{\max}) [27].

II.3.1.1. principe

La spectrophotométrie UV permet de mesurer l'adsorption de la lumière. Son principe est simple : Un faisceau de lumière de longueur d'onde λ traverse la solution à analyser. En mesurant la différence d'intensité du faisceau entrant et sortant on peut calculer l'intensité lumineuse adsorbée par la solution et en déduire la concentration de la substance absorbante [28].

L'absorbance de la lumière par les molécules dans la solution est basée sur la Loi de Berr – Lambert.

$$I = I_0 e^{-ax} \quad (\text{II-1})$$

$$A = \text{Log } I_0/I = b .c \quad (\text{II-2})$$

Avec :

I_0 : L'intensité du faisceau de référence.

α : coefficient d'absorption du matériau.

I : l'intensité du faisceau d'échantillon.

ϵ : Le coefficient d'extinction molaire d'unité de $(L.mol^{-1}.cm^{-1})$.

b : longueur de trajet de l'échantillon en (cm).

c : concentration solution donnée exprimée en $(mol.L^{-1})$.

Les spectres dans l'UV-Visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde, son inverse. La transmittance notée T est donnée par (Equation II-3):

$$T = I/I_0 \quad (II-3)$$

Où I_0 est l'intensité incidente et I : l'intensité transmise.

L'absorbance A est définie par (Equation II-4) :

$$A = -\log(T) \quad (II-4)$$

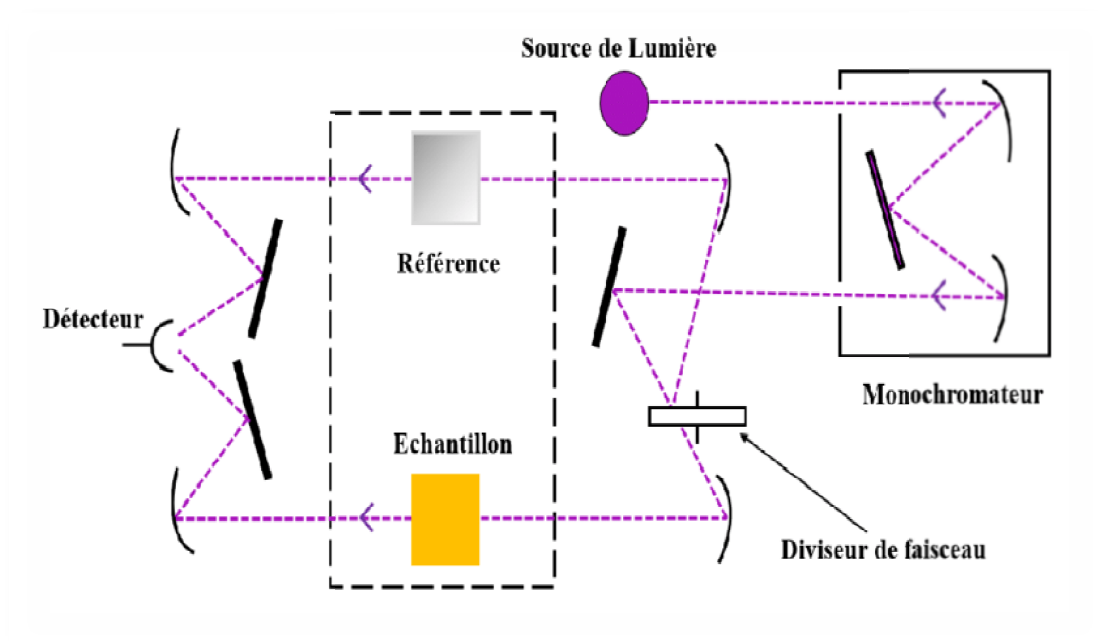


Figure II-4 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible .

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



Figure II-5 : Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV1650 pc à double faisceaux.

II.3.1.2.Applications

- Identification de gap optique.
- absorption ou transmission.
- Analyses qualitatives.
- Détermination des propriétés optiques.

II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge (FT-IR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet de caractériser de manière qualitative les dépôts effectués par plasma sur un substrat peu absorbant (cas du silicium cristallin intrinsèque ou peu dopé). Elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé, et par conséquent, de corréler les propriétés physiques du film déposé aux conditions d'élaboration. Effectivement c'est dans ce contexte que nous avons opté pour cette technique afin de pouvoir suivre l'évolution des propriétés physiques des couches élaborées avec les variations des conditions de dépôt

considérées. Le spectrophotomètre permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme 400-4000 cm^{-1} [29].

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructive. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface [30].

II.3.2.1.Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FT-IR) : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée 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. [31]

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise est enregistrée. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2,5–25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

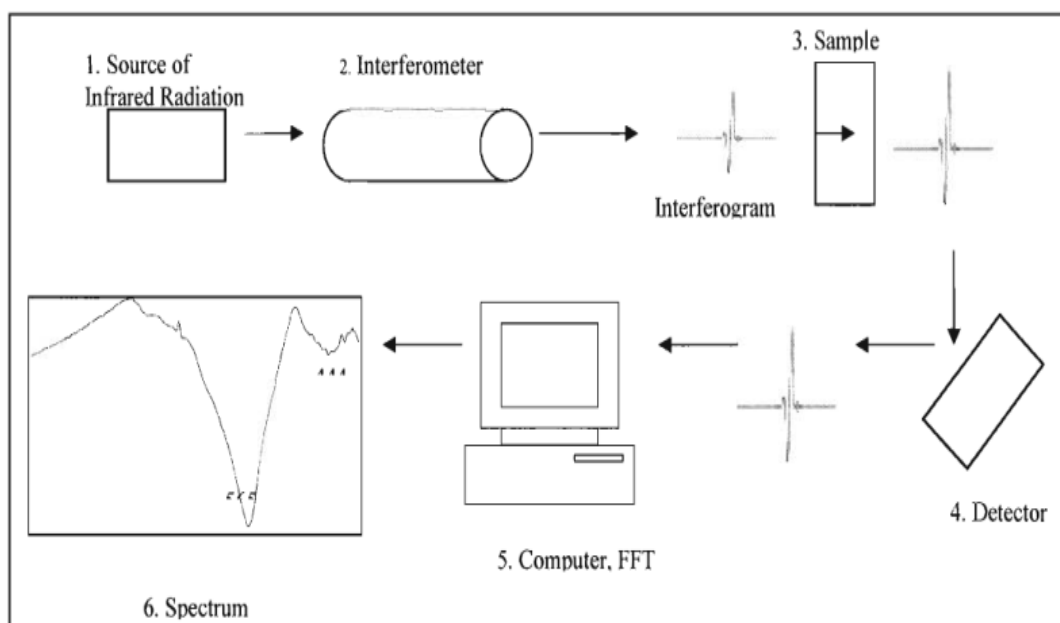


Figure II-6 : Schéma d'un spectromètre à transformée de fourier.



Figure II-7 : Spectroscopie Infrarouge de marque Alpha Bruker (FTIR-8400).

II.3.2.2. Applications

- La détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.
- l'identification des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.
- Analyses qualitatives.

II.3.3. Diffraction de rayons X

La technique de diffraction des rayons X est la méthode la plus courante et la plus efficace pour la détermination de la structure la cristallinité. Les phases cristallines peuvent être identifiées en comparant simplement la distance inter réticulaire d_{hkl} obtenues à partir des données DRX avec les données fondamentales du comité mixte normes de diffraction des poudres (JCPDS).

II.3.3.1. Principe

La diffraction des rayons X est basée sur une interférence constructive de monochromatique Rayons X provenant d'un échantillon cristallin. Les rayons X, générés par un tube à rayons cathodiques sont filtré pour produire un rayonnement monochromatique, collimaté et dirigé vers l'échantillon. Les rayons X interagissent principalement avec les électrons dans les atomes, entrent en collision et certains photons du rayon incident sont déviés de l'original.

Les rayons X interfèrent produire de manière constructive et destructive un diagramme de diffraction sur le détecteur. Les rayons X incidents produisent un pic de Bragg si leurs réflexions savaient interférés de manière constructive. Une interférence additive apparaît lorsque la différence de marche est un multiple entier n de la longueur d'onde, cette condition peut être exprimée par la loi de Bragg [32].

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (\text{II-5})$$

Où n est un nombre entier, λ est la longueur d'onde de l'onde incidente, d est l'espacement entre les plans dans le treillis atomique et θ est l'angle entre le rayon incident et le plan de dispersion.

Le diagramme schématique de la diffraction des rayons X est présenté sur la figure ci-dessous :

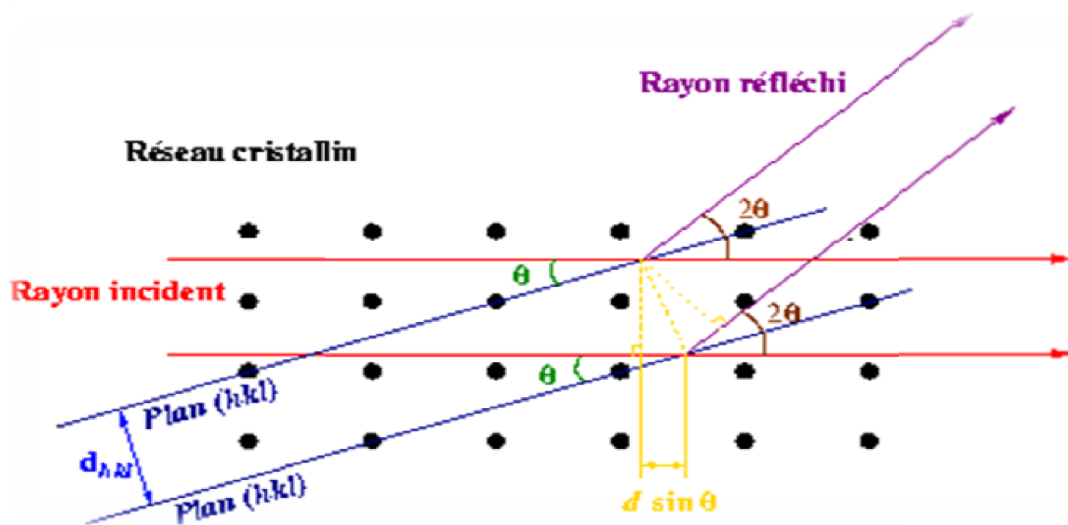


Figure II-8 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (\text{II-6})$$

Avec :

θ_{hkl} : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl).

d_{hkl} : la distance interarticulaire entre les plans diffractant.

λ : La longueur d'onde du faisceau incident.

n : l'ordre de la diffraction.

II.3.3.2. Détermination de la taille moyenne des cristallites

La loi de Debye – Scherrer (Equation II-7) permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposés sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées [33].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II-7})$$

D : Taille des particules (Å).

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

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde K_{α} (Cu) ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).



Figure II-9 : Diffractomètre a rayon X.

II.3.3.3. Applications

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

Chapitre III



*Résultats et
discussions*

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons préparer des poudres d'oxydes composites de lithium et de calcium CaLi_2O_2 purs et dopées par différentes concentrations des ions du manganèse (Mn^{2+}). Les poudres obtenues ont été synthétisées par le procédé Sol-gel puis caractérisées par les différentes techniques de caractérisation disponibles dans nos laboratoires de recherche (La diffraction des rayons X sur poudre (DRX), la spectroscopie UV-Vis et la spectroscopie FT-IR).

III.2. Mode opératoire

Le processus de formation des poudres d'oxydes CaLi_2O_2 pur et dopées en utilisant le procédé Sol-gel a été réalisé en deux étapes ; la première étape consiste à préparer les solutions et cela a été fait à température ambiante. La deuxième étape rassemble les différents traitements thermiques (séchage et calcination) pour arriver à former produit final.

Dans cette phase de synthèse, nous avons utilisé les précurseurs suivants :

- ✚ Nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 99% Sigma Aldrich) et les nitrates de lithium (LiNO_3 ; 99% Sigma Aldrich).
- ✚ L'acétate de manganèse ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 99% de Sigma Aldrich).
- ✚ L'eau distillée a été utilisée comme solvant.

III.2 .1. Préparation de la solution CaLi_2O_2

Dans ce travail notre choix est opté sur le procédé Sol-gel, pour préparer une solution pur du CaLi_2O_2 nous avons dissous 11.2g du LiNO_3 dans 400 ml d'eau distillé pour former la première solution , la deuxième solution a été obtenu en dissous 24.8g du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans le même volume du solvant cité ci-dessus. Ces deux solutions ont été mélangées sous une agitation magnétique continu pendant 24h, à la température ambiante.

Comme nous avons connu, le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à des substances purs afin de modifier ses propriétés physico-chimiques, pour cette raison nous avons dopé notre oxyde synthétisé par différentes concentrations des ions du manganèse (Mn^{2+}) en utilisant comme précurseur l'acétate de manganèse ($Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$). Le protocole d'élaboration est représenté dans la figure ci-dessous (Fig III-1).

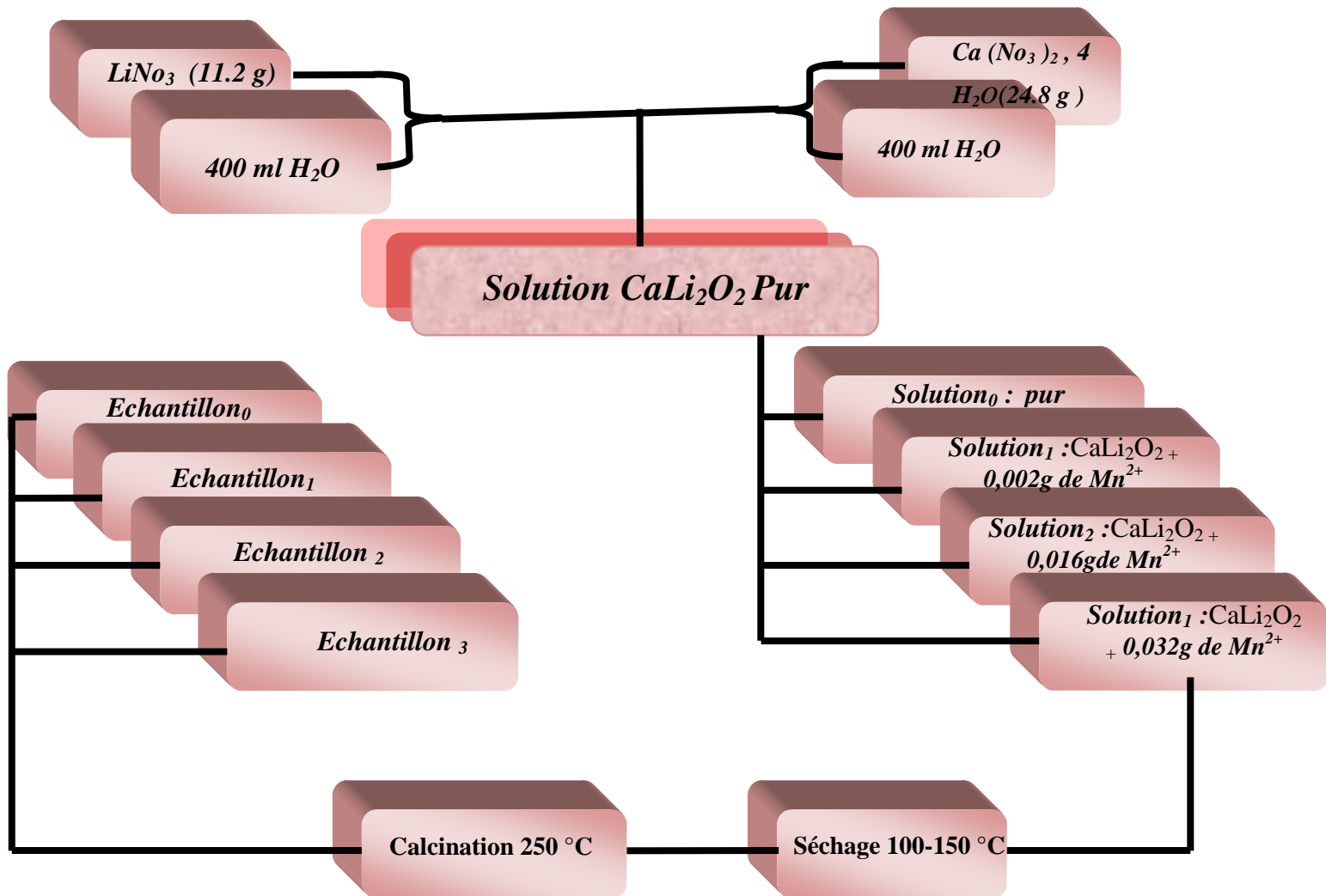


Figure III-1 : Protocole d'élaboration des poudres du $CaLi_2O_2$ purs et dopés.

L'obtention de la poudre de nos échantillons purs et dopés consiste à sécher les solutions préparées précédemment à des températures comprises entre 100 et 150°C pendant 45 jours on utilisant une étuve de séchage (Fig III-2). La calcination des poudres a été effectuée à la température 250°C pendant 4 heures. Les poudres obtenus après calcination sont illustrées dans la figure III-3.



Figure III-2: Traitement thermique par séchage



Figure III-3 : Poudres du CaLi_2O_2 calcinées.

III.3. Préparations des échantillons pour la caractérisation

III.3.1. Préparations des échantillons pour la caractérisation de UV-Visible

On prépare l'échantillon sous la forme d'un liquide .

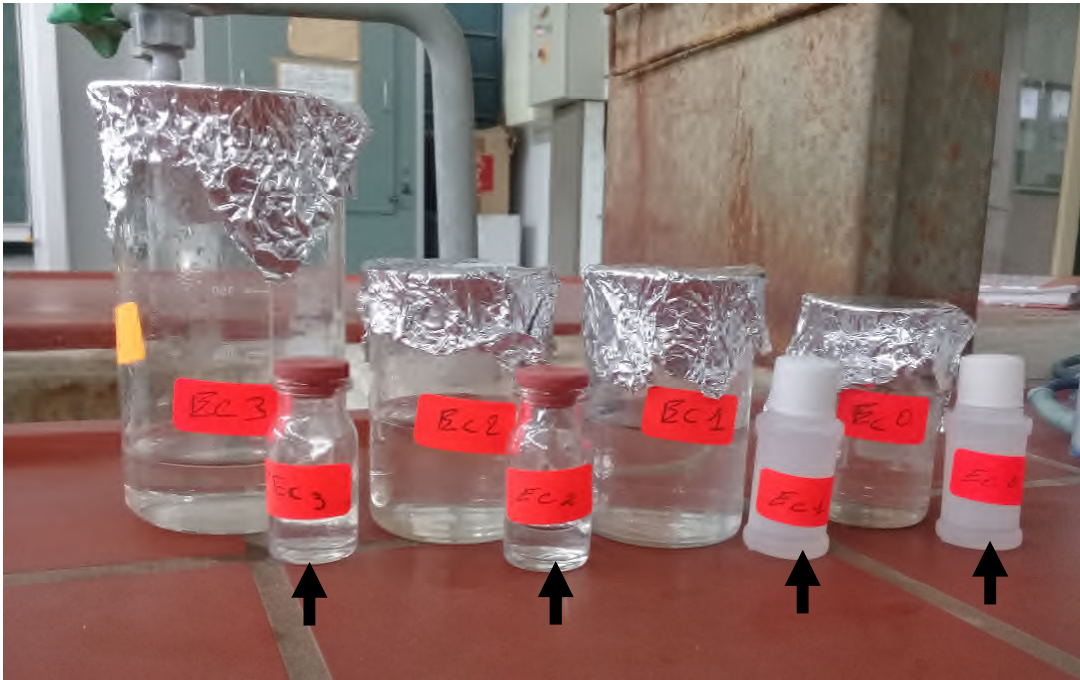


Figure III-4 : échantillons purs et dopés pur le DRX

III.3.2. Préparations des échantillons pour la caractérisation de DRX

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate.

III.3.3. Préparations des échantillons pour la caractérisation de FT-IR

Pour identifier les différents groupements fonctionnelles dans nos échantillons, nous avons procédé à la préparation de pastille des CaLi_2O_2 pur et dopée. Pour cette raison nous avons mélangé 0.02g de bromure de potassium (KBr), et 0.002g de notre poudre CaLi_2O_2 purs et dopés .

A l'aide d'une pastilleuse dont la pression est égal à 60KN, nous avons préparé des pastilles de diamètre 1cm et d'épaisseur 1mm.

Ces dernières doivent être placées devant un faisceau IR dont le domaine spectral allant du 400 au 4000 cm^{-1} .

La figure ci-dessous (Fig III-5) représenté les Pastilles de CaLi_2O_2 préparées .



Figure III-5 : pastilleuse pour compresser les échantillons.



Figure III-6 : Pastilles du CaLi_2O_2 préparées

III.4. Résultats et discussion

III.4. 1. La Spectroscopie UV-Visible

- **Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde $T = f(\lambda)$**

La figure III-7 représente la variation de la transmittance T (%) en fonction de la longueur d'onde (λ) pour le CaLi_2O_2 purs et dopés par différentes concentrations des ions de manganèse (Mn^{2+}). Ces spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible de Marque SHIMADZU UV-1650-PC ; qui se trouve au niveau de laboratoire de Génie Physique à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret.

A partir des spectres nous avons observé que les quatre échantillons présentent une forte transmittance (98%) dans la région visible

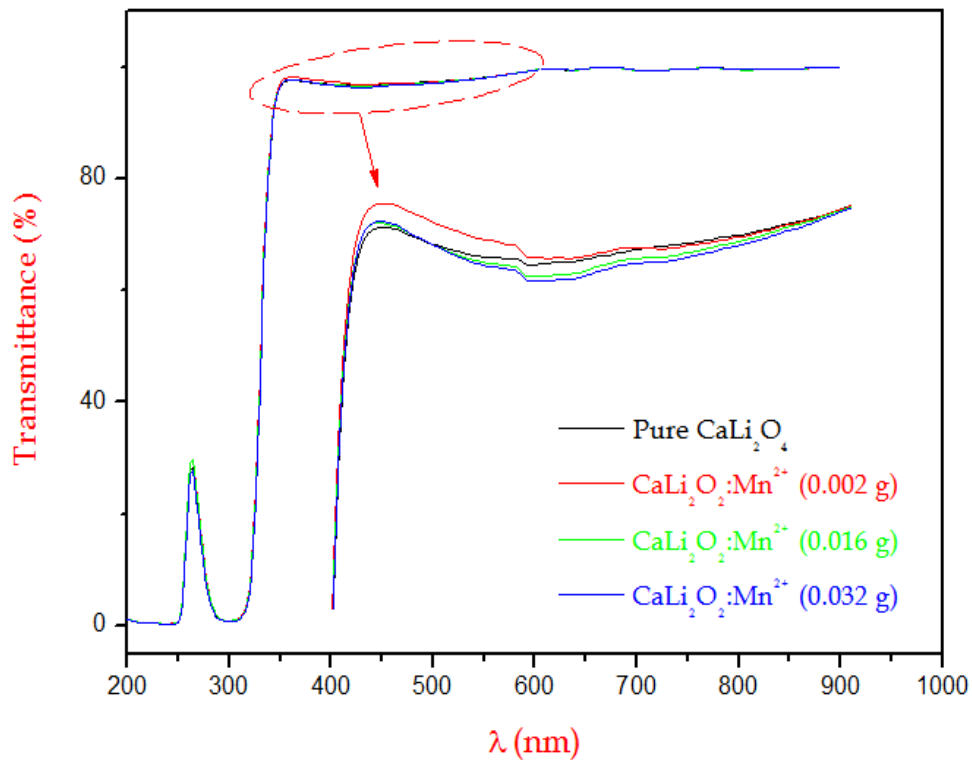


Figure III-7 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour le CaLi_2O_2 pur et dopée

- **Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie $\alpha = f(E)$**

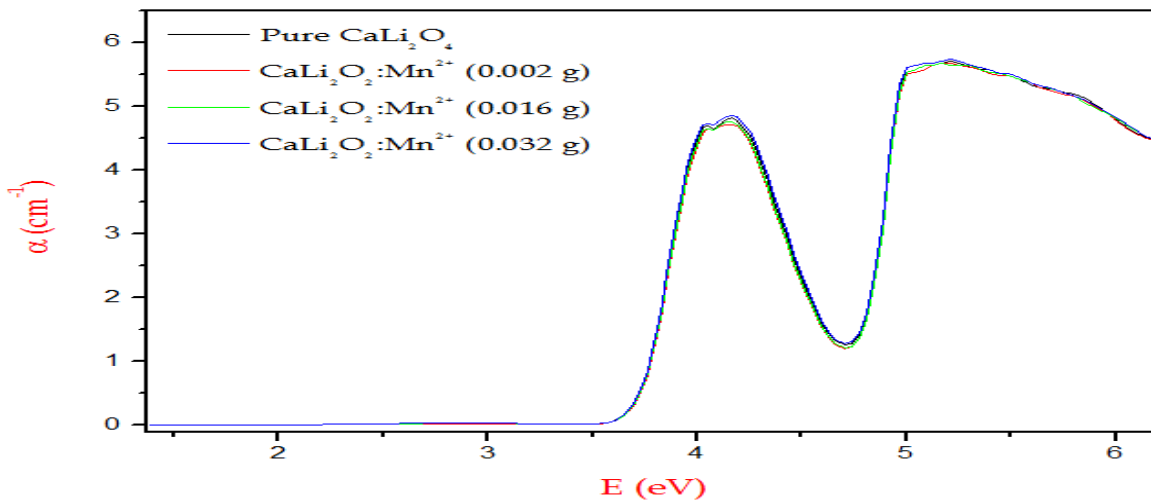


Figure III-8 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les poudres d'oxydes de CaLi_2O_2 pur et dopées .

Les valeurs du gap optique (E_g) de nos échantillons synthétisés ont été calculées à l'aide de la formule de Tauc [1] qui explique la relation entre le coefficient d'absorption (α) et l'énergie du photon incident ($h\nu$)

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

A est une constante

E_g est une bande interdite optique de l'échantillon

α est du coefficient d'absorption

la valeur de la bande interdite (E_g) peut être obtenue en traçant la courbe de la densité optique $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) et en extrapolant la partie linéaire du bord d'absorption (Fig III-9). Les valeurs de E_g obtenues sont listées dans le tableau III-1.

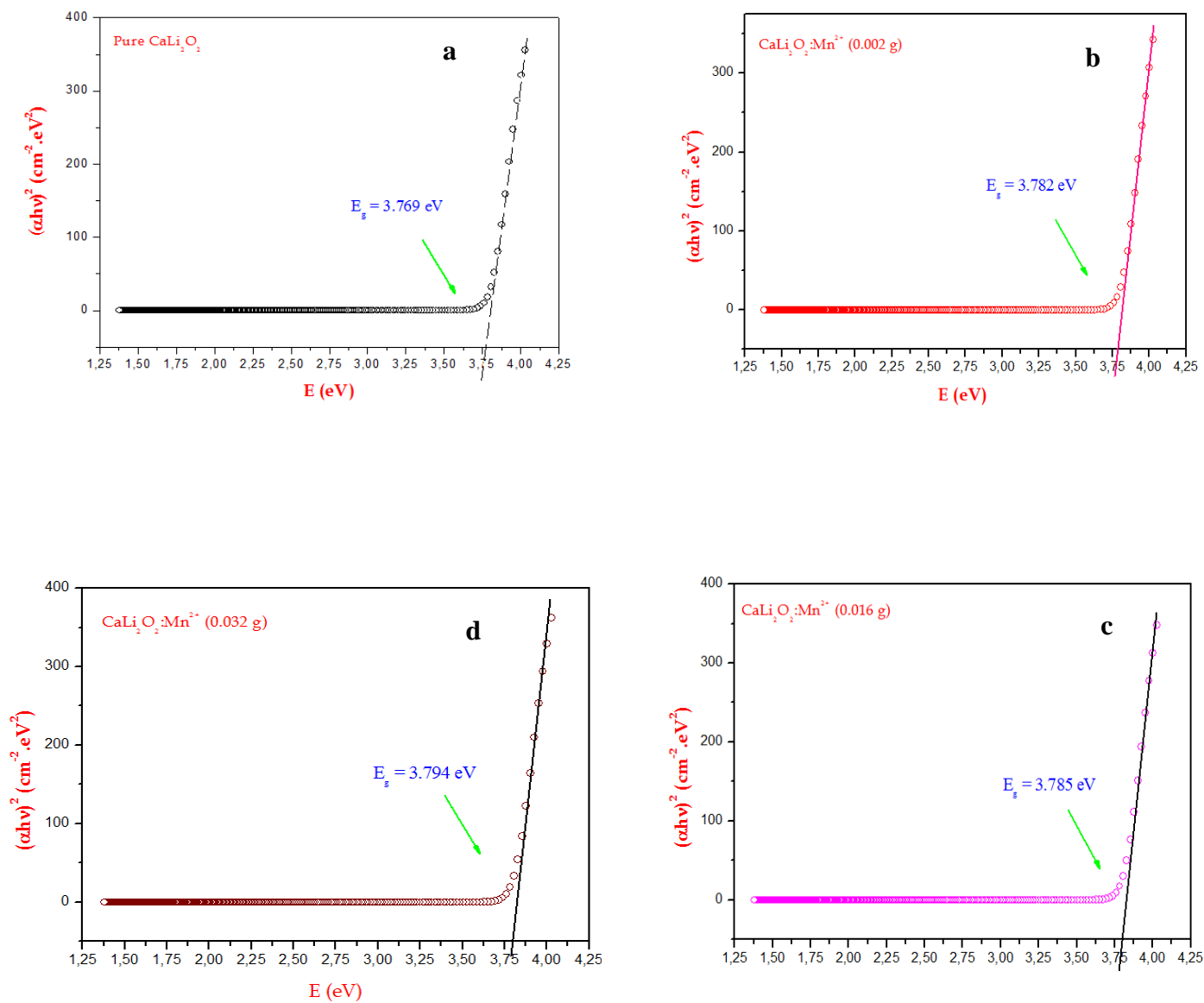


Figure III-9: Variation du gap optique en fonction de l'énergie pour les poudres d'oxydes de CaLi₂O₂ pur et dopées au Mn²⁺ : (a) pur, (b) 0.002g, (c) 0.016g et (d) 0.032g

Echantillons	Eg (eV)
CaLi ₂ O ₂	3.769
CaLi ₂ O ₂ : Mn ²⁺ (0.002)	3.782
CaLi ₂ O ₂ : Mn ²⁺ (0.016)	3.785
CaLi ₂ O ₂ : Mn ²⁺ (0.032)	3.794

Tableau III-1: Les valeurs de Eg obtenues pour les poudres d'oxydes de CaLi₂O₂ purs et dopées au Mn²⁺: (a) pur ,(b) 0.002g, (c) 0.016g et (d) 0.032g

- **Influence de la concentration des ion Mn²⁺ sur la valeur du gap optique**

Pour mieux voir l'influence de la concentration des ions du manganèse(Mn²⁺) sur les propriétés optiques du CaLi₂O₂, nous avons tracé la variation de l'énergie du gap en fonction de la concentration des impuretés(Mn²⁺). Nous avons remarqués que la valeur du gap optique est augmentée suite à l'augmentation de la concentration des ions (Mn²⁺) dans le réseau CaLi₂O₂.

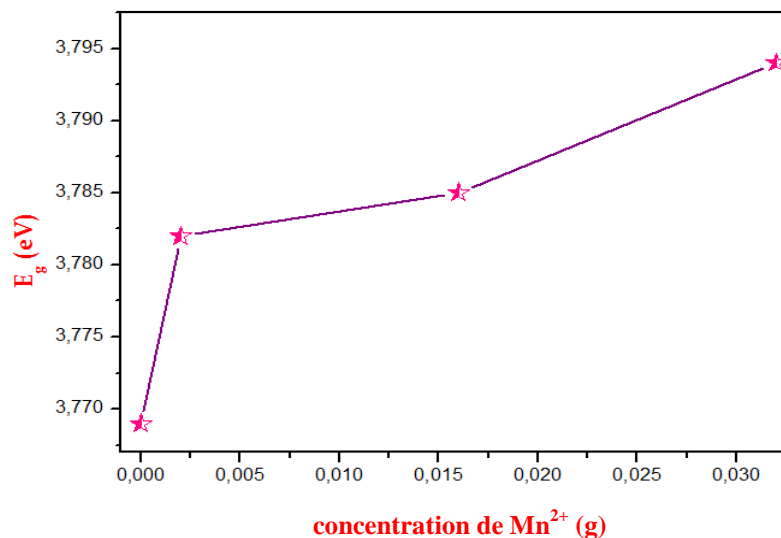


Figure III-10: Variation de l'énergie du gap en fonction de la concentration des impuretés Mn²⁺.

III.4.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La figure ci-dessous (FigIII-11) représente la variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde pour tous les échantillons CaLi_2O_2 pur et dopés par différentes concentration des ions du manganèse (Mn^{2+}). Les fréquences de vibration des différents groupement existent dans nos échantillons synthétisés sont listées dans le tableau III-2.

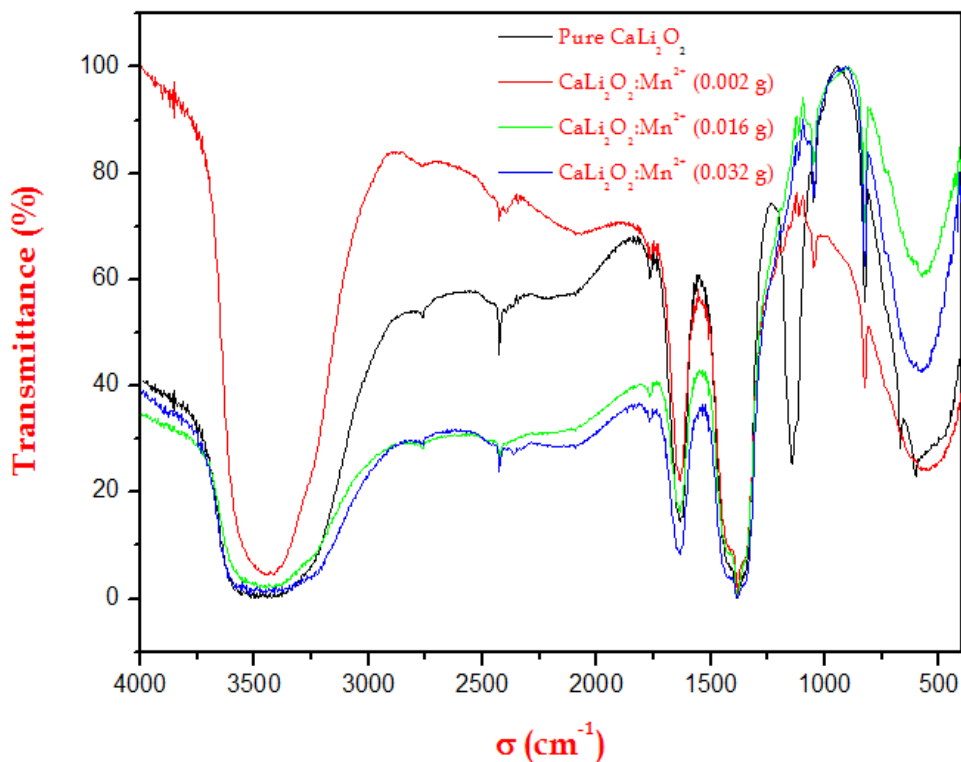


Figure III-11: Variation de la transmittance FT-IR en fonction du nombre d'onde de CaLi_2O_2 pur et dopé.

A partir des spectres FT-IR représentés ci-dessus, nous avons observé

- Une bande d'absorption de région $584\text{--}601\text{ cm}^{-1}$ a été attribuée aux modes vibrationnels de la liaison Mn-O-Mn .
- Une bande de région 519 cm^{-1} a été attribuée aux modes vibrationnels de la liaison Li-O .
- Une bande de région $713\text{--}875\text{ cm}^{-1}$ a été attribuée aux modes vibrationnels de la liaison Ca-O .

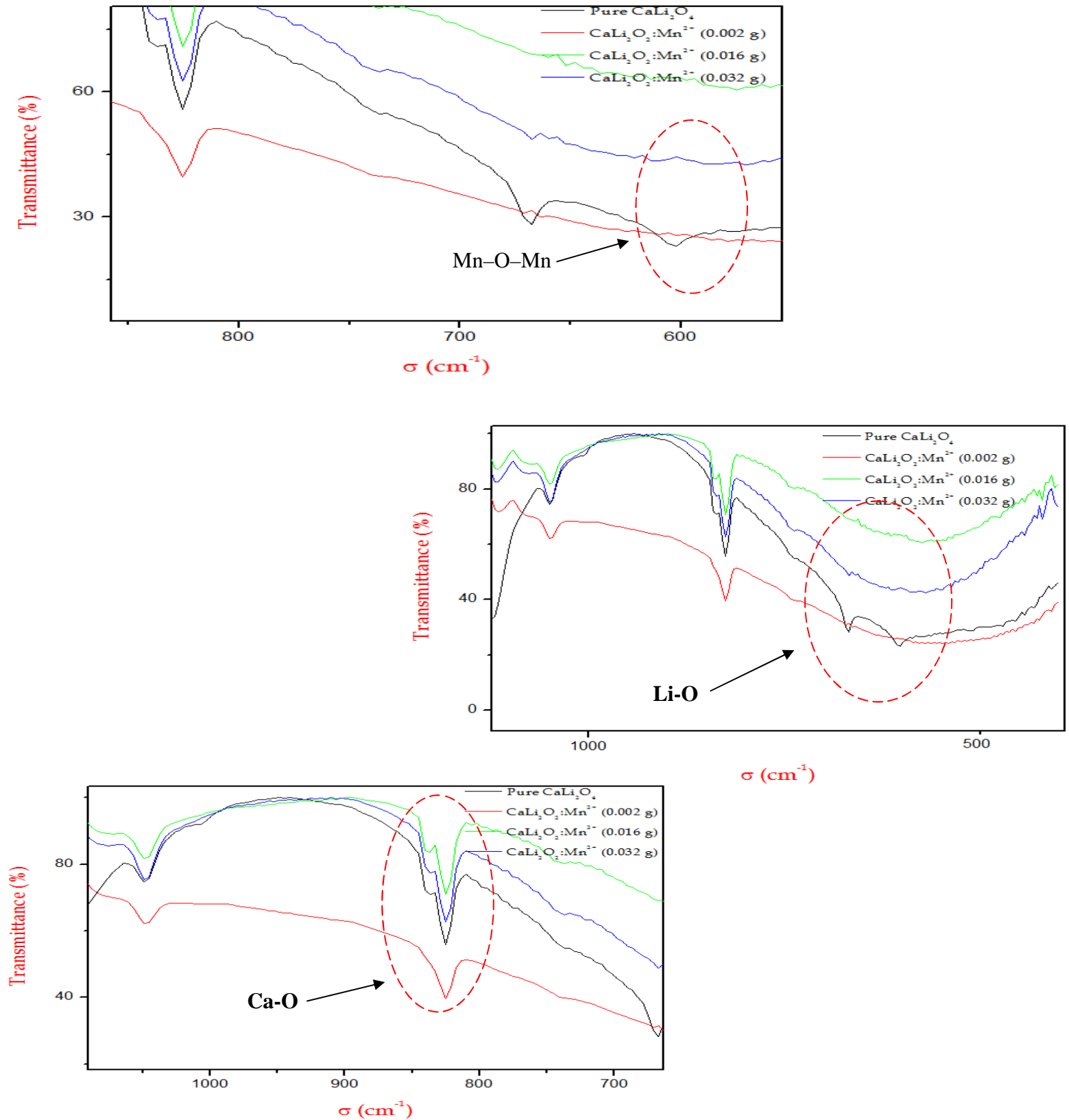


Figure III-12 : Spectres FT-IR pour les différents complexes présentés dans nos échantillons

Les nombres d'ondes correspondent aux différents fonctions citées ci-dessus sont listés dans le tableau III-2.

Groupement	Fréquence	Référence
Li-O	519 cm^{-1}	34
Ca-O	713- 875 cm^{-1}	35
Mn-O-Mn	584–601 cm^{-1}	36

Tableau III-2: Groupements fonctionnels observés dans nos échantillons et leurs nombres d'ondes.

III.4.3. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

III.4.3.1. Propriétés cristallographiques

Les propriétés cristallographiques de nos poudres synthétisées ont été étudiées par la technique de diffraction sur poudres (DRX) à l'aide d'un diffractomètre RX de marque MiniFlex 600W, qui se trouve au sein du laboratoire de Synthèse et de Catalyse à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret. La figure ci-dessous (Fig III-13) représente les diffractogrammes DRX du CaLi_2O_2 pur et dopés par différentes concentrations des ions du manganèse Mn^{2+} . Ces diffractogrammes montrent une bonne cristallinité pour tous les échantillons pur et dopés. Nous avons remarqué aussi la disparition du raie ($2\theta=32.36^\circ$) suite à l'augmentation de la concentration des ions (Mn^{2+}) dans le réseau du CaLi_2O_2 .

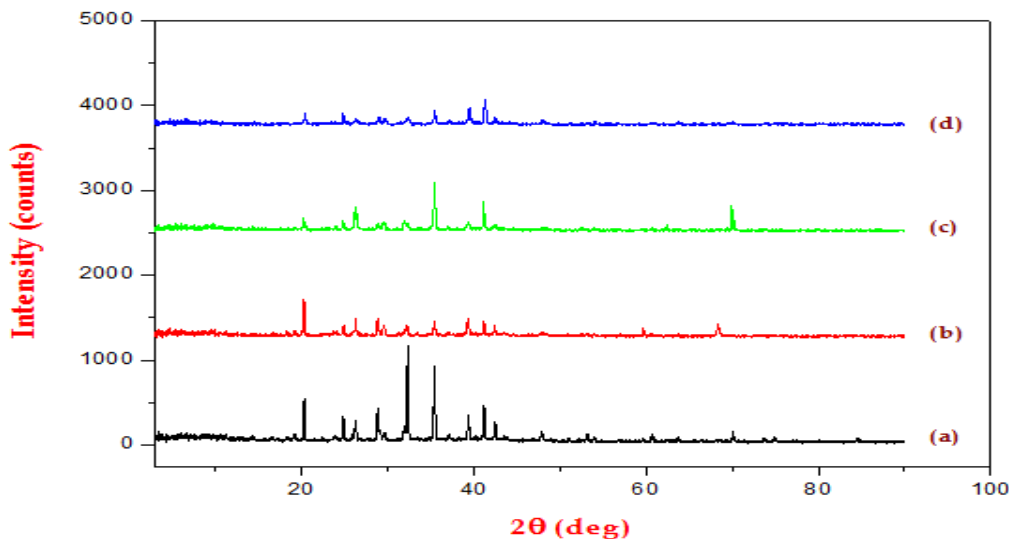


Figure III-13 : Diffractogrammes du CaLi_2O_2 purs(a) et dopé par 0.002(b), 0.016(c) et 0.032(d) des ions du manganèse (Mn^{2+}).

III.4.3.2. Détermination de la taille de particules

La technique de diffraction sur poudres nous a permis de calculer la taille de particules de nos échantillons synthétisés. Cette dernière est donnée par la relation de Debye et Scherrer [37].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III-2})$$

avec :

D (Å) : est la taille de particule.

λ (Å) : est la longueur d'onde ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

β (rd) : est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du raie principal.

θ (deg) : est l'angle de diffraction.

Échantillons	2θ (deg)	β (rd)	D (Å)
CaLi ₂ O ₂	32.36	0.196	504,91
CaLi ₂ O ₂ : Mn ²⁺ (0.002)	20.31	0.161	526,31
CaLi ₂ O ₂ : Mn ²⁺ (0.016)	35.41	0.240	406,19
CaLi ₂ O ₂ : Mn ²⁺ (0.032)	41.18	0.281	375,67

Tableau III-3 : La taille de particules calculés à partir du spectre DRX.



Références

bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Y.Djaballah Doctorat en science en physique « Modélisation des solutions liquides et solide non stœchiométriques des alliages binaires et ternaires » 13/12/2005.
- [2] OXYDE DE CALCIUM , fiche(s) de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques , consultée(s) le 9 mai 2009
- [3] J. Benard, A. Michel, J. Philbert et J. Talbot « Métallurgie générale », Massonet Cie, (1986).
- [4] C. H. Novion, D. Lesueur, « l'état métalliques propriétés atomiques»,Technique de l'ingénieur, M 35, (1979).
- [5] C. Kittel « Introduction à la physique de solide », Edition Dunod, (1981).
- [6] Jean-Claude GACHON docteur d'état ès sciences physiques, professeur de métallurgie à l'université de Nancy-I « ALLIAGES », En cyclopædia Universalis, consulté le 15 février 2019.
- [7] A. Bechiri thèse doctorat « Effet du désordre et du substrat sur la structure électronique dans les alliages semi –conducteurs III-V», 18 janvier 2006
- [8] Jean-Claude GACHON, « ALLIAGES », EncyclopædiaUniversalis, consulté le 15 février 2019.
- [9] Jean-Paul Issi Professeur à l'Université catholique de Louvain Introduction à la science des matériaux
- [10] Jean-Paul Issi Professeur à l'Université catholique de Louvain Introduction à la science des matériaux i
- [11] L. Cot, A. Ayrat, J. Durand, C. Guizard, N. Hovnanian, A. Julbe, A. Larbot, Solid State Sciences 3(2) 313 (2000).
- [12] M. Shane and M. L. Mecartney, J. of Non-Crys. Solids, 91, 262 (1987).
- [13] R. Di Maggio, P. Scardi and A. Tomasi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 180 (1990).
- [14] S. Randall Holmes-Farley and L. C. Yanyo, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 180 (1990).
- [15] D.J. Taylor, B.D. Fabes et M.G. Steinthal, Mat. Res. Soc. Proc., 180, 1047 (1990).

- [16] C. Guizard, Ecole d'été sol-gel, Tome 1. Centre National de la recherche Scientifique, Oleran 15-20 septembre (1991).
- [17] Alain C. Pierre, Sol-gel processing of ceramic powders, Ceramic Bulletin, Vol. 70, N° 8, pp. 1281 (1991).
- [18] Turner Carl-W., Sol-gel process principles and applications, Ceramic Bulletin, Vol. 70. N° 9, pp. 1487-1490 (1991).
- [19] M. Bathatthèse de Doctorat, Lyon (1992).
- [20] (en) David R. Lide, Handbook of chemistry and physics, Boca Raton, CRC, 2008, 89e éd., 2736 p. (ISBN 978-1-4200-6679-1), p. 10-205.
- [21] The NaCl (B1) Structure [archive], (17 décembre 2009)
- [22] J. P. Poilot, F. Chaput, L. Malier, A. Brun, Y. Lévy et J.-P. Galaup. Images de la physique, 44 (1998).
- [23] D. Gallagher and T. A. Ring: Sol-gel processing of ceramic films, Chimia 43, 298 (1989).
- [24] [Ken11]. Kennoursadia << synthèse par technique sol-gel et caractérisation de composition diélectriques de formulation $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ >>, mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2011
- [25] Yahiaoui N., Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2012.
- [26] Ramdani S., Soltana F., mémoire ingénieur « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero-Crossing », Université A. M Bejaia, 2003.
- [27] Meyer et Denier « spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet », Bull. Un. Phys. 784. P (895 – 908), 1996.
- [28] L. Ben Amor << Détermination des propriétés diélectriques et piézoélectriques des céramiques : $x\text{PbZrO}_3-y\text{PbTiO}_3-z\text{Pb}(\text{Fe}_{1/5},\text{Ni}_{1/5},\text{Nb}_{3/5})\text{O}_3$ >> Thèse de Magister. Université de Biskra (2005).
- [29] Taabouche adel, étude structurale et optique de films minces ZnO élaborés

par voie physique et/ou chimique, Thèse, 201rospectroscopie infrarouge utilisant le rayonnement synchrotron » Colloque SFμ-2007- Grenoble.

[30][31] L. Martinez, F. Agnely, J. Siepmann, B. Leclerc, M. Cotte, S. Geiger ET G. Couarraze « Cross-linking of chitosan and chitosan /poly (ethylene oxide) beads: A theoretical treatment » J. Contr. Release, 02 septembre (2007) -vol 67, p (339-348).

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

[33] Toufic Jean Daou<<Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d’oxydes de fer magnétiques>>thèse de doctorat, Université Strasbourg I – louis pasteur, année 2007.

[34] Baddour Hadjeam R and Pereira Ramos JP 2010 Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries, Chemical Reviews 110 1278-1320.

[35] Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide, and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for Their Use in Construction, Article in Journal of Materials in Civil Engineering 21(11):625-708 · November 2009

[36] K. Linganna, M. Rathaiah, N. Vijaya, C. Basavapoornima, C. Jayasankar, S. Ju, W.T. Han, V. Venkatramu, Ceram. Int. 41 (2015) 5765–5771.

[37] Toufic Jean Daou<<Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d’oxydes de fer magnétiques>>thèse de doctorat, Université Strasbourg I – louis pasteur, année 2007.



*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Pour mieux voir l'influence de la concentration des impuretés du manganèse (Mn^{+2}) sur les propriétés physico-chimiques du $CaLi_2O_2$; nous avons synthétisé à l'aide du procédé Sol-gel une série des échantillons purs et dopés.

Pour ce but le nitrate de calcium ($Ca(NO_3)_2$; 99% Sigma Aldrich), le nitrate de lithium ($LiNO_3$; 99% Sigma Aldrich) et l'acétate de manganèse ($Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$; 99% de Sigma Aldrich) ont été utilisés comme des précurseurs.

Les propriétés physico-chimiques d'un matériau sont directement liées à la présence des impuretés (défauts) dans leur réseau cristallin.

La meilleure moyenne de contrôler et de suivre les traces de ces espèces chimiques est la caractérisation de l'échantillon synthétisé.

L'utilisation des différentes techniques de caractérisation disponibles au niveau de nos laboratoires a permis de récolter les résultats suivants :

- ✓ A partir des résultats obtenus par la caractérisation UV-Visible nous avons observé que les quatre échantillons présentent une forte transmittance (98%) dans la région visible.
- ✓ Les valeurs du gap optique obtenues montrent que nos échantillons appartiennent à la famille des semi-conducteurs à grand gap ; ces valeurs sont comprises entre 3.769 eV et 3.794 eV.
- ✓ La spectroscopie FT-IR nous a permis de déterminer les différents groupements chimiques présents dans nos échantillons qui sont: Mn-O-Mn, Li-O et Ca-O.
- ✓ La détermination de la structure cristalline de nos échantillons synthétisés par le procédé Sol gel a été effectuée par la méthode de diffraction de rayons X sur poudres. À partir des diffractogrammes obtenus nous avons observé une diminution de la cristallinité suite à l'augmentation de la concentration des ions Mn^{2+} .
- ✓ Les valeurs de la taille de particule (D) ont été calculées en utilisant la relation de Debye et Scherrer ; Les valeurs de ces tailles diminuent au fur et à mesure que la concentration des impuretés Mn^{2+} augmente.

Abstract

In this work we proceeded to the synthesis of CaLi_2O_2 by the Sol-gel technique. The powder obtained was characterized by the set of analysis techniques available at our university (UV-Visible spectroscopy, FT-IR spectroscopy and X ray diffraction (XRD)). the influence of manganese impurity (Mn^{2+}) on the physical property of CaLi_2O_2 , was verified by the introduction of different concentration of Mn^{2+} ion in the CaLi_2O_2 network.

Keywords: CaLi_2O_2 ; Doping ,Sol-gel , FT-IR ,XRD , UV-Vis .

المخلص

في هذا العمل تطرقنا لدراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمساحيق الليثيوم الكالسيوم النقية والمشبعة بتركيزات مختلفة من شوارد المنغاناز و اتبعنا طريق Sol-gel. تمت دراسة هذه الخصائص للمساحيق المحصل عليها باستعمال مختلف التقنيات التشخيصية (تحليل الأشعة فوق البنفسجية-المرئي (UV-VIS)، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) و حيود الأشعة السينية (DRX)). تم التحقق من تأثيرشوائب المنغاناز (Mn^{2+}) على الخاصية الفيزيائية لـ CaLi_2O_2 ، وذلك عن طريق إدخال تركيز مختلف من شوارد Mn^{2+} في شبكة CaLi_2O_2 .

الكلمات المفتاحية : الحقن; CaLi_2O_2 ; تحليل الأشعة فوق البنفسجية-المرئي; التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجي; حيود الأشعة السينية .

Résumé :

Dans ce travail nous avons procédé à la synthèse du CaLi_2O_2 par la technique Sol-gel .le poudre obtenue ont été caractérisé par l'ensemble de technique d'analyse disponible au niveau de notre université (la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X (DRX)) . l'influence de impureté du manganèse (Mn^{2+}) sur le propriété physiques du CaLi_2O_2 , a été vérifié par l'introduction de différente concentration de ion Mn^{2+} dans le réseau de CaLi_2O_2 .

Mots clés : CaLi_2O_2 , Dopage, Sol-gel, FT-IR, DRX, UV-Visible.