

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث 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}. HAMOUDA Chahrazed
M^{elle}. BENABDELMOUMENE Soumia

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie
Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

Etude des propriétés physiques du LiAlO_2 pour une application dans le domaine de la dosimétrie par la thermoluminescence.

Soutenu le 26/06/2018

Devant le jury:

Mr. DEBDAB Mansour	Président	UNIV -Tiaret
Mr. BADAoui Mohamed	Examineur	UNIV -Tiaret
Mr. MAHI Khaled	Examineur	UNIV -Tiaret
Mr. KADARI Ahmed	Encadreur	UNIV -Tiaret

Année Universitaire : 2017/2018

Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le
tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force*

*Et la patience pour accomplir ce Modeste travail.
En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur*

*Mr: KADARI AHMED, pour ses précieux
Conseils et son aide durant toute la période du travail.*

Nos plus vifs remerciements vont au

Mr: A. LARBI, Mr: A. HADIDI,

M^{lle}: N. SAHNOUNE, M^{lle}: S. KOUADRIA

Techniciens du Laboratoire De chimie pour leur aide

*Nos vifs remerciements vont également à l'égard
des membres du jury Mr: DEBDAB .M, Mr: BADAOUI.M*

Et Mr: MAHI.K

Pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant

*D'examiner et d'évaluer notre travail.
Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes*

Qui ont participé de près ou de loin

À la réalisation de ce travail



Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes adorables parent : **Ma mère et Mon père.**

Qui m'ont toujours encouragé durant les années d'études et
pour leurs Sacrifices.

A mes sœurs : «**Wissem, Nassera, Zohra, Hamra**».

A mes frères : «**Mohamed Amine, Rachid, Abdel kader, Nourdine**»

A mon encadrere : «**KADARI Ahmed** »

A tout la famille : «**Hamouda** ».

A tout la famille :«**Beghadid**».

A tout la famille : «**Ben chohra**».

A tout la famille : «**Khel**».

A tous ce qui m'ont chers.

A tout la promontion «**chimie des matériaux** ».

A tous les professeurs qui m'ont enseigné.



«**Hamouda chahrazed** ».

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mes adorables parent : **Ma mère et Mon père.**

Qui m'ont toujours encouragé durant les années d'études et
pour leurs Sacrifices.

A mes sœurs : « **Fatima zohra, Ikram, Hadjer, Nour elhouda** » .

A mes frères : « **Maamer , Bessafi, abdessamed** ».

A mon neveu : « **Ayoub** »

A mon encadrere : « **KADARI Ahmed** »

A tout la famille : « **Benabdelmoumene** ».

A tous ce qui m'ont chers.

A tout la promontion :« **chimie des matériaux** ».

A tous les professeurs qui m'ont enseigné.

« **Benabdelmoumene soumia** ».



Liste des abréviations

BV	La Bande de Valence.
BC	La Bande de Conduction
BI	La Bande Interdite
E_C	Energie de conduction
E_v	Energie de valence
E_g	Energie de gap
Sol-gel	Solution-Gélification.
UV-Vis	Ultra Violet –Visible
FT-IR	Fourier Transformed Infra Red spectroscopy
DRX	Diffraction des rayons X
JCPDS	Joint Comite of Powder Diffraction Standards
KN	Kilo Newton
FWHM	Full Width at Half Maximum

Liste des figures

Chapitre I : Généralité sur LiAlO₂

Figure I.1	les niveaux d'énergie de bande de conduction et de valence d'un matériau conducteur.	4
Figure I.2	les niveaux d'énergie de bande de conduction et de valence d'un matériau semi-conducteur.	5
Figure I.3	les niveaux d'énergie de bande de conduction et de valence d'un matériau isolant.	5
Figure I.4	Schéma de bandes d'énergie d'un cristal parfait.	7
Figure I.5	Schéma de bandes d'un cristal réel.	8
Figure I.6	schéma de la lacune ponctuelle.	9
Figure I.7	schéma de l'atome interstitiel.	9
Figure I.8	schéma d'un défaut d'anti-site.	10
Figure I.9	schéma d'un atome en position substitutionnelle.	10
Figure I.10	Défaut de Schottky (lacune).	11
Figure I.11	Défaut de Frenkel.	11
Figure I.12	Représentation 3D d'une maille élémentaire du γ -LiAlO ₂	12

Chapitre II : Mode d'élaboration et Technique de caractérisation

Figure II.1	Structure schématisée des gels en fonction De catalyse	16
Figure II.2	Différentes mises en forme des matériaux issues du procédé Sol-gel.	17
Figure II.3	Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme.	18
Figure II.4	Schéma de principe du spectrophotomètre.	19
Figure II.5	Spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux.	20
Figure II.6	Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.	21
Figure II.7	Spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400.	21
Figure II.8	Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).	22
Figure II.9	Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X.	23
Figure II.10	Diffractogrammes de rayon X.	24

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1	Les solutions préparées dans la première étape.	28
Figure III.2	Protocole d'élaboration des poudres de LiAlO_2 pur et dopé Mg.	29
Figure III.3	Les pastilles de l'oxyde de l'aluminate de lithium.	30
Figure III.4	Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour : (a) : LiAlO_2 pur, (b) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.05 %), (c) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.25 %) et (d) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (1.25 %).	31
Figure III.5	Superposition des spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour LiAlO_2 pur et dopés par différentes concentrations des ions Mg^{2+} .	32
Figure III.6	Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour : (a) : LiAlO_2 pur, (b) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.05 %), (c) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.25 %) et (d) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (1.25 %).	33
Figure III.7	Superposition des spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour LiAlO_2 pur et dopés par différentes concentrations des ions Mg^{2+} .	34
Figure III.8	Variation du Coefficients d'absorption α (cm-1) on fonction de l'énergie E (eV) Pour : (a) : LiAlO_2 pur, (b) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.05 %), (c) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.25 %) et (d) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (1.25 %).	35
Figure III.9	Variation du Coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie E .	36
Figure III.10	Détermination du gap optique du : (a) LiAlO_2 pure, (b) $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.05 %), (c) $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.25 %) et (d) $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (1.25 %).	37
Figure III.11	la variation du gap en fonction de la concentration des ions du magnésium Mg^{2+} .	39
Figure III.12	Variation de l'absorbance (A) en fonction de nombre d'onde (σ) pour LiAlO_2 .	40
Figure III.13	Variation de la transmittance (T) en fonction de nombre d'onde (σ) pour LiAlO_2	41
Figure III.14	Variations de l'absorbance (A) en fonction du nombre d'onde (σ) pour	44

LiAlO₂.

Figure III.15

Diffractogrammes de l'oxyde de l'aluminate de lithium LiAlO₂.

45



Liste des tableaux

Tableau III.1	Valeurs du gap optique calculées à partir des spectres de transmittance.	38
Tableau III.2	Groupements fonctionnels de la poudre d'oxyde d'aluminate de lithium (LiAlO_2) pur et dopé.	41
Tableau III.3	Paramètres cristallographiques calculés à partir du spectre DRX.	46

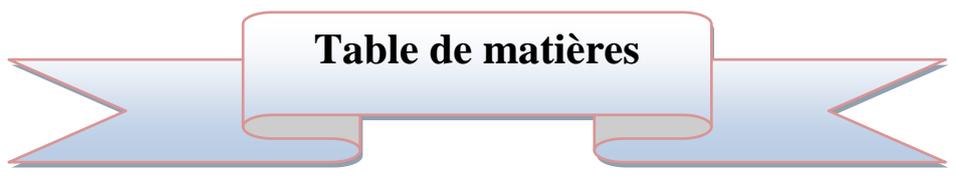
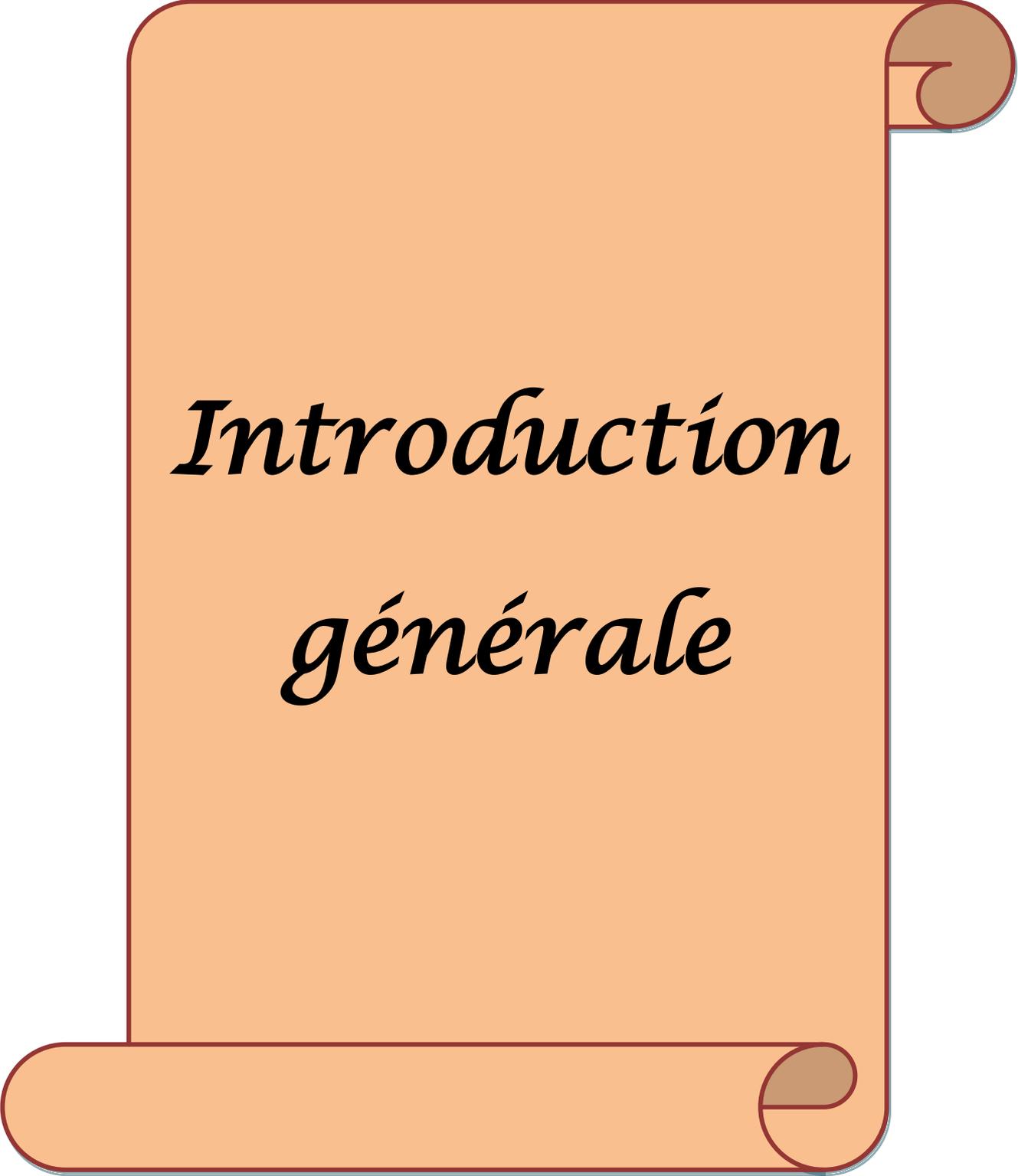


Table de matières

Introduction générale	1
Références bibliographiques	2
CHAPITRE I : Généralités sur LiAlO₂	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Généralités sur la théorie de bandes.....	3
I.3. Différents types de matériaux	3
I.3.1. Matériaux conducteurs.....	4
I.3.2. Matériaux semi-conducteurs	4
I.3.3. Matériaux isolants	5
I.4. Généralités sur les oxydes.....	6
I.5. Le cristal et ses défauts	6
I.5.1. Cristal parfait	6
I.5.2. Cristal réel.....	7
I.5.3. Les défauts cristallins.....	8
I.5.4. Différents types de défauts ponctuels	9
I.6. Propriétés cristallographique du l'aluminate de lithium (LiAlO ₂)	11
Références bibliographiques	13
CHAPITRE II : Mode d'élaboration et techniques de caractérisation	
Partie 1 : Mode d'élaboration	
II.1. Introduction	15
II.2. Méthodes d'élaboration	15
II.2.1. Procédé Sol-gel.....	15
Partie 2 : Techniques de caractérisation	
II.3. Techniques de caractérisation.....	18
II.3.1. Spectroscopie UV-Visible	18
II.3.2. Spectroscopie FT-IR.....	20
II.3.3. Diffraction de rayon X.....	22
Références bibliographiques	25
Chapitre III: Résultats et discussion	

Table de matières

III.1. Introduction.....	27
III.2. Mode d'élaboration.....	27
III.2.1. Préparation de la solution.....	27
III.2.2. Préparation de la poudre	28
III.2.3. Préparation de pastilles (pour FT-IR).....	29
III.3. Caractérisation des échantillons obtenus.....	30
III.3.1. Spectroscopie UV-Visible.....	30
III.3.1.1. Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde	30
III.3.1.2. Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde	32
III.3.1.3. Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie	35
III.3.1.4. Détermination de la valeur du gap optique	36
III.3.2. Spectroscopie FT-IR	39
III.3.3. Diffraction de rayons X.....	44
Références bibliographiques	47
Conclusion générale.....	48



*Introduction
générale*

Introduction générale

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

L'aluminate de lithium (LiAlO_2) est un matériau inorganique connu depuis plusieurs années grâce à leurs vastes applications dans divers domaines tels que la thermoluminescence et la dosimétrie médicale.

Plusieurs techniques et procédés d'élaboration des matériaux (céramiques, oxydes, ...etc.), ont été utilisées puis développés 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 [1].

Le terme Sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel » [2].

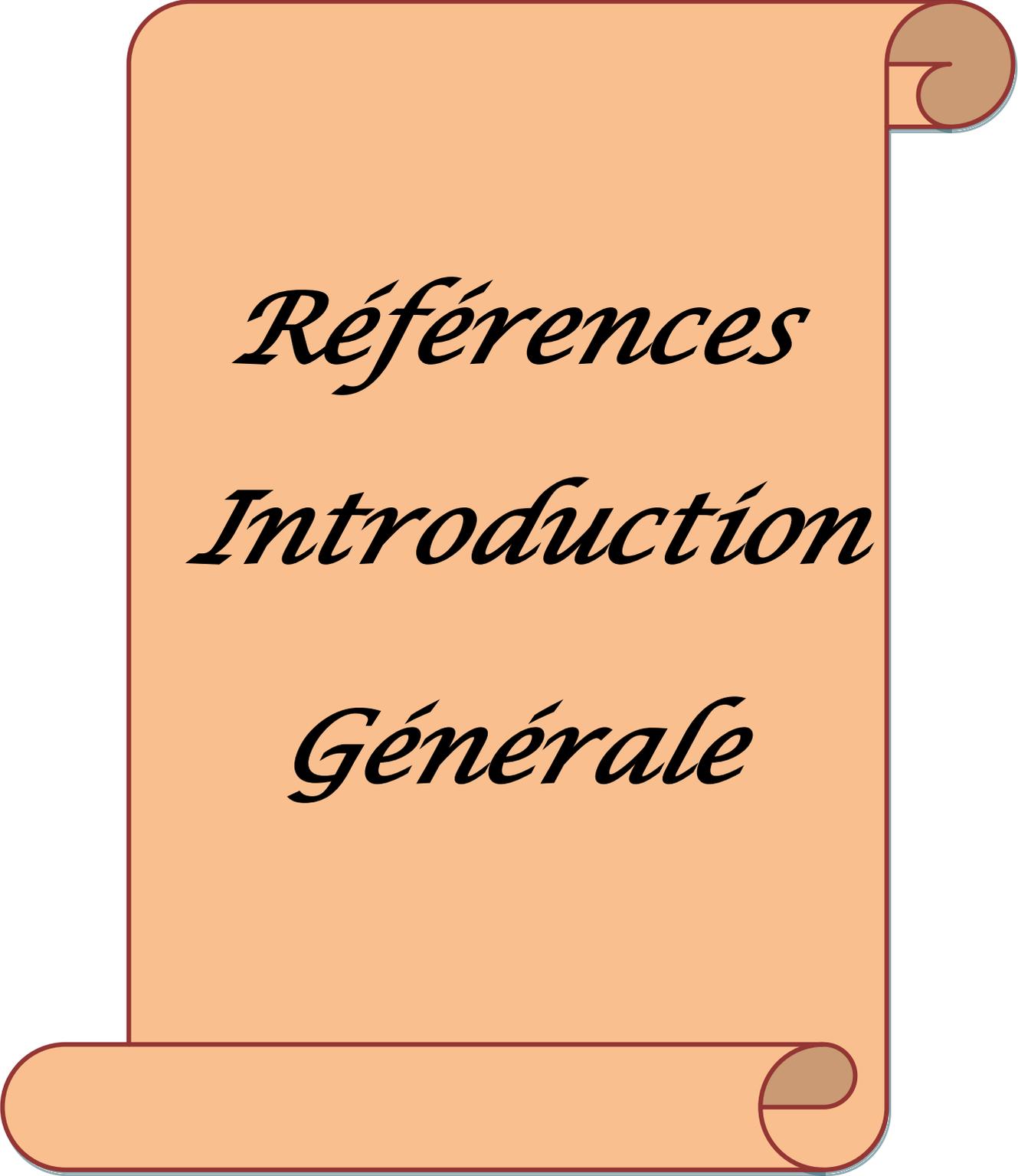
L'objectif de ce travail consiste à synthétiser et caractériser des poudres d'aluminate de lithium (LiAlO_2) pur et dopées par différentes concentrations des ions du magnésium (Mg^{2+}).

Leurs propriétés physiquesseront étudiées par différentes techniques de caractérisation tels que la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X (DRX).

Le présent manuscrit est composé de trois chapitres, dans le premier chapitre nous allons présenter des généralités sur l'aluminate de lithium (LiAlO_2) puis nous allons présenter leurs propriétés physiques.

Le deuxième chapitre présente des généralités sur le mode d'élaboration ainsi que sur les différentes techniques de caractérisation (la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X (DRX)).

Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation physique de l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail.



Références

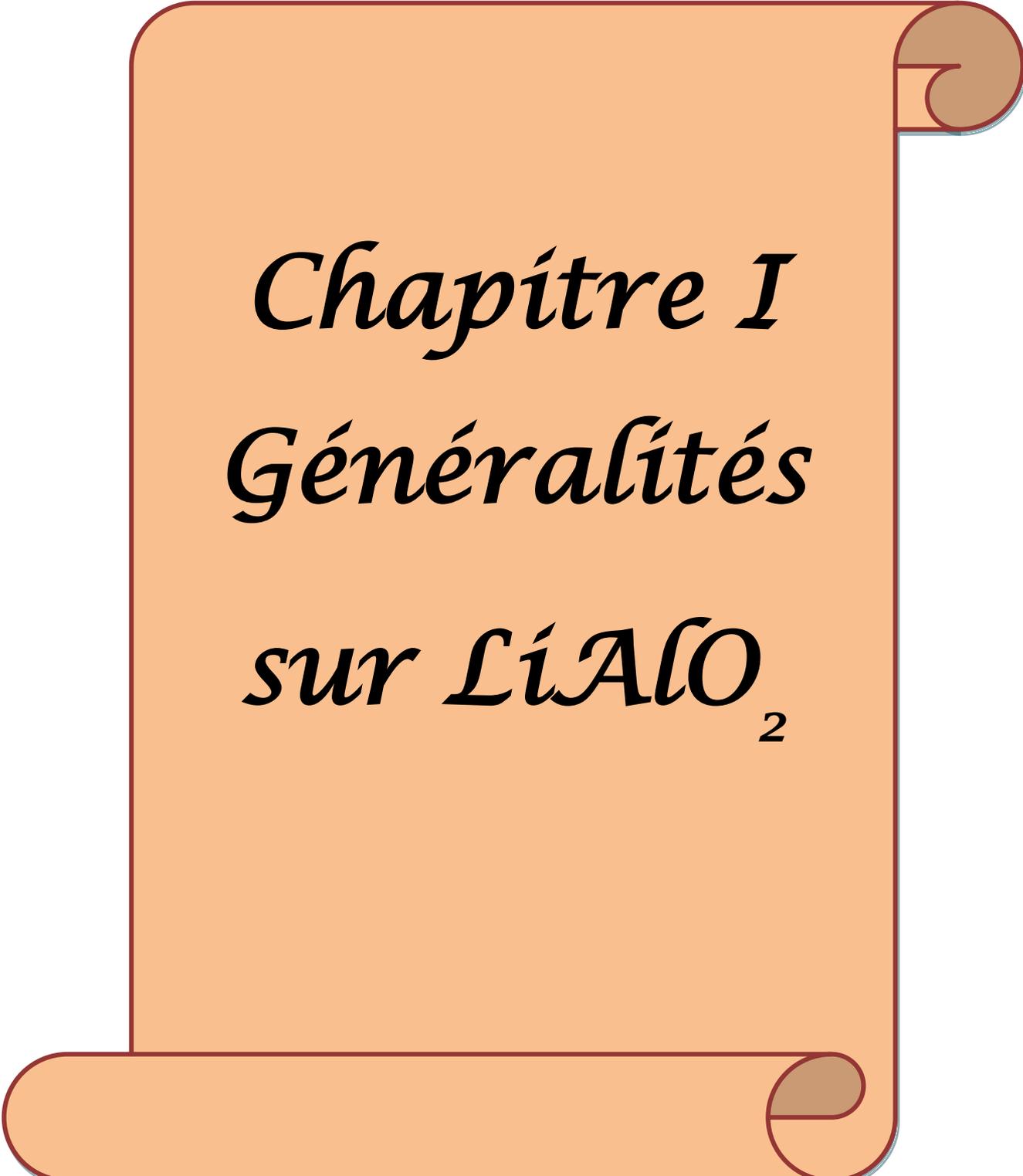
Introduction

Générale

Références bibliographiques Introduction General

[1] F.Collingnon, Cahier technologique sol-gel, Centre de ressources technologiques en chimie. Belgium, 2008.

[2] K. Mouhli, K.Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).



Chapitre I
Généralités
sur LiAlO₂

I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter un rappel théorique bien détaillé sur notre matériau qui est l'aluminate de lithium (LiAlO_2), puis nous allons citer quelques propriétés physico-chimiques de ce dernier.

Des généralités sur la théorie de bandes, les oxydes isolants et les défauts cristallins sont aussi présentés et discutés ici.

I.2. Généralités sur la théorie des bandes

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité électrique, il est issu la théorie des orbitales moléculaires.

Dans la théorie des bandes on distingue trois types de bandes énergétiques :

- La bande de valence B_V d'énergie E_V est la bande d'énergie immédiatement sous le niveau de Fermi. Les électrons de cette bande sont dans des états localisés et contribuent à la cohésion locale du solide. Au zéro absolu, c'est la bande pleine du matériau ayant la plus haute énergie.
- La bande de conduction B_C d'énergie E_C est la bande d'énergie contenant ou immédiatement au dessus du niveau de Fermi. Les électrons de cette bande se situent dans les états d'énergie supérieurs délocalisés. Au zéro absolu de température, cette bande est vide pour les isolants et les semi-conducteurs ou partiellement pleine pour les conducteurs.
- La bande interdite B_I est la bande qui se situe entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction.

On définit cette bande uniquement dans le cas des isolants et des semi-conducteurs car elle n'a pas d'intérêt dans le cas des conducteurs. La largeur de la bande interdite E_g est appelée gap et elle est égale à [1]:

$$E_g = E_C - E_V$$

I.3. Différents types des matériaux

On a trois types des matériaux : les matériaux conducteurs, les matériaux semi conducteurs et les matériaux isolants.

I.3.1. Matériaux conducteurs

Est un matériau, à l'inverse des isolants capable de conduire le courant électrique, ont la particularité de posséder un électron libre par l'atome. Ces électrons sont capables de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique.

Les meilleurs conducteurs sont les matériaux constitués d'un seul élément comme le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium, ces éléments étant caractérisés par un seul électron de valence faiblement lié à l'atome.

Dans les matériaux conducteurs on a un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction d'où le déplacement des électrons est nécessiter pas une énergie, la figure (Fig I.1) représente les niveaux d'énergie de bande de conduction et de valence d'un matériau conducteur.

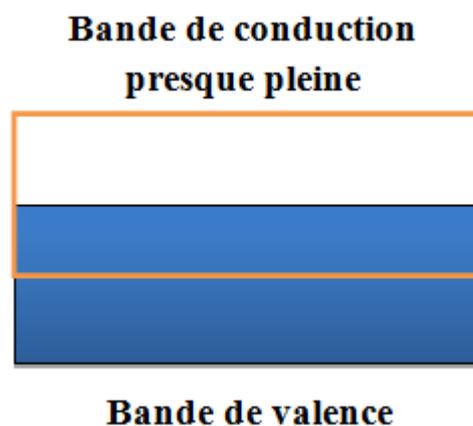


Figure I.1: Diagramme de bande de conduction et de valence d'un matériau conducteur.

I.3.2. Matériaux semi conducteur

Un matériau semi-conducteur se situe entre un isolant et un conducteur, le semi-conducteur n'est pas un bon conducteur ni un bon isolant, il possède un électron sur la dernière couche électronique capable de conduire le courant à condition de lui fournir une énergie suffisante.

Les éléments les plus utilisés pour les semi-conducteurs sont le silicium, le germanium et le carbone.

Les semi-conducteurs ont entre les conducteurs et les isolants, leur énergie de gap varie entre (1.5 - 4 eV), le déplacement nécessite une énergie faible.

La figure suivante (Fig I.2) représente les niveaux d'énergie de bande de conduction et de valence d'un matériau semi-conducteur.

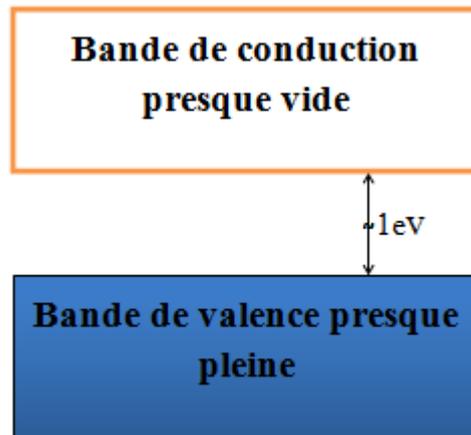


Figure I.2 : Diagramme de bande de conduction et de valence d'un matériau semi-conducteur.

I.3.3. Matériaux isolant

Les matériaux isolant est un matériau qui ne conduit pas le courant électrique, les bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments.

La longueur entre la bande de valence et la bande de conduction (bande interdite) est plus grande (l'énergie de gap supérieure à 4eV) il n'y a pas un déplacement des électrons.

La figure (Fig I.3) représente les niveaux d'énergie de bande de conduction et de valence d'un matériau isolant.

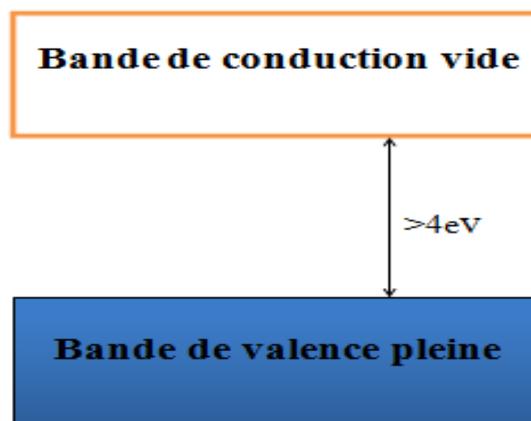


Figure I.3 : Diagramme de bande de conduction et de valence d'un matériau isolant.

I.4. Généralités sur les oxydes

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ($\text{M}_1\text{xM}_2\text{yO}_z$).



Nous pouvons classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par électrons ou par trous.

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : SnO_2 , TiO_2 , SiO_2 ,... et oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO_3 , CaTiO_3 , LiAlO_2 ,... [2].

I.5. Le cristal et ses défauts

I.5.1. 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 de bandes décrit la structure électronique d'un cristal [3]. 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 (B_C). La bande de valence (B_V) 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 (B_I) d'énergie E_g , également appelée gap. L'énergie E_g est une grandeur caractéristique du matériau (Fig I.4) elle représente l'énergie nécessaire à un électron de valence pour accéder à la bande de conduction.

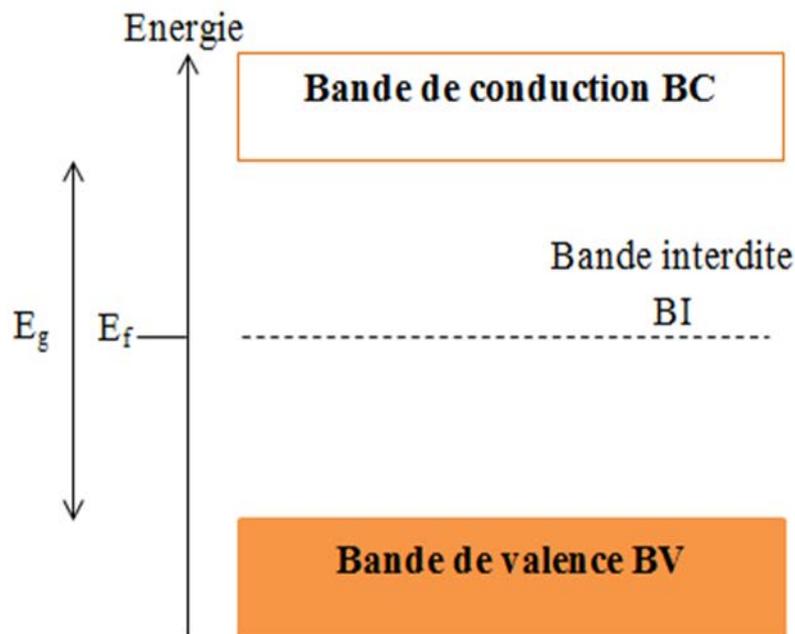


Figure I.4: Schéma de bandes d'énergie d'un cristal parfait.

I.5.2. Cristal réel

Le cristal réel est un réseau d'atomes, dont la périodicité est perturbée ou rompue par la présence des défauts. Si la perturbation est localisée au niveau d'un atome ou d'une maille élémentaire, on parle de défauts ponctuels. Lorsque les perturbations sont étendues au sein du réseau, on parle de défauts étendus.

Il existe plusieurs types de défauts ponctuels comme la lacune, les atomes interstitiels ou encore les impuretés chimiques [4].

La figure (Fig I.5) ci-dessous représente le schéma de bandes d'un cristal réel.

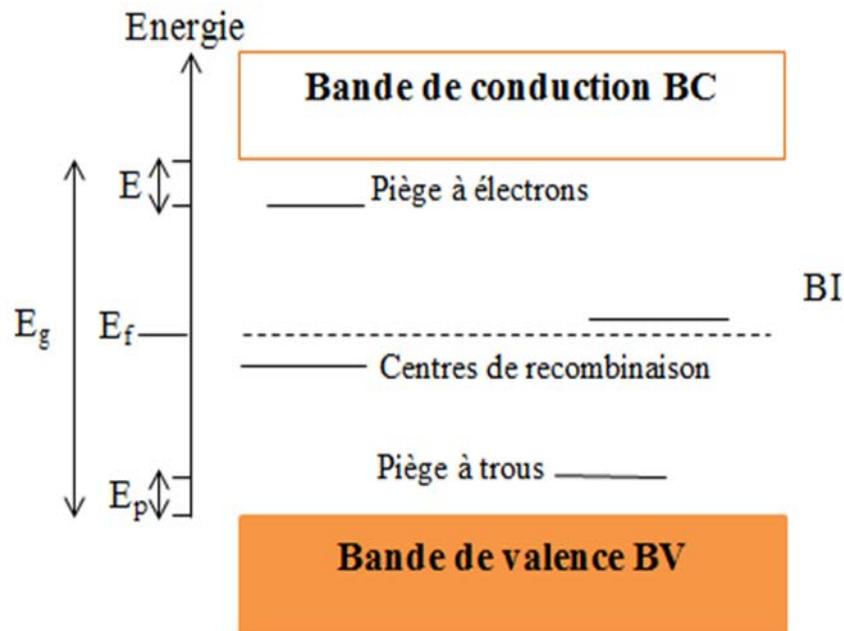


Figure I.5: Schéma de bandes d'un cristal réel.

Le schéma de bande de la figure (Fig I.5) 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 l'énergie 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.5.3. Défauts cristallins

En cristallographie, les défauts cristallins caractérisent les emplacements qui ne dépassent pas la dimension d'un atome. On distingue trois types de défauts :

- Les défauts ponctuels, de dimension 0 : les atomes interstitiels, lacune.
- Les défauts linéaires, de dimension 1 : Les dislocations.
- Les interfaces, de dimension 2 : surface, joint de grain.

I.5.4. Différents types de défauts ponctuels

Il existe plusieurs types de défauts, défauts à zéro dimension, défauts à une dimension et les défauts à deux dimensions. Dans notre cas nous intéressons aux défauts qui ont une dimension de l'ordre de l'angström, ces derniers sont connus sous le nom défauts ponctuels. Le défaut ponctuel est un défaut limité à un nœud du réseau. Il est de zéro dimension dans le cas simple d'un cristal ordonné AB on peut décrire plusieurs types de défauts qui sont illustrés ci-dessous. [5]:

I.5.4.1. La lacune ponctuelle: la lacune est caractérisée par l'absence d'un atome du réseau d'une position qui est normalement occupée (Fig I.6)

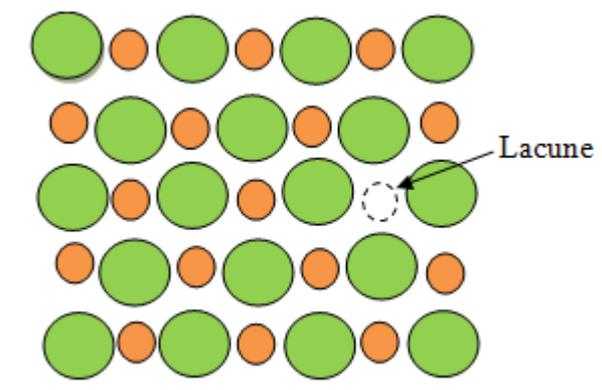


Figure I.6: Représentation schématique d'une lacune.

I.5.4.2. L'atome interstitiel: l'interstitiel est la présence d'un atome du réseau dans une position qui est normalement vide (Fig I.7)

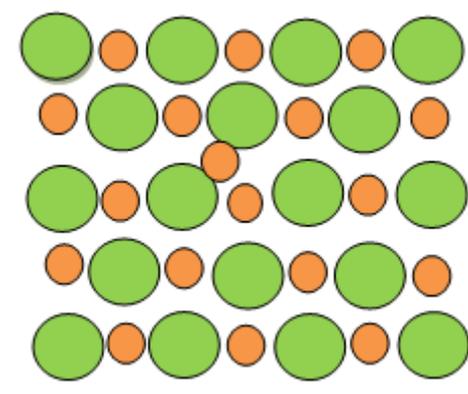


Figure I.7 : Atome interstitiel.

I.5.4.3. Défauts d'anti-site : C'est une perturbation dans l'alternance de répétition des atomes (Fig I.8)

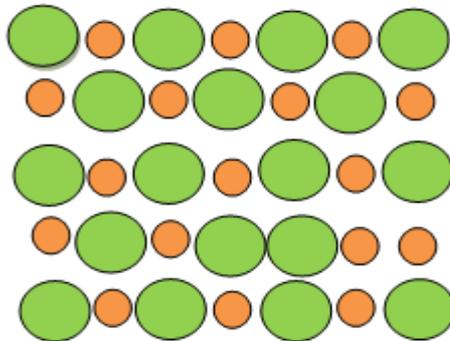


Figure I.8: Défaut anti-site.

I.5.4.4. Impureté chimique en position substitutionnelle:

La substitution est le remplacement d'un atome d'un réseau par un atome étranger (Fig I.9)

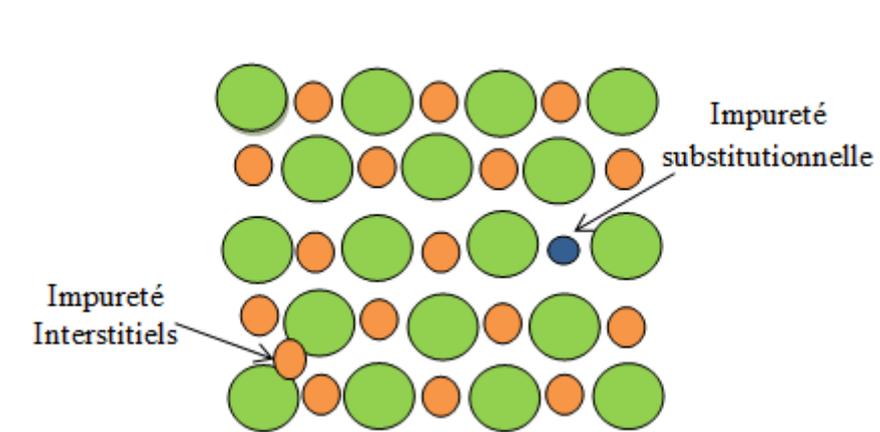


Figure I.9: Impureté chimique en position substitutionnelle.

I.5.4.5. Le défaut de Schottky : C'est l'association d'une lacune cationique et une lacune anionique (Fig I.10)

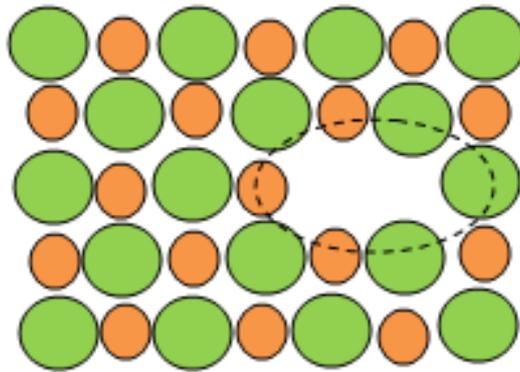


Figure I.10: Défaut de Schottky.

I.5.4.6. Le défaut de Frenkel : c'est l'association d'une lacune et un défaut interstitiel (Fig I.11)

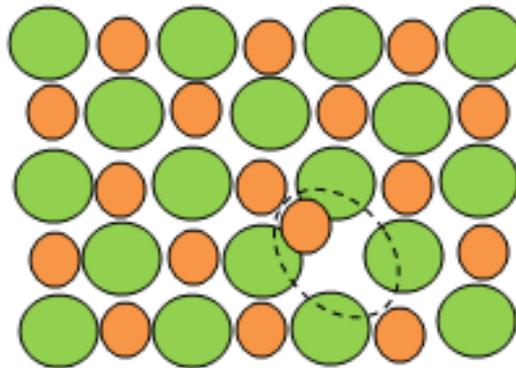


Figure I.11: Défaut de Frenkel.

I.6. Propriétés cristallographique de l'aluminate de lithium (LiAlO_2)

L'aluminate de lithium (LiAlO_2) est un matériau inorganique. C'est un isolant de gap est égal 6.2 eV, se cristallise à basse de température dans la structure hexagonal (la phase α), en revanche à haute température (autour 900°C) il prend la structure tétragonal (la phase γ). Les paramètres cristallins qui sont les constantes du réseau ainsi que le groupe d'espace sont respectivement donnés par : $a = 5.169\text{Å}$, $c = 6.268\text{Å}$ [6-7] et $R3m$. Les défauts ponctuels sont des imperfections dans un réseau cristallin qui modifie les propriétés électriques, mécaniques ou optiques des matériaux [8-9].

Dans cette structure chaque ion de lithium et d'aluminium est entouré de six ions d'oxygène. α - LiAlO_2 a également la plus forte densité des trois phases à 3.401 g cm^{-3} ce qui en fait la plus stable des phases à haute pression [10]. β - LiAlO_2 a un cristal orthorhombique la structure et les ions d'aluminium ont une coordination à la fois tétraédrique et octaédrique avec les ions d'oxygène. La coordination tétraédrique à chaque ion lithium et aluminium entouré de quatre ions d'oxygène. β - LiAlO_2 a une densité de $2,61 \text{ gcm}^{-3}$ et peut être converti en γ -phase en chauffant à 900°C [11,12].

La figure (Fig I.12) est une représentation 3D de la structure cristalline de LiAlO_2 vue d'une direction arbitraire avec tous les ions dans une maille élémentaire. Chaque ion est équivalent à tous les autres ions du même élément, mais les ions de lithium (Li^{2+}) et d'aluminium (Al^{3+}) qui entourent chaque oxygène n'est pas équivalent par rapport à l'oxygène (O^{2-}) [13].

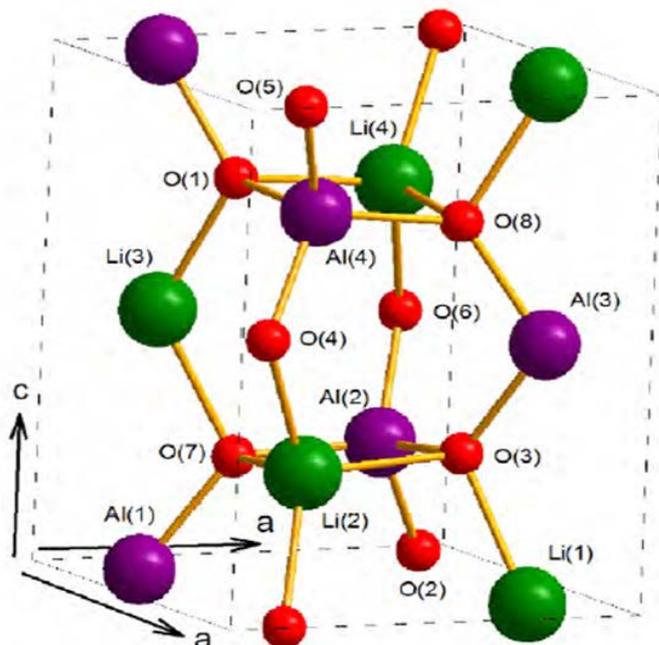
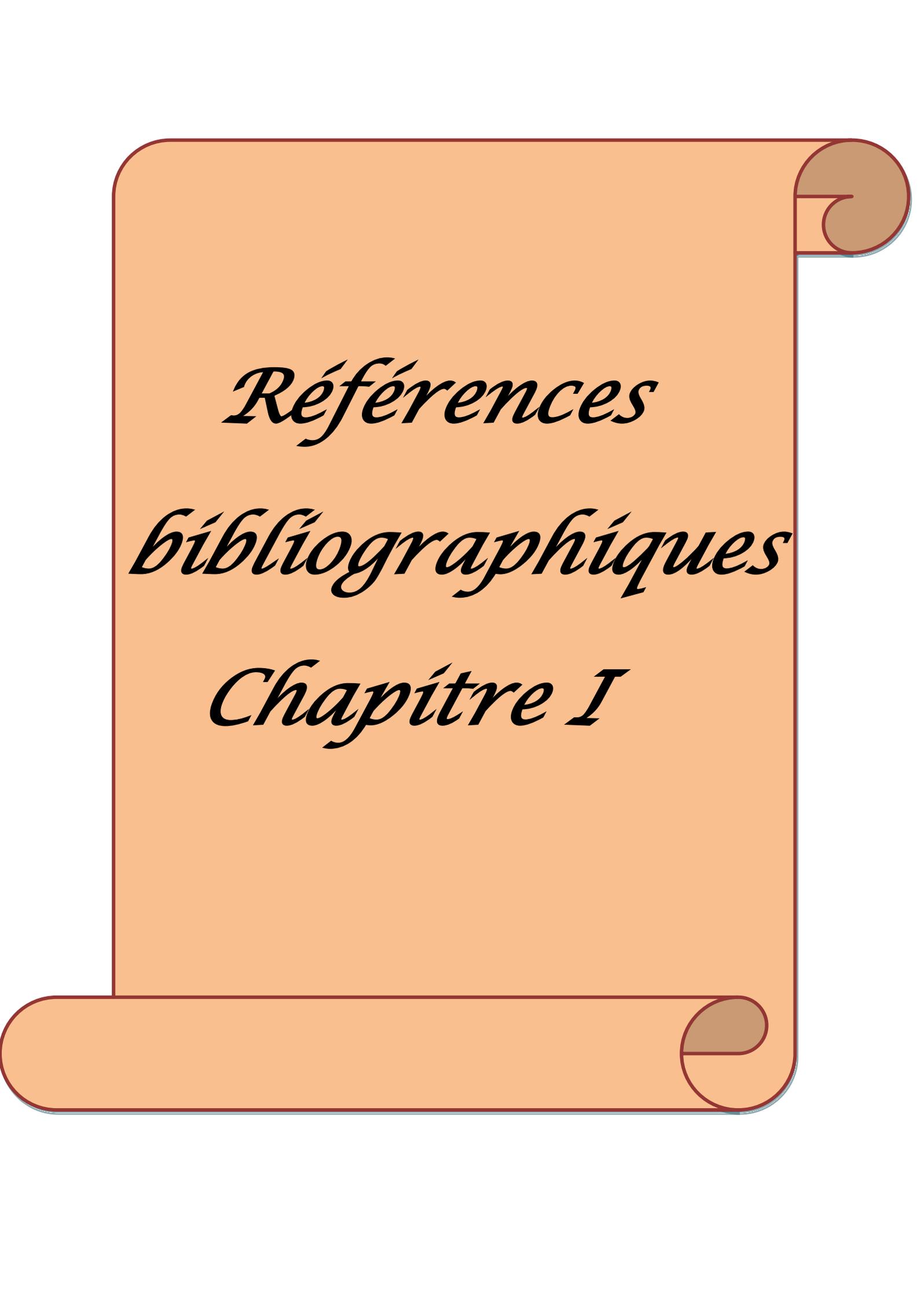


Figure I.12: Représentation 3D d'une maille élémentaire du γ - LiAlO_2 .



Références

bibliographiques

Chapitre I

Références bibliographiques chapitre I

- [1] Basil Salamé, Mesure de Charges dans les Matériaux Semi-conducteurs et les Métaux avec une Méthode Élasto-électrique, 19 Juin 2015, l'université pierre et marie curie École doctorale : Sciences Mécaniques, Acoustique, Électronique et Robotique de Paris, page 16-17.
- [2] BOUFAA nassima, Elaboration et caractérisation des nano poudres nano poudres d'oxyde d'étain (SnO_2), 24 / 05 /2012, universite mentouri Constantine faculte des sciences exactes département de physique, page 9.
- [3] C. Kittel, physique de l'état solide, 7ème édition, dunod, 1998.
- [4] F. Agullo-lopez, c.r.a. catlow, p.d. townsend, points defects in materials, academic press, 1988.
- [5] O. Mdlle, R. Roy, the Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974).
- [6] H.J. Byker, I. Elierer, N. Elierer, R. Howald, Calculation of a phase diagram for the LiO . $5\text{-AlO}_{1.5}$ system, J. Phys. Chem. 83 (18), 1979.
- [7] S.-G. Ma, Y.-H. Shen, T. Gao, P.-H. Chen, First-principles calculation of the structural, electronic, dynamical and thermodynamic properties of $\gamma\text{-LiAlO}_2$, Int. J. Hydrog. Energy 40 (2015) 3762–3770.
- [8] Y. Fujimoto, K. Kamada, T. Yanagida, N. Kawaguchi, S. Kurosawa, D. Totsuka, K. Fukuda, K. Watanabe, A. Yamazak, Y. Yokota, A. Yoshikawa, Lithium aluminate crystals as scintillator for thermal neutron detection, IEEE Trans. Nucl. Sci. 59 (5), 2012.
- [9] M. Brik, H. Teng, H. Lin, S. Zhou, N. Avram, Spectroscopic and crystal field studies of $\text{LiAlO}_2:\text{Mn}^{2+}$ single crystals, J. Alloy. Compd. 506 (2010).
- [10] M. M. Chou, H. C. Huang, D.-S. Gan, and C. W. Hsu, "Defect characterizations of $\gamma\text{-LiAlO}_2$ single crystals," Journal of Crystal Growth, vol. 291, no. 2, pp. 485–490, June 2006.
- [11] M. Marezio and J. P. Remeika, "High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of $\alpha\text{-LiAlO}_2$," The Journal of Chemical Physics, vol. 44, no. 8, pp. 3143–3144, April 1966.

Références bibliographiques chapitre I

[12] C. H. Chang and J. L. Margrave, “High-Pressure-High-Temperature Syntheses. III. Direct Syntheses of New High-Pressure Forms of LiAlO_2 and LiGaO_2 and Polymorphism in LiMO_2 Compounds (M=B, Al, Ga),” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 90, no. 8, pp. 2020–2022, April 1968.

[13] A. K. Fischer, “Atmospheric Pressure Synthesis for $\beta\text{-LiAlO}_2$,” *Inorganic Chemistry*, vol. 16, no. 4, pp. 974–974, April 1977.



Chapitre II
Mode
d'élaboration &
Technique de
caractérisation

II.1. Introduction

Dans la première partie de ce chapitre nous allons présenter une généralité bien détaillée sur le procédé Sol-gel ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients. La deuxième partie de ce chapitre est réservée aux techniques de caractérisation (la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction de rayons X).

II.2. Mode d'élaboration

Il existe plusieurs techniques d'élaboration, nous présentons de manière assez détaillée la technique utilisée dans la présente étude qui est le procédé Sol-gel.

Notre choix est optée sur cette méthode (le procédé Sol-gel) car elle est très simple, et ne demande pas trop d'équipement (matériel utilisé) pour effectuer une expérience.

II.2.1. Le Procédé Sol-gel

La technique Sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces constituées d'empilement de nano particules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications [2].

- **Le sol :** est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1nm et 100 nm.
- **Le gel :** est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition Sol-gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. La viscosité du sol, qui augmentait avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique [3].

Dans notre de marche expérimental les paramètres qui misent en jeu sont :

I.2.1.1. Précurseur

Les précurseurs sont introduits dans une solution contenant un solvant. Elle débute l'ajout d'eau ou un mélange eau/alcool dans la solution.

Ils peuvent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés [4,5] c'est pourquoi, il est nécessaire de rappeler les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alkoxydes en solution

II.2.1.2. Catalyseur

Est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction chimique spontanée, le catalyseur peut être un solide, un liquide ou un gaz, il n'influence pas le sens d'évolution de transformation, ni la composition du système dans l'état final.

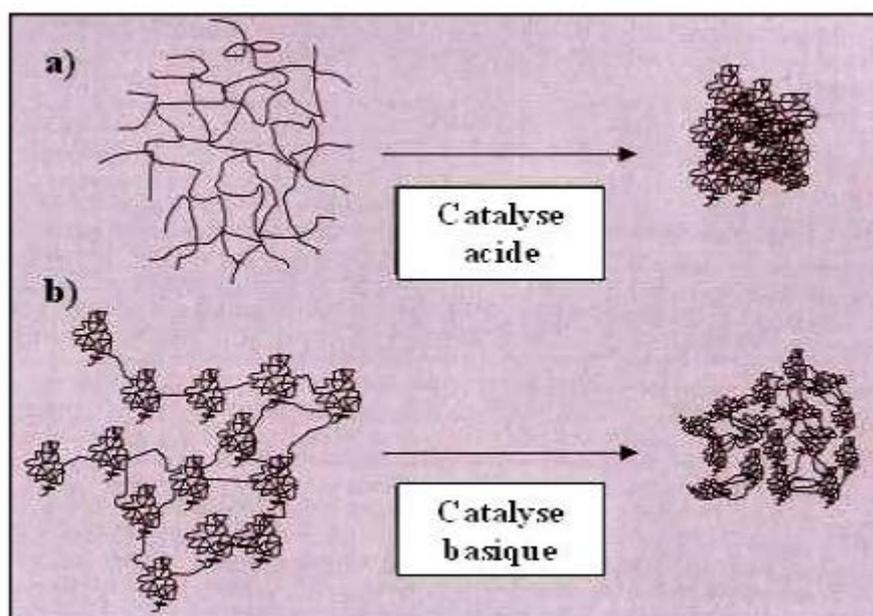


Figure II.1 : Structure schématisée des gels en fonction de catalyse. [6]

II.2.1.3. Solvant

Les alkoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils) [7].

II.2.1.4. Principe du procédé Sol-gel

Le principe est basé sur l'ajoute et l'élimination de l'eau (hydrolyse et condensation) à température a proche de l'ambiante, pour former des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement.

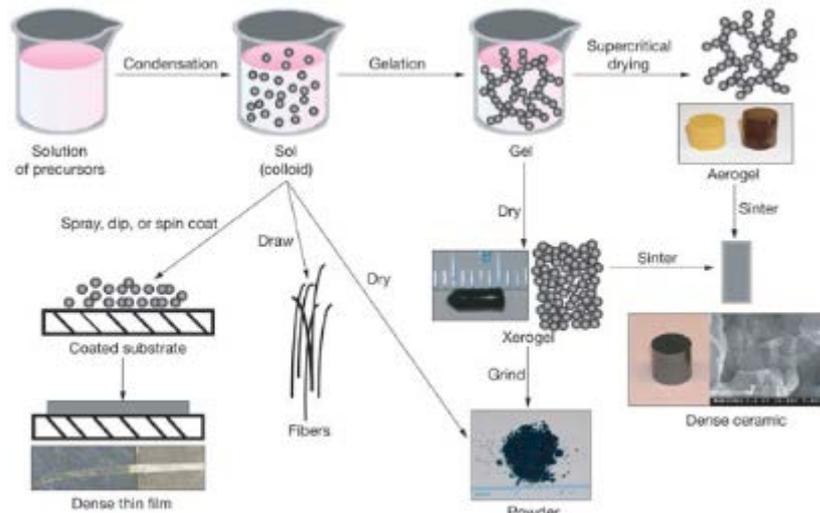


Figure II.2 : Différentes mises en forme des matériaux issues du procédé Sol-gel

II.2.1.5. Les avantages et les inconvénients de procédé Sol-gel

❖ Les avantages

- Réalisation des matériaux avec grandes puretés.
- D'élaboration s'effectue à des basses températures.
- Faible épaisseur de revêtement.
- Les matériaux finaux sont contrôlables à l'échelle moléculaire par rapport matériaux obtenus avec les méthodes conventionnelles.

❖ Les inconvénients

- Prix des précurseurs organométalliques utilisés sont très chers.
- Les réactions mis en jeu sont assez lent [8].

II.2.1.6. Traitement thermique

II.2.1.6.1. Séchage

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau par vie 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 [9].

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

- **Les xérogels** : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre [10].
- **Les aérogels** : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [11].

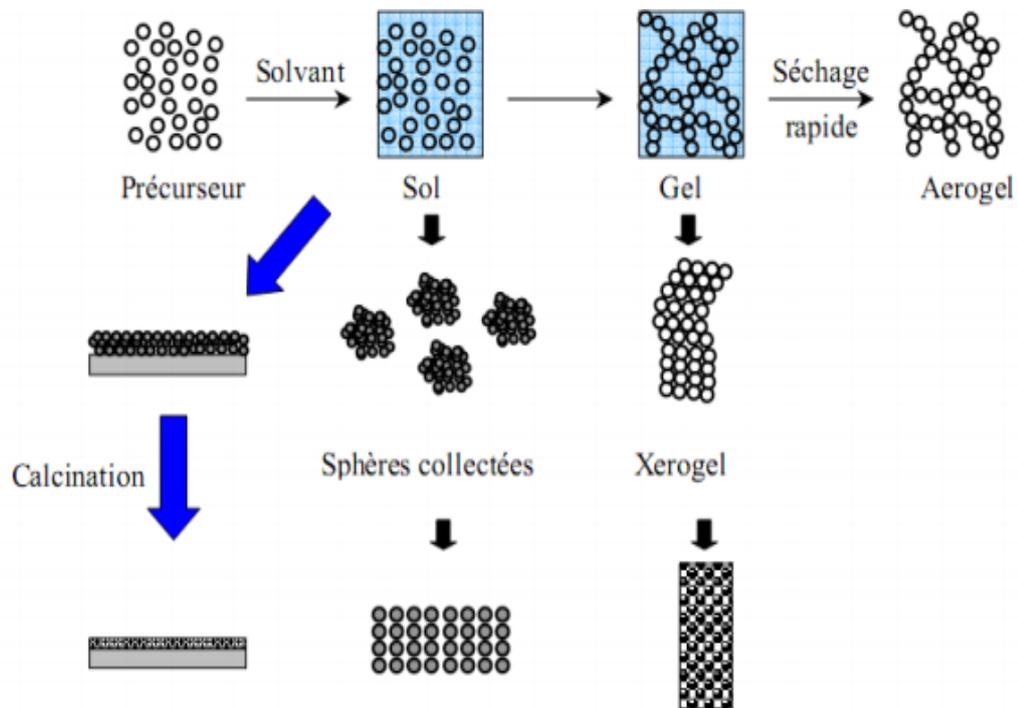


Figure II.3 : Diversité des matériaux Sol-gel et de leur mise en forme [12].

II.2.1.6.2. Calcination

la calcination est également utilisée pour désigner un procédé de traitement thermique en absence ou en quantité limitée d'air ou d'oxygène appliqué aux minerais et à d'autres matériaux solides pour provoquer une décomposition thermique.

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière le domaine

spectral de l'UV-Visible [200-800 nm]. L'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques [13].

II.3.1.1. Domaine spectral

Le domaine UV-Visible s'étend environ de 200 à 800 nm.

- Visible: 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo).
- Proche-UV : 400 nm - 200 nm.

II.3.1.2. Principe

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie [15].

Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la fig II.4

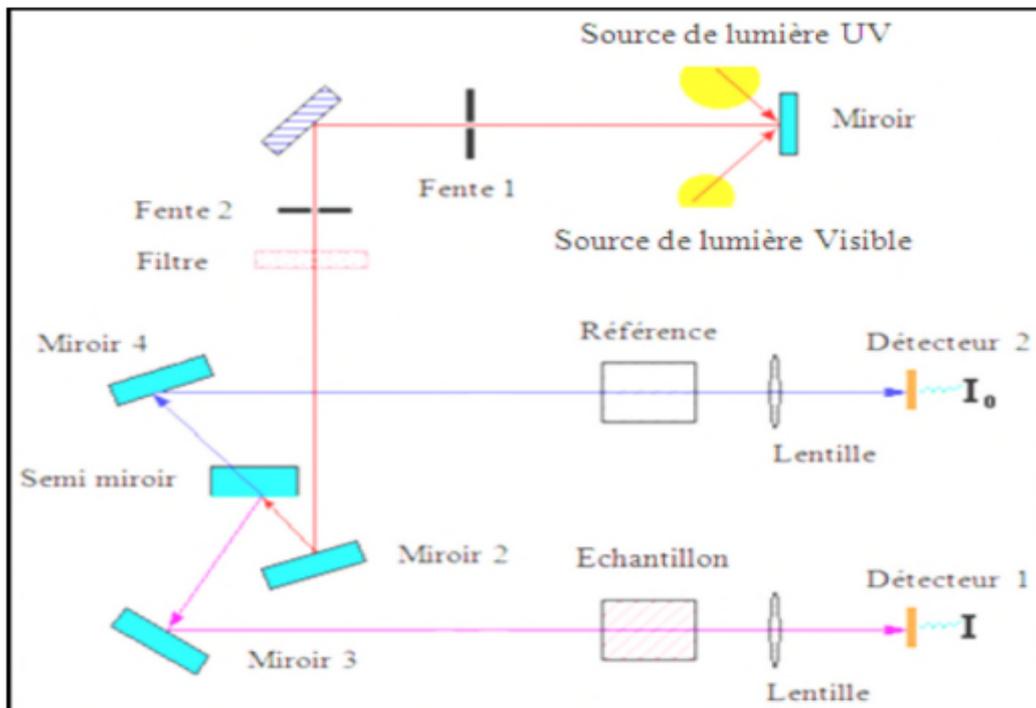


Figure II.4: Schéma de principe du spectrophotomètre [16].

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



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

II.3.2. Spectroscopie FT-IR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (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. 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. Le spectrophotomètre permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ [17].

II.3.2.1. Principe

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [18].

Lorsque l'énergie (la longueur d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules [19].

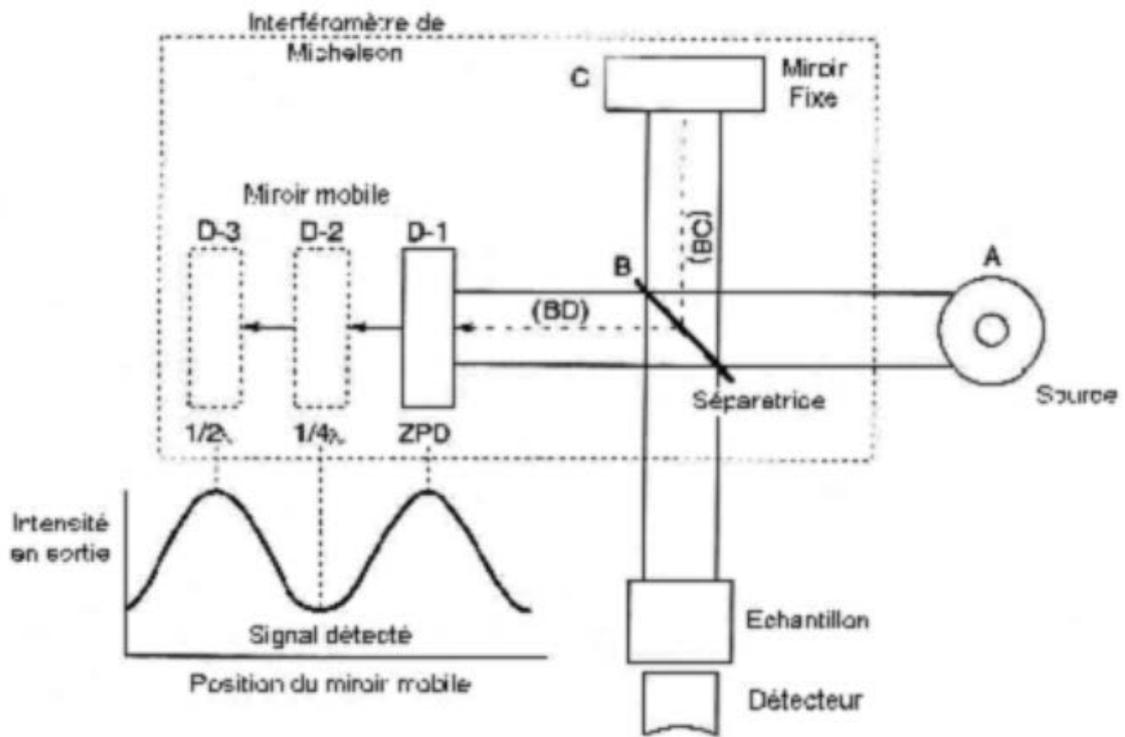


Figure II.6 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [19].

La figure ci-dessous représente un spectrophotomètre de type SHIMADZU FT-IR-8400 (Fig II.7).



Figure II.7 : Spectrophotomètre SHIMADZU FT-IR-8400.

II.3.3. Diffraction de rayons X

La structure cristallographique des matériaux préparés est déterminée par la diffraction des rayons X. L'identification des phases cristallines présentes se fait à partir de la base de données JCPDS "Joint Committee of Powder Diffraction Standards". La taille des particules a été évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction.

II.3.3.1. Principe de la DRX

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) connue sur un échantillon cristallisé. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques, la figure (fig II.8) représente la diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl). Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg [20] :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \dots \dots \dots \text{II.1}$$

avec:

d_{hkl} : est la distance réticulaire (Å).

θ : est l'angle diffraction (rad).

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

n : est l'ordre de diffraction.

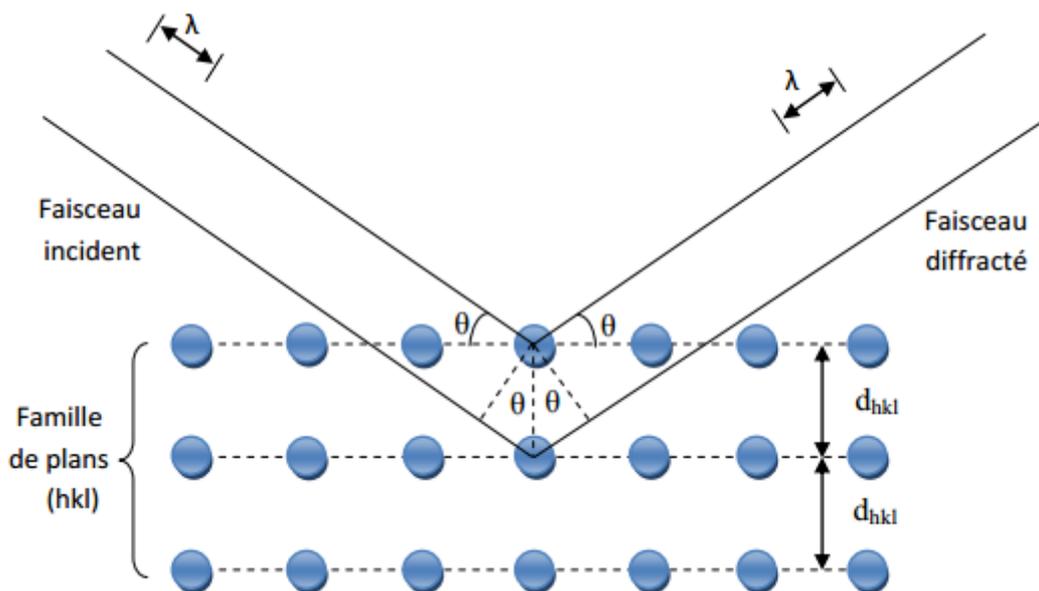


Figure II.8: Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) [21].

Détermination de la taille de particules

Le calcul des tailles moyennes des cristallites est effectué en utilisant la relation de Debye Scherrer [22,23]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

D : Taille moyenne des cristallites (Å).

λ : Longueur d'onde du rayonnement ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$).

θ : Angle de diffraction.

β : FWHM (la largeur à mi-hauteur)(en rad) (fig II.9).

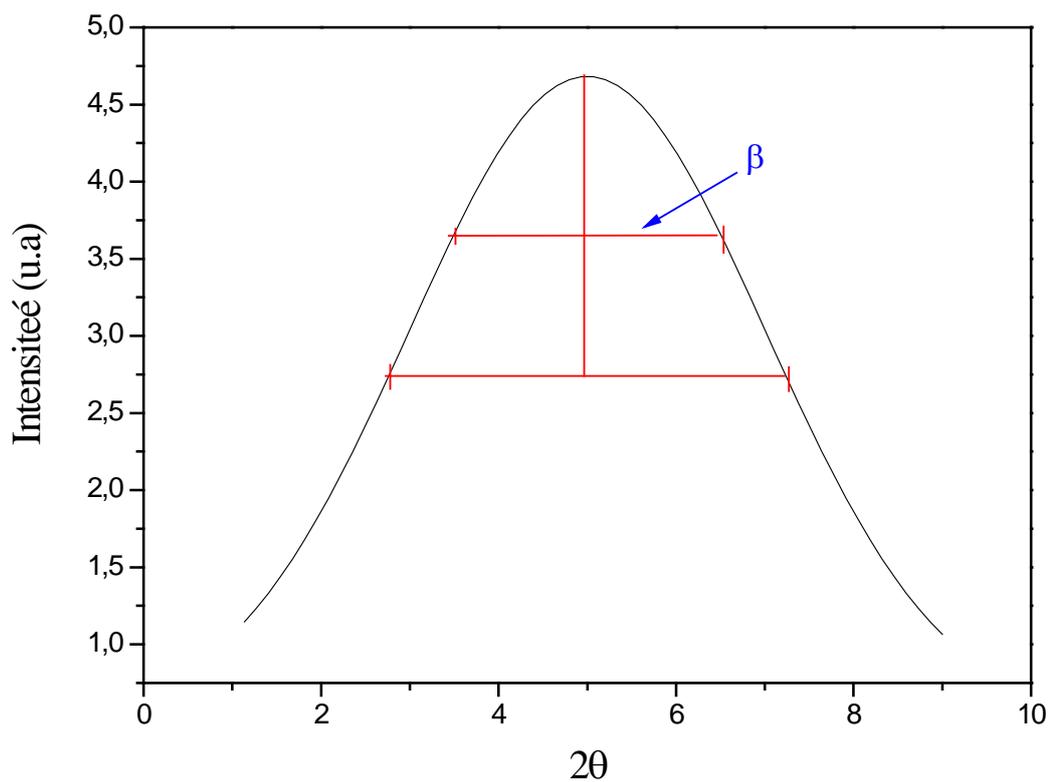
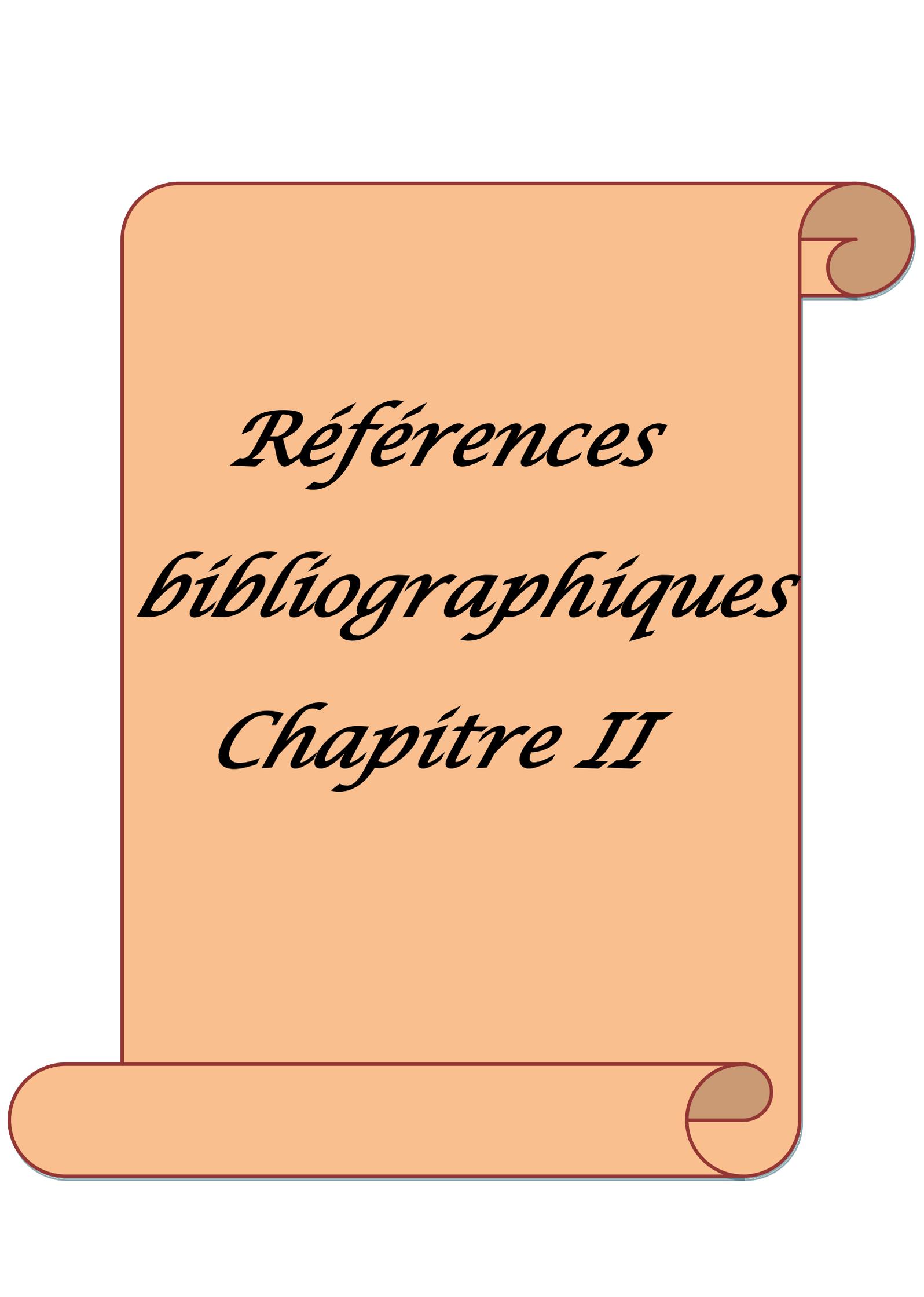


Figure II.9: Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X.

La figure ci-dessous représente le diffractogrammes de rayon x :



Figure II.10 : Diffractogrammes de rayon X.



Références

bibliographiques

Chapitre II

Références bibliographiques chapitre II

- [1] Yazid.Bouznit, Synthèse et caractérisation de perovskites à base de lanthane, Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel (2007).
- [2] CHELOUCHE Salim, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, 19 / 12 / 2012, Université FERHAT ABBAS – SETIF – UFAS (ALGERIE), pp. 26-27.
- [3] Boukechira. D et Boufroua. N, Synthèse et caractérisation d'oxyde mixte à base de Nickel de type : Pérovskite, Mémoire de fin d'étude, Université de Jijel (2005).
- [4] «Metal alkoxids» D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, Academic press, London. (1978).
- [5] R.C. Mehrotra: J. of Non-Cristalline Solids. 1 (1988) 100.
- [6] J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, Sol-Gel Materials Chemistry and Applications, Gordon and Breach Science Publishers. (2001).
- [7] D. Gallagher and T.A. Ring: Sol-gel processing of ceramic films, Chimia.43 (1989) 298.
- [8] BAZINE ABDELMADJID, Elaboration par Sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (TYPE : α -Fe₂O₃) aux propres photocatalytiques, 11/10/2017, Université des FRERES MENTOURI – Constantine, p. 44.
- [9] CHELOUCHE Salim, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, 19 / 12 / 2012, Université FERHAT ABBAS – SETIF – UFAS (ALGERIE), pp. 26-27.
- [10] T. Tawara, I. Suemune, H. Kumano, Physica E 13, 403 (2002).
- [11] M. V. Artemyer, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, W. Langbein, Nano letters. 1, 6, 309 (2001).
- [12] : dossier technique : le procédé sol gel.
- [13] Hannane Benelmadjat, "Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés", thèse de doctorat, Constantine (2011).

Références bibliographiques chapitre II

- [14] Francis Rouessac Annick Rouessac, ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques instrumentales modernes, 2004, 6e édition, ISBN 2 10 048425 7, p. 141.
- [15] Chelouche Azeddine, "élaboration des nano-composites ZnSe/SILICE, ZnO/SILICE, ZnSe/Polystyrène et ZnO/ Polystyrène. Caractérisation structurale et optique", thèse de doctorat, Constantine (2007).
- [16] Taabouche adel . Thèse : etude structurale et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et/ou chimique. 08 /06 /2015.
- [17] M.COTTE, J.SUSINI, P.DUMAS « les nouveaux développements en microspectroscopie infrarouge utilisant le rayonnement synchrotron » Colloque SFμ-2007-Grenoble.
- [18] 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).
- [19] BOUFAA NASSIMA, Elaboration et caractérisation des nano poudresnano poudres d'oxyde d'étain (SnO₂), Université MENTOURI CONSTANTINE, 24 / 05 /2012, p. 41.
- [20] Said Laassiri, Synthèse et caractérisation des oxydes-mixtes nanocristallins de type hexaaluminate: Propriétés en mobilité d'oxygène et en catalyse d'oxydation, Université Laval Québec, Canada Philosophiæ doctor (Ph. D.) et Université de Poitiers Poitiers, France DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS (Ph. D.), 2014, p.24-25.
- [21] Makhloufi Sofiane, Elaboration et propriétés physicochimiques des oxydes SrCo_{1-x}Ni_xO₃, Université Mohamed Khider – Biskra Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie Département : Sciences de la Matière, 16 / 03 / 2016, p. 54.
- [22] L. A. Goodman, RCA Rev. 35, 613, 1974.
- [23] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater, 6,1981.



Chapitre III

Résultats et

discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons préparer des poudres d'oxyde d'aluminate de lithium (LiAlO_2) pur et dopés par différentes concentrations des ions du magnésium (Mg^{2+}), en utilisant le procédé Sol-gel à cause de sa simplicité. Les échantillons préparés seront par la suite caractérisés pour voir leurs propriétés optiques (UV-Visible, FT-IR et DRX).

III.2. Mode d'élaboration

III.2.1. Préparation de la solution

Dans le but de préparer une solution du LiAlO_2 , nous avons mélangé 7.5g du ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) avec 50 ml d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) sous l'agitation magnétique pendant 30 mn.

Une quantité de 1.4g du (LiNO_3) sera ajouté à la première solution.

La solution finale sera subit par la suite à une agitation magnétique pendant 30 min à la température ambiante.

L'étape du dopage consiste à ajouter des petites quantités du magnésium (Mg^{2+}), après cette étape on obtient trois échantillons dopés et un échantillon pur (l'opération du dopage est effectuée à des températures ambiantes):

- Echantillon 01 : LiAlO_2 pur.
- Echantillon 02 : LiAlO_2 dopé 0.05% de magnésium (Mg^{2+}).
- Echantillon 03 : LiAlO_2 dopé 0.25% de magnésium (Mg^{2+}).
- Echantillon 04 : LiAlO_2 dopé 1.25% de magnésium (Mg^{2+}).

La figure ci-dessous (Fig III.1) représenté les solutions préparées dans la première étape.



Figure III.1: Les solutions préparées dans la première étape.

III.2.2. Préparation de la poudre

La deuxième étape consiste à sécher les quatre solutions obtenues à des températures comprises entre 100 à 150°C pendant 96 h.

Le produit obtenu a la forme d'une poudre blanche d'oxyde d'aluminate de lithium (LiAlO_2).

L'étape de calcination consiste à placer les quatre échantillons (poudres) dans un four électrique à la température 700°C pendant 5h.

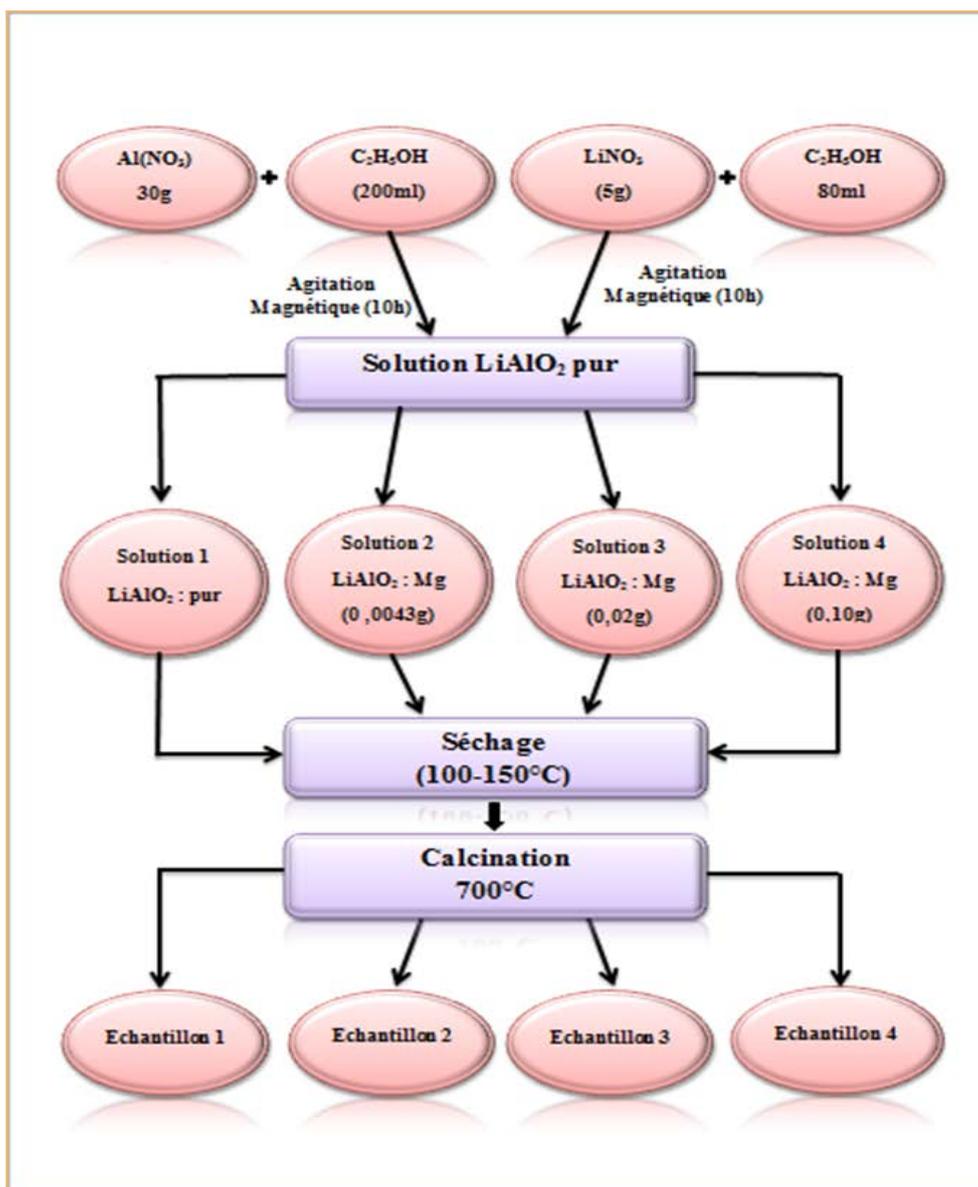


Figure III.2: Protocole d'élaboration des poudres du LiAlO_2 pur et dopés.

III.2.3. Préparation de pastille pour la caractérisation FT-IR

Pour identifier les différents groupements fonctionnelles dans nos échantillons, nous avons procédé à la préparation de pastille des LiAlO_2 pur et dopée. Pour cette raison nous avons mélangé 0.02g de bromure de potassium (KBr), et 0.002g de notre poudre d'oxyde d'aluminate de lithium (LiAlO_2), puis on sèche le mélange à des températures 100°C pendant 30 mn.

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.3) représente les Pastilles d'oxyde d'aluminate de lithium préparées pour la caractérisation FT-IR. .

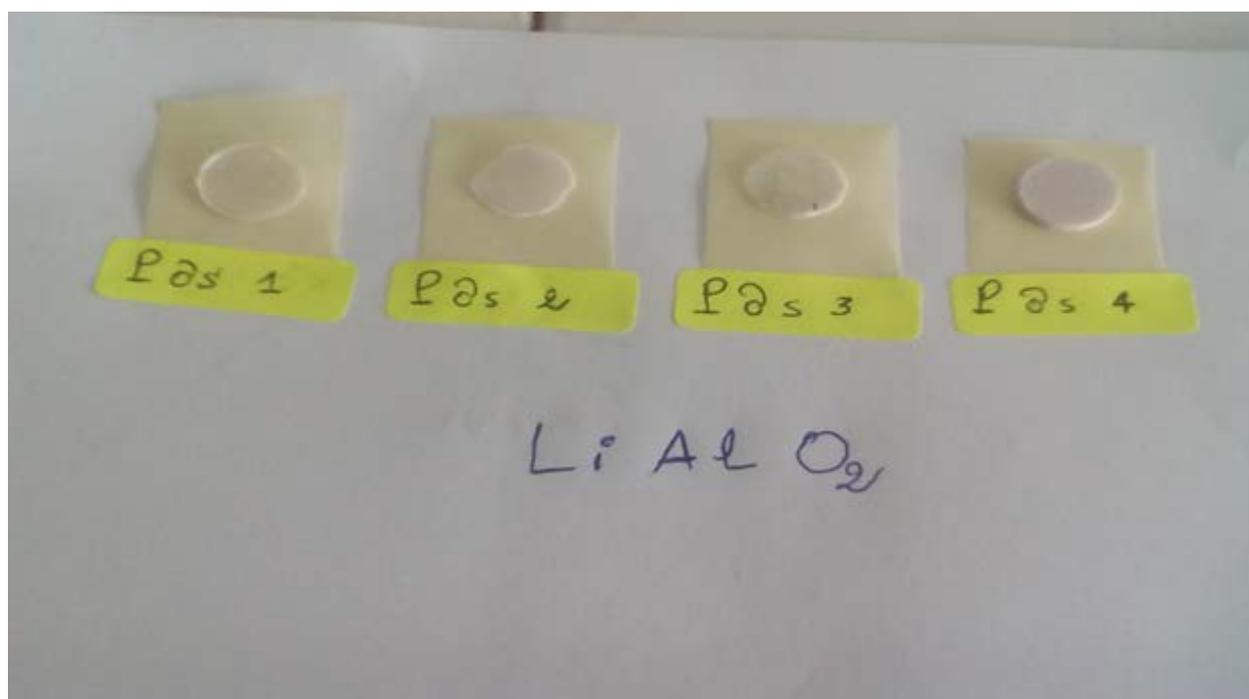


Figure III.3: Pastilles d'oxyde d'aluminate de lithium préparées pour la caractérisation FT-IR.

III.3. Caractérisation des échantillons obtenus

III.3.1. La Spectroscopie UV-Visible

III.3.1.1. Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde

La caractérisation UV-Visible a été effectuée au niveau de laboratoire de génie physique à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, SHIMADZU UV-1650-PC à double faisceaux. Les figures ci-dessous (Fig III.4, (a), (b), (c) et (d)), représentent la variation de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ).

Quatre échantillons (pur et dopés) montrent une forte absorption dans le domaine UV [200-350 nm], en revanche, ils présentent une absorption presque nulle dans le domaine visible [400-800 nm].

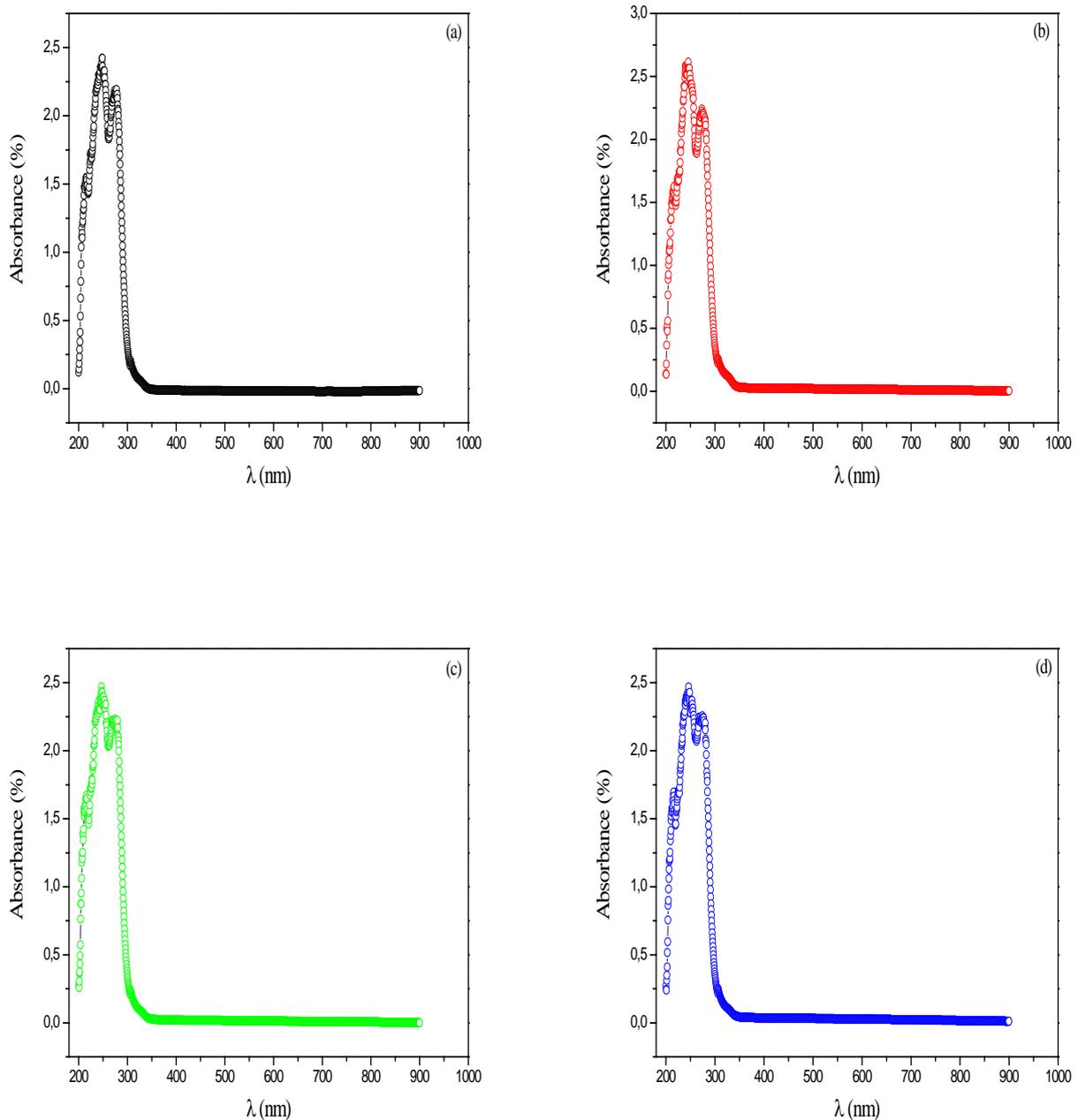


Figure III.4: Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour : (a) : LiAlO_2 pur, (b) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.05 %), (c) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.25 %) et (d) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (1.25 %).

Pour mieux voir l'influence de la concentration des ions du magnésium (Mg^{2+}) sur les propriétés optiques du LiAlO_2 , la figure ci-dessous (Figu III.5), représente la superposition des spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour les quatre échantillons.

Cette superposition montre bien l'apparition de quatre bandes situées à 215, 224, 245 et 274 nm, ces pics dus aux transitions électroniques entre les différents types de défauts (impuretés) présents dans nos échantillons.

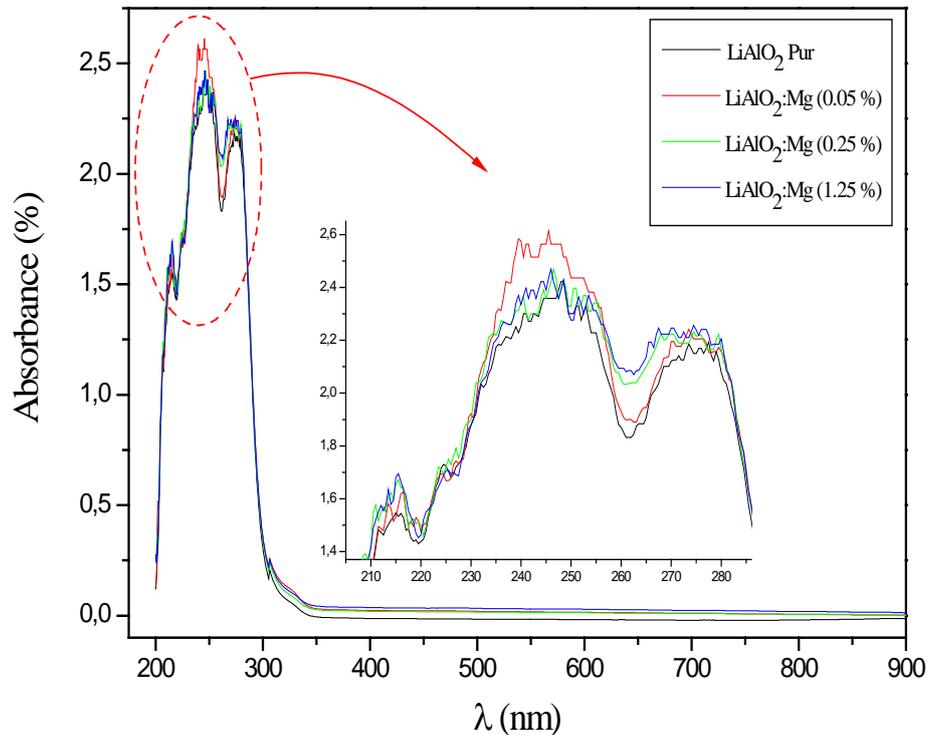


Figure III.5: Superposition des spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour LiAlO₂ pur et dopés par différentes concentrations des ions Mg²⁺.

III.3.1.2. Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde

Les figures ci-dessous (Fig III.6, (a), (b), (c) et (d)), représentent la variation de la transmittance (T) en fonction de la longueur d'onde (λ). Quatre échantillons (purs et dopés) montrent une forte absorption dans le domaine UV [200-350 nm], en revanche, ils présentent une absorption presque nulle dans le domaine visible [400-800 nm].

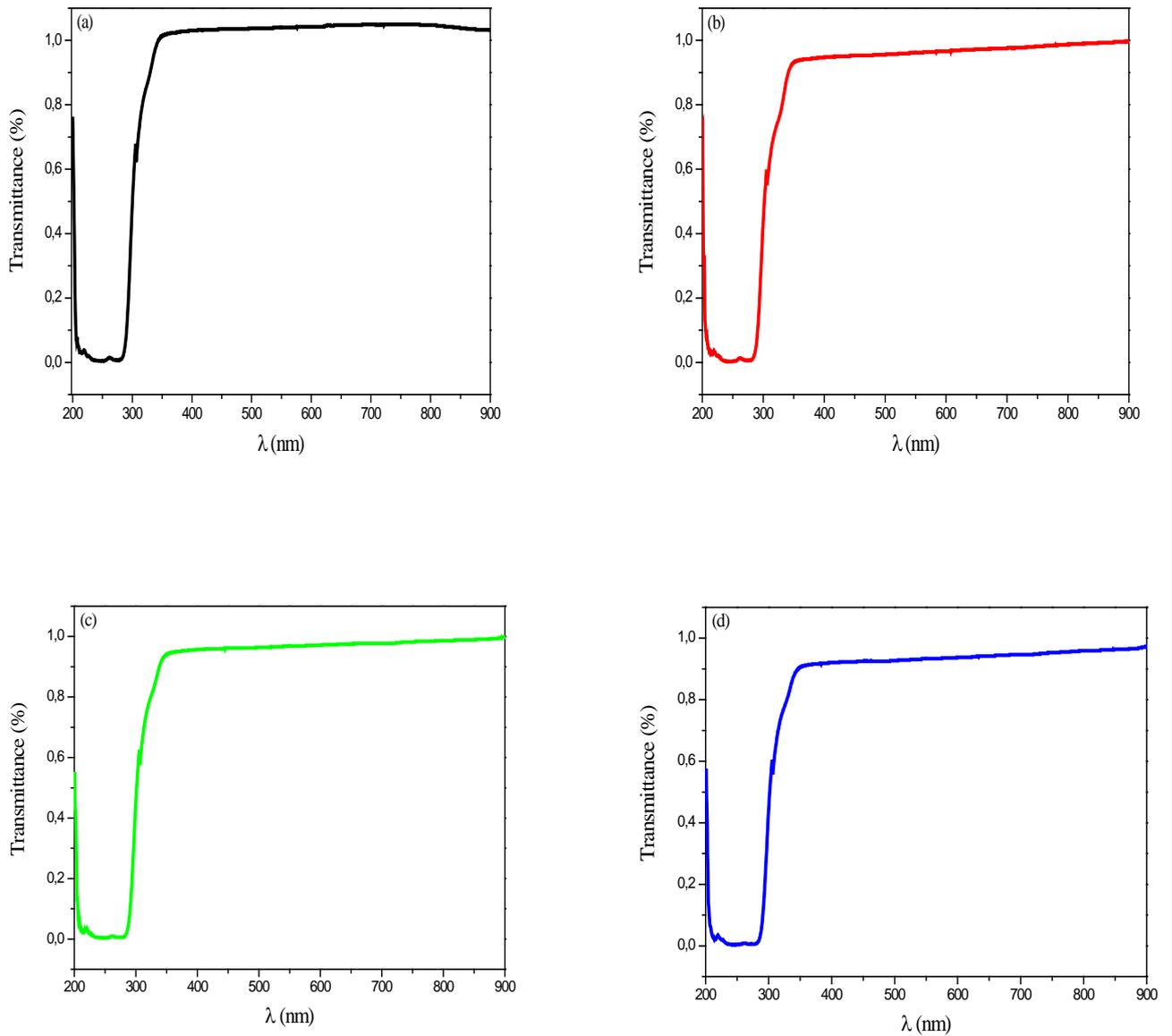


Figure III.6: Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour : (a) : LiAlO_2 pur, (b) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.05 %), (c) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.25 %) et (d) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (1.25 %).

Pour mieux voir l'influence de la concentration des ions du magnésium (Mg^{2+}) sur les propriétés optiques du LiAlO_2 , la figure ci-dessous (Fig III.7), représente la superposition des spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les quatre échantillons.

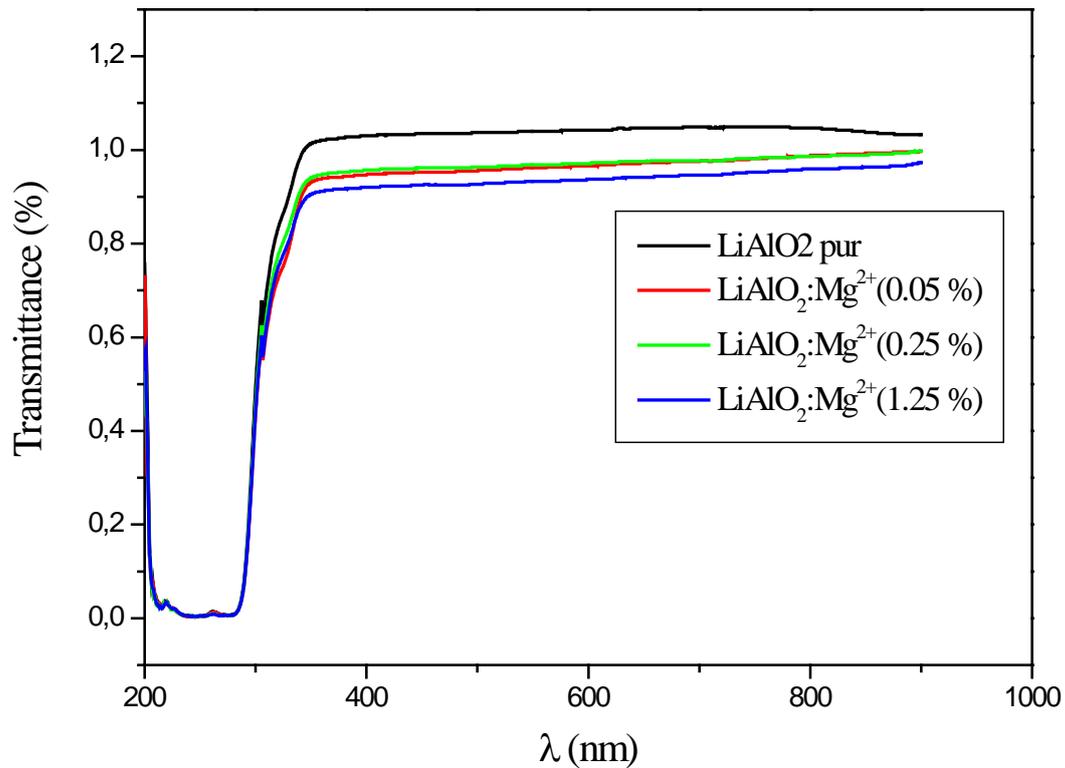


Figure III.7: Superposition des spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde pour LiAlO_2 pur et dopés par différentes concentrations des ions Mg^{2+} .

III.3.1.3. Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie

La figure ci-dessous (Fig III.8 (a), (b), (c) et (d)), représente la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les quatre échantillons préparés par le procédé Sol-gel.

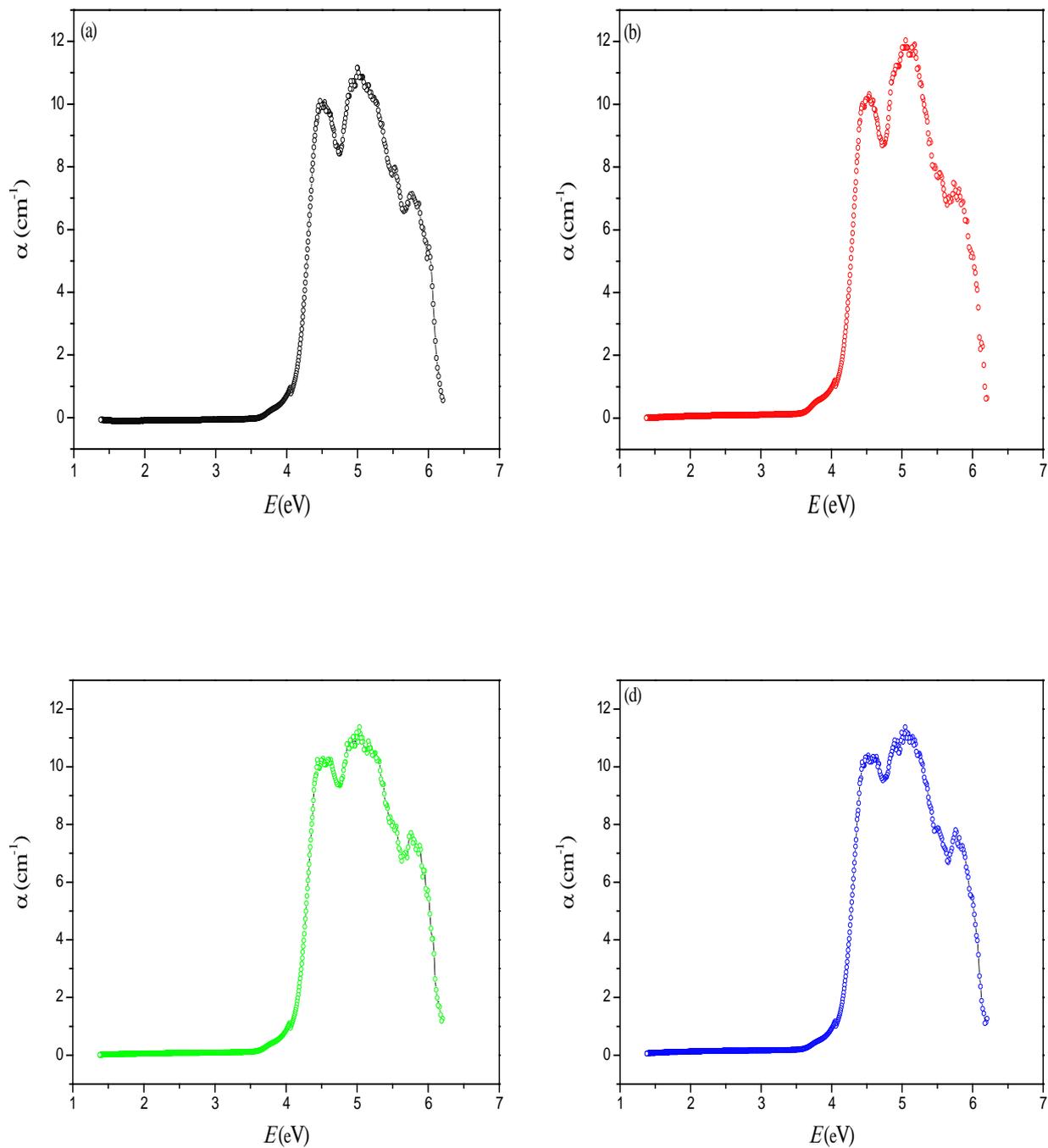


Figure III.8: Variation du coefficient d'absorption on fonction de l'énergie pour
:(a) : LiAlO_2 pur, (b) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.05 %), (c) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.25 %) et (d) :
 $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (1.25 %).

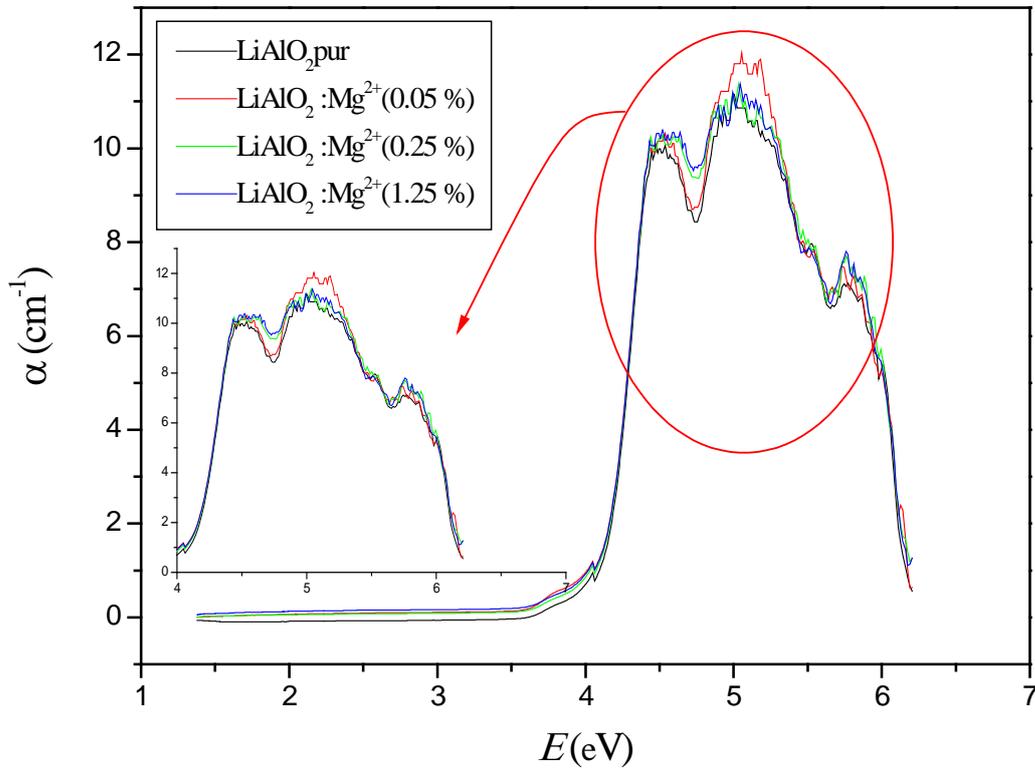


Figure III.9: Variation du coefficient d’absorption en fonction de l’énergie pour: (a) : LiAlO_2 pur, (b) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.05 %), (c) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.25 %) et (d) : $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (1.25 %).

III.3.1.4. Détermination de la valeur du gap optique

La détermination du gap optique E_g est basée sur le modèle proposé par Tauc [1], ce modèle donne la relation entre l’énergie du gap (E_g) et le coefficient d’absorption. Cette relation est donnée par :

$$(\alpha \cdot h\nu)^2 = A (h\nu - E_g)^{1/2} \dots \dots \dots (III.1)$$

La figure ci-dessous (Fig III.10 (a), (b), (c) et (d)), représente le tracé de la densité optique $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l’énergie E .

Les valeurs du gap ont été calculées, en traçant la tangente de la partie où la densité optique non nulle l’intersection de cette tangente avec l’axe des énergies donne la valeur exacte du gap optique. Les valeurs du gap optique sont comprises entre 4.19eV pour l’échantillon pur et 4.16eV pour l’échantillon dopé (1.25 %).

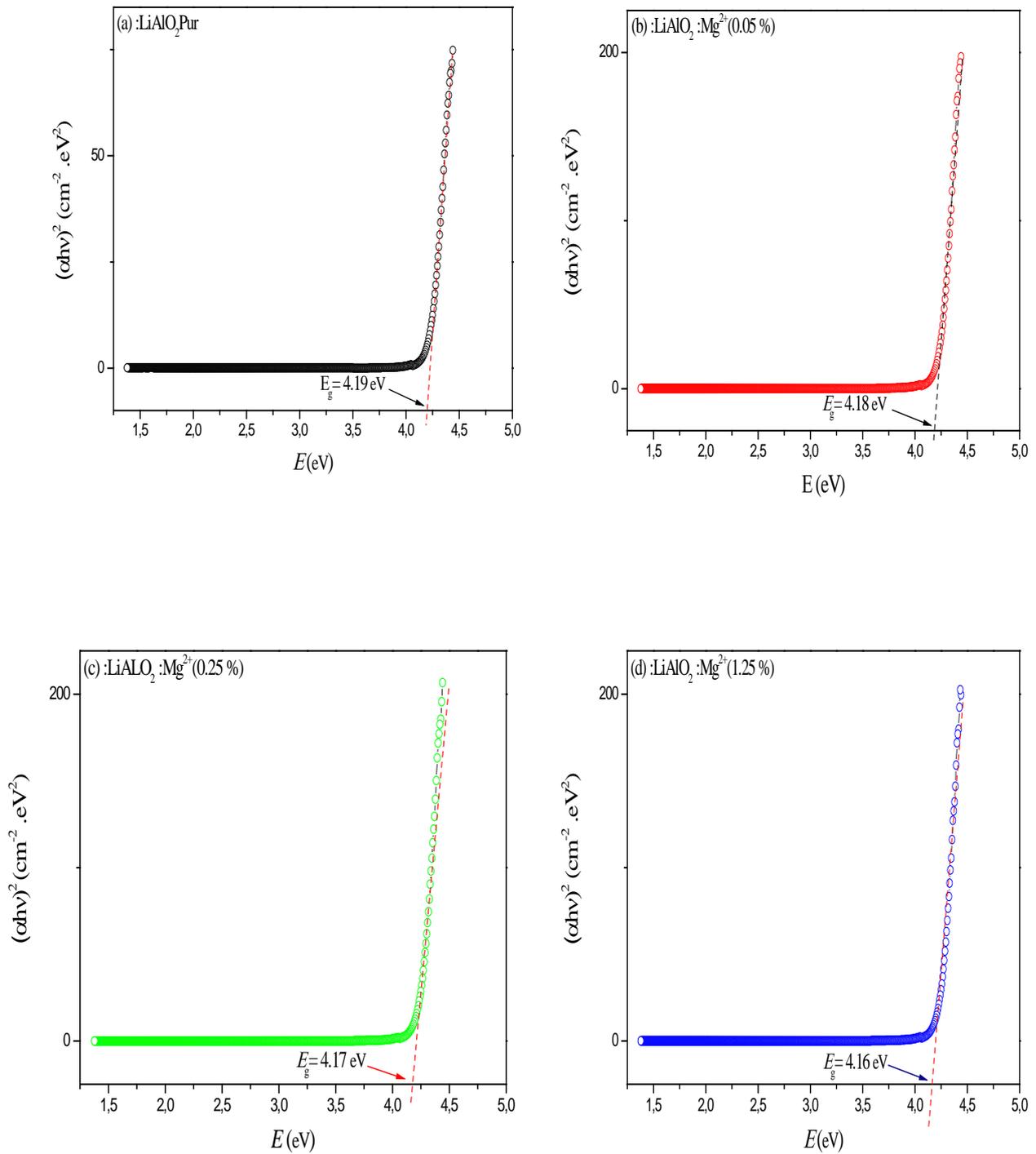


Figure III.10: Détermination du gap optique du : (a) LiAlO_2 pur, (b) $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+} (0.05 \%)$, (c) $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+} (0.25 \%)$ et (d) $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+} (1.25 \%)$.

A partir des figures représentées ci-dessus, nous avons récapitulé dans le tableau III.1, les valeurs de la transmittance (T) et de l'énergie du gap (E_g).

Echantillon	T (%) $\lambda = 300$ nm	T (%) $\lambda = 600$ nm	E_g (eV) Notre travail	E_g (eV) littérature	Références
LiAlO ₂ pur	57	99	4.19	5.8 6.2	[2]
LiAlO ₂ :Mg ²⁺ (0.05 %)	52	97	4.18		[3-4]
LiAlO ₂ :Mg ²⁺ (0.25 %)	50	96	4.17		
LiAlO ₂ :Mg ²⁺ (1.25 %)	48	93	4.16		

Tableau III.1 : Valeurs du gap optique calculées à partir des spectres de transmittance (Fig III.10).

Pour mieux voir la variation du gap optique en fonction de la concentration des ions du magnésium Mg²⁺, nous allons présenter dans la figure ci-dessous (Fig III.11), l'évolution du gap en fonction de la concentration des ions Mg²⁺.

A partir de cette courbe, on observe que la valeur du gap diminue ou fur est à mesure que la concentration des dopant (Mg²⁺) augmente.

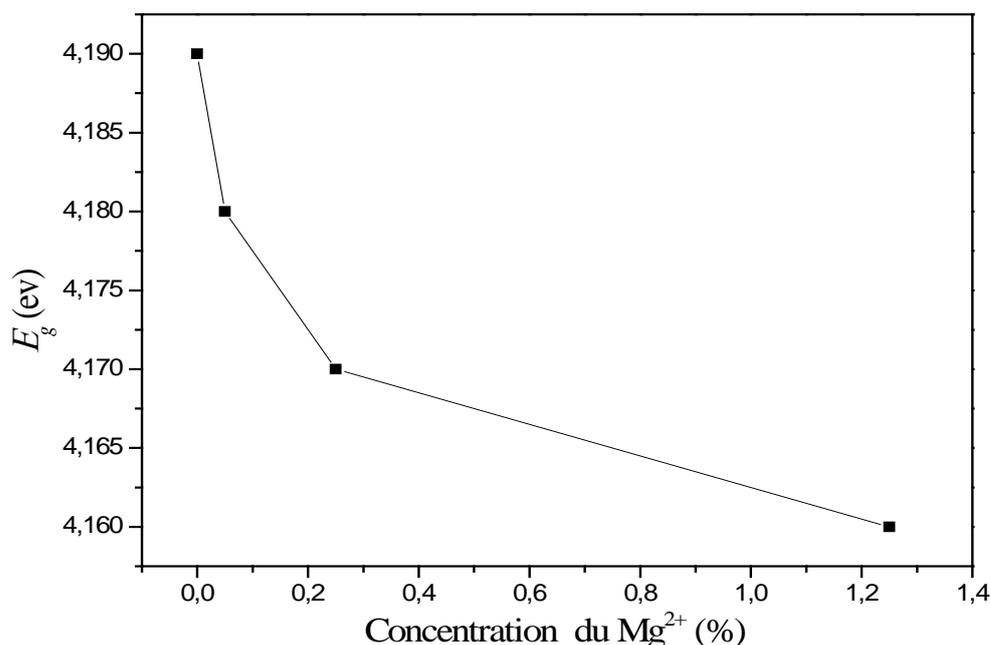


Figure III.11: Variation du gap optique en fonction de la concentration des ions du magnésium.

III.3.2. Spectroscopie FT-IR

La figure ci-dessous (Fig III.12) représente la variation de l'absorbance en fonction du nombre d'onde pour les quatre échantillons LiAlO₂ pur et dopés par différentes concentrations des ions du magnésium (Mg²⁺). A partir de cette figure on observe que les spectres des échantillons LiAlO₂ dopés présentent la même allure que celui de LiAlO₂ pur. La différence des intensités pures et dopés considérablement remarquée. Cette différence est due aux dopages par différentes concentrations.

Ce qui remarqué ici, c'est que tous les spectres présentent une large bande de la molécule d'eau (H₂O), est caractérisée par une forte absorption autour de 3600 cm⁻¹. L'apparition d'une bande très faible à 519 cm⁻¹ est due aux vibrations symétriques du groupe Li-O.

Les fréquences de vibration du métal-oxygène dans la gamme 400-1000 cm⁻¹ sont associées à la vibration des liaisons Al-O, Li-O, Mg-O.

Les groupements fonctionnels observés pour les différentes poudres de LiAlO₂ pur et dopés, sont récapitulés dans le tableau ci-dessous (tableau III.2).

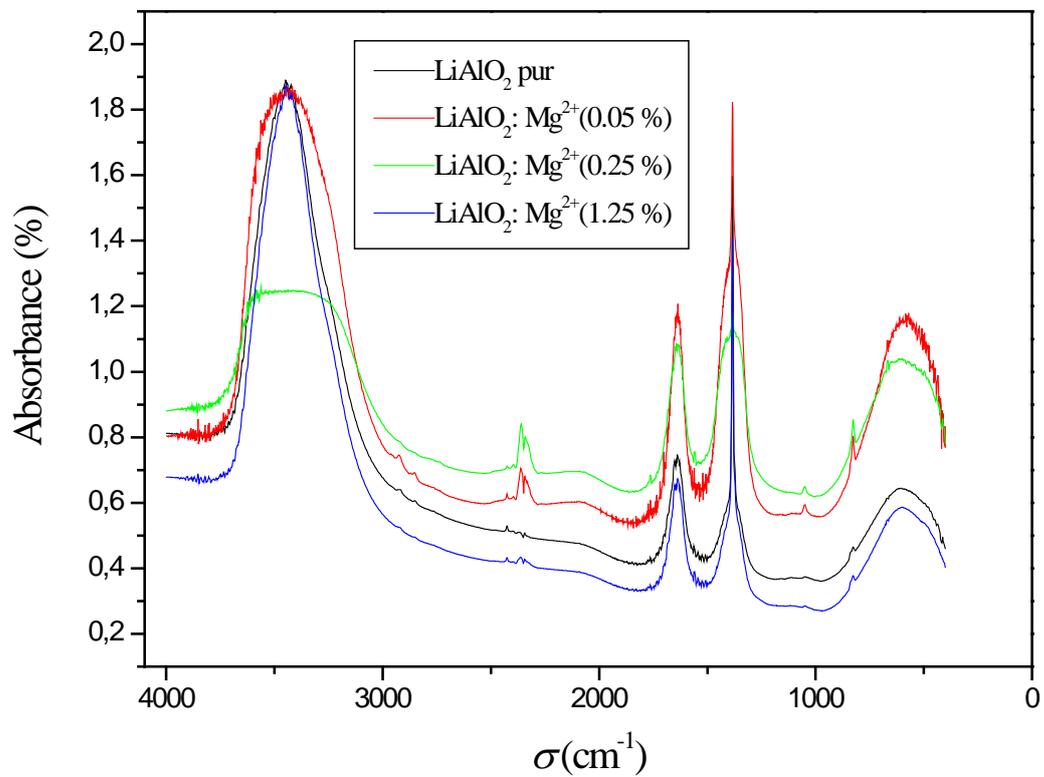


Figure III.12: Variation de l'absorbance (A) en fonction du nombre d'onde (σ) pour LiAlO_2 pur et dopés.

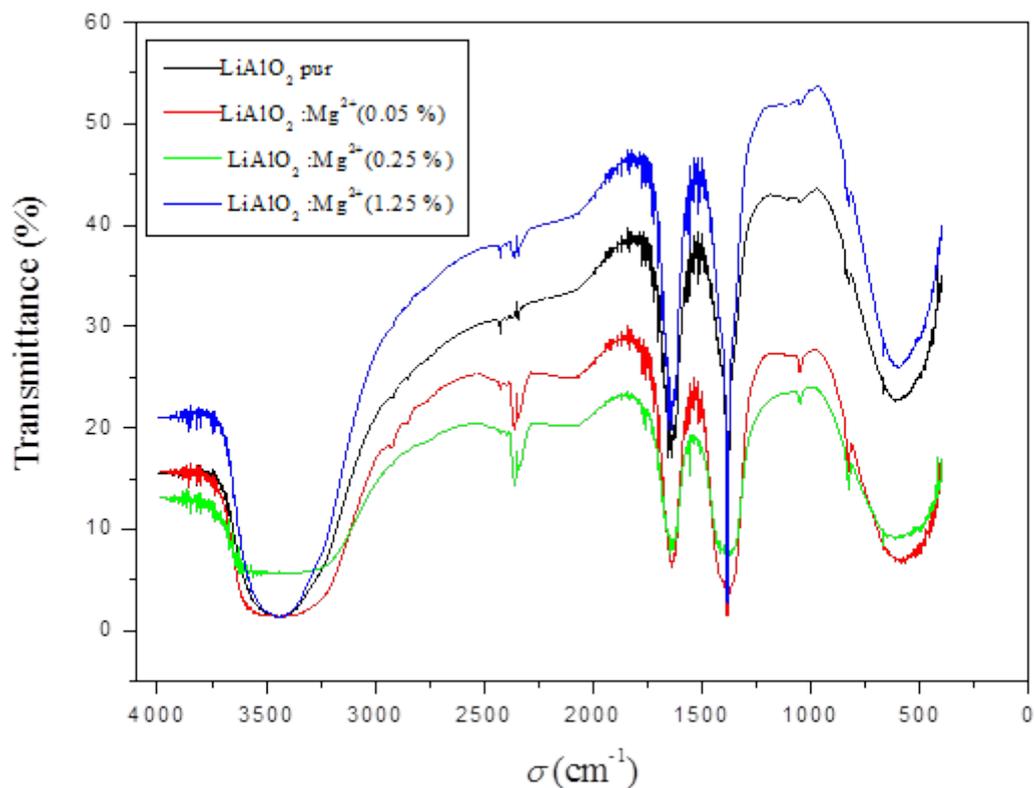
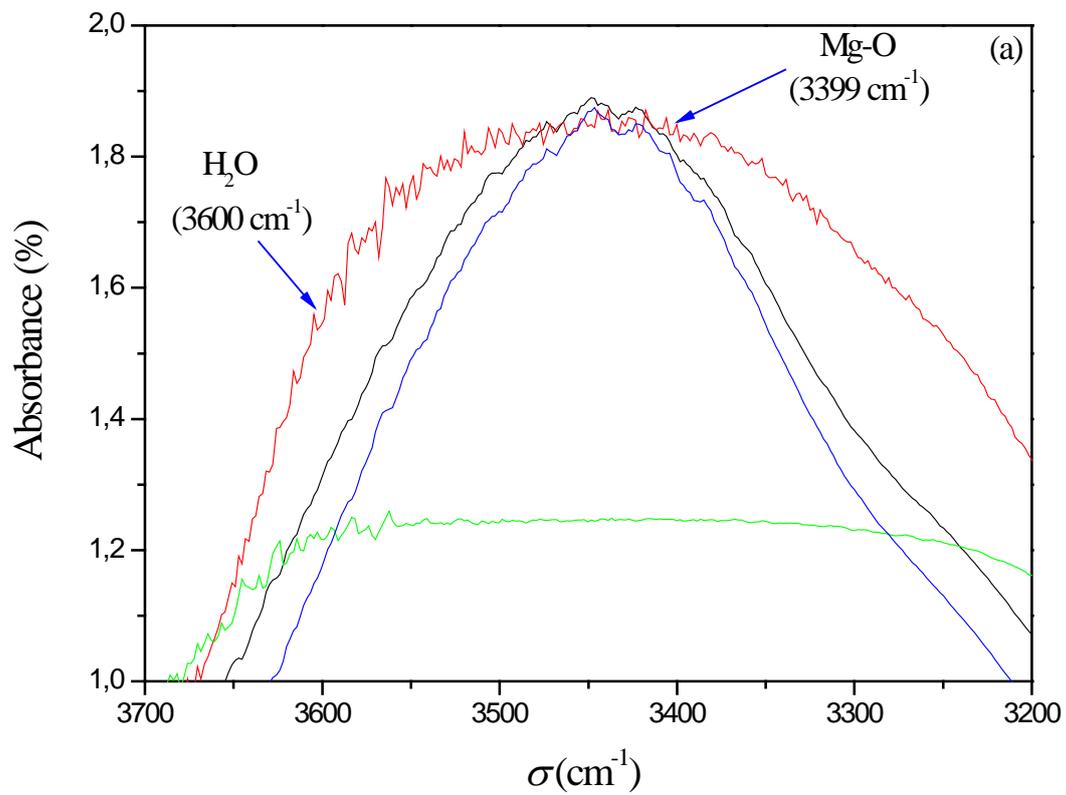
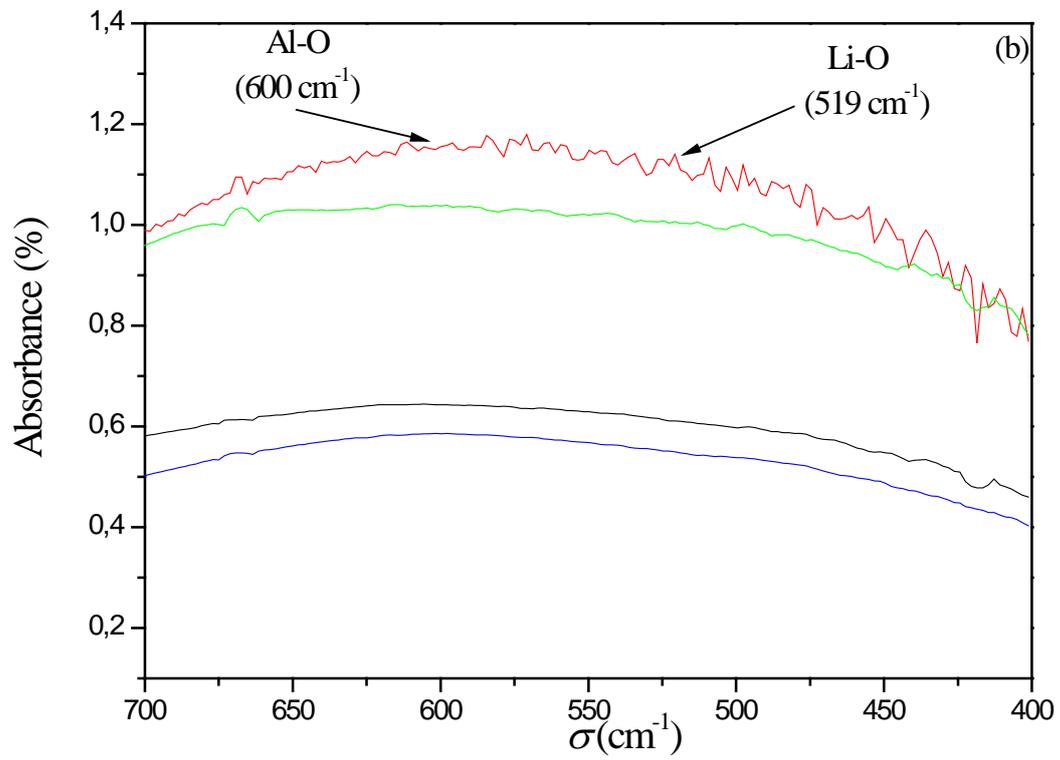


Figure III.13: Variation de la transmittance (T) en fonction du nombre d'onde (σ) pour LiAlO_2 pur et dopés.

Complexe	σ (cm^{-1})	Références
Li-O	519	[5]
Al-O	600	[6]
Mg-O	3399	[7]
H.O	3600	[8]
N-H	1638	[9]

Tableau III.2: Groupements fonctionnels de la poudre d'oxyde d'aluminate de lithium (LiAlO_2) pur et dopés.





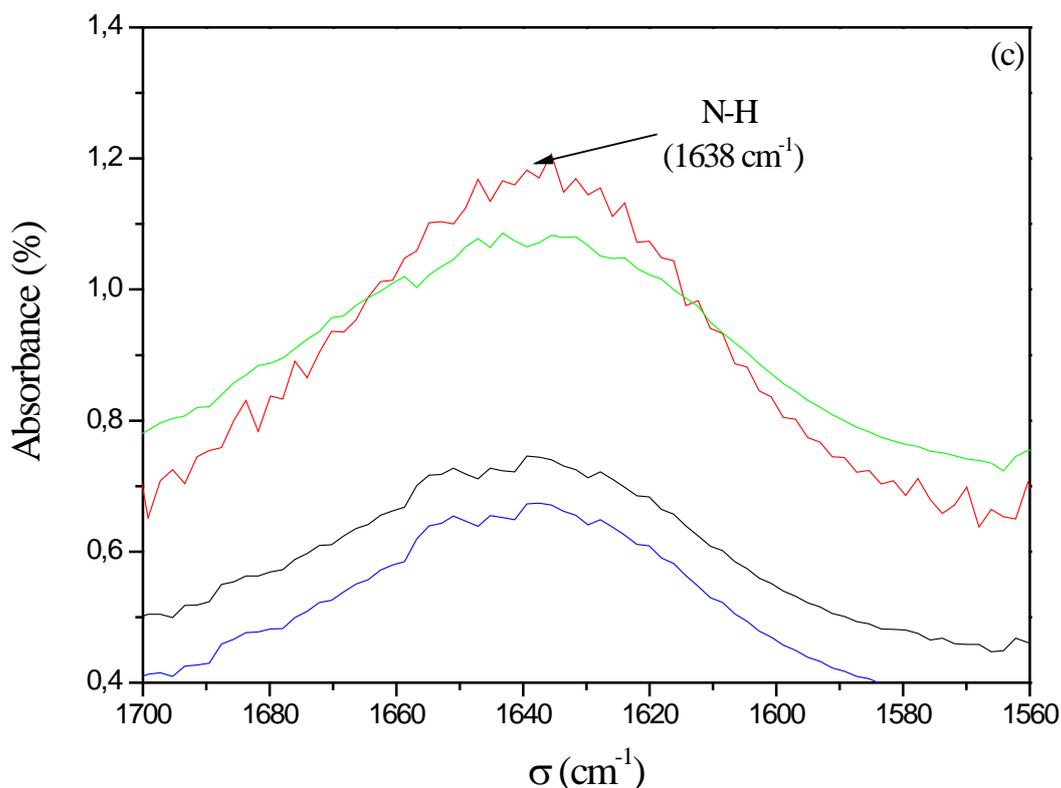


Figure III.14: Variations de l'absorbance en fonction du nombre d'onde pour LiAlO_2
(a), (b), (c).

III.3.3. Diffraction de rayons X

Les poudres d'aluminate de lithium (LiAlO_2) ont été préparées par le procédé Sol-gel, puis calcinées à la température 700°C pendant 4 heures.

La figure ci-dessous (Fig III.16) représente les diffractogrammes DRX, du LiAlO_2 dopée par différentes concentrations des ions de magnésiums (Mg^{2+}).

Les deux diffractogrammes montrent la bonne cristallinités de nos échantillons. A partir de ce diffractogrammes on constate que le LiAlO_2 est cristallise dans la structure hexagonal ([10]: JCPDS carte N° = 74-2232).

Pour confirmes la présence des ions du magnésium (Mg^{2+}) dans notre matrice LiAlO_2 nous avons comparé nos diffractogrammes ($\text{LiAlO}_2: \text{Mg}^{2+}$ (0.05 %), $\text{LiAlO}_2: \text{Mg}^{2+}$ (0.25 %)) avec la JCPDS carte 01-1235 de MgO . et après nous avons identifiés les pics du Mg-O .

Pour déterminer la taille de particule (D) nous avons utilisé la formule de Debye-Scherrer, cette relation est donnée par la relation suivante:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots\text{III.2}$$

avec :

D : La taille des particules (Å).

β : est largeur mi-hauteur FWHM (red).

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

θ : est l'angle de diffraction du pic principal (deg)

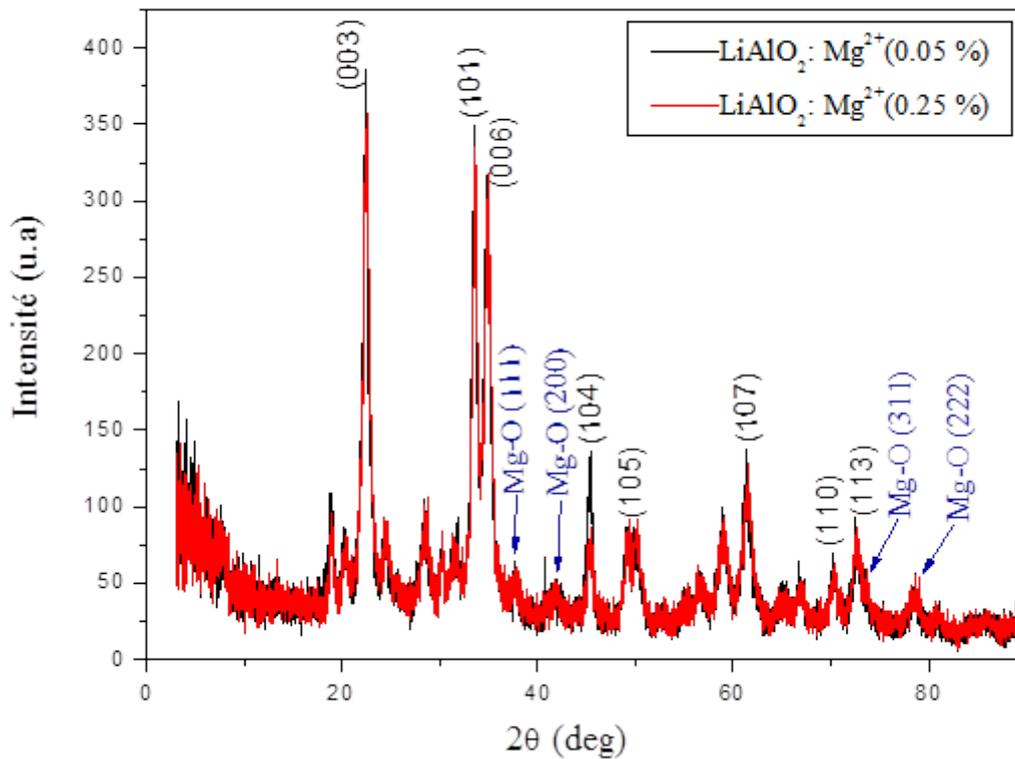
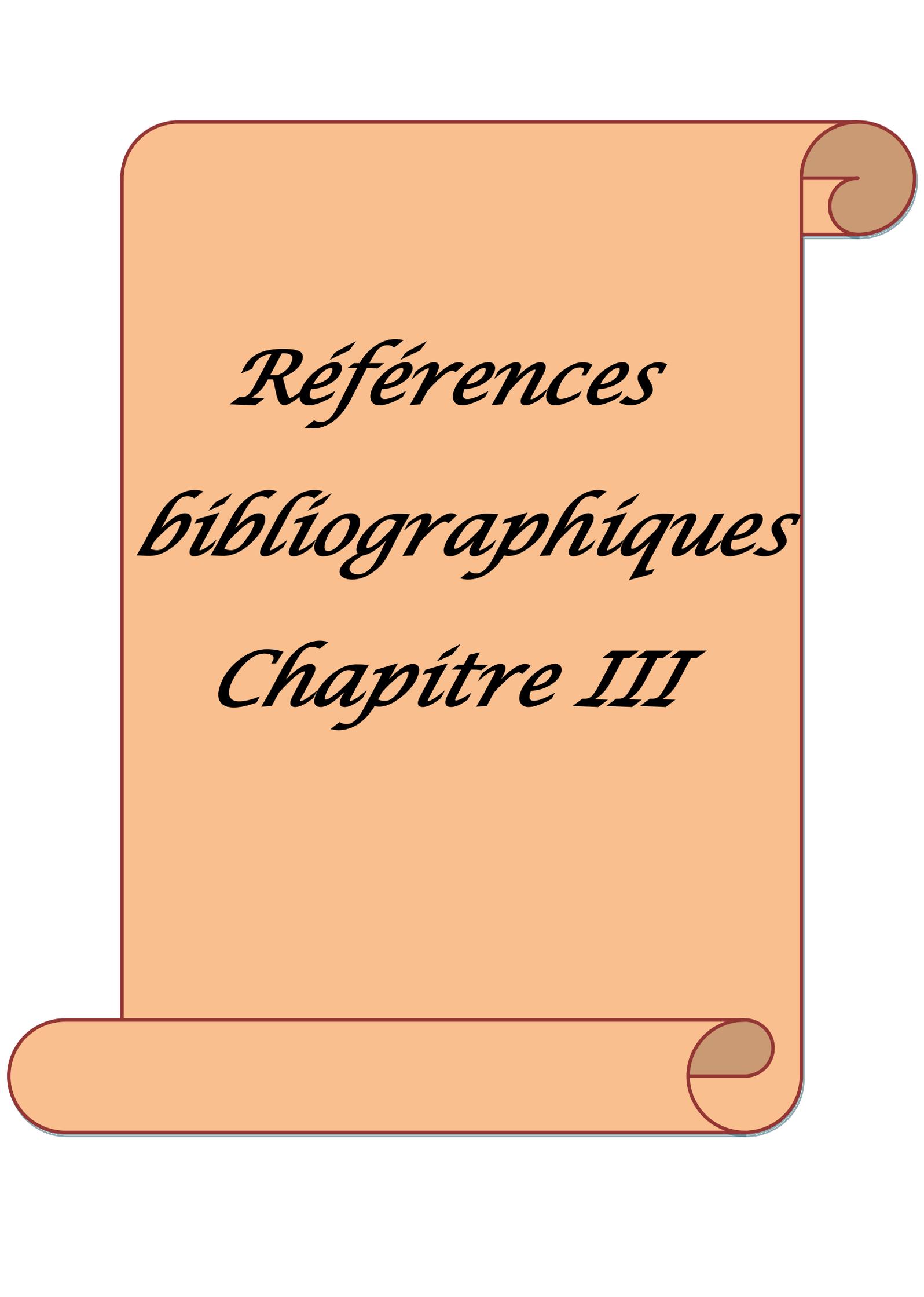


Figure III.15: Diffractogrammes d'oxyde d'aluminate de lithium LiAlO₂.

Les tailles de particules pour les deux échantillons sont récapitulées dans le tableau III.4 suivant:

Echantillon	2θ (deg)	hkl	d_{hkl} (Å)	β (deg)	D (Å)
LiAlO ₂ : Mg ²⁺ (0.05 %)	22.394	(003)	3.979	0.647	128.57
LiAlO ₂ : Mg ²⁺ (0.25 %)	22.495	(003)	3.938	0.785	106.63

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



Références

bibliographiques

Chapitre III

Références bibliographiques chapitre III

- [1] K. C. Hass and H. Ehrenreich, *Ann. Phys.* **164**, 77 _1985.
- [2] L. Hedin, *Physical Review*, 1965, 139, A796-A823.
- [3] Y. Fujimoto, K. Kamada, T. Yanagida, N. Kawaguchi, S. Kurosawa, D. Totsuka, K. Fukuda, K. Watanabe, A. Yamazak, Y. Yokota, A. Yoshikawa, Lithium aluminate crystals as scintillator for thermal neutron detection, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 59 (5), 2012.
- [4] M. Brik, H. lin, S Zhou, N. Avram, spectroscopic and crystal field studies of $\text{LiAlO}_2 : \text{Mn}^{+2}$ single crystalline, *J Alloy. Compd.* 506 (2010).
- [5] 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.
- [6] Llewellyn Rintoul, Helen Panayiotou, Serge Kokot, Graeme George, Gregory Cash, Ray Frost, Thuy Bui and Peter Fredericks*, *Fourier transform infrared spectrometry: a versatile technique for real world samples*†, April 1998, page 575.
- [7] 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.
- [8] Liga Berzina-Cimdina and Natalija Borodajenko, *Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Riga Technical University, Institute of General Chemical Engineering Latvia, (2012), ISBN: 978-953-51-0537-4, page 140.
- [9] Francis Rouessac Annick Rouessac, *ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 2004, 6e édition, ISBN 2 10 048425 7, page 201.
- [10] Li L, Chen Z, Zhang Q, Xu M, Zhou X, Zhu H, Zhang K (2015) A hydrolysis-hydrothermal route for the synthesis of ultrathin LiAlO_2 -inlaid $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.3\text{O}_2$ as a high-performance cathode material for lithium ion batteries. *J Mater Chem A* 3(2):894–904.



*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail des poudres d'aluminate de lithium (LiAlO_2) ont été synthétisées par une technique d'élaboration très simple qui est le procédé Sol-gel.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons procédé à la technique de dopage pour voir l'influence de la concentration des ions Mg^{2+} sur les propriétés optiques du LiAlO_2 .

A propos la spectroscopie UV-Visible, nous avons remarqué que la transmittance diminue suite à l'augmentation de la concentration du dopant Mg^{2+} dans la matrice LiAlO_2 .

L'ensemble des échantillons montrent une forte transmittance dans le domaine visible, avec une transmittance maximale autour de 99% pour le LiAlO_2 pur

Les valeurs du gap optiques ont été calculées par la formule théorique proposée par 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 4.19 eV pour le LiAlO_2 pur et 4.16 eV pour le $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (1.25%).

A partir de la spectroscopie FT-IR, nous avons déterminé les fréquences de vibration de différents groupements fonctionnels de nos échantillons d'aluminate de lithium (LiAlO_2) pur et dopés, ces fréquences de vibration sont : H_2O , Li-O, Al-O, Mg-O et N-H.

L'analyse par la diffraction des rayons X montre que les deux diffractogrammes de nos échantillons LiAlO_2 a une bonne cristallinité. Et on constat que le LiAlO_2 est cristallisé dans la structure hexagonal (JCPDS carte N° = 74-2232) dont les paramètres de maille sont :

$$a = 5.169 \text{ \AA}, c = 6.268 \text{ \AA}, \text{ et d'un groupe d'espace } R3m.$$

La taille de particules (D) est déterminée par la formule de Debye-Scherrer, est liée directement à la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic principal (003), la valeur de la taille des particules (D) pour $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.05%) est 128.57 \AA , et 106.63 \AA pour $\text{LiAlO}_2 : \text{Mg}^{2+}$ (0.25%).

المخلص

في هذا العمل المتواضع تطرقنا لدراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمساحيق الومينات الليثيوم النقية والمشبعة بتركيزات مختلفة من شوارد المغنيزيوم، لهذا الغرض وقع اختيارنا على طريقة من مجموعة الطرق التجريبية المستعملة لصناعة المواد (أكسيد، خزف، زجاج... الخ)، ألا وهي طريقة Sol-gel. تمت دراسة الخصائص الفيزيائية للمساحيق المحصلة عليها باستعمال مختلف التقنيات التشخيصية، نذكر على سبيل المثال تحليل الأشعة فوق البنفسجية-المرئي (UV- VIS) التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وحيود الأشعة السينية (DRX) لتوصيف الخصائص البصرية، وتطور المرحلة وتبلور العينات التي تم الحصول عليها انخفاض النفاذية من 99 إلى 93 % مع طول أول انتقال مسموح قدر ب 4.19 eV من أجل أكسيد الومينات الليثيوم النقي ويتم إزاحة إلى 4.16 eV من أجل أكسيد الومينات الليثيوم المحقونة بنسبة 1.25 % من المغنيزيوم. وتمت مناقشة النتائج المتحصل عليها في هذه الدراسة نسبيا مع تلك التي الواردة في الدراسات السابقة.

الكلمات المفتاحية: عملية Sol-gel، حيود الأشعة السينية (DRX)، الأشعة فوق البنفسجية-المرئي (UV-VIS)، الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، الحقن المغنيزيوم.

Abstract

Powder of LiAlO_2 , pur and doped by several concentrations of Mg^{2+} ions have been synthesized by Sol-gel process. Obtained samples has been characterized by different investigation technics such as : UV-Visible spectroscopy, FT-IR spectroscopy and X ray diffraction (XRD). It has been known that the forbidden band gap is the important parameter for classified our samples. In this study the optical gap values are varied from 4.19 eV for pur LiAlO_2 to 4.16 eV for $\text{LiAlO}_2: \text{Mg}^{2+}$ (1.25%). The transmittance maximum is localised at 99% for the pur one. Using the FT-IR spectroscopy, all complexes bond have been identified ; these bond are H_2O , Li-O, Al-O, Mg-O and N-H. The XRD diffractogram of our samples shown an excellent crystallinity and the hexagonal structure.

Keywords: LiAlO_2 ; Sol-gel ; XRD ; UV-Vis ; FT-IR ; Doping.

Résumé

Les poudres d'aluminate de lithium (LiAlO_2) ont été synthétisées par le procédé Sol-gel, et dopée par différentes concentrations des ions du magnésium (Mg^{2+}). Nous avons caractérisée nos échantillons par la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie FT-IR et la diffraction des rayons X. Les valeurs du gap optique sont de l'ordre de 4.19 eV pour le LiAlO_2 pur et 4.16 eV pour le $\text{LiAlO}_2: \text{Mg}^{2+}$ (1.25%). La transmittance maximale elle été de l'ordre de 99% pour le LiAlO_2 pur. En utilisant la spectroscopie FT-IR nous avons identifié les fréquences de vibration des différents groupes fonctionnelles (H_2O , Li-O, Al-O, Mg-O et N-H). Les diffractogrammes DRX, enregistrés dans ce travail montre une bonne cristallinité. A partir de ces derniers nous avons constaté que nos échantillons cristallisent dans la structure hexagonale.

Mots-clés: LiAlO_2 ; Sol-gel ; DRX; UV-Vis ; FT-IR ; Dopage.