



HAL
open science

Rôle de l'azote sur l'élaboration (synthèse de poudre-frittage) et les propriétés diélectriques de solutions solides spinelles de type 'MgAlON'

Olivier Morey

► **To cite this version:**

Olivier Morey. Rôle de l'azote sur l'élaboration (synthèse de poudre-frittage) et les propriétés diélectriques de solutions solides spinelles de type 'MgAlON'. Génie des procédés. INP Grenoble; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2000. Français. NNT : b2000INPG4204 . tel-01177129

HAL Id: tel-01177129

<https://theses.hal.science/tel-01177129>

Submitted on 16 Jul 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

**INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

N° d'ordre : 226 TD

THESE

présentée par

Olivier MOREY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

**ROLE DE L'AZOTE SUR L'ELABORATION
(SYNTHESE DE POUDRE-FRITTAGE)
ET LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE SOLUTIONS SOLIDES
SPINELLES DE TYPE 'MgAlON'**

Soutenue à Saint-Etienne, le 10 février 2000

Composition du jury

Rapporteurs	P.GOURSAT, professeur C.MONTY, directeur de recherche	Université de LIMOGES ISGMP-CNRS, Odeillo
Examineurs	P.IACCONI, professeur J.C.NIEPCE, professeur F. THEVENOT, directeur de recherche D. TREHEUX, professeur	Université de NICE Université de DIJON ENSMSE, ST-ETIENNE Ecole Centrale, LYON
Directeur de thèse	P. GOEURIOT, maître de recherche	ENSMSE, ST-ETIENNE
Invité	M. BEAUVY, directeur de recherche	CEA-CADARACHE

Thèse préparée dans le département "Céramiques Spéciales" du centre "Sciences des Matériaux et des Structures"

SCIDEM

AUTEUR

MORÉY Olina

TITRE

Rôle de l'azote sur l'élaboration
des spinelles de type 'MgAl₂O₄' (thèse)
(synthèse de poudre-frittage) et
les propriétés diélectriques de solutions solides

N° DE L'OUVRAGE

3 4200 00720743 0

CLASSIFICATION

620.14 MOR

NOM ET ADRESSE

DATE EMPRUNT

N° d'ordre : 226 TD

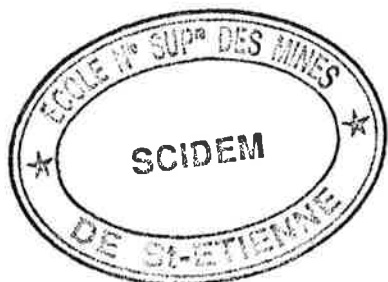
THESE

présentée par

Olivier MOREY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR



Spécialité : Science et Génie des Matériaux

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

**ROLE DE L'AZOTE SUR L'ELABORATION
(SYNTHESE DE POUDRE-FRITTAGE)
ET LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE SOLUTIONS SOLIDES
SPINELLES DE TYPE 'MgAlON'**

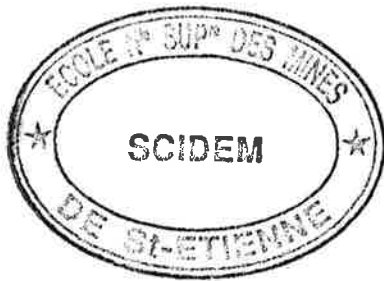
Soutenue à Saint-Etienne, le 10 février 2000

Composition du jury

Rapporteurs	P.GOURSAT, professeur C.MONTY, directeur de recherche	Université de LIMOGES ISGMP-CNRS, Odeillo
Examineurs	P.IACCONI, professeur J.C.NIEPCE, professeur F. THEVENOT, directeur de recherche D. TREHEUX, professeur	Université de NICE Université de DIJON ENSMSE, ST-ETIENNE Ecole Centrale, LYON
Directeur de thèse	P. GOEURIOT, maître de recherche	ENSMSE, ST-ETIENNE
Invité	M. BEAUVY, directeur de recherche	CEA-CADARACHE

Thèse préparée dans le département "Céramiques Spéciales" du centre "Sciences des Matériaux et des Structures"





Ce travail a été réalisé dans le centre Sciences des Matériaux et des Structures au sein de l'équipe Céramiques Spéciales de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur Patrice Goeuriot qui a encadré ce sujet et lui suis très reconnaissant de toute l'aide scientifique et la confiance qu'il m'a portées durant ces trois années de travail. Ses conseils précieux lors de la période de rédaction finale m'ont permis de structurer ma réflexion.

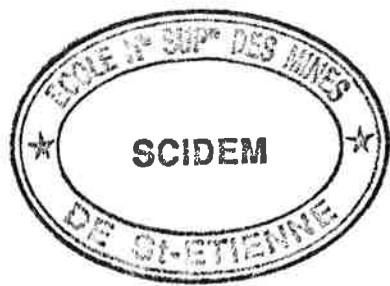
Je remercie également Monsieur le Professeur François Thévenot, directeur de recherche et responsable du département Céramiques Spéciales, de m'avoir accueilli au sein de son équipe.

Mes remerciements vont également à MM. Goursat et Monty qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail ainsi qu'à MM. Beauvy, Iacconi, Niepce et Tréheux pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce sujet.

Merci également au personnel des Laboratoires de Physique Electronique du Solide et de Chimie-Physique des Procédés industriels du centre SPIN qui m'a permis d'utiliser certains appareillages expérimentaux.

J'adresse également mes remerciements à toutes les personnes de l'Ecole qui m'ont aidé à mener à bien cette étude et plus particulièrement à M. Georges Triboulet qui a su se montrer toujours très disponible à mon égard notamment sur les montages faisant appel aux techniques du vide.

Enfin je ne pourrais conclure sans signaler la bonne ambiance de groupe qui règne dans ce département : parmi mes collègues thésards l'équipe féminine des nouveaux docteurs (Céline, Sandrine), mes voisins 'internautes' du J3-37 (Christophe, Florent) ainsi que la toute nouvelle doublette de choc des doc-1 (Marion, Xavier). Je n'oublie pas non plus ma collègue de bureau Flo 'Caliméro', qui a dû supporter mon humeur et l'indisponibilité du PC lors de ces derniers mois. Bonne chance à eux pour la suite de la thèse.



SOMMAIRE

ANALISI

Il presente documento è stato redatto in base alle informazioni fornite dal cliente. L'analisi è stata condotta con l'obiettivo di identificare le aree di miglioramento e di proporre soluzioni efficaci. I risultati sono stati sintetizzati in un report di sintesi, che è allegato al presente documento. Per ulteriori informazioni, si prega di contattare il responsabile del progetto.

INTRODUCTION

CHAPITRE I : ROLE DE L'AZOTE LORS DE LA SYNTHÈSE DE POUDRE DE SOLUTION SOLIDE SPINELLES 'MgAlON'

I : Généralités sur la structure spinelle	3
II : Synthèse des poudres	6
II.1 : Choix des matières premières	6
II.1.1. Le nitrure d'aluminium AlN	7
II.1.2. L'alumine Al ₂ O ₃	7
II.1.3. L'oxyde de magnésium MgO et l'aluminate de magnésium MgAl ₂ O ₄	7
II.2 : Choix des compositions	8
II.2.1. Mise en suspension	9
II.2.2. Homogénéisation	9
II.2.3. Séchage des barbotines et tamisage	9
II.2.4. Traitement thermique de synthèse	10
III : Caractérisation des poudres	11
III.1 : Facteurs géométriques et microstructuraux	11
III.1.1. Analyse granulométrique	11
III.1.2. Surface spécifique	13
III.1.3. Phase cristallographique	14
III.1.4. Microscopie électronique à balayage	17
III.2 : Dosage élémentaire et caractérisation de la nature des liaisons chimiques	19
III.2.1. Dosage des éléments majoritairement présents	19
III.2.2. Dosage des éléments traces	22
III.2.3. Caractérisations infrarouges des composés	24
III.2.3.1. Description générale de la méthode	24
III.2.3.2. Premiers résultats expérimentaux	25
III.2.3.3. Identification de l'épaulement à 920 cm ⁻¹	27
III.2.3.4. Etat des connaissances et bilan de l'étude FTIR	28
III.2.4. Résonance magnétique nucléaire	29
III.2.4.1. Rappels de quelques caractéristiques de la maille spinelle	29
III.2.4.2. Quelques rappels de RMN	30
III.2.4.3. La méthode de haute résolution de rotation à l'angle magique	31

III.2.4.4. Interprétation des premiers résultats	32
III.2.4.5. Identification de la raie vers 110 ppm	35
III.2.4.6. Bilan des essais de RMN ²⁷ Al	38
III.3 : Analyse des défauts ponctuels par méthodes spectroscopiques.....	39
III.3.1. Principe	40
III.3.2. Appareillages	43
III.3.3. Mode opératoire	44
III.3.4. Interprétation des courbes de TL sur matières premières	45
III.3.5. Spectres de TL des oxynitrides A, B et C	46
III.3.6. Bilan des connaissances sur les défauts ponctuels dans MgAl ₂ O ₄	48
III.3.7. Résultats expérimentaux sur le composé référence MgAl ₂ O ₄	50
III.3.8. Spectres d'AOM des compositions oxynitridées A, B et C	55
III.3.9. Résultats de fluorescence	58
III.3.9.1. Paramètres d'obtention des spectres	59
III.3.9.2. Présentation des résultats expérimentaux	60
IV : Proposition d'un modèle de solution solide	63
CHAPITRE II : FRITTAGE ET EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DE COMPOSES DE TYPE 'MgAlON' : INFLUENCE DE L'AZOTE	71
I : Généralités du frittage en phase solide	73
I.1 Energie de surface.....	73
I.2 Les différents stades du frittage	74
I.3 Lois de retrait	74
I.4 Densification de matériaux spinelles	76
II : Densification de la solution solide 'MgAlON'	77
II.1 Approche isotherme.....	77
II.1.1 Conditions opératoires	77
II.1.2 Objectif de l'étude isotherme	78
II.1.3 Etude des conditions de frittage	78
II.1.4 Modélisation de la réponse densification sur le domaine expérimental	83
II.1.5 Prédications de cinétique de frittage	87
II.2 Analyse dilatométrique : approche non isotherme	90
II.2.1 Conditions du protocole opératoire	91
II.2.1.1 Préparation des échantillons	91
II.2.1.2 Appareillage et environnement de l'échantillon	91
II.2.2 Principe de détermination de l'énergie d'activation Q	92
II.2.2.1 Méthode retenue	92

II.2.2.2 Résultats expérimentaux	94
II.2.3 Principe de détermination du mécanisme de frittage	103
II.3 Synthèse a propos de la densification des oxy-nitrides	111

III : Etude microstructurale.....115

**CHAPITRE III : ROLE DE L'AZOTE SUR LE COMPORTEMENT
FACE A L'INJECTION DE CHARGES CORRELATIONS DEFAUTS
PONCTUELS SITES DE PIEGEAGE DE CHARGES121**

I : Moyens d'investigation du claquage diélectrique.....124

I.1 Définition des grandeurs à considerer.....	124
I.2 Présentation de l'appareillage.....	126
I.2.1 Principe de fonctionnement	126
I.2.2 Choix d'un protocole expérimental	127

II : Moyens d'investigation de l'aptitude au piégeage de charges127

II.1 Construction et mesure de l'image miroir.....	129
II.1.1 Calcul de la quantité de charges piégées Q_p	130
II.1.2 Calcul du rendement de piégeage	132
II.2 Mesure des courbes de courant de masse et d'émission électronique secondaire.....	133
II.2.1 Définition et rôle des principales grandeurs à considérer	133
II.2.2 Points clés du protocole expérimental	134

III : Résultats expérimentaux et discussion136

III.1 Rigidité diélectrique : tests de claquage.....	136
III.2 Etude du piégeage de charges par la méthode 'SEMM'.....	140
III.2.1 Analyse des courbes de courant de masse	140
III.2.1.1 Introduction	140
III.2.1.2 Etude exploratoire	141
III.2.2 Rendement de piégeage à température ambiante	148
III.2.3 Etude en température	151
III.3 Etudes des défauts par méthodes spectroscopiques	153
III.3.1 Analyse des spectres de TL	154
III.3.2 Analyses des spectres d'émissions sur frittés	155
III.4 Synthèse et relations piégeage de charges-défauts ponctuels	157

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

INTRODUCTION

Les céramiques techniques utilisées pour leurs bonnes propriétés d'isolant électrique et thermique sont principalement de type oxyde (alumine, magnésie, silice...). Leur élaboration aisée alliée à un faible coût en font des matériaux très convoités pour des applications industrielles dans le domaine des isolants électriques notamment (ex: bougie automobile...).

Mais les applications de plus en plus sophistiquées nécessitent que les matériaux aient des propriétés aux limites reculées. Dans cet esprit carbure et nitrure (essentiellement de silicium d'ailleurs) sont aujourd'hui développés notamment pour des applications thermomécaniques. Au travers d'une solution solide de structure spinelle nous nous proposons de mieux cerner le rôle joué par l'azote en le substituant progressivement à l'oxygène dans des oxynitrides.

La phase polycristalline choisie est l'oxynitride d'aluminium et de magnésium noté sous l'acronyme 'MgAlON'. Ce composé dérive de l'aluminate de magnésium $MgAl_2O_4$ et conserve la structure spinelle. Par ailleurs cet oxyde, très stable, peut-être utilisé sous air jusqu'à haute température (1900°C) ; il possède en particulier un large domaine de transmission dans le visible et peut servir à la réalisation de pièces de blindage (fenêtre de chars notamment). Cette famille de matériaux, compte tenu de leur transparence aux neutrons, en fait un candidat de choix comme matrice de dilution de déchets nucléaires dans le cadre du retraitement de ces produits fissiles.

Cette phase 'MgAlON' a d'ailleurs fait l'objet d'un précédent travail au département Céramiques Spéciales de l'Ecole des Mines de Saint Etienne au cours duquel des études de réactivité et de densification avait conduit à l'obtention de matériaux transparents au visible et à l'infrarouge grâce à une très petite taille de grains.

L'élaboration de poudres monophasées combinant les quatre éléments Mg, Al, O et N avec des teneurs en azote variables doit permettre à terme d'identifier les conséquences de la substitution O/N sur le réseau anionique :

- d'une part à l'échelle atomique par l'étude des défauts ponctuels à l'aide de méthodes spectroscopiques (thermoluminescence, étude spectrale par analyseur optique multicanal, fluorescence), afin de proposer un modèle de solution solide et de saisir les incidences sur la densification de ces poudres.
- d'autre part à l'échelle macroscopique en mesurant les effets destructeurs ou non d'injection des charges sous forte tension (méthode du 'miroir électrostatique' ; claquage diélectrique).

Ce présent mémoire s'articulera autour de trois grandes parties : la première sera consacrée à l'étude des poudres de 'MgAlON' où seront détaillées, dans un premier temps, les différentes

étapes de préparation des composés ainsi que toute une série de caractérisations d'ordre physico-chimique. Une proposition de modèle de solution solide viendra clore cette première partie.

Le chapitre II abordera les phénomènes liés à la présence d'azote dans le frittage des poudres. On cherchera à identifier le rôle de cet élément vis à vis des propriétés de densification tout en suivant l'évolution microstructurale des matériaux. Pour cela deux approches, isotherme et anisotherme, seront présentées.

La dernière partie de l'étude fera le point sur les phénomènes de piégeage de charges à l'aide de résultats expérimentaux comme des tests de claquage diélectrique ou des observations de l'effet 'miroir'. La présence d'azote dans la maille spinelle induit tout à la fois des modifications de nature de liaison, des déséquilibres de charges à courte distance, et une taille d'ion différente. Elle devrait conduire à un comportement diélectrique particulier de ces matériaux ; nous essayerons d'en définir l'importance. Une série de mesures par des méthodes spectroscopiques sera entreprise sur les matériaux densifiés afin de savoir quel type de relation existe entre les phénomènes de piégeage de charges et les défauts de structure (défauts ponctuels, joints de grains...) du matériau.

CHAPITRE I

ROLE DE L'AZOTE LORS DE LA SYNTHESE DE POUDRE DE SOLUTIONS SOLIDES SPINELLES 'MgAlON'

I : GENERALITES SUR LA STRUCTURE SPINELLE

La structure spinelle directe, de groupe d'espace $Fd3m$, peut être décrite par la formule AB_2O_4 où A et B sont respectivement relatifs aux cations bi et trivalents. La maille spinelle peut s'envisager comme constituée de huit 'sous-mailles' dont les sommets et les centres des faces sont occupés par un atome d'oxygène ; elle comporte donc $(8/8+6/2)*8 = 32$ atomes d'oxygène. Chaque 'sous-maille' comporte un site octaédrique présent à la fois au milieu de chaque arête et au centre de chaque 'sous-maille' ; d'autre part, huit sites tétraédriques (en regard de quatre atomes d'oxygène) sont contenus à l'intérieur de chacune de ces 'sous-mailles'. Pour l'ensemble de la maille cela correspond donc à $(12/4+1)*8 = 32$ sites octaédriques et $(8/1)*8 = 64$ sites tétraédriques.

Dans la structure du spinelle $MgAl_2O_4$ dite "spinelle normale" seuls 8 des 64 sites tétraédriques sont occupés par les ions divalents Mg^{2+} tandis que 16 des 32 sites octaédriques sont occupés par les ions trivalents Al^{3+} (figure I.1).

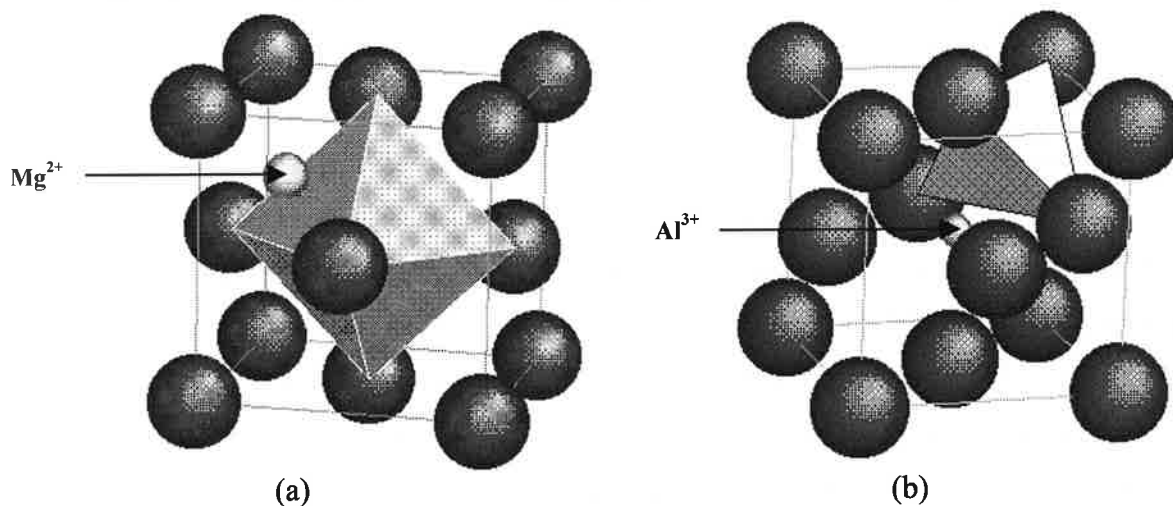


figure I.1 : Représentation schématique d'un huitième de la maille spinelle : illustration de la présence d'environnements de type : octaédrique (a) et tétraédrique (b)

Cette structure cubique présente, de par un comportement isotrope de ses propriétés, des applications intéressantes dans divers domaines : magnétisme (ferrites telles que $ZnFe_2O_4$ et $MnFe_2O_4$), optique ($Al_2O_3-\gamma$, $AlON-\gamma$, $FeAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$).

Avant de s'intéresser plus particulièrement à la solution solide 'MgAlON', il est utile de rappeler quelques caractéristiques propres aux deux structures spinelles qui l'encadrent : $MgAl_2O_4$ et $AlON-\gamma$.

N.B : Pour une meilleure lecture de ce mémoire, quelques remarques doivent être précisées quant au formalisme adopté vis à vis de l'écriture quasi-chimique des formulations rencontrées : ainsi dans la partie rappel des structures de type spinelle (p.3-5) et lors de la proposition du modèle de solution solide (p.63), l'ensemble des entités lacunaires chargées (anionique et cationique) sera par commodité représenté par le symbole □ et non pas par la lettre V comme selon le formalisme de Kröger-Vink. Ceci afin de ne pas interférer avec une notation habituellement utilisée pour symboliser les défauts ponctuels où la même lettre V est spécifique aux lacunes exclusivement de type cationique. D'autre part, seuls les défauts ponctuels de type niveaux pièges seront représentés d'après le formalisme de Kröger-Vink, l'ensemble des autres espèces électriquement chargées (cations et anions du réseau, impuretés, lacunes de type centre émetteur) garderont la notation ionique habituelle (ex: Mg^{2+} , Al^{3+} , O^{2-} ...).

Le spinelle $MgAl_2O_4$

L'aluminate de magnésium communément appelé spinelle est une céramique qui se caractérise par un point de fusion élevé de 2135°C (utilisation en tant que réfractaire) et une bonne inertie chimique (membrane pour l'ultrafiltration [VAR94]). Ses bonnes propriétés de transparence dans l'infrarouge en font également un matériau prisé dans le domaine de l'optique [RAY87], sous forme de dépôt et allié à une bonne compatibilité avec des substrats en SiO_2 il trouve une application originale en tant que capteur d'humidité [GUS93a]. Sous forme de particules nanométriques il peut également présenter un domaine de superplasticité [BEC95].

Il peut s'obtenir par différentes méthodes de synthèse : la réaction à partir des deux oxydes (magnésie et alumine) est la voie la plus classique et la moins onéreuse mais nécessite des températures et des temps de traitement thermique assez longs y compris lorsque l'on part de poudres submicroniques [YAM87]. D'autres méthodes ont été envisagées telle que la coprécipitation d'hydroxyde d'aluminium et de magnésium [BRA69] ou par procédé sol-gel avec utilisation de précurseurs d'alkoxyde double comme $Mg(Al(CH_3OC_2H_4O)_4)_2$ sous balayage d'argon [DEB85], [LEP91].

Le diagramme de phase $MgO-Al_2O_3$ prévoit une forte dissolution d'alumine en montée de température pour atteindre un maximum d'environ 80% vers 2200°C ; la substitution des cations Mg^{2+} par les cations Al^{3+} s'accompagne de la création de lacunes cationiques □. Celles-ci se positionnent dans les sites octaédriques d'après la formule [RAY87] :



Le paramètre de maille 'a' suit une loi linéaire en fonction de l'écart à la stoechiométrie :

$$a \text{ (nm)} = 0.8083 - 0.0178x$$

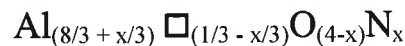
avec $x=3(n-1)/(1+3n)$ où $n=[Al_2O_3]/[MgO]$ est la fraction molaire caractérisant l'écart à la stœchiométrie. La relation précédente peut alors s'écrire :

$$a \text{ (nm)} = 0.7900 + 0.0375[MgO] \quad \text{avec } [MgO] \text{ en concentration molaire}$$

Le spinelle AlON- γ

Le système AlN- Al_2O_3 a fait l'objet de nombreuses études depuis une quarantaine d'années [LEJ64] et les connaissances sur l'existence et la stabilité de la phase AlON- γ [CAU79] sont maintenant bien établies. L'oxynitride d'aluminium γ présente une structure spinelle qui dérive de celle de l'alumine γ ($Al_{8/3}\square_{1/3}O_4$) et pour laquelle se produit la substitution d'un certain nombre d'atomes d'oxygène par x atomes d'azote. Cette substitution implique, d'une part, une augmentation du volume de la maille cubique ($r_N^{3-} > r_O^{2-}$) ; d'autre part, une occupation par des cations Al^{3+} à la fois dans les sites tétraédriques et octaédriques. Cette occupation varie suivant le rapport oxygène/azote : si ce dernier augmente, l'aluminium occupera de préférence les sites octaédriques conservant la coordination 6 de l'oxyde. Inversement pour des teneurs en azote élevées, l'aluminium privilégie les sites tétraédriques et se rapproche de la coordination 4 du nitride.

L'oxynitride d'aluminium γ est également un composé non stœchiométrique qui est métastable à température ambiante et se démixte en AlN et Al_2O_3 au delà de $1350^\circ C$ [GOE92]. Mc CAULEY [CAU79] suivant le modèle à anion constant propose l'écriture suivante :



(où \square représente les lacunes cationiques).

L'évolution de son paramètre de maille en fonction de la composition est linéaire [WIL93] du type :

$$a \text{ (nm)} = 0.7900 + 0.0150[AlN] \quad \text{avec } [AlN] \text{ en concentration molaire}$$

Le spinelle 'MgAlON'

L'existence de cette phase a été mise en évidence tout d'abord par K.H.JACK [JAC76] lors d'études des oxynitrides à base d'aluminium et de silicium (SiAlON) et notamment le système Mg-Si-Al-O-N. Un large domaine d'homogénéité a ainsi pu être défini à $1800^\circ C$. Par la suite, d'autres auteurs ont relaté la présence de cette même phase vers $1750^\circ C$ [SUN90], [WEI82]. Des travaux plus récents [WIL93], [FIE91], [GRA94] rapportent l'existence du spinelle 'MgAlON' à plus basse température à 1350 et $1400^\circ C$. Son domaine de stabilité débute donc vers $1350^\circ C$ et présente un large domaine de solubilité avec l'alumine à $1800^\circ C$.

Formulation de la solution solide 'MgAlON' :

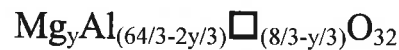
L'alumine γ de structure spinelle lacunaire s'écrit, d'après le modèle à anion constant, de la façon suivante :



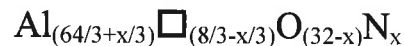
(où \square représente les lacunes d'aluminium)

De la même manière, l'aluminate de magnésium et l'oxynitride d'aluminium γ tous deux de structure spinelle non stœchiométrique peuvent s'écrire comme dérivés de l'alumine γ :

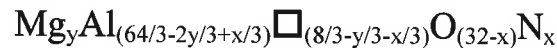
- par substitution de cations aluminium due à l'apport de y cations magnésium diminuant le nombre de lacunes cationiques :



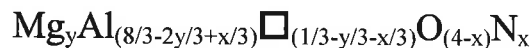
- par substitution d'anions oxygène due à l'apport d'anions azote avec augmentation de la quantité d'ions aluminium pour conserver l'électronéutralité et par conséquent diminuant le nombre de lacunes cationiques :



L'application de ces deux substitutions simultanées détermine la formulation de la phase spinelle mixte 'MgAlON' qui peut s'écrire de la façon suivante :



La structure spinelle contenant huit mailles élémentaires, l'écriture précédente peut donc se résumer à la formule suivante :



La masse moléculaire de cette phase dépend donc des teneurs en magnésium et azote par l'intermédiaire des indices x et y et vaut $M = 136 + 6y + 7x$

II : SYNTHÈSE DES POUDRES

II.1 CHOIX DES MATIÈRES PREMIÈRES

L'obtention d'une céramique monophasée de formule 'MgAlON' nous a amené dans un premier temps à sélectionner trois poudres de départ : le nitrure d'aluminium, l'alumine et l'oxyde de magnésium. Ce choix est inspiré des travaux de A.Granon [GRA94] qui a étudié la réactivité et la frittabilité de diverses matières premières. En particulier, le choix d'alumine α permet

d'avoir une réactivité satisfaisante sans risquer une agglomération forte des poudres au cours du traitement thermique. Nous disposons également d'un aluminat de magnésium industriel.

II.1.1 Le nitrure d'aluminium AlN :

Il est commercialisé par la Société STARCK. L'AlN Grade B est obtenu par nitruration directe d'aluminium fondu à 1300°C sous courant d'azote à 5% d'ammoniac.

II.1.2 L'alumine Al₂O₃ :

L'alumine retenue pour cette étude est la phase stable haute température, c'est à dire l'alumine α ou corindon de structure hexagonale. Elle est fournie par la Société BAIKOWSKI Chimie avec la dénomination commerciale Cr6. Elle est obtenue par le procédé Ex-Alun et se présente sous forme d'une poudre désagglomérée submicronique.

II.1.3 L'oxyde de magnésium MgO et l'aluminat de magnésium MgAl₂O₄ :

L'oxyde de magnésium ou magnésie de structure cubique et l'aluminat de magnésium de structure spinelle ont tous deux été fournis par la Société BAIKOWSKI Chimie.

Les principales données physico-chimiques sont rapportées dans le tableau I. 1 :

	AlN	Al ₂ O ₃	MgO	MgAl ₂ O ₄
dénomination	Grade B	Cr6	M30Cr	S30Cr
fournisseur	Starck	Baikowski	Baikowski	Baikowski
S _{BET} (m ² /g)	3.2	6.2	25.6	32.5
sédigraph d ₅₀ (µm)	1.3	0.55	0.30	0.21
impuretés				
N	34%			
O	1.6%			
C	0.07%			
Fe	0.005%	7 ppm		7 ppm
Na		8 ppm		6 ppm
K		15 ppm		23 ppm
Si		34 ppm		12 ppm
Ca		4 ppm		< 1ppm

tableau I. 1 : Caractéristiques des matières premières

II.2 CHOIX DES COMPOSITIONS

L'existence de la solution solide 'MgAlON' dans le diagramme ternaire AlN-Al₂O₃-MgO a été suivie lors d'une récente étude [GRA94], cette dernière nous a permis de retenir trois compositions dénommées A₀, B₀ et C₀ dont les compositions sont reportées dans le tableau I. 2. Rappelons que l'objectif initial est l'obtention de poudres à teneur en azote différentes.

mélange	Al ₂ O ₃	AlN	MgO
A ₀	57	4	39
B ₀	57	13	30
C ₀	57	22	21

tableau I. 2 : Compositions des mélanges étudiés (% molaire)

Les pourcentages molaires de nitrure d'aluminium ont été choisis volontairement éloignés. Après réaction, on obtiendra donc des phases spinelles nitrurées à teneurs en azote suffisamment différentes pour apprécier l'effet du pourcentage d'azote.

L'obtention d'une suspension homogène à partir d'un mélange de plusieurs constituants de départ (de densité et masse différentes) nécessite le passage par un mode de préparation optimisé. Les différentes étapes sont décrites ci-dessous:

II.2.1 Mise en suspension :

L'emploi d'une poudre d'AlN exclut la possibilité de travailler en milieu aqueux (problème lié à l'hydrolyse du nitrure) et impose d'utiliser un solvant organique ; par la suite toutes les barbotines seront élaborées à 60% en masse de matière sèche et 40% de liquide. Ce dernier est un milieu azéotropique constitué d'éthanol anhydre (34%vol) et de méthyléthylcétone ou butanone-2 (66%vol). Une étude récente [VAL95] sur la dispersion de mélange d'oxydes a permis de retenir deux dispersants : l'ester phosphorique (EP) et le polyvinylpyrrolidone (PVP).

- l'ester phosphorique a la propriété de se dissoudre facilement dans les solvants organiques, il est également d'une bonne efficacité pour la dispersion d'oxydes comme l'alumine ou la magnésie.
- le polyvinylpyrrolidone est un dispersant stérique qui s'adsorbe à la surface des particules, il possède une bonne aptitude défloculante vis à vis du nitrure d'aluminium.

Des mesures de viscosité de barbotines d'alumine et de nitrure d'aluminium ont montré un état de dispersion optimal pour des teneurs d'EP et de PVP respectivement de 1.1% (en masse par rapport à Al_2O_3 et MgO) et de 0.9% (en masse par rapport à AlN). Toutes les suspensions seront donc préparées avec ces teneurs de dispersants, dans un premier temps se fera l'ajout des dispersants au solvant puis les matières premières sous agitation magnétique seront versées lentement. Une dernière étape de trois minutes de désintégration des agglomérats à l'aide d'une sonde ultrasonore vient clôturer cette phase de mise en suspension.

II.2.2 Homogénéisation :

Elle s'opère pendant 72 heures au mélangeur à rouleaux avec l'utilisation de billes en alumine (ROSENTHAL $\Phi = 5$ à 6 mm) afin d'améliorer l'homogénéité ; l'ensemble barbotine/billes représentant environ les 2/3 du volume du récipient placé en rotation (vitesse constante de 150 tr/mn). A la fin de cette étape, la barbotine doit présenter une bonne fluidité de manière à faciliter l'étape de séchage. En effet une barbotine trop visqueuse adhérerait aux billes et rendrait le séchage plus délicat ainsi qu'une perte de masse plus importante.

II.2.3 Séchage des barbotines et tamisage :

Les billes d'homogénéisation en alumine sont séparées de la barbotine après passage sur une grille métallique (maille 0.3 cm). A l'aide d'un évaporateur rotatif (Heidolph 94201) la barbotine est versée dans un ballon qui repose sur un bain thermostaté à 70°C. L'ensemble

ballon/barbotine est mis en rotation à une vitesse d'environ 50 tr/mn et provoque l'évaporation lente du solvant le long de la colonne à distiller. Avant l'ultime étape du traitement thermique, la poudre sèche ainsi récupérée est recueillie à l'aide d'un tamis inoxydable de 200 μ m.

II.2.4 Traitement thermique de synthèse :

Les trois mélanges retenus (A_0 , B_0 et C_0) ont été traités à 1450°C pendant 9 heures sous atmosphère statique d'azote (1 bar) ; par la suite ils seront dénommés **A**, **B** et **C**. Ce traitement thermique est réalisé dans un four électrique de type VAS (Vide Appareillage Scientifique), dont l'élément chauffant est un résistor cylindrique en graphite, pouvant atteindre des températures voisines de 2200°C.

Le produit de départ est introduit dans un creuset cylindrique en graphite autour duquel est répandu dans un second creuset de même nature un lit de poudre stabilisateur constitué de MgO et d'AlN (50%pds-50%pds).

Le cycle thermique retenu est illustré en figure I. 2 :

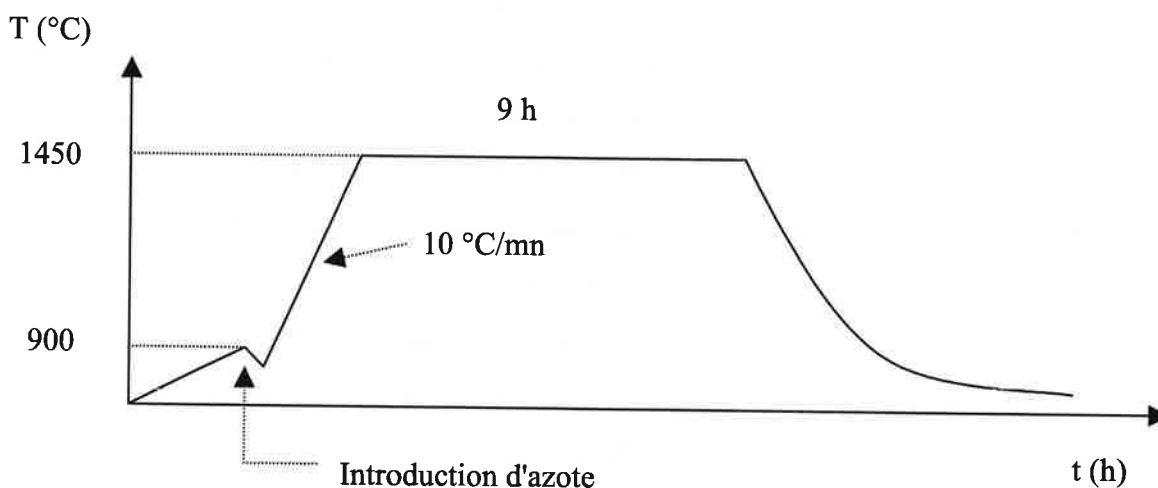


figure I. 2 : Caractéristiques du cycle thermique retenu pour la synthèse

Après chaque traitement thermique, les compositions sont à nouveau tamisées (200 μ m) puis stockées à l'abri de l'humidité et de la lumière (rayonnements U.V) dans un récipient hermétique en polyéthylène. La vérification de la présence de phase spinelle 'MgAlON' sur les composés A, B et C a été effectuée par diffractométrie de rayons X. Conformément à nos attentes le traitement thermique de synthèse a rendu les composés A et B monophasés par contre la composition C avec initialement un pourcentage molaire en nitrure d'aluminium élevée (22%) présente un cliché de diffraction de rayons X qui laisse apparaître de faibles traces d'AlN n'ayant pas réagi. Un traitement de lavage à l'ammoniaque chaud a été entrepris sur cette composition, en effet il est communément reconnu que la phase spinelle est stable dans ce milieu alors que le

nitruure d'aluminium plongé dans un pH suffisamment basique s'hydrolyse. Après ce lavage, une opération de filtrage et de séchage est nécessaire afin de recueillir la poudre spinelle purifiée de ces traces d'AlN indésirables.

III : CARACTERISATION DES POUDRES

Une fois synthétisés, les composés ont subi toute une série de caractérisations physico-chimiques qui se déroulent en plusieurs étapes :

1 : dans un premier temps sera présenté la détermination des paramètres structuraux et géométriques (granulométrie, surface spécifique, diffraction de rayons X et microscopie électronique à balayage).

2 : l'étude sera axée sur l'identification et la connaissance de la nature des liaisons chimiques : dosage élémentaire (majoritaire, impuretés), spectroscopies d'absorption infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

3 : la dernière partie expérimentale de ce chapitre sera consacrée à l'étude des propriétés superficielles et la détection des défauts ponctuels dans les matériaux de la famille spinelle. Les résultats expérimentaux issus de méthodes optiques telle que la thermoluminescence ou la fluorescence seront largement commentés. Une partie "synthèse" reprenant l'ensemble des résultats expérimentaux viendra clôturer ce chapitre de caractérisation sur poudre et proposera un modèle de solution solide de la phase mixte 'MgAlON'.

III.1 FACTEURS GEOMETRIQUES ET MICROSTRUCTURAUX

III.1.1 Analyse granulométrique :

Les essais de répartition granulométrique sur poudre ont été réalisés à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser (LS 130 Coultronics, $\lambda = 750$ nm, AsGa). Il utilise les trois composantes de la diffraction lumineuse par une particule (réfraction, réflexion, diffraction) et couvre un domaine de détection de 0.1 à 900 μm . Pour la détermination des tailles de particules élevées et jusqu'à 0.4 μm le modèle de Fraunhofer est utilisé ; pour les particules très fines jusqu'à 0.1 μm le système effectue des mesures de l'intensité de polarisation de la lumière diffusée (PIDS). Le solvant choisi est l'éthanol dont l'indice de réfraction est parfaitement connu aux longueurs d'ondes utilisées ; il en est de même pour l'indice de réfraction des composés étudiés (référence n disponible pour MgAl_2O_4).

Les résultats obtenus sur les compositions A, B et C ont montré des courbes de distribution granulométrique larges qui présentent des agglomérats de quelques dizaines de microns. Une réagglomération des cristallites lors du séchage ou une mauvaise dispersion des particules lors de la mesure peut être rendu responsables de ces résultats. A ce stade il était impératif de procéder à une étape de broyage dans le but de casser ces agglomérats durs ; les courbes de répartition granulométrique après broyage seront présentées ultérieurement.

Les poudres A, B et C brutes issues du traitement thermique sous azote sont mises en suspension dans l'azéotrope. Les barbotines à 60% de matière sèche ont subi tour à tour deux techniques de broyage :

- 3 heures dans une jarre de broyage remplie de billes d'alumine ($\Phi_1=12$ mm et $\Phi_2=18$ mm) à la vitesse de 90 tr/mn sur un mélangeur à rouleaux.
- 3 heures d'attrition à l'aide d'un attriteur 'laboratoire' à la vitesse de 830 tr/mn (petites billes d'alumine $\Phi_1=2$ mm).

Le spectrogramme de la figure I. 3 ci-dessous fait apparaître une répartition bimodale centrée sur 0.5 et 1.5 μm de manière sensiblement identique pour les trois compositions. Ces poudres spinelles synthétisées à 1450°C puis broyées dans les mêmes conditions présentent **des entités granulométriques identiques**. Par la suite, les observations faites sur poudre pourront être commentées en termes de différences liées à des effets de composition chimique ; le paramètre morphologique pouvant être écarté. En conclusion nous pouvons dire que cette technique reste parfaitement adaptée pour rendre compte de l'état d'agglomération de la poudre mais n'est pas suffisante pour des mesures précises de la taille de fines particules. En outre des observations au microscope électronique à balayage viendront compléter cette partie de caractérisation microstructurale des poudres.

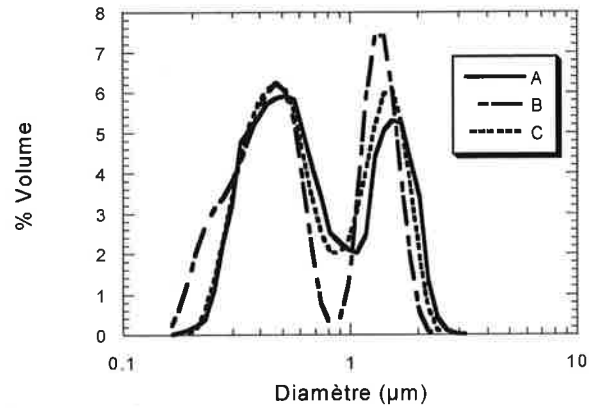


figure I. 3 : Distribution granulométrique différentielle relative aux suspensions A, B et C après broyage et attrition

III.1.2 Surface spécifique :

La surface spécifique de ces poudres a été calculée par la méthode B.E.T et le gaz utilisé est le krypton ; la mesure résulte de l'acquisition de cinq points sur la partie isotherme $V_{\text{adsorbé}} = f$ (pression relative). Les conditions de linéarité étant : $0.05 < P/P_0 < 0.35$ où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'azote à 77K. Les résultats sont reportés dans le tableau I. 3 :

composition	S_{BET} (m^2/g)	prise d'essai (g)	coefficient de corrélation
A	4.19 ± 0.07	0.511	0.9996
B	5.52 ± 0.06	0.501	0.9998
C	5.82 ± 0.05	0.505	0.9998
S30Cr	31.37 ± 0.27	0.505	0.9999

tableau I. 3 : Résultats expérimentaux de la surface spécifique B.E.T sur poudre

Au delà des valeurs brutes, ces résultats montrent que des poudres de composition différente mais préparées dans les mêmes conditions de synthèse présentent une surface spécifique du même ordre de grandeur oscillant autour de $5 \text{ m}^2/\text{g}$. Notons toutefois une très légère tendance à l'augmentation de cette surface spécifique de A à C. La poudre industrielle d'aluminate de magnésium 'S30Cr' commercialisée avec une valeur fournisseur de $32.5 \text{ m}^2/\text{g}$ développe une grande surface spécifique (validée par la mesure expérimentale de $31.37 \text{ m}^2/\text{g}$) : son mode de préparation à basse température à partir de sels d'aluminium et de magnésium

engendre une surface spécifique six fois plus importante comparée à celles obtenues sur les poudres élaborées avec notre procédé de synthèse 'labo'. Nous verrons par la suite que ce paramètre interviendra lors de la mise en forme par pressage. Ainsi, pour une même pression de pastillage des différences de 10 % de densité à cru seront observées.

En faisant l'approximation de grains sphériques il est possible d'estimer une taille moyenne des particules par la formule empirique suivante :

$$S_{\text{BET}} = \left(\frac{3}{R \times d} \right)$$

R étant le rayon de la particule et d la densité de la composition

Appliquée aux trois oxynitrures synthétisés sous azote et considérant la valeur de 3.58 g/cm³ comme densité théorique de la poudre d'aluminate, le rayon théorique de particules sphériques de surface spécifique globalement égale à 5 m²/g serait alors d'environ 0.2 μm.

III.1.3 Phase cristallographique :

La vérification de la présence de la phase spinelle est réalisée par diffractométrie de rayons X. Les diffractogrammes obtenus sur poudre sont effectués à l'aide du système DOSOPHATEX couplé à un diffractomètre à capteur linéaire (PHILIPS), ce dernier étant doté d'une anticathode de cobalt ($\lambda_{\text{K}\alpha}=1.789 \text{ \AA}$).

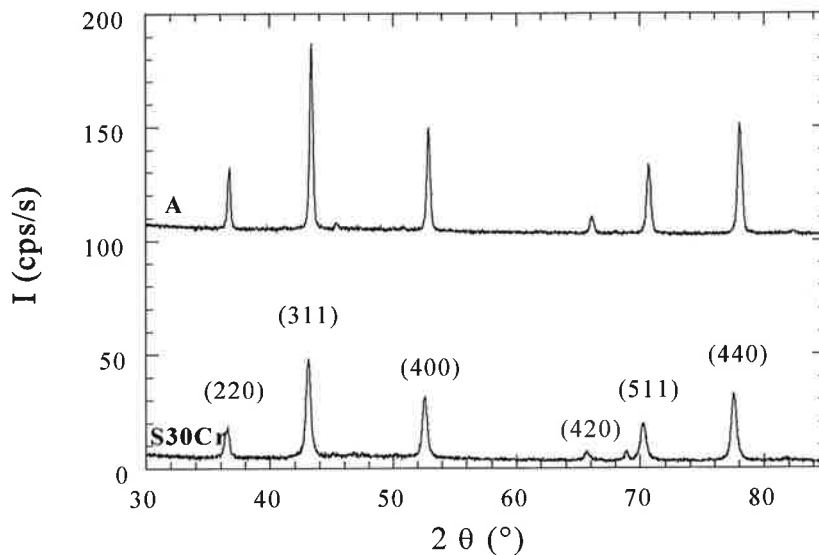


figure I. 4 : Diagramme de diffraction de rayons X de poudres de spinelle
des compositions S30Cr et A

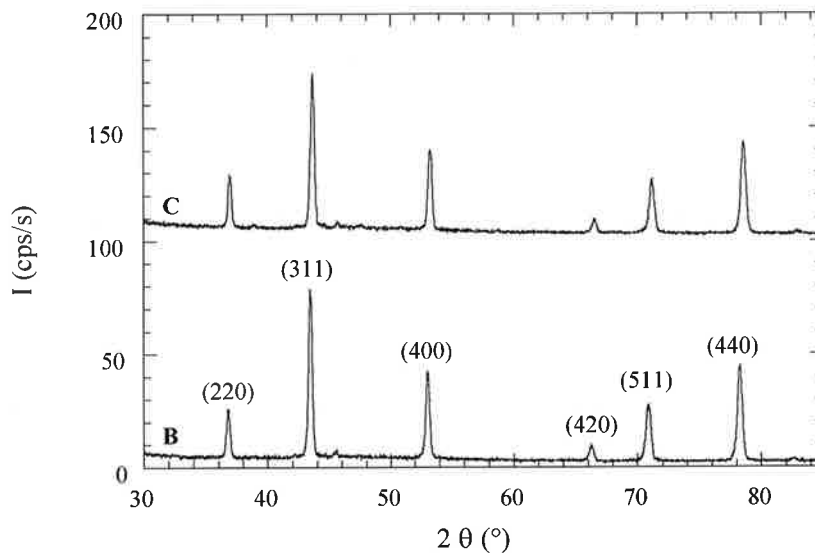


figure I. 5 : Diagramme de diffraction de rayons X de poudres de spinelle
des compositions B et C

La vérification de la phase spinelle sur les composés oxynitrurés est reportée en figures I.4 et I.5 (les spectres étant indexés à l'aide de la fiche JCPDS *21-1152). Notons qu'à présent aucune trace d'AlN n'apparaît sur la composition C après l'opération de lavage ; on retrouve sur les spectres correspondant aux trois oxynitrures les principaux pics diffractants observés sur le composé référence aluminate de magnésium S30Cr avec de plus une intensité relative des pics sensiblement identique pour les quatre composés. Ces clichés de diffraction de rayons X confirment que les poudres obtenues par un procédé de synthèse à 1450°C sous azote se présentent bien sous la forme d'une phase spinelle monophasée. Celle-ci sera explicitée

ultérieurement avec davantage de renseignements structuraux notamment sur l'arrangement cationique ou encore l'état de distorsion de la maille en fonction de la composition.

L'influence de la composition de la solution solide 'MgAlON' sur les spectres de diffraction de rayons X est repris en figure I. 6. Notons le décalage sensible de la position du pic diffractant <400> en fonction de la composition, celui-ci est d'autant plus marqué vers les angles croissants avec les compositions A, B et C en relation avec l'évolution du paramètre de maille. Dans le cas du composé S30Cr ce même pic est parfaitement en accord avec l'indexation référence de la fiche JCPDS.

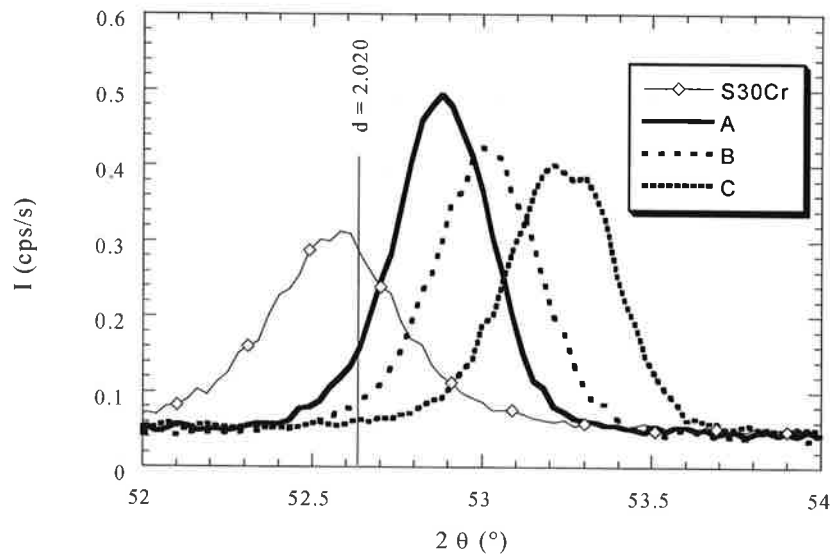


figure I. 6 : Exemple d'observation du décalage de la position du pic diffractant <400> en fonction de la composition

Il est possible de déterminer avec davantage de précision la valeur du paramètre de maille en considérant la position exacte des huit principaux pics diffractants. Une correction par la méthode de la droite des moindres carrés sera apportée à la moyenne arithmétique a_{moy} du paramètre de maille, cette nouvelle valeur affinée sera notée a_0 (tableau I. 4).

composition	S30Cr	A	B	C
a_{moy} (Å)	8.085	8.041	8.024	8.003
a_0 (Å)	8.089	8.044	8.026	7.993

tableau I. 4 : Valeurs moyennes et affinées du paramètre de maille des composés étudiés

La valeur théorique du paramètre de maille du spinelle MgAl_2O_4 stœchiométrique est habituellement référencée à 8.083 Å, les valeurs expérimentales correspondant à notre composé

référence S30Cr s'en rapprochent significativement. Par contre comme supposé au vu des décalages du pic <400> (figure I. 6), le paramètre de maille de la solution solide 'MgAlON' décroît fortement avec la composition (A à C) ; son évolution en fonction de la teneur en AlN et MgO a été déterminée par A.Granon [GRA94] et s'écrit :

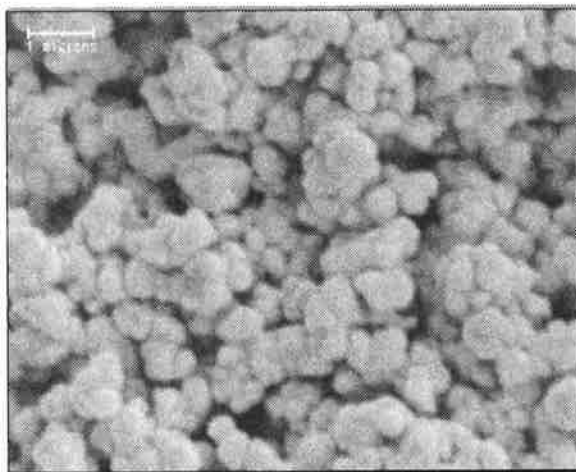
$$a \text{ (\AA)} = 7.900 + 0.375 [\text{MgO}] + 0.150 [\text{AlN}]$$

où [MgO] et [AlN] sont respectivement les concentrations molaires en oxyde de magnésium et en nitrure d'aluminium.

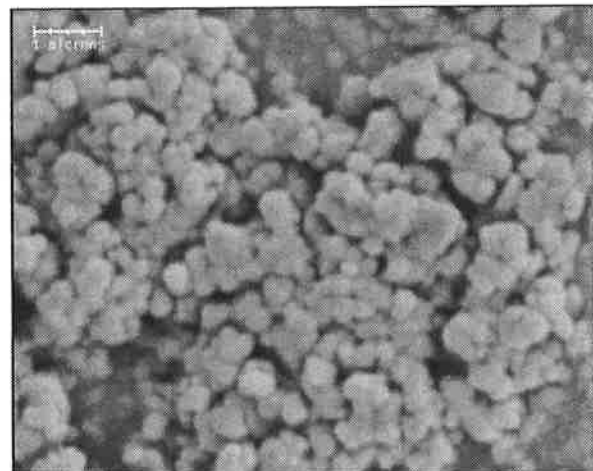
III.1.4 Microscopie électronique e à balayage :

Les poudres d'oxynitrides synthétisées à 1450°C/9h sous azote ont été observées par microscopie électronique à balayage. La taille des cristallites après broyage est submicronique et comprise entre 0.2 et 0.8 µm environ (images I.1 et I.2). Aucune différence notable de taille de grains n'est observée en fonction de la composition.

Les courbes de répartition granulométrique présentées dans le § III.1.1 avaient montré une distribution binodale centrée sur 0.5 et 1.5 µm (figure I. 3). Les clichés MEB confirment ces résultats quant à la taille des cristallites qui sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, ils permettent d'affirmer à juste titre que les particules d'environ 1.5 µm sont en fait constituées de petits agrégats de quelques cristallites.



(a)



(b)

image I. 1 : Observation au microscope électronique à balayage des poudres broyées de 'MgAlON' synthétisées à 1450°C/9h sous azote : (a) composition A (b) composition B

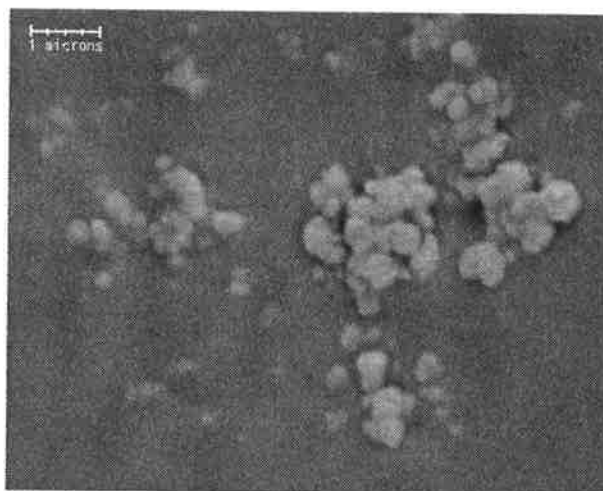
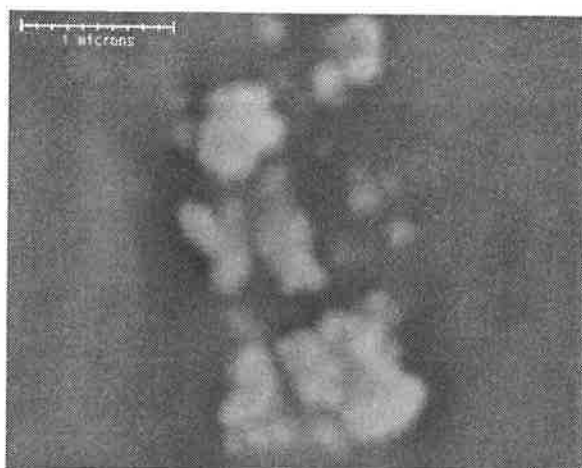
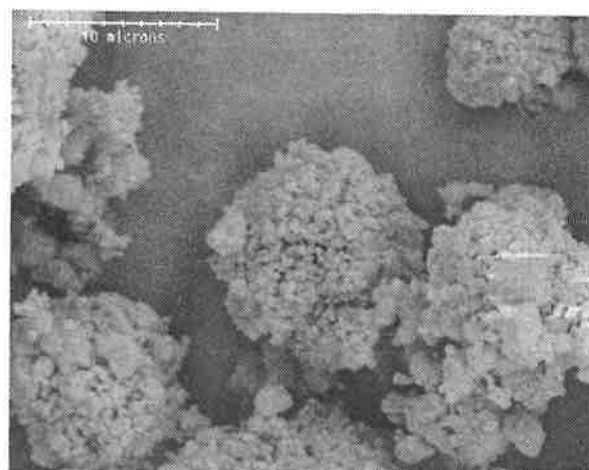


image I. 2 : Observation au microscope électronique à balayage de la composition C synthétisée à 1450°C/9h et broyée

Dans le cas de l'aluminate de magnésium S30Cr, la poudre brute de synthèse présente une taille de grains très fine (< 100 nm) avec des cristallites bien individualisés. Un traitement thermique de recuit identique à celui qui a servi à la synthèse des oxynitrides (1450°C/9h/N₂) modifie considérablement l'aspect microstructural de la poudre : des agglomérats pouvant atteindre jusqu'à 10 μ m sont observés (image I. 3).



(a)



(b)

image I. 3 : Observation au microscope électronique à balayage de la poudre d'aluminate de magnésium S30Cr (a) brute et (b) recuite à 1450°C/9h sous azote

Conclusion : Les poudres de la solution solide d'oxynitride d'aluminium et de magnésium 'MgAlON' obtenues selon un procédé de synthèse à 1450°C/9h sous azote se présentent sous la forme d'une phase de type spinelle monophasée. Leur microstructure est comparable en terme de taille de cristallites (environ 0.5 μ m) et d'état d'agglomération de la poudre (petits agrégats constitués de quelques cristallites). Par la suite, les différences qui sont susceptibles d'apparaître dans la partie de caractérisation des défauts ponctuels pourront donc être interprétées en termes

d'effet de composition, l'influence des paramètres de microstructure et de granulométrie pouvant être écartée.

Le composé stœchiométrique aluminat de magnésium se présente sous forme de fines particules individualisées inférieures à 200 nm, son rôle est de servir de composé référence dans le cadre de l'étude sur le rôle de l'élément azote associé à des composés de type 'MgAlON'.

III.2 DOSAGE ELEMENTAIRE ET CARACTERISATION DE LA NATURE DES LIAISONS CHIMIQUES

III.2.1 Dosage des éléments majoritairement présents :

Le traitement thermique donnant lieu à la formation des composés A, B et C entraîne des réactions parasites en particulier la formation du composé Mg_3N_2 volatil par réaction entre l'AlN et MgO [GRA94]. Dans ces conditions il faut tenir compte d'un appauvrissement en éléments Mg et N sur les composés finaux, il est donc nécessaire de procéder à un dosage élémentaire sur poudre afin d'aboutir précisément à l'écriture de la formulation chimique de chacune des compositions étudiées. Ces essais ont été effectués au Service Central d'Analyse par le laboratoire du CNRS de Vernaison.

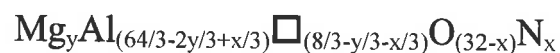
Les éléments métalliques Mg et Al sont dosés à l'aide d'un appareillage ICP/AES (Inductively Coupled Plasma / Atomic Emission Spectrometry) ; le principe est le suivant : les poudres sont dissoutes dans un mélange d'acides (HNO_3 - H_2SO_4) et chauffées aux environs de $100^\circ C$, puis le résidu sec est remis en solution dans 25 ml d'acide chlorhydrique. L'ensemble est nébulisé dans l'argon pour être injecté dans une torche plasma ; les molécules sont cassées et les atomes partiellement ionisés et excités. Le rayonnement lumineux observé lors du retour de ces états à un niveau d'énergie moins élevé est caractéristique de l'élément à doser. L'analyse est réalisée sur la partie émise dans le domaine de l'U.V-visible.

Les éléments O et N sont dosés à l'aide d'un analyseur type LECO. Les échantillons sous forme de poudre sont placés dans un creuset en graphite préalablement dégazé et sont parcourus par un fort courant électrique. Par effet Joule l'échantillon est sublimé, l'oxygène se combine au graphite du creuset pour former du monoxyde de carbone puis après passage sur un réactif à base de CuO il est transformé en dioxyde de carbone qui est finalement détecté par une cellule infrarouge. L'azote est analysé par catharométrie : issu de la combustion il est entraîné par le gaz vecteur hélium puis est mesuré au moyen d'un détecteur à conductibilité thermique équipé de thermistances. La différence de conductibilité des deux gaz ($\kappa_{azote} < \kappa_{oxygene}$) entraîne un déséquilibre du pont de Wheastone qui est proportionnel à la quantité d'azote contenu dans le gaz.

composition	% Mg	% Al	% O	% N
A	11.78	41.53	42.58	1.12
B	8.74	44.99	40.60	3.24
C	5.99	47.16	42.41	4.15
S30Cr	15.94	37.59	47.83	

tableau I. 5 : Dosage par ICP/AES des éléments majoritairement présents (% massique)

Constatons les trois teneurs différentes en azote suivant les trois compositions oxynitrurées mais également des variations sensibles de la concentration en magnésium et en aluminium qui évoluent en sens inverse lorsque l'on rajoute de l'azote dans le système. Autrement dit il n'est pas aisé de vouloir suivre l'influence d'un seul élément dans ce système car la substitution oxygène/azote sur le réseau anionique implique des variations notables de concentrations des éléments métalliques Mg et Al sur le réseau cationique. Il apparaît alors opportun à partir des résultats de ces dosages de pouvoir remonter à l'écriture de la formulation chimique de chacune des quatre compositions étudiées. La procédure de calcul des indices x et y intervenant dans l'écriture de la structure spinelle 'MgAlON' (§ I) est décrite ci-dessous :



Le calcul des indices x et y se fait de la façon suivante : chaque pourcentage massique (donné par le dosage) est divisé par la masse molaire de l'élément correspondant. Rappelons que cette dernière vaut : $M=136 +6y +7x$. On détermine ainsi n_{Mg} , n_{Al} , n_{O} et n_{N} . La somme des valeurs de n_{Mg} et de n_{Al} fixe le nombre total de moles relatif aux cations, celle de n_{O} et n_{N} le nombre total de moles relatif aux anions.

Les valeurs de x et de y sont ensuite calculées de la façon suivante :

$$x = n_{\text{N}} \times \left(\frac{4}{n_{\text{anions}}} \right) \quad (n_{\text{anions}}=n_{\text{O}}+n_{\text{N}})$$

$$y = n_{\text{Mg}} \times \left(\frac{3}{n_{\text{cations}}} \right) \quad (n_{\text{cations}}=n_{\text{Mg}}+n_{\text{Al}})$$

Appliquons cette méthodologie aux quatre compositions étudiées. Parallèlement la densité théorique est calculée comme suit :

$$d_{\text{théo}} = \frac{M \times Z}{N \times V}$$

Z = 8 nombre de motifs dans la maille spinelle

N = $6.02 \cdot 10^{23}$ atomes/mole

V = $(a_0)^3$ en cm^3

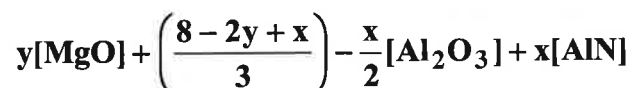
Le tableau I. 6 reprend les calculs des indices x et y, de la densité théorique $d_{\text{théo}}$ ainsi que la masse molaire M de chacune des compositions retenues. Une formulation de l'écriture chimique de la solution solide 'MgAlON' est proposée :

	indice x	indice y	formulation chimique de la phase spinelle	$d_{\text{théo}}$ (g/cm^3)	M (g/mol)
A	0.117	0.726	$\text{Mg}_{0.726}\text{Al}_{2.222}\square_{0.052}\text{O}_{3.883}\text{N}_{0.117}$	3.604	141.175
B	0.333	0.538	$\text{Mg}_{0.538}\text{Al}_{2.419}\square_{0.043}\text{O}_{3.667}\text{N}_{0.333}$	3.639	141.559
C	0.402	0.374	$\text{Mg}_{0.374}\text{Al}_{2.551}\square_{0.075}\text{O}_{3.598}\text{N}_{0.402}$	3.671	141.058
S30Cr	0	0.969	$\text{Mg}_{0.969}\text{Al}_{2.021}\square_{0.010}\text{O}_4$	3.561	141.814

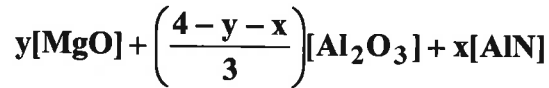
tableau I. 6 : Principaux résultats issus du dosage chimique des solutions solides étudiées

Conformément à notre attente, dans le cas des compositions oxynitrurées A, B et C les teneurs en azote mesurées sont différentes. Les variations de concentration en lacunes cationiques sont moins notables que celles relatives aux taux d'azote, elles restent toutefois nettement supérieures à celle de l'aluminate de magnésium quasi stœchiométrique. Par ailleurs la diminution du paramètre de maille observée (tableau I. 4) avec la teneur en azote croissante se traduit par une augmentation sensible de la densité théorique des poudres nitrurées. Ces valeurs serviront par la suite pour l'estimation de calcul du taux de densification.

En tenant compte de l'écriture chimique de la solution solide 'MgAlON' (cf. § I), il est possible de remonter à l'écriture de la réaction des trois constituants de départ. Elle peut se mettre sous la forme :



ou encore :



Les concentrations molaires en MgO et AlN se définissent comme suit :

$$[\text{MgO}] = \frac{y}{y+x + \left(\frac{4-y-x}{3}\right)} = \frac{3}{2} \times \left(\frac{y}{x+y+2}\right)$$

$$[\text{AlN}] = \frac{x}{y+x + \left(\frac{4-y-x}{3}\right)} = \frac{3}{2} \times \left(\frac{x}{x+y+2}\right)$$

La relation liant le paramètre de maille en fonction de la composition se déduit des deux équations de plan relatives aux solutions solides AlON- γ et MgAl₂O₄ (cf. III.1.3) et s'écrit :

$$a (\text{Å}) = 7.900 + 0.375[\text{MgO}] + 0.150[\text{AlN}]$$

composition	valeur expérimentale (Å)	valeur calculée (Å)
A	8.044	8.053
B	8.026	8.031
C	7.993	8.008
S30cr	8.089	8.084

tableau I. 7 : Comparaison des valeurs expérimentale et calculée du paramètre de maille

Les paramètres de maille calculés d'après l'équation de plan sont en bon accord avec les valeurs expérimentales ($\Delta_{\text{max}} = 0.015\text{Å}$). Pour les compositions nitrurées ils diminuent avec une teneur en azote croissante. Ceci se confirme au vu des valeurs des coefficients (0.375 et 0.150 respectivement pour [MgO] et [AlN]) où l'influence de la teneur en oxyde de magnésium sur le paramètre de maille est prépondérante. Des trois compositions, A est celle qui a le paramètre de maille le plus élevé (8.053Å), il est obtenu pour une forte valeur de la concentration en oxyde de magnésium (38% mol).

III.2.2 Dosage des éléments traces :

L'estimation de la nature et de la teneur des impuretés présentes dans nos compositions est d'une grande importance pour l'interprétation des résultats liés à l'étude des défauts ponctuels. Ce sont en effet elles qui, même présentes à l'état de traces, peuvent être rendues responsables de

l'apparition de raies ou de bandes d'émission en analyse spectrale. La difficulté majeure est de trouver une technique suffisamment sensible pour mesurer des teneurs de quelques ppm.

Dans un premier temps, les mesures ont été réalisées à l'aide de l'appareillage ICP-AES, les valeurs recueillies ne nous sont pas apparues d'une grande fiabilité ; la méthode ne semble pas bien adaptée à la mesure de telles teneurs qui se situent dans la limite de détection de l'appareillage. De plus le choix d'un étalon n'est pas chose aisée pour l'analyse quantitative. L'attaque acide n'apparaît pas également optimale, les poudres oxynitrurées sédimentent partiellement empêchant certaines particules de remonter dans le nébuliseur et ainsi ne subissent pas d'ionisation par la torche à plasma. La mesure n'est alors pas représentative de l'ensemble de l'échantillon à doser.

Des essais de diminution du taux de dilution ou d'augmentation du caractère acide du mélange n'ont pas non plus permis d'aboutir à une bonne dissolution. Face à ce problème, une seconde série de dosages a été entreprise par spectrométrie de fluorescence X. Cette technique physique permet entre autres l'analyse sur poudre ou fritté, les résultats apparaissent sous forme d'intensité (kcps/sec) qu'il faut transcrire en teneur massique ; d'où la nécessité de se référer à un échantillon étalon dont on connaît bien les pourcentages massiques en impuretés. La poudre industrielle S30Cr nous a été livrée avec les teneurs en éléments traces (tableau I. 1), toutes les mesures d'intensité des autres compositions seront donc comparées à ces données fournisseurs.

La poudre à doser est légèrement compactée avant d'être soumise au rayonnement de type RX, la profondeur de pénétration de ce dernier dans l'échantillon peut être estimée en tenant compte de la valeur des coefficients d'absorption massique mis en jeu. Elle est de l'ordre de quelques dixièmes de mm pour l'ensemble des échantillons et varie très peu d'une composition à l'autre ; la zone concernée par le dosage apparaît suffisamment conséquente pour que la mesure soit représentative à l'échelle macroscopique de l'ensemble de l'échantillon à doser.

Cette analyse permettra, au delà des valeurs obtenues qu'il faut considérer à titre indicatif, de suivre de façon comparative pour chacune des compositions leur état de pureté.

Les éléments à doser que nous avons retenus sont ceux habituellement rencontrés dans la littérature et appartiennent à la famille des éléments de transition (dont la sous couche 3d est incomplète).

commenterons ces variations en essayant de les relier avec d'éventuelles modifications (structurale ou de composition) propres aux composés étudiés.

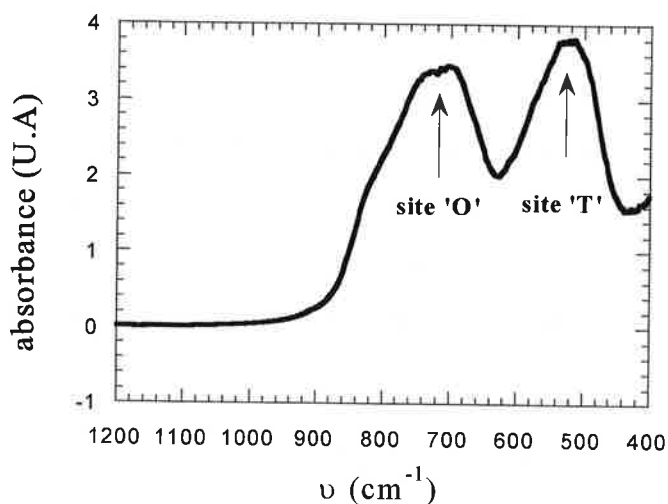


figure I. 8 : Spectre FTIR affiné sur le composé stœchiométrique $MgAl_2O_4$

Le rapport signal/bruit du spectre de la figure I. 8 est considéré comme satisfaisant lorsqu'il dépasse la valeur de 2, condition largement atteinte dans notre cas. Les deux pics d'absorption enregistrés sont communément associés à deux modes bien distincts de vibration [PAR98], [LEP91] : le premier vers 710 cm^{-1} correspond aux vibrations de '**stretching**' des octaèdres AlO_6 alors que le second pic vers 520 cm^{-1} est attribué aux vibrations de '**stretching**' des tétraèdres MgO_4 . Videau et al. [VID97] ont observé ce même épaulement vers 550 cm^{-1} en étudiant la substitution oxygène/azote sur un alumino-silicate de magnésium Mg-Si-Al-O-N. On peut noter également un épaulement de faible intensité vers 800 cm^{-1} associé à des combinaisons de fréquence. Ce spectre servira de référence à l'étude comparative menée sur les trois composés oxynitrurés.

La figure I. 9 reprend les spectres FTIR des trois compositions oxynitrurées A, B et C :

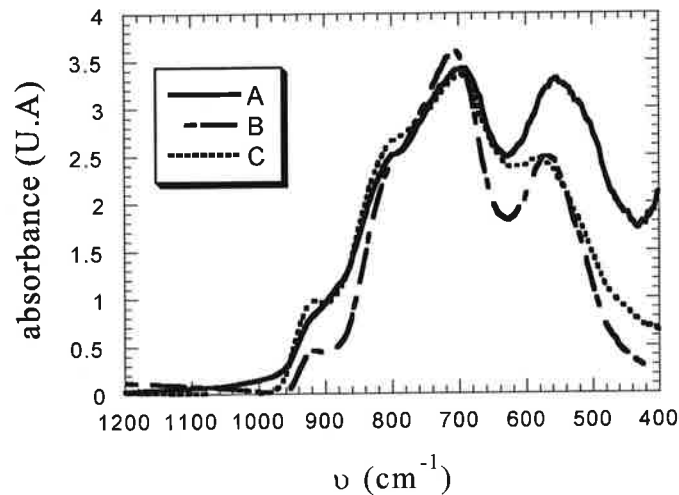


figure I. 9 : Spectres FTIR correspondant aux trois compositions A, B et C

A nouveau, deux bandes d'absorption assez larges sont parfaitement perceptibles et sont comparables à celles enregistrées sur l'aluminate industriel. Néanmoins, il semble que celle correspondant à la vibration des tétraèdres MgO_4 soit, cette fois-ci, sensiblement décalée vers des nombres d'ondes plus élevés (560 cm^{-1} contre 520 cm^{-1} dans le cas de l'aluminate). La bande vers 700 cm^{-1} est par contre commune à tous les spectres en terme d'intensité et de position. L'introduction d'azote, qui entraîne des modifications locales de l'environnement des deux cations, affecte principalement les vibrations de l'entité MgO_4 .

Notons également la présence plus ou moins marquée suivant les compositions **d'un épaulement vers 920 cm^{-1}** d'intensité relative variable lorsque l'on passe des compositions A à B à C. Cet épaulement n'a à aucun moment été observé sur les spectres FTIR de l'aluminate de magnésium (référence 0%N), nous essayerons par la suite de confirmer que **cette présence est étroitement liée à l'existence de l'élément azote** au sein du réseau anionique de la structure spinelle.

III.2.3.3 Identification de l'épaulement à 920 cm^{-1} :

Pour cela deux composés également de structure spinelle serviront de référence : le premier est une poudre d'oxynitride d'aluminium ($\text{AlON-}\gamma$) préparée par mélange d'alumine corindon et de nitrure d'aluminium (66%mol d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ et 33%mol d' AlN) ; la synthèse a lieu à une température de 1700°C pendant 3 heures sous atmosphère statique d'azote et aboutit à un composé monophasé (vérification par DRX). La seconde composition retenue est une alumine γ industrielle (BAIKOWSKI).

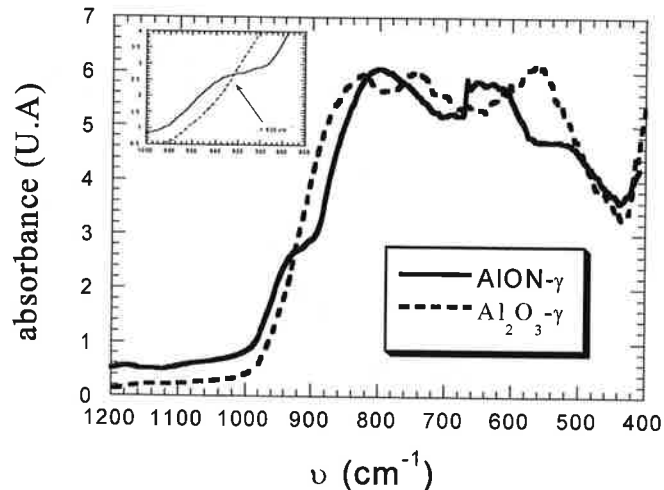


figure I. 10 : Spectres FTIR des deux composés références AlON- γ et Al₂O₃- γ

Le spectre FTIR correspondant à l'AlON- γ laisse apparaître à nouveau très clairement l'épaulement vers 920 cm⁻¹ alors qu'il est totalement absent sur l'Al₂O₃- γ . Cette même tendance a été observée par J.Sappei sur un AlON- γ synthétisé dans les mêmes conditions [SAP89]. Notons également que c'est la vibration liée aux sites T qui est sensible à la substitution O/N. D'un point de vue cristallographique, ces deux composés de structure spinelle ne possèdent qu'un seul cation qui se répartit sur les deux sites O et T. La différence structurale essentielle se situe dans l'occupation du réseau anionique : dans un cas l'oxygène seul se répartit aux sommets de la maille cubique (Al₂O₃- γ) alors que pour l'oxynitride il y a compétition entre les anions O²⁻ et N³⁻ au niveau de l'occupation du réseau anionique. Ces derniers ont un rayon ionique nettement supérieur à celui de l'oxygène (+20%), une telle substitution sur le réseau anionique doit par conséquent modifier l'environnement local de l'aluminium lié à un étirement de la maille élémentaire. En spectroscopie d'absorption infrarouge, la position d'une bande dépend étroitement de l'électronégativité des atomes voisins et son déplacement est lié à des modifications de l'environnement. Cet épaulement significatif semble identique en position et en intensité à celui rencontré sur les compositions A, B et C.

III.2.3.4 Etat des connaissances et bilan de l'étude FTIR :

L'analyse des spectres infrarouge menée sur des composés de structure spinelle a permis de recueillir des informations nouvelles en vue de l'amélioration de la connaissance de la solution solide 'MgAlON' : dans un premier temps les modes de vibration rencontrés dans la structure spinelle aluminatée de magnésium sont parfaitement identifiés : ces résultats sont

conformes et en adéquation avec les caractéristiques cristallographiques d'une telle maille : les deux sites cationiques référencés dans cette structure (octaédrique et tétraédrique) présentent deux bandes d'absorption bien distinctes et correspondent à deux modes identiques de vibration ('stretching'). Ces mêmes constatations se retrouvent et s'appliquent également aux solutions solides 'MgAlON' ; des différences notables apparaissent toutefois sur la position des bandes de vibration principales. En effet, il semble que l'introduction d'azote en lieu et place de l'oxygène au sein du réseau anionique de la structure spinelle affecte principalement la bande d'absorption liée à la vibration des sites T (décalage d'environ 40 cm^{-1}). Un autre fait marquant est l'apparition d'un épaulement vers 920 cm^{-1} qui ne se retrouve que dans les composés spinelles où l'azote se substitue à l'oxygène (présence dans l'AlON- γ , absence dans l'Al₂O₃- γ). Une telle substitution influence l'environnement local de l'aluminium ainsi que la charge des sites voisins (à chaque substitution O/N création d'un excédent de charge négative) ce qui se répercute sur les vibrations de la structure enregistrées en infrarouge. A ce stade une étude spécifique serait nécessaire afin d'attribuer la vibration enregistrée à 920 cm^{-1} pour comprendre les modifications apportées à la structure par adjonction d'azote sur le réseau anionique.

III.2.4 Résonance magnétique nucléaire ¹ :

L'écriture précise de la formulation chimique de la solution solide 'MgAlON' passe par une amélioration des connaissances liées à la répartition atomique des éléments constituant cette phase. L'identification de l'environnement local des atomes présents dans la maille élémentaire apparaît être un paramètre riche d'enseignements pour la compréhension du rôle de l'élément azote sur de tels matériaux. A ce titre, nous insisterons sur la méthode d'investigation choisie pour la quantification du désordre structural ; au préalable quelques brefs rappels sur la maille spinelle justifieront l'existence de l'inversion cationique inhérente aux positions des atomes d'aluminium et de magnésium.

III.2.4.1 Rappels de quelques caractéristiques de la maille spinelle :

La structure spinelle idéale possède deux sites cationiques possibles : l'un au centre d'un octaèdre AlO₆ et l'autre au centre d'un tétraèdre MgO₄. Les environnements qu'occupent les atomes d'aluminium et de magnésium sont les sites 8a (tétraédrique) et 16d (octaédrique) de symétries locales respectivement 43m et 3m. Le premier correspond à une symétrie locale appartenant au système cubique T_d et le second au système trigonal D_{3d}. Cette structure spinelle

¹ Toutes les mesures de RMN ont été réalisées par G.Silly (laboratoire de physique de l'état condensé de l'Université du Mans) que nous remercions à cette occasion.

peut toutefois 'dévier' de l'idéalité en présentant une inversion partielle dans l'occupation des sites octaédrique (O) et tétraédrique (T). En effet, comme l'illustre la figure I. 11, l'aluminium peut partiellement se positionner en site T et parallèlement le magnésium en site O. Il en résulte l'apparition d'un désordre structural cationique qui se caractérise par l'existence **d'un taux d'inversion donné** et noté **i**.

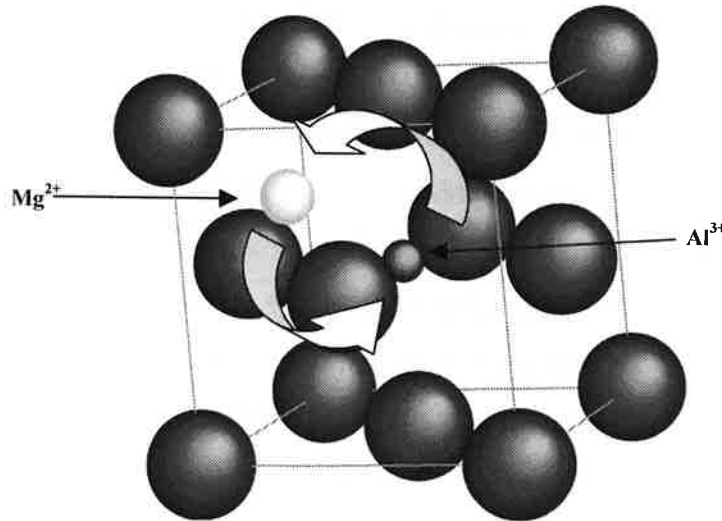


figure I. 11 : Illustration de la permutation possible entre les deux cations de la structure spinelle

Si l'on prend en compte ce désordre cationique, la formule générale de la structure spinelle devient alors :



Connaissant les proportions d'aluminium en site O et T elle permet de déterminer rapidement le paramètre *i* par la relation suivante :

$$i = 2x_{\text{T}}$$

où x_{T} représente la fraction d'aluminium en site T :

Pour les composés oxynitrurés A, B, C et pour des raisons que nous verrons ultérieurement, cette équation n'est a priori plus tout à fait exacte dans l'absolu. Le calcul de *i* sera déterminé à partir de la proportion relative des cations Al^{3+} en position tétraédrique AlX_4 (avec X=O et/ou N).

III.2.4.2 Quelques rappels de RMN :

La Résonance Magnétique Nucléaire RMN est une technique de spectroscopie puissante permettant de suivre localement l'environnement immédiat d'atomes ; dans notre cas il paraît essentiel de suivre plus précisément le proche entourage de l'atome d'aluminium. Les résultats

présentés ultérieurement concernent le noyau ^{27}Al de spin $I=5/2$, dont la fréquence de résonance est de l'ordre de 78 MHz avec un champ magnétique de 7 T. Les spectres enregistrés présenteront en abscisse des valeurs numériques de déplacement chimique δ indépendantes de la valeur du champ statique appliqué, l'unité dans laquelle seront annoncés les résultats concernant le déplacement chimique δ est le ppm (partie par million). δ est lié à la fréquence de résonance ν par la relation :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} 10^6$$

où ν_0 est une fréquence de référence, égale ici à la fréquence de résonance de ^{27}Al dans $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ en solution d'acide nitrique (référence communément utilisée).

^{27}Al ayant un spin nucléaire supérieur à 1/2, est un noyau quadripolaire ; c'est à dire que l'hamiltonien quadripolaire (qui dépend de l'organisation des charges électriques dans son environnement) est à prendre en considération pour déterminer les niveaux d'énergie entre lesquels les transitions RMN ont lieu.

Une étude complète en RMN sur une solution solide telle que l'oxynitrate d'aluminium et de magnésium 'MgAlON' ne peut se concevoir sans une bonne connaissance du composé dont elle dérive (MgAl_2O_4). Les spinelles naturels ont été formés lentement à des températures très inférieures à 700°C. Ils sont très probablement à l'équilibre à l'ambiante et correspondent à des taux d'inversion nuls (quasi idéalité dans l'occupation des sites O et T). Au delà de 700°C, cet équilibre est modifié et des taux d'inversion très significatifs sont enregistrés. Dernièrement Kashii et al. se sont intéressés à cette particularité propre au spinelle MgAl_2O_4 naturel, ils ont pour cela procédé à des cinétiques de recuit à 700°C et enregistré les variations d'occupation des sites O et T par les atomes d'aluminium [KAS99]. Trois sites principaux d'occupation par les atomes d'aluminium ont été répertoriés : sur le matériau non recuit le premier site de **type T** très faible en intensité (2%) est situé vers $\delta=70$ ppm puis deux sites de **type O** formant un **doublet** localisé autour de **0 ppm**. En faisant varier le temps de recuit jusqu'à 24 heures ils ont montré un accroissement progressif de l'intensité relative de la raie de type T au détriment de celle propre à l'environnement de type O, mettant ainsi en évidence l'apparition d'un état de moins en moins ordonné avec le temps de recuit. Ces valeurs de déplacement chimique serviront de point de référence à l'interprétation des spectres de RMN de la solution solide 'MgAlON'.

III.2.4.3 La méthode de haute résolution de rotation à l'angle magique :

Les spectres obtenus dans les composés solides sont toujours larges, les différentes raies que l'on cherche à observer se superposent souvent et la mauvaise résolution empêche d'en tirer

beaucoup d'enseignements. Les méthodes de haute résolution ont pour objectif d'affiner les raies pour restituer la résolution souhaitée. La technique de 'haute résolution de rotation à l'angle magique' consiste à faire tourner un rotor contenant la poudre à haute vitesse (maximum 15kHz) ce qui a pour conséquence de moyenner les interactions et de supprimer, au 1^{er} ordre, l'interaction quadripolaire. En contre partie les spectres présentent « des bandes de rotation » qui sont des répliques périodiques des raies recherchées ; la périodicité étant la fréquence de rotation. La raie statique représente l'enveloppe de ces bandes de rotation.

III.2.4.4 Interprétation des premiers résultats :

La figure I. 12 (a) présente les spectres complets des compositions étudiées. Deux, voire trois transitions centrales additionnées d'une quinzaine de bandes de rotation associées aux transitions satellites sont perceptibles. Cela a pour conséquence immédiate de pouvoir affirmer que les noyaux ^{27}Al ne sont pas en symétrie cubique puisque l'interaction quadripolaire est nettement visible. La figure I. 12 (b) met en évidence les trois transitions centrales qui seront détaillées plus précisément par la suite. La fréquence de rotation du rotor est de 14286 Hz.

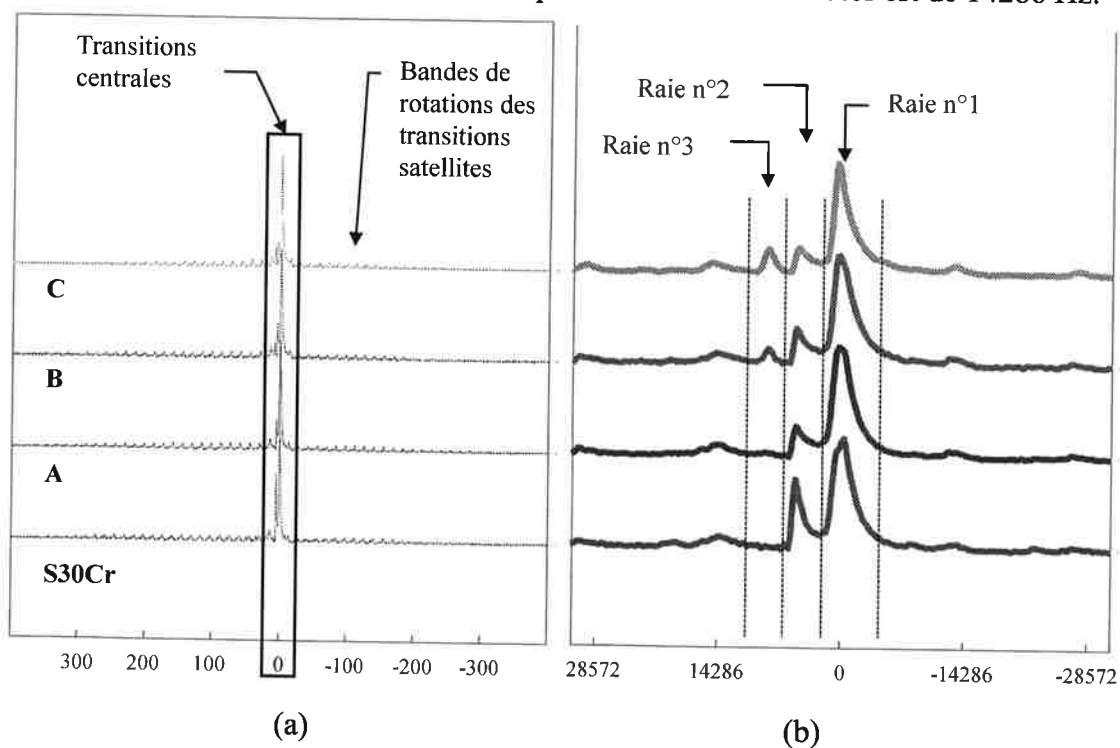


figure I. 12 : Spectres de résonance de ^{27}Al sur les 4 composés

a) spectres complets (graduations en kHz)

b) zoom sur les transitions centrales, les graduations sont en Hz (les bandes correspondant aux transitions satellites ne sont pas repérées)

En ce qui concerne les résultats présents, seules les informations contenues dans les transitions centrales ont été recherchées. Elles permettent déjà de repérer les valeurs de déplacement chimique, donc d'identifier les sites et de se rendre compte de l'effet de l'interaction quadripolaire (via la forme des raies qui est due à la contribution de l'hamiltonien quadripolaire au second ordre, contribution non supprimée par la rotation à l'angle magique). En déterminant les aires sous les raies de chaque transition centrale, il est possible de déterminer les pourcentages d'occupation des différents sites. Les spectres ont été simulés avec une version améliorée du logiciel Winif de BRUKER.

Une première remarque importante est que, même dans le composé S30Cr où l'on est proche de la stœchiométrie, les formes de raies sont telles que si l'on se contente de celles-ci au vu des données cristallographiques la simulation n'est pas bonne. La figure I. 13 représente le meilleur ajustement possible respectant la symétrie cubique pour le site tétraédrique et la symétrie axiale pour le site octaédrique.

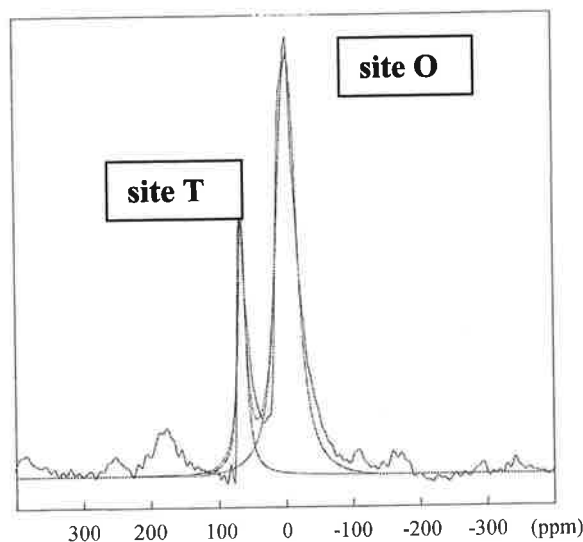


figure I. 13 : Exemple de simulation sur le composé S30Cr

On constate expérimentalement une dissymétrie des raies qui présentent une traînée sur leur droite caractéristique de la présence de plusieurs contributions quadripolaires.

Les valeurs de déplacement chimique pour l'aluminium en coordinence O et T de spinelle synthétique sont parfaitement répertoriées dans la littérature [MAS90] :

- pour le site octaédrique le déplacement chimique de ^{27}Al se situe dans la plage allant de -20 à 20 ppm.
- pour le site tétraédrique le déplacement chimique de ^{27}Al se situe dans la plage allant de 40 à 80 ppm.

Ces données correspondent bien aux valeurs trouvées pour le composé S30Cr, avec des déplacements chimiques compris entre 10 et 20 ppm pour les atomes d'aluminium en coordination octaédrique et compris entre 65 et 75 ppm pour la coordination tétraédrique.

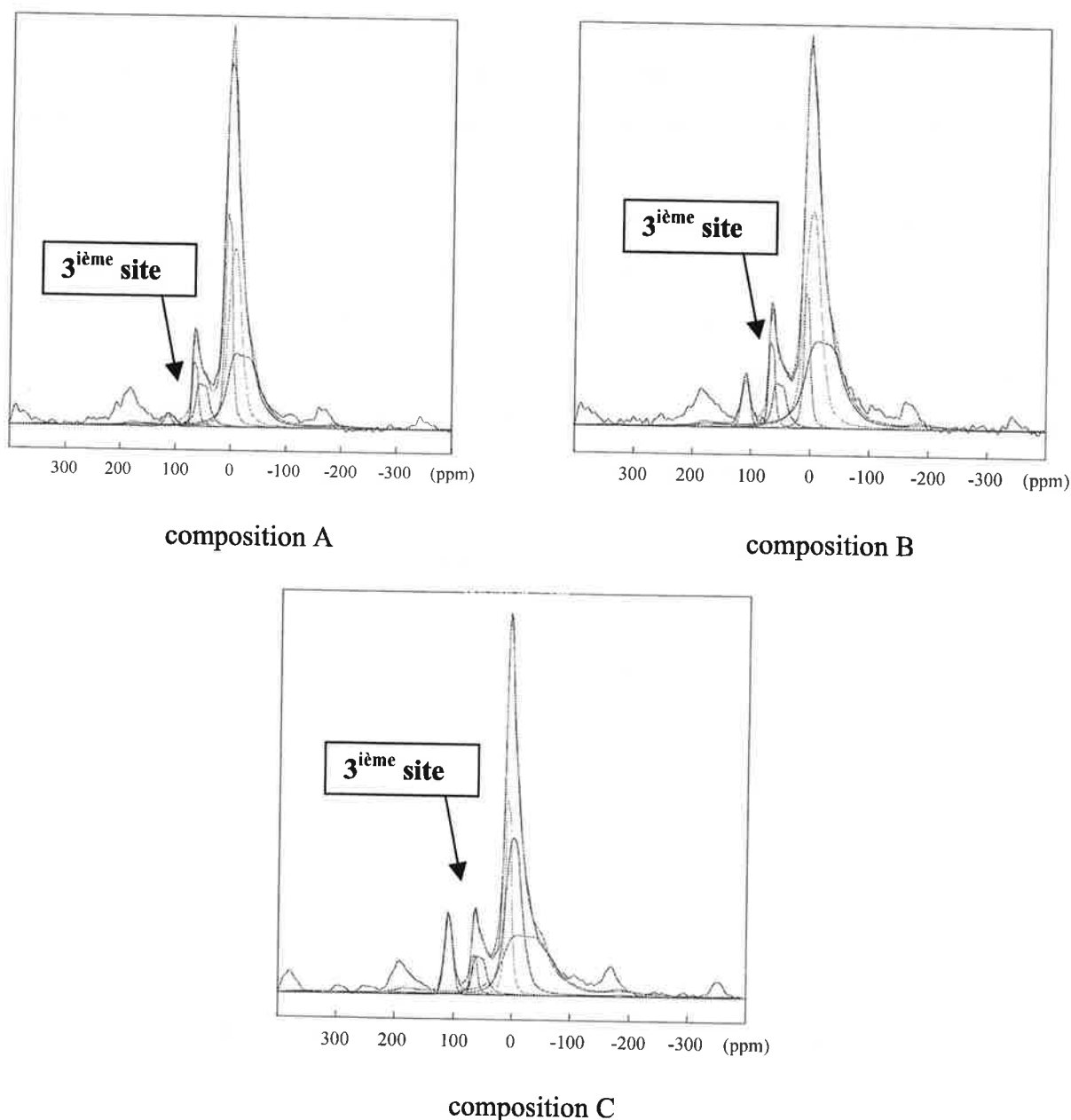


figure I. 14 : Spectres de résonance de ^{27}Al sur les composés oxynitrurés A, B et C

Le phénomène de dissymétrie des raies observé sur le composé S30Cr semble s'amplifier avec la quantité d'azote introduite dans la maille. La raison la plus probable est que l'on crée ainsi de plus en plus de distorsions par la présence d'azote. Partant de ces considérations, les simulations ont été réalisées de façon à mettre le nombre minimum de contribution sous chaque raie pour simuler correctement les spectres de chacune des compositions. En définitive, la raie tétraédrique est décomposée en deux contributions et la raie octaédrique en trois. Sur la figure I. 14 une troisième raie apparaît dans les échantillons A, B et C avec une valeur de déplacement

chimique nettement plus élevée (de l'ordre de 110 à 120 ppm). A aucun moment cette raie n'a été observée sur l'aluminate de magnésium ; à ce stade de l'étude la seule certitude est qu'il existe une corrélation entre la présence d'azote et l'intensité de cette troisième raie qui augmente sensiblement avec la quantité d'azote introduite dans la maille.

La préoccupation première de cette série d'analyse est de pouvoir estimer le désordre structural au sein de la famille spinelle, les simulations de ces premiers résultats ont pu permettre de chiffrer aisément le taux d'inversion sur les quatre composés étudiés.

Les données sont rassemblées dans le tableau I. 9 ci-dessous :

échantillon	Al en site O (%)	Al en site T (%)	autre site (%)	valeur de i estimée
S30Cr	78.0	22.0	0	0.44
A	86.0	13.0	1.0	0.28
B	84.0	12.5	3.5	0.32
C	84.0	9.5	6.5	0.32

tableau I. 9 : Principales données issues des résultats expérimentaux des spectres de RMN²⁷Al

Il en ressort que le désordre cationique se situe à mi chemin entre le spinelle normale et l'arrangement cationique aléatoire. Le calcul de i pour les composés A, B et C doit tenir compte du pourcentage d'occupation par l'atome d'aluminium d'un troisième site (qui fera l'objet d'une identification ultérieure plus précise), sa valeur reste alors sensiblement constante avec la teneur en azote. Autrement dit, il semble que la substitution oxygène/azote privilégie l'occupation du site octaédrique par l'aluminium, ce qu'il faut pondérer par l'apparition d'un nouveau site dont la nature reste à préciser.

III.2.4.5 Identification de la raie vers 110 ppm :

La corrélation supposée entre l'existence de cette raie et la présence d'azote dans le matériau passe obligatoirement par l'étude et l'analyse d'autres spectres de RMN. De la même manière que lors de l'identification de l'épaule à 920 cm⁻¹ par la technique de spectroscopie d'absorption infrarouge (§ III.2.3.3) des composés références ont fait l'objet d'acquisition de spectres de RMN dans les mêmes conditions opératoires que ceux présentés précédemment : parmi les composés retenus citons deux alumines (α et γ), un oxynitride d'aluminium γ monphasé, le nitride d'aluminium et le composé référence S30Cr recuit à 1450°C/9h sous azote. Le tableau I. 10 reprend les pourcentages d'occupation des sites en présence :

échantillon	Al en site O (%)	δ (ppm)	Al en site T (%)	δ (ppm)	autre site (%)	δ (ppm)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$	100	13.6	0		0	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$	80.5	14.4	19.5	79.4	0	
AlN	0		0		100	112.9
AlON- γ	94	14.6	5	70.4	1	111.0
S30Cr recuit	88	13.4	12	72.1	0	

tableau I. 10 : Taux d'occupation des sites (%) et valeur du déplacement chimique δ (ppm) des composés de référence

- **Cas des deux aluminés :**

Les deux phases sont de structures connues. La phase α ne comporte que des sites O, ce en quoi le spectre RMN est en parfait accord avec une raie à 13.5 ppm. La symétrie locale est 3, donc axiale et là encore les simulations vont dans le même sens. En ce qui concerne la phase spinelle γ l'occupation des sites se répartit approximativement de la façon suivante : 80 % des Al sont en site O contre 20 % en site T.

- **Cas de l'aluminate de magnésium S30Cr recuit :**

La résolution du spectre a augmenté par rapport à l'échantillon brut non recuit ; la cristallinité est vraisemblablement meilleure et la taille de grains après recuit doit être sensiblement augmentée. Davantage d'atomes d'aluminium sont à présent positionnés en site O (88% contre 78 pour le composé non recuit) ; autrement dit le désordre structural est moins important après recuit (24% contre 44%) ce qui limite la présence de sites métastables Al_{Mg}^0 ou Mg_{Al} dans la maille. Ces constatations seront davantage explicitées dans les commentaires des expériences de spectroscopie optique lors de la dernière partie de ce chapitre.

- **Cas du nitrure d'aluminium AlN :**

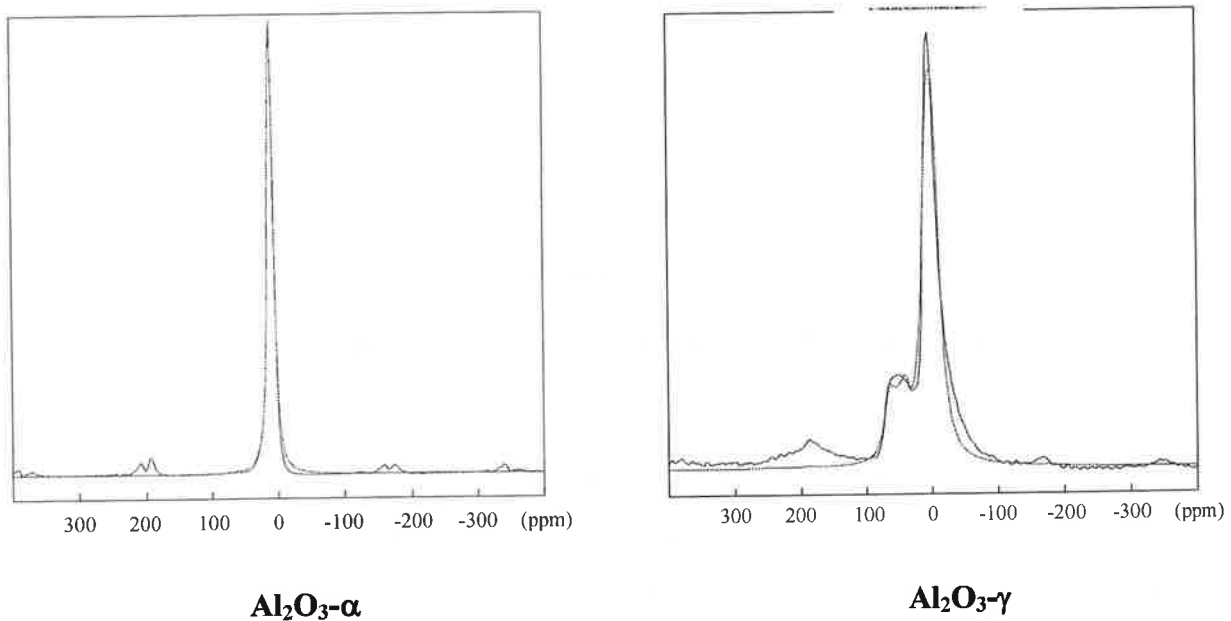
Là encore la structure est connue (groupe d'espace $\text{P6}_3\text{mc}$) et l'aluminium occupe un site de symétrie 2b avec 50% d'occupation des sites T. La simulation ne pose pas de problèmes particuliers, y compris pour les transitions satellites. La raie unique se positionne à 113 ppm si l'on tient compte de l'interaction quadripolaire ou à 111 ppm si elle est simulée par une fonction type Gaussienne/Lorentzienne. Cette raie correspond donc bien au site non identifié dans la première série d'expériences sur les 'MgAlON' (§ III.2.4.4), dans le cas d'AlN il ne peut s'agir que d'atomes d'aluminium en **site tétraédrique avec un environnement azote de type AlN_4** . D'autres auteurs ont enregistré cette raie à 114 ppm sur du nitrure d'aluminium obtenu d'après

deux procédés de synthèse différents (carbonituration et réaction entre une amine et un halogénure d'aluminium) [POR97]. La nature de ce troisième site sera à nouveau commentée par la suite.

- **Cas de l'oxynitride d'aluminium AlON- γ :**

La teneur en azote dans ce composé monphasé est de 6.5% d'azote ; la simulation laisse apparaître que 99 % des atomes d'aluminium sont positionnés dans les sites clairement identifiés précédemment (octaédrique et tétraédrique) ; seul 1% d'entre eux correspond au troisième site observée sur l'AlN ($\delta = 111$ ppm). Notons que ce composé qui a une teneur en azote nettement supérieure par rapport au composé C (6.6% contre 4.1% pour C) voit ses atomes d'aluminium n'occuper que 1% du troisième site contre 9.5% dans le cas du composé C. Les variations des valeurs de déplacement chimique δ restent faibles : 113 et 111 ppm pour Al dans AlN et AlON- γ contre 108 ppm pour les 'MgAlON'. Elles peuvent se justifier par de petites fluctuations de distance interatomique et l'incertitude de la mesure (de l'ordre de 10 ppm maximum).

La figure I. 15 reprend l'ensemble des spectres de résonance des composés références précédemment commentés.



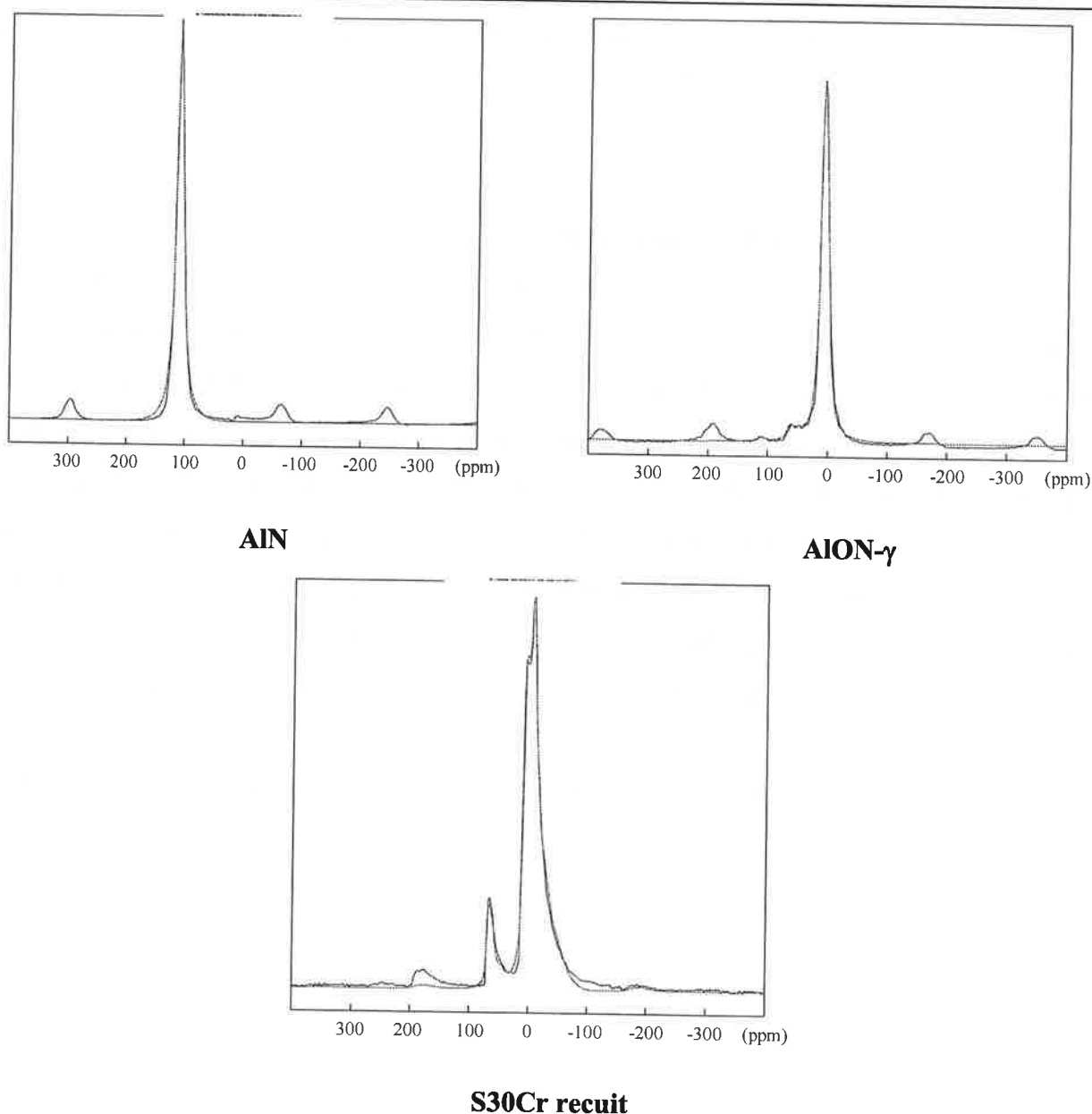


figure I. 15 : Spectres de résonance de ^{27}Al sur les composés références

III.2.4.6 Bilan des essais de RMN ^{27}Al :

Le choix de composés références comme MgAl_2O_4 , Al_2O_3 (α et γ), AlN de structure cristallographique et groupe d'espace bien référencés a permis dans un premier temps d'éclaircir l'analyse des spectres de RMN en associant à chaque raie de résonance un environnement bien établi. Les raies propres aux sites ont alors pu être identifiées avec précision à l'aide des positions du déplacement chimique δ . Suivant les composés l'environnement local des atomes d'aluminium peut varier d'un site octaédrique AlO_6 à des sites tétraédriques AlO_4 ou AlN_4 . La présence d'une troisième raie vers 110 ppm a été mise en évidence sur les composés oxynitrurés ; à ce stade de l'étude, nous manquons encore d'informations quant à la nature exacte de son origine, malgré tout il semble qu'elle soit fortement liée à la présence d'azote dans le matériau car son importance

croît avec la teneur en azote dans la maille. Là encore les spectres effectués sur des composés analogues comme l' $\text{AlON-}\gamma$ ou l' AlN ont permis de clarifier le problème et l'hypothèse séduisante d'associer cette raie à un environnement de type AlN_4 apparaît à présent plus cohérente. Le spectre de résonance de l' $\text{AlON-}\gamma$ fortement riche en azote (environ 6.5% en masse) voit la raie à 110 ppm apparaître de façon très faible ; seulement 1% des atomes d'aluminium sont concernés par cet environnement ce qui est identique en terme de pourcentage à un composé de type ' MgAlON ' riche seulement d'environ 1% en masse d'azote (cas de la composition A). Le décompte de cette raie en terme de pourcentages d'occupation n'est donc pas uniquement lié à la quantité d'azote dans la maille spinelle : effectivement il semble que non seulement la teneur en azote soit à prendre en compte mais nous pensons également que la présence de l'élément magnésium dans une telle maille impose un positionnement non aléatoire de l'azote; cette hypothèse sera reprise en fin de chapitre.

Outre l'analyse des spectres de résonance, cette étude de RMN de rotation à l'angle magique a également pu répondre à notre souci premier de quantification du désordre structural dans la famille spinelle. L'introduction croissante d'azote dans la maille semble privilégier l'occupation par l'aluminium du site O au détriment du site T, alors que l'aluminate de magnésium de son côté présente un taux d'inversion i globalement deux fois supérieur à celui des composés de type ' MgAlON '. En dernière partie de ce chapitre nous tenterons d'apporter des éléments de réponse à cet état de fait par le biais d'une synthèse de l'ensemble des informations jusqu'alors recueillies ; nous nous servirons des résultats de la dernière série de caractérisations sur poudre, obtenue à l'aide des méthodes spectroscopiques, pour aboutir à la proposition d'un modèle de la solution solide ' MgAlON '.

III.3 ANALYSE DES DEFAUTS PONCTUELS PAR METHODES SPECTROSCOPIQUES

La détection des défauts dits ponctuels dans un matériau (lacunes, impuretés chimiques, défauts de substitution ou d'insertion) fait appel à des techniques originales basées sur les mécanismes d'émission de lumière également appelée luminescence. Parmi celles-ci citons la photoluminescence, la chimiluminescence, la radioluminescence, la cathodoluminescence ou encore la thermoluminescence que nous avons retenue comme première méthode spectroscopique de caractérisation des poudres.

III.3.1 Principe :

Avant de décrire plus précisément le principe de cette technique, rappelons simplement quelques fondements liés au mécanisme d'émission de lumière :

Le terme de 'luminescence' regroupe tout mode d'émission de lumière induit par le transfert d'électrons entre deux niveaux énergétiques différents. Le concept de la théorie des bandes prévoit qu'un atome d'un solide cristallin possède un ensemble de niveaux électroniques dont le moins énergétique est le niveau fondamental alors que les niveaux d'énergie supérieurs correspondent aux états électroniques excités. Une excitation suffisamment énergétique pourra permettre le passage de ces électrons à un niveau excité et leur retour au niveau fondamental se fera par émission de photons. La thermoluminescence (TL) est un cas particulier de luminescence stimulée thermiquement.

Cette technique apparaît particulièrement sensible et adaptée à la détermination de la nature et de la concentration des défauts ponctuels dans un solide cristallin. En effet, la présence de ces derniers modifie le diagramme de niveaux d'énergie et perturbe la symétrie cristalline en créant des sous niveaux métastables dans la bande interdite. On distingue deux types de niveaux pièges localisés dans la bande interdite (figure I. 16) :

- **les centres de piégeage à électrons** : ils sont créés par des défauts proches de la bande de conduction.
- **les centres de piégeage à trous d'électrons** : ils sont créés par des défauts proches de la bande de valence.

Entre ces deux niveaux se trouvent les centres dits de recombinaison ou d'émission : ils sont généralement situés au milieu de la bande interdite et sont le lieu des recombinaisons électron-trou. On parlera de centres colorés si cette recombinaison s'accompagne d'une émission radiative.

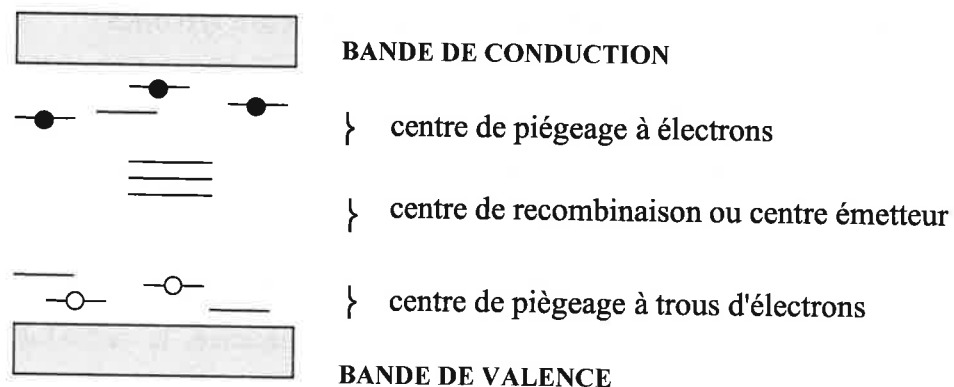


figure I. 16 : niveaux d'énergie dans la bande interdite d'un cristal réel

La thermoluminescence est une technique qui comprend principalement deux étapes comme le résume la figure I. 17 :

a) l'irradiation du solide

De nature U.V, X, α , β ou γ , elle est responsable de la création d'une paire électron-trou si le rayonnement est suffisamment énergétique. Les électrons ainsi excités peuvent passer dans la bande de conduction ; avant même leur désexcitation ils peuvent, au contact d'un défaut cristallin, être piégés sur un niveau d'énergie proche de celui de la bande de conduction. Les trous d'électrons peuvent subir le même sort en étant capturés sur des niveaux proches de la bande de valence.

b) le chauffage du solide

Cette étape constitue en fait le dépiégeage thermique des charges. Lorsque le solide est chauffé il suffit d'apporter une énergie suffisante pour faire passer une certaine barrière de potentiel à ces charges et ainsi assister à leur dépiégeage. Tous les pièges ne se vident pas en même temps, autrement dit à la même température. La température de dépiégeage est étroitement liée à la profondeur du niveau piège sur lequel les charges sont retenues. Ainsi en montée régulière de température on assiste au vidage progressif des charges provenant des sites les moins profonds vers les plus profonds. Le thermogramme recueilli se présente alors sous forme de pics d'intensité lumineuse en fonction de la température.

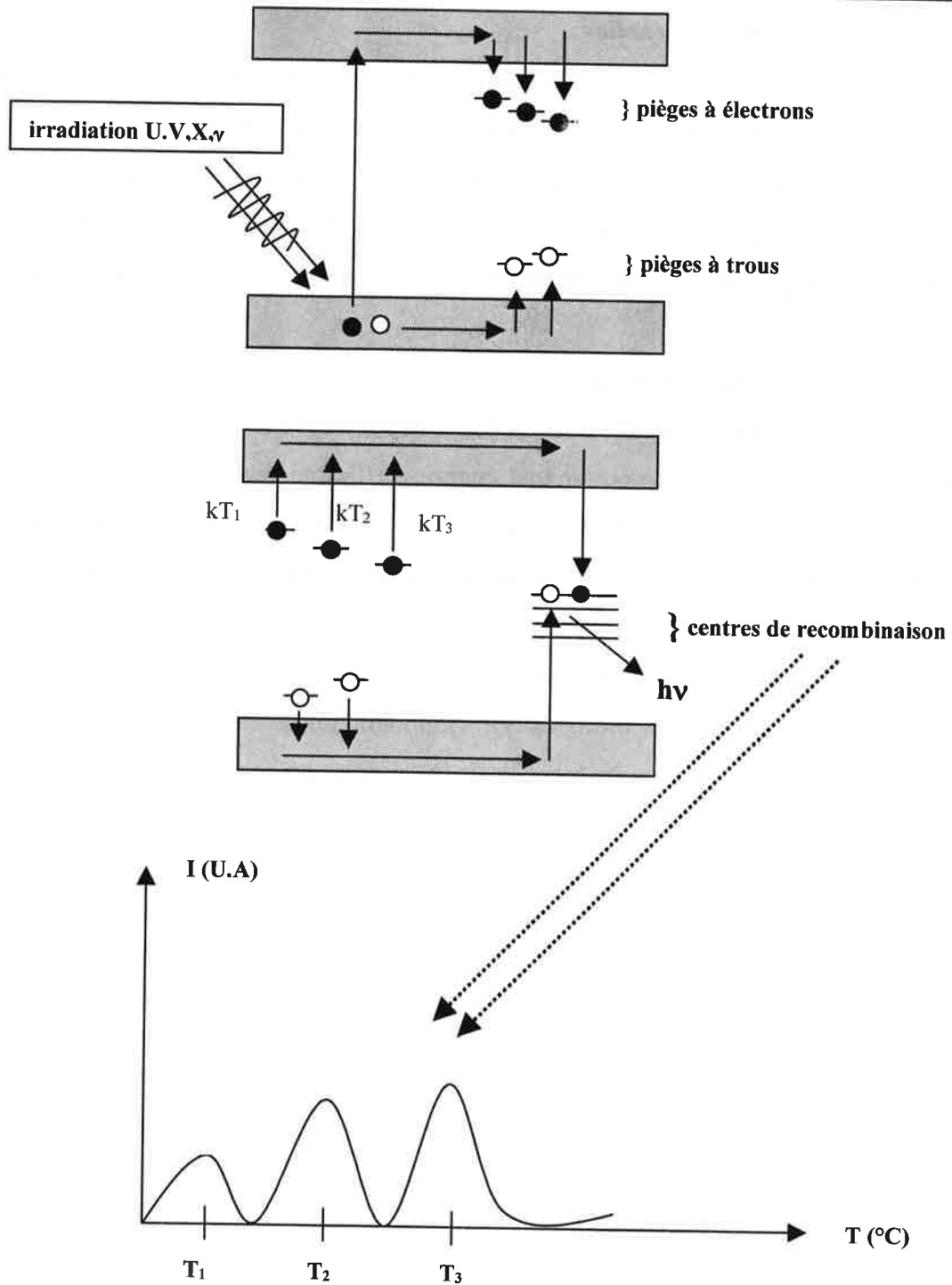


figure I. 17 : Principe de la thermoluminescence

La thermoluminescence est donc une technique expérimentale qui met en évidence la présence de centres pièges. Une étude spectrale par analyseur optique multicanal (AOM) peut venir avantageusement compléter la caractérisation globale des défauts ponctuels dans un matériau ; elle permet en effet de déterminer la nature des centres de recombinaison par identification de la (les) longueur(s) d'onde réémise(s). L'information est recueillie sous forme d'un spectre $I = f(\lambda)$ qui se présente comme des raies ou des bandes d'émission.

Le principe peut être résumé de la manière suivante : une fibre optique positionnée au-dessus de l'échantillon conduit la lumière (recueillie suite au chauffage du solide) jusqu'à la fente d'entrée d'un monochromateur dont le réseau est centré sur 500 nm. Cette lumière est décomposée par diffraction et dispersée sur des capteurs CCD refroidis à l'azote liquide. Chacun des capteurs CCD restitue un signal électrique proportionnel à l'intensité du signal lumineux correspondant à une radiation monochromatique. La sommation de tous ces signaux permet de remonter à la répartition spectrale de l'émission et rend compte également de son évolution en fonction de la température.

III.3.2 Appareillages :

L'appareillage de thermoluminescence 'Hautes Températures' TLHT se compose de plusieurs modules :

- une source d'irradiation (source de rayons X, lampes U.V).
- un photomultiplicateur EMI 6094s dont la réponse spectrale s'étend de 280 à 650 nm, alimenté sous 1.1kV.
- un système de régulation thermique qui assure une montée en température linéaire (0.5 à 2°C/mn) de 20 à 500°C.
- un système d'acquisition des données qui recueille la température du porte-échantillon (thermocouple K Chromel-Alumel) et la valeur du signal lumineux mesuré par un picoampèremètre.

L'appareillage AOM :

- trois sources d'irradiation (RX, lampes U.V à vapeur de mercure basse pression $\lambda=253.7$ nm, au deutérium $200 < \lambda < 400$ nm).
- un spectromètre Chromex 250IS, Princeton Instruments
- un système de régulation thermique qui assure une montée linéaire de 0.5°C/mn de l'ambiante à 400°C.
- un système d'acquisition des données permettant de rendre compte de la répartition spectrale d'un échantillon et une représentation graphique sous forme de spectre 3D {intensité du signal I / longueur d'onde λ / température T}.

III.3.3 Mode opératoire de thermoluminescence :

- **Préparation des échantillons :**

Les essais présentés ont été réalisés sur poudre : quelques mg sont déposés avec de l'acétone sur une coupelle en acier inoxydable, l'évaporation lente du solvant permet d'obtenir un recouvrement très adhérent de la poudre sur le porte-échantillon. Ainsi la surface d'exposition aux rayonnements lors de la manipulation est d'une meilleure homogénéité. Grâce à des pesées successives la masse réelle de poudre sur la coupelle est ainsi déterminée avant l'essai, chaque composition sera analysée pour une même quantité de poudre.

- **Vidage des pièges :**

Un premier cycle thermique dit de 'vidage des pièges' est effectué sur chaque échantillon. Il consiste en une montée à 500°C à la vitesse de 1°C/mn. Ce préchauffage permet entre autres le retour à l'état fondamental des électrons qui auraient pu être initialement dans un état excité (exposition trop prolongée à la lumière, U.V des néons...) avant même la phase d'irradiation de la poudre. Cette étape de 'remise à zéro' des pièges permet donc de s'affranchir de paramètres tels que des expositions inopinées et prolongées à la lumière ou encore des contraintes mécaniques liées au mode de préparation du matériau. Ces raisons propres à l'histoire du matériau seront donc écartées et chaque poudre pourra se présenter sous un état de 'vieillesse' identique ce qui facilitera la comparaison d'un composé à l'autre.

- **Irradiation :**

L'échantillon une fois revenu à température ambiante est soumis à une source de rayonnement. Dans notre cas, une pré-étude des conditions d'irradiation a montré un comportement en TL identique pour des échantillons exposés à une source de rayons X ou sous une lampe U.V. Cette dernière a été retenue pour des raisons de commodités et sera utilisée dans les conditions suivantes : 5 minutes d'exposition à température ambiante avec une longueur d'onde principale à $\lambda=254$ nm.

Après l'irradiation, le photomultiplicateur détecte un signal propre au phénomène de phosphorescence, c'est à dire à des processus de luminescence liés à des transferts d'électrons instables à température ambiante. Il est nécessaire de laisser décroître cette intensité de manière à ne pas interférer avec le signal de thermoluminescence émis lors du chauffage de l'échantillon. Ce temps de décroissance de la phosphorescence appelé également temps d'obscurité sera fixé à 10 minutes pour chaque essai.

- **Cycle thermique et acquisition du signal**

Le cycle thermique retenu est identique à celui qui a servi au vidage des pièges (500°C ; 1°C/mn) et débute dès la fin de la décroissance de la phosphorescence. Un point d'acquisition de l'intensité lumineuse se produit toutes les 2 secondes permettant ainsi de recueillir un thermogramme $I = f(T)$. Chaque valeur d'intensité sera divisée par la masse initiale de poudre ce qui autorise une analyse quantitative par comparaison des intensités et des allures des pics de TL normés.

Le protocole opératoire retenu pour l'étude spectrale par AOM est comparable à celui suivi pour les essais en thermoluminescence en ce qui concerne la préparation des échantillons (masse et homogénéité du dépôt sur coupelle) et l'étape de vidage des pièges. Quelques modifications ont toutefois été apportées lors notamment de la phase d'irradiation avec l'utilisation d'une lampe au deutérium de longueur d'onde dans l'U.V s'étendant de 200 à 400 nm ; l'irradiation se produisant à température ambiante pendant 10 minutes, temps également fixé pour la décroissance de la phosphorescence.

La mesure du signal s'effectue pour une montée en température de 0.5°C/mn avec l'acquisition d'un spectre $I = f(\lambda)$ approximativement tous les 2°C ; la gamme spectrale couverte par l'AOM varie de 300 à 800 nm. Un essai complet sur un échantillon rendra compte de la superposition dans le temps d'environ 200 spectres d'émission, ce qui s'avère être suffisant pour suivre l'évolution de l'intensité d'une émission en fonction de la température (de l'ambiante à 400°C).

III.3.4 Interprétation des courbes de TL sur les matières premières :

L'étape de préparation de la solution solide 'MgAlON' a nécessité l'utilisation de trois constituants de départ : MgO, $Al_2O_3-\alpha$ et AlN. Intéressons-nous à leur comportement en TL : dans les conditions opératoires déjà citées, MgO et $Al_2O_3-\alpha$ ne présentent aucun signal. Dans le cas de l'alumine précisons qu'elle n'est pas sensible à une irradiation aux U.V mais l'est davantage avec une irradiation plus énergétique type RX et laisse apparaître deux principaux pics de TL à 190°C et 360°C [PAP97].

Le thermogramme du nitrure d'aluminium (Starck GradeB) est présenté en figure I. 18 : un pic unique apparaît vers 180°C de forte intensité. Il a été montré que cette émission est habituellement attribuée aux impuretés d'oxygène [BEN95] introduites dans le réseau hexagonal d'AlN lors du procédé d'élaboration (nituration directe dans le cas de l'AlN Starck). La grande affinité chimique que présente l'aluminium vis à vis de l'oxygène est responsable de l'apparition de niveaux pièges O_N^\bullet (un anion O^{2-} en substitution sur un site N^{3-}) jouant le rôle de pièges à

électrons. Il y a compensation de charges par création de lacunes cationiques afin de conserver l'électroneutralité.

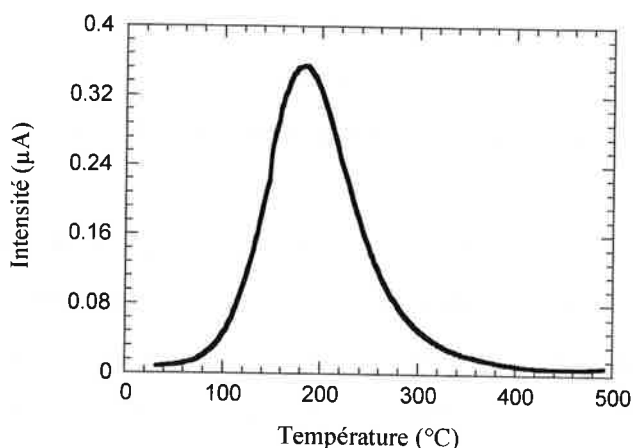


figure I. 18 : Courbe de TL de poudre de nitrure d'aluminium (Starck)

Ces observations ont été confirmées par une étude d'analyse spectrale menée sur une poudre d'AlN synthétisée suivant deux procédés :

- une nitruration directe (similaire à notre AlN Grade B)
- une carbonitruration

Il apparaît clairement une bande centrée autour de 3.2 eV (390 nm) propre aux deux échantillons et caractéristique d'une raie d'émission due à l'oxygène. De plus on note l'apparition d'une seconde raie, centrée sur 1.2 eV (590 nm) spécifique au matériau obtenu par nitruration directe et qui est attribuée au cation tétravalent Mn^{4+} [BEN95].

III.3.5 Spectres de TL des oxynitrures A, B et C :

Parmi les constituants de départ MgO, $Al_2O_3-\alpha$ et AlN, seul ce dernier présente une réponse en thermoluminescence sous irradiation UV. Qu'en est-il à présent de nos compositions spinelles A, B et C synthétisées à partir de ces trois poudres et quelle est l'évolution de leur réponse en fonction de la teneur en azote ?

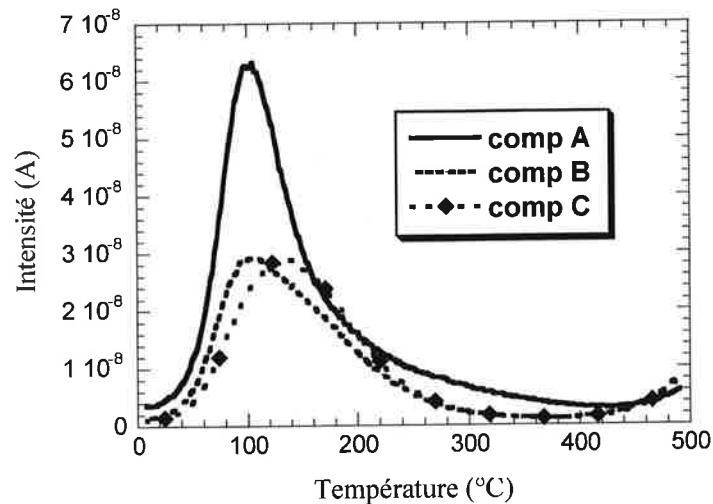


figure I. 19 : Courbes de TL des compositions A, B et C traitées à 1450°C/9h sous azote

Les thermogrammes des compositions A, B et C présentent la particularité suivante : un pic commun à tous les spectres compris entre 100°C et 150°C suivant la composition. Il apparaît clairement un décalage du pic maximum de l'intensité de la raie vers les températures croissantes lorsque l'on passe des compositions A \Rightarrow B \Rightarrow C ; autrement dit de la moins vers la plus nitrurée. Rappelons que le pourcentage massique d'azote de ces compositions est respectivement de 1,12% ; 3,24% et 4,15%.

Il y a effectivement quelques similitudes avec le thermogramme de l'AlN seul qui présente un pic intense à 180°C (figure I. 18). Il semble que plus la teneur en azote dans la structure spinelle est importante et plus le thermogramme correspondant présente un pic dont la température se rapproche de celle obtenue pour le nitrure d'aluminium. Les substitutions engendrées azote \rightarrow oxygène (réseau AlN) et oxygène \rightarrow azote (réseau 'MgAlON') sont-elles comparables et existe-il des relations de cause à effet entre le pourcentage croissant d'azote dans 'MgAlON' et le décalage du pic de TL vers une limite à 180°C ?

Dans le cas du nitrure d'aluminium, l'existence du niveau piège O_N^0 est rendu responsable de l'apparition du pic de TL. De la même manière dans la structure spinelle, l'incorporation de l'élément azote en lieu et place de l'oxygène n'est pas sans conséquence sur l'arrangement anionique. Nous pensons que cette substitution peut être responsable de la **formation d'un site N_O' pouvant jouer le rôle de piège à trous** : plus la teneur en azote est importante dans le système et plus la concentration en niveaux pièges augmente. Expérimentalement cela se traduit par un élargissement du pic de TL pour les compositions B et C ; le décalage en température du maximum du pic est-il significatif et doit-il être considéré comme une augmentation de la

profondeur du niveau piège avec la teneur en azote croissante ou est-ce le résultat d'une convolution avec un second pic que traduirait la traînée observée à plus haute température?

Les résultats des spectres précédents apportent des informations sur le comportement global en TL de matériaux spinelles oxynitrurés. Malgré tout, ils ne sont pas directement exploitables dans la mesure où, s'ils sont considérés de manière isolée, il est délicat d'identifier la nature exacte du pic observée : s'agit-il en effet d'une contribution liée à la substitution oxygène/azote ou alors est-ce une particularité intrinsèque de la structure de la maille spinelle? Afin d'apporter quelques éléments de réponse nous avons choisi de mener parallèlement à cette étude des essais de TL sur l'aluminate de magnésium commercial S30Cr ; les défauts ponctuels dans ce composé référence sont clairement identifiés et sont présentés ci-après.

III.3.6 Bilan des connaissances sur les défauts ponctuels dans $MgAl_2O_4$:

Rappelons brièvement les caractéristiques de ce composé : dans la structure spinelle parfaite la neutralité des charges est préservée par l'occupation bien définie des cations bi et trivalents, respectivement sur les sites tétraédriques et octaédriques. Toutefois ce cas idéal et parfaitement ordonné ne se rencontre pas pour un matériau spinelle synthétique où il faut tenir compte du désordre cationique évoqué précédemment (§ III.2.4.1). Ce dernier s'étale de 5 à 30% dans les cristaux synthétisés à partir des oxydes MgO et Al_2O_3 alors qu'il est quasiment nul dans le cas de cristaux naturels qui n'ont pas été recuits au dessus de $800^\circ C$ [SCH76]. Des simulations atomiques [DAV94] ont montré dans le cas de la structure spinelle $A^{II}B_2^{III}O_4$ la complexité de la structure de surface principalement à cause de la distribution cationique non idéale. L'existence de ce réarrangement structural implique l'apparition locale de sites métastables qui présentent suivant les cas un déficit ou au contraire un excédent de charges. L'aluminium partiellement positionné en site tétraédrique va être responsable de l'apparition d'un site présentant une charge excédentaire positive Al_{Mg}^\bullet , d'autre part le magnésium partiellement positionné en site octaédrique laisse apparaître un site avec une charge négative excédentaire Mg_{Al}' .

On peut donc s'attendre à ce que ce réarrangement structural ne soit pas sans conséquence sur la capacité du matériau à piéger des porteurs de charges (électrons, lacunes électroniques ou trous) après que celui-ci eut été exposé à une source d'irradiation.

Le schéma du principe de la thermoluminescence prévoit dans la bande interdite la présence de sites métastables appelés niveaux pièges. Appliqué à notre matériau et en tenant compte des considérations du désordre structural précédemment décrites, les deux sites (Al_{Mg}^\bullet) et (Mg_{Al}') seront rendus responsables de l'apparition de pics de TL :

- (Al_{Mg}^{\bullet}) joue le rôle de piège à électrons
- (Mg_{Al}^{\prime}) joue le rôle de piège à trous

Effectivement deux pics de TL sont habituellement référencés dans la littérature [IBA91] : le premier provient du dépiégeage d'électrons du site (Al_{Mg}^{\bullet}) . Le second pic, à plus haute température, résulte quant à lui du dépiégeage de trous depuis le site (Mg_{Al}^{\prime}) . La profondeur des pièges (notée également énergie d'activation E_A) peut être estimée à partir de données expérimentales et/ou d'équations empiriques. Elle correspond à la quantité d'énergie qu'il faut apporter au système pour qu'il y ait dépiégeage thermique des porteurs de charges. Elle est de l'ordre de 1 eV pour le premier pic de TL et de 1.5 eV pour le second. L'inversion des positions de l'ion d'aluminium dans la maille spinelle n'est pas rendue seule responsable de l'aptitude du matériau à piéger des porteurs de charges. En effet, il est souvent référencé pour cette structure un état de non stœchiométrie des cristaux de $MgAl_2O_4$; ce qui peut se traduire par un certain pourcentage de molécules de MgO ou d' Al_2O_3 excédentaires. Implicitement, la neutralité électronique de la composition n'est compensée ni par des électrons ni par des trous mais plutôt, dans le cas de MgO en excès, par des lacunes d'oxygène et par des lacunes cationiques dans le cas d' Al_2O_3 en excès. Du fait de la structure assez 'compacte' du réseau spinelle, il est considéré comme peu probable que la compensation de charges s'effectue par des ions interstitiels. Le diagramme de phase binaire MgO- Al_2O_3 prévoit une forte solubilité d' Al_2O_3 dans $MgAl_2O_4$ tandis que celle de MgO est limitée et ne s'opère qu'à très haute température. La compensation de charges liée à la dissolution d'alumine s'effectue donc par création de lacunes cationiques de **type-V** positionnées en site octaédrique.

Lopez et Ibarra [LOP91] en tenant compte des deux hypothèses précédemment mentionnées (non stœchiométrie du cristal, désordre structural) ont montré à l'aide de spectres d'absorption optique et de résonance paramagnétique électronique (RPE) l'existence simultanée de lacunes cationiques en site O et T.

L'analyse spectrale de thermoluminescence a permis d'identifier avec précision la nature des centres de recombinaison [TIJ93] :

- la bande à 1.77 eV (700 nm) est caractéristique de l'émission de l'ion Cr^{3+} en substitution à Al^{3+} en site octaédrique par capture d'un électron sur un site Cr^{4+} ; ce résultat se confirme également dans l'alumine où la raie attribuée au chrome est définie pour 694 nm et correspond à la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ [IBA91].
- la bande à 2.4 eV (517 nm) est attribuée à l'émission de Mn^{2+} et correspond à la transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^6A_1$. Quelques contradictions existent quant à la nature exacte de cette émission que certains auteurs associent aux impuretés V^{3+} ou Fe^{2+} [WHI80].

- une bande à 4.9 eV est également rapportée, de nature et d'origine plus complexe que les deux précédentes car composée de deux composantes à 4.5 et 5.1 eV. il est possible qu'elles ne soient pas relatives à des impuretés à cause de leur comportement non saturant vis à vis de la dose d'irradiation et pourraient au contraire provenir de recombinaisons électrons/trous sur différents types de centres V [LOP91], Lorincz et al. [LOR82] les attribuent plutôt à la recombinaison d'un trou d'électrons sur Mg_{Al} .

III.3.7 Résultats expérimentaux sur le composé référence $MgAl_2O_4$:

Des prélèvements de poudre industrielle ont subi un des six traitements thermiques de recuit (1450°C/9h) sous différentes atmosphères de balayage. Ces traitements se différencient suivant leur caractère :

- **neutre** : azote ou argon
- **oxydant** : oxygène ou air reconstitué (80% N_2 - 20% O_2)
- **réducteur** (hydrogène ou argon hydrogéné (10% H_2))

Les différentes réponses en TL de la poudre non traitée puis recuite sont présentées en figure I. 20 :

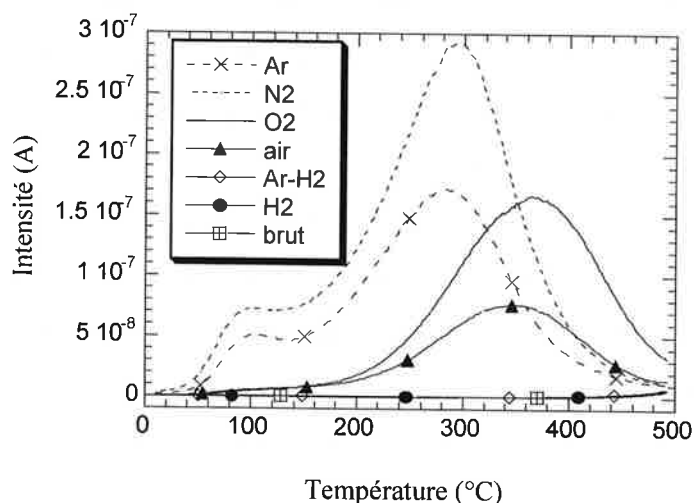


figure I. 20 : Influence de l'atmosphère de recuit sur la réponse en TL de la poudre d'aluminate de magnésium S30Cr

Le signal de TL est très faible dans le cas de la poudre brute de synthèse c'est à dire non recuite, la faible taille des agrégats semble en être la cause principale : en effet il semble qu'elle soit un facteur limitant pour l'obtention d'un signal exploitable. Par contre la réponse en TL diffère suivant l'atmosphère de balayage utilisée : les thermogrammes se différencient de par la nature des gaz employés et particulièrement suivant leur caractère (neutre, oxydant ou réducteur). Ainsi des poudres traitées sous un environnement réducteur (argon hydrogéné,

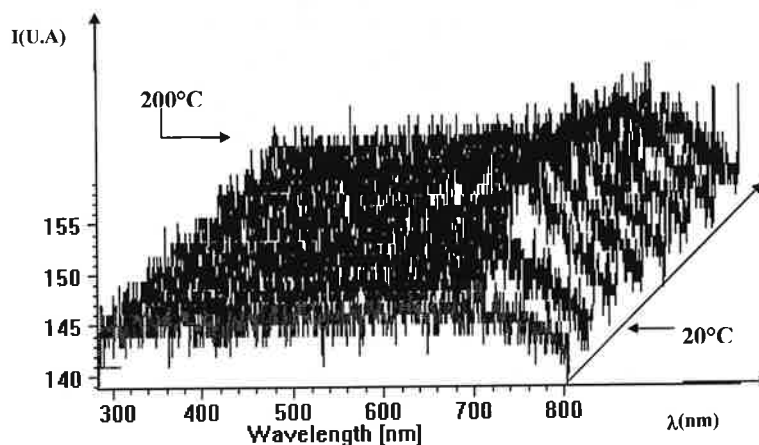
hydrogène) ne présentent pratiquement pas de thermoluminescence ; on observe un léger amorçage de pic vers 100°C lorsque l'aluminate est recuit sous argon hydrogéné mais son intensité est quasi noyée dans le bruit de fond et de ce fait non exploitable. Par contre, les réponses en TL des poudres traitées sous des environnements neutre ou oxydant sont intenses et différent des précédentes. D'une manière générale, il apparaît clairement la même tendance, à savoir la présence de deux pics pour chacun des quatre spectres :

→ un pic 'basse température' situé vers 100°C, beaucoup plus perceptible et intense dans le cas de traitement sous environnement neutre plutôt qu'oxydant.

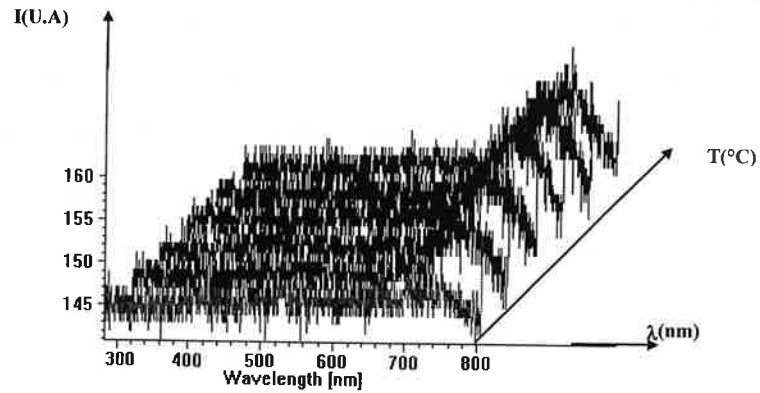
→ un pic intense 'haute température' dont la position et l'intensité évoluent à nouveau en fonction de la nature du gaz retenu. Ce dernier est centré vers 290°C pour un environnement neutre, il se retrouve décalé d'environ 70°C pour être centré vers 360°C pour le traitement oxydant ; à noter également dans ce cas une atténuation notable de l'intensité du pic 'basse température'. Le second pic de TL semble symétrique dans tous les cas de figure (ordre de cinétique 2 : les électrons sont repiégés).

Les allures des spectres de TL sur l'aluminate de magnésium recuit sous azote présentent une assez bonne analogie avec les spectres habituellement référencés dans la littérature : les deux pics expérimentaux sont le reflet de l'existence dans le composé de niveaux pièges de type Al_{Mg}^{\bullet} et Mg_{Al}^{\cdot} (révélés respectivement par les pics basse et haute températures).

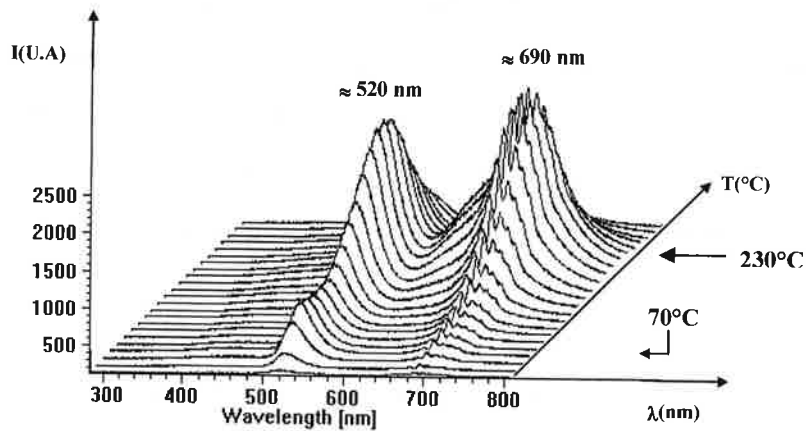
Les résultats obtenus en AOM doivent à présent venir compléter les informations recueillies en TL. Seul un spectre d'émission par type de gaz retenu sera présenté au travers des figures I. 21 :



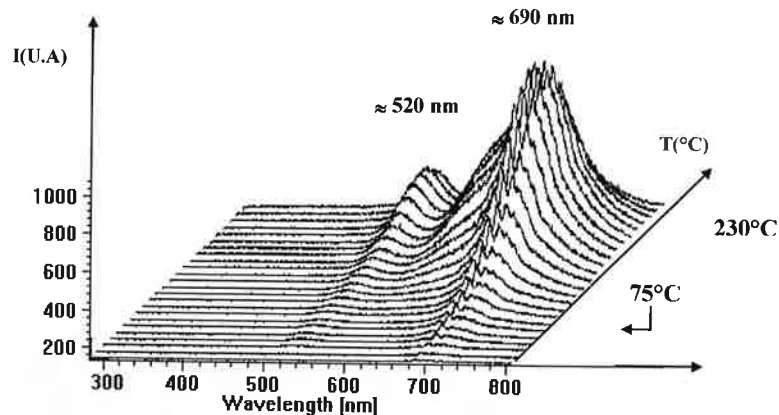
(a) : non recuite (brute de synthèse)



(b) recuit sous hydrogène



(c) recuit sous azote



(d) recuit sous air

figures I. 21 : Spectres d'émission de TL de la poudre S30Cr : (a) non recuite ; (b) recuite sous hydrogène (c) recuite sous azote ; (d) recuite sous air

Les spectres des figures I. 21.a) et b) ne présentent pas de signal exploitable, même constatation que celle faite pour les courbes de TL de la poudre brute ou recuite sous environnement réducteur. De toute évidence aucun niveau piège ni centre émetteur n'a pu être révélé sur la poudre d'aluminate de magnésium brute ou sous des conditions de recuit 'réducteur'. Nous expliquerons cet état de fait ultérieurement.

Par contre les spectres d'émission observés suite aux recuits sous environnement neutre ou oxydant (figures I. 21 c et d) ont un comportement bien différent. En effet, il apparaît clairement deux bandes d'émission centrées respectivement autour de 520 et 690 nm. Leur maximum d'intensité correspond à une température coïncidante avec celle enregistrée sur les pics de TL, l'intensité du spectre d'émission de la poudre recuite sous azote est là encore la plus intense comme dans le cas du spectre de TL (figure I. 20). Intéressons nous à présent plus particulièrement à la figure I. 20 (c) où les conditions de recuit se rapprochent parfaitement de celles utilisées lors du traitement thermique de synthèse opéré sur les composés A_0 , B_0 et C_0 .

- l'intensité de l'émission centrée vers 520 nm passe par deux extrema qui correspondent approximativement à des températures de 70 et 230°C.
- l'émission centrée autour de 690 nm voit son maximum atteint pour une température d'environ 240°C.

Ainsi, le thermogramme de TL fait apparaître deux pics dont l'analyse spectrale révèle une émission à 520 nm pour le premier d'entre eux ($\approx 100^\circ\text{C}$) et deux émissions à 520 et 690 nm pour le second ($\approx 290^\circ\text{C}$).

Les écarts de température rencontrés sur les spectres de TL et d'analyse spectrale proviennent de l'utilisation de deux montages différents qui ne restituent pas parfaitement les mêmes conditions opératoires (vitesse de montée en température et gradient thermique différents). Les spectres d'AOM sont enregistrés pour une vitesse de montée en température deux fois plus faible que celle utilisée en TL (0.5 contre $1^\circ\text{C}/\text{mn}$), d'autre part les coupelles sur lesquelles repose la poudre sont de natures différentes (aluminium et acier inoxydable) ce qui engendre également des gradients thermiques différents. Ces considérations propres aux montages permettent d'expliquer des différences de température de dépiégeage de charges de l'ordre de 40°C lors de l'acquisition des spectres d'émission.

Les spectres d'émission provenant des traitements thermiques de recuit (neutre ou oxydant) présentent toute la même particularité à savoir une émission intense vers 690 nm. Nous avons vu précédemment que le maximum d'intensité de cette raie correspond à un dépiégeage aux environs de 290°C ; cette température coïncide (à la remarque de l'alinéa précédent près) avec celle du deuxième pic de TL recueillie à 240°C .

Intéressons nous à présent à la nature de cette émission : nous pouvons affirmer avec une grande certitude que **la raie à 690 nm est caractéristique du chrome Cr^{3+}** . En effet, cette même émission a été observée dans d'autres matrices notamment l'alumine dopée Cr (cause de la coloration rose-rouge du rubis) où le Cr^{3+} se substitue à un Al^{3+} [DAV90], [BIG96]. Cette émission lumineuse correspond à la transition entre le niveau excité ^2E et le niveau fondamental $^4\text{A}_2$.

Dans le cas de la structure spinelle, le cation Al^{3+} se positionne en proportion importante en site octaédrique ; de plus l'analyse élémentaire des impuretés a révélé pour l'ensemble des compositions la présence d'environ 40ppm de chrome (tableau I. 8). Ces similitudes d'ordre cristallographique, entre l'environnement proche du cation Al^{3+} dans l'alumine et le spinelle, confortent les hypothèses précédentes : le Cr^{3+} (sous-couche incomplète $3d^3$) est centre émetteur dans la structure spinelle ; il se substitue à un Al^{3+} et s'entoure de six O^{2-} formant un octaèdre. La différence de rayons ioniques ($\approx +20\%$ pour Cr^{3+}) provoque le gonflement du site entraînant une distorsion de cet octaèdre. Les anions environnants soumis à cette configuration imposent un champ électrostatique (ou champ cristallin) sur le cation central Cr^{3+} ; on observe deux raies de part et d'autre de la raie principale (690 nm) à 677 et 700 nm parfaitement perceptibles sur les aluminates de magnésium recuits sous azote et sous air (cf. figures I. 21 (c) et (d)). L'écart enregistré entre chacune de ces deux raies et la raie centrale (690 nm) est plus important dans le spinelle que dans l'alumine. Il est à relier aux différences de distance interatomique Al-O des deux composés (2.02 Å dans MgAl_2O_4 contre 1.85 Å pour $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$).

L'émission à 520 nm, bien que moins intense que celle du chrome à 690 nm, est parfaitement perceptible dans le cas des recuits sous environnement neutre et à un degré moindre sous environnement oxydant. Nous pensons qu'elle est due à la présence de l'ion Mn^{2+} (sous couche incomplète $3d^5$), celui-ci donne en effet des spectres optiques différents suivant la matrice dans lequel il est présent. Il a par exemple été observé à 525 nm dans le composé Zn_2SiO_4 de structure spinelle lui aussi. Il existe une contradiction de la part de certains auteurs qui, ayant également observé cette émission dans MgAl_2O_4 , l'attribuent plutôt à d'autres éléments de transition tels V^{3+} ou Fe^{3+} [LOR82]. Par contre les études menées sur des aluminates de magnésium naturels et synthétiques dopés Mn tendent à prouver par analyse de leurs spectres de cathodoluminescence et de RPE qu'il s'agit bien de l'ion Mn^{2+} [IBA91], [MIR96].

Là encore, la structure propre de la maille spinelle nous conforte dans cette hypothèse : le cation Mn^{2+} doit se substituer à un ion Mg^{2+} et ainsi se positionner en site tétraédrique MnO_4 . Ce que nous observons ressemble davantage à une bande qu'à une raie d'émission et est dû à la transition du niveau trois fois dégénéré ${}^4\text{T}_2$ au niveau fondamental ${}^6\text{A}_1$ [TIJ93]. Le manganèse est présent en faible quantité (<10ppm) dans l'aluminate de magnésium ; sous le degré d'ionisation $2+$ il est **centre de recombinaison** et émet sous forme d'une bande centrée autour de 520 nm.

Bilan des essais de TL et d'AOM menés sur $MgAl_2O_4$:

Cette première série de caractérisations des défauts ponctuels sur l'aluminate de magnésium est riche d'enseignements. En effet les méthodes d'analyse, thermostimulée et spectroscopique, ont mis en évidence les points suivants :

1 : le désordre structural intrinsèque à la maille spinelle est mis en évidence par l'apparition de deux pics de TL caractéristiques des niveaux pièges Al_{Mg}^{\bullet} et Mg_{Al}^{\bullet} . Ces niveaux métastables ont des énergies d'activation respectivement estimées à 0.9 et 1.5eV.

2 : l'analyse spectrale révèle deux principales émissions, parmi elles Cr^{3+} (690 nm) et Mn^{2+} (520 nm) sont clairement perceptibles. Les centres V_{Al}^{3-} émettent habituellement dans l'U.V vers 250 nm, ils n'ont pas été observés expérimentalement mais ils sont couramment référencés comme centres de recombinaison [IBA91].

III.3.8 Spectres d'AOM des compositions oxynitrurées A, B et C :

L'étude en thermoluminescence des constituants de départ (cf. § III.3.4) n'a révélé qu'un seul signal exploitable dans le cas du nitrure d'aluminium avec mise en évidence d'un pic de TL à 180°C lié à l'apparition du niveau piège O_N^{\bullet} . L'analyse spectrale de ce composé a révélé la présence de deux bandes d'émission à 398 et 597 nm (voir encadré de la figure I. 22) : la première est caractéristique de la présence d'oxygène et la seconde est imputable au cation tétravalent Mn^{4+} [BEN95].

La figure I. 22 reprend le cas de la composition B_0 (avant synthèse) qui contient 13 % molaire d'AlN, en encadré est reporté le spectre d'émission de l'AlN.

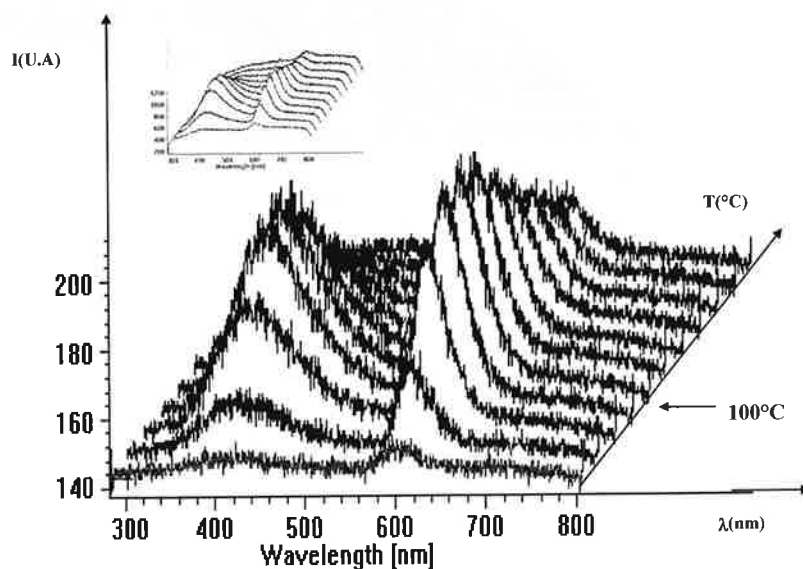
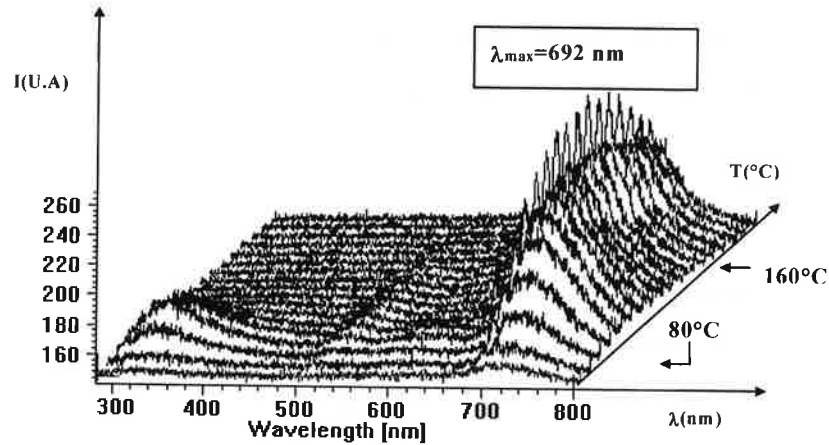


figure I. 22 : Spectre d'émission de TL de la composition B_0 (en encadré celui d'AlN)

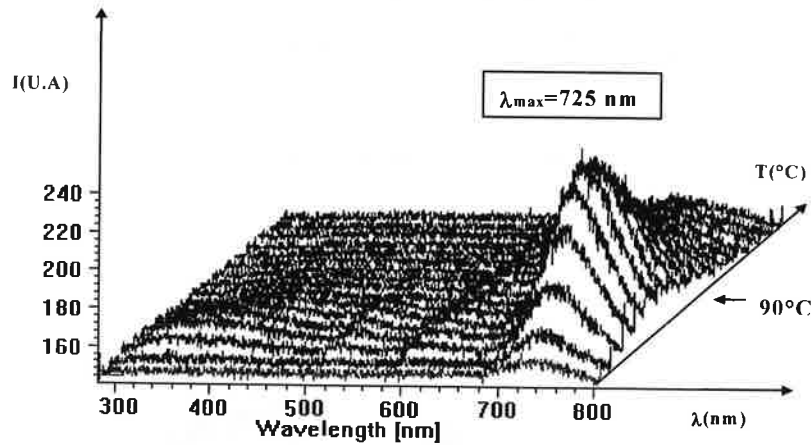


Notons la présence de deux bandes d'émission assez larges et peu intenses localisées aux mêmes longueurs d'onde que celles enregistrées dans le cas du nitrure d'aluminium seul. Elles résultent de la contribution des 13 % molaires d'AlN présent initialement dans le mélange B₀ et présentent un maximum d'intensité à une température d'environ 100°C. L'analyse optique des compositions oxynitrurées A, B et C pourra ainsi permettre de déceler d'éventuelles traces d'AlN n'ayant pas réagi par suivi des intensités de ces deux bandes d'émission.

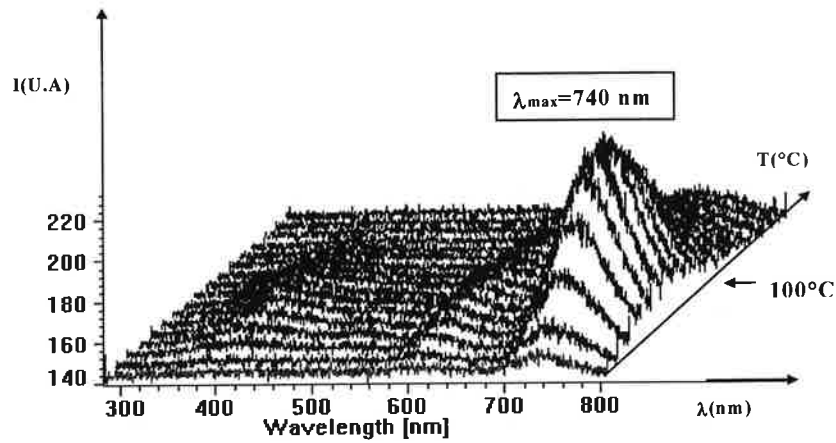
Voyons à présent le comportement en AOM des trois composés A, B et C : leurs spectres sont présentés aux figures I. 23 :



(a) composition A



(b) composition B



(c) composition C

figures I. 23 : Spectres d'émission de thermoluminescence des compositions A, B et C

D'une manière générale ces trois spectres d'émission présentent la même caractéristique à savoir une large bande localisée aux environs de 700 nm et de faible intensité ; d'après Tanabe et Sugano cette bande correspond à la transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ du Cr^{3+} [TAN54]. Elle s'apparente (à l'intensité près) à celle observée, suite aux recuits sous environnement neutre ou oxydant, sur $MgAl_2O_4$ (figures I. 21 (c) et (d)). Nous pouvons donc affirmer que l'ion Cr^{3+} est centre de recombinaison pour les oxynitrides d'aluminium et de magnésium (compositions A, B et C). En regardant plus finement la position de cette bande d'émission, on note quelques particularités liées aux différentes compositions :

ainsi le maximum d'intensité de la bande d'émission se situe aux longueurs d'ondes suivantes :

- $\lambda \approx 692$ nm pour la composition A {avec un spectre de raie superposé}
- $\lambda \approx 725$ nm pour la composition B {sans spectre de raie superposé}
- $\lambda \approx 740$ nm pour la composition C {sans spectre de raie superposé}

Il est frappant de noter qu'un même élément, jouant le rôle de centre de recombinaison comme Cr^{3+} , émette à trois longueurs différentes bien qu'étant situé dans la même matrice spinelle. Ce fait peut s'expliquer en considérant l'entourage immédiat du site dans lequel se trouve le défaut : de la même manière que pour les aluminates de magnésium précédemment décrits, un ion Cr^{3+} se substitue à un ion Al^{3+} octaédrique dans la structure 'MgAlON'. Par contre l'environnement local dans lequel est placé cet ion n'est pas un octaèdre régulier AlO_6 comme pour les aluminates ; en effet suite à la substitution de certains ions oxygène par des ions azote, le réseau anionique se trouve fortement perturbé. Les différences de rayons ioniques entre N^{3-} et

O^{2-} ($\approx +20\%$ pour l'azote) engendrent une forte distorsion du site dans lequel se trouve le défaut (encore que l'azote apporte un caractère covalent qui vient modérer cette tendance).

Plus la teneur en azote augmente dans la structure spinelle (passage des compositions de A à C) et plus l'entourage immédiat de l'ion Cr^{3+} est modifié et s'éloigne de l'octaèdre parfait comme pour les aluminates. La conséquence immédiate de cette modification structurale est l'apparition d'une bande d'émission large, peu intense et centrée sur une longueur d'onde qui augmente de façon sensible avec la teneur en azote dans le matériau (de 692 à 740 nm). Les études précédentes sur la réactivité du système ternaire $MgO-Al_2O_3-AlN$ rappellent qu'il n'est pas envisageable de synthétiser des compositions avec des teneurs importantes en azote [GRA94], autrement dit ce dernier ne se substitue pas indéfiniment à l'oxygène sur le réseau anionique. Il semble que dans nos conditions de synthèse une teneur de 4 à 5% soit une limite au delà de laquelle il apparaît des traces d' AlN . La composition C contient 4.15% d'azote, cette teneur limite obtenue à $1450^\circ C$ doit engendrer dans la matrice une distorsion (plus importante que pour les compositions A et B) de la symétrie du site qu'il est possible de suivre à l'aide de la position de la bande d'émission de l'ion Cr^{3+} . En fait la substitution oxygène/azote qui apporte une distorsion des sites cationiques jouxtant cette position, entraîne forcément la modification de l'environnement des cations Cr^{3+} présents dans la structure. La distorsion croît avec la teneur en azote et conduit à la quasi élimination de la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ainsi qu'au décalage vers les plus fortes longueurs d'ondes de la transition ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Le centre émetteur Cr^{3+} dans les oxynitrures se situe donc à un niveau moins profond dans le gap que pour les aluminates.

Le spectre AOM de la composition A présente également une bande large centrée autour de 350 nm mais peu intense, elle s'atténue rapidement pour disparaître sur les deux autres compositions oxynitrurées (figures I. 23 (a) (b) et (c)). Nous soumettrons en dernière partie de ce chapitre une explication sur la nature de cette émission.

III.3.9 Résultats de fluorescence :

Les propriétés émettrices du chrome ont été complétées par une étude de fluorescence. Cette technique est parfaitement sensible à des teneurs très faible en impuretés (de l'ordre du ppm) et permet l'acquisition de spectres d'émission et d'excitation. Les essais sont réalisés sur une base d'environ 100 milligrammes de poudre. Le principe de l'acquisition d'un spectre d'émission repose sur l'excitation d'un échantillon par une longueur d'onde monochromatique correspondant à une bande d'absorption du composé à étudier. Deux types de filtres sont alors

requis : un interférentiel après le premier monochromateur et un second de type passe-haut devant le deuxième monochromateur son rôle est de supprimer les effets de second ordre du réseau.

Le spectre d'excitation s'obtient en calant sur le second monochromateur la longueur d'onde caractéristique d'une émission de l'échantillon. Puis, l'acquisition se fait en enregistrant l'intensité de cette émission en fonction de la longueur d'onde variable d'excitation ; un filtre passe-haut ainsi qu'un filtre interférentiel centré sur la longueur d'onde d'émission doivent être disposés devant le second monochromateur.

La source d'énergie est une lampe au xénon (500W) de répartition spectrale s'étendant de 200 à 500 nm. Les échantillons sont tous illuminés par la radiation monochromatique issue du premier monochromateur lui-même éclairé par la lampe U.V.

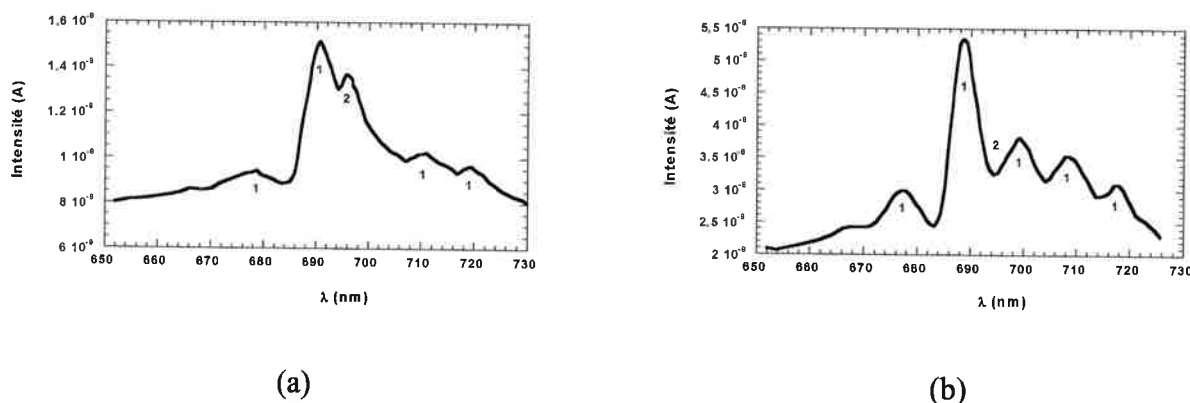
III.3.9.1 Paramètres d'obtention de s spectres :

Les premières expériences ont porté sur l'optimisation des conditions d'obtention de spectres d'émission. Le composé industriel $MgAl_2O_4$ a servi de référence à ces tests. Dans un premier temps, une longueur d'onde d'excitation dans l'U.V de 254 nm (identique à celle utilisée lors de l'acquisition des spectres d'AOM) a été fixée : aucun spectre d'émission n'a fait l'objet d'acquisition. Suite aux renseignements recueillis en AOM, nous avons calé le monochromateur d'analyse sur 700 nm (émission du Cr^{3+}) afin de faire l'acquisition d'un spectre d'excitation.

Ainsi en fluorescence deux maxima d'excitation ont pu être déterminés sur $MgAl_2O_4$ à 395 et 547 nm ; notons de suite que ces deux valeurs coïncident parfaitement avec celles obtenues dans l'analyse du Cr^{3+} dans l'alumine présentant des teneurs en chrome variables [LAP91]. Cette substitution cationique Al^{3+}/Cr^{3+} en environnement octaédrique provoque donc l'apparition de deux bandes d'excitation à 395 et 547 nm correspondant aux transitions ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ et ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$.

Pour toute la suite de l'étude, la longueur d'onde d'excitation sera fixée à 395 nm et le signal d'émission sera enregistré entre 650 et 730 nm. Les filtres utilisés qui permettent de minimiser les émissions parasites et les effets de second ordre seront les suivants : un interférentiel à 391 nm et un passe-haut ≥ 550 nm.

III.3.9.2 Présentation des résultats expérimentaux :



figures I. 24 : Spectres d'émission de fluorescence de la poudre industrielle S30Cr
 (a) brute de synthèse (b) recuite à 1450°C/9h sous azote

Nous avons repéré chacune des bandes observables sur tous les spectres par les chiffres 1 et 2. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous essayerons de justifier cette signalétique en nous basant sur des observations expérimentales notamment l'évolution de l'intensité de la bande-2 (695 nm). Nous verrons des changements notables en fonction de recuit ou de l'introduction d'azote dans le composé.

Le composé référence S30Cr brut de synthèse (figures I. 24. (a)) ne présentait qu'un très faible signal en AOM (la taille des agrégats semble en être la cause principale), en fluorescence les intensités restent cependant faibles mais il ressort principalement deux bandes d'émission à 690 et 695 nm : ce spectre révèle la raie principale du chrome ainsi que ses satellites. Un recuit sur quelques milligrammes de poudre à 1450°C pendant 9h sous balayage d'azote a été entrepris dans un four horizontal, il provoque une intensification sensible du signal de fluorescence d'un facteur 4 environ (figures I. 24. (b)), qui traduit une meilleure mise en évidence des propriétés émettrices du chrome. En regardant plus précisément la bande-2 à 695 nm nous constatons qu'elle subit l'influence de la forte intensité des raies voisines, le recuit peut se traduire de la façon suivante : la synthèse industrielle de cet aluminat s'opère vers 1200°C (ce qui reste faible pour un oxyde) et ne permet donc pas d'atteindre un même état d'équilibre que le recuit à 1450°C pendant 9 heures. La conséquence de ce second traitement thermique sur l'état microstructural se ressent davantage par une augmentation de l'agglomération de la poudre que par un accroissement significatif de la taille des grains élémentaires comme nous avons pu le constater précédemment (image I. 3. b).

L'analyse précise de spectres de RMN sur ces deux types d'échantillons a montré des différences de l'ordre de 10% sur l'occupation des sites O et T (cf. tableaux I. 9 et I. 10). Le

recuit se traduit donc par un réarrangement cationique et donc par une 'guérison partielle' du désordre initial occasionné par les permutations des sites O et T.

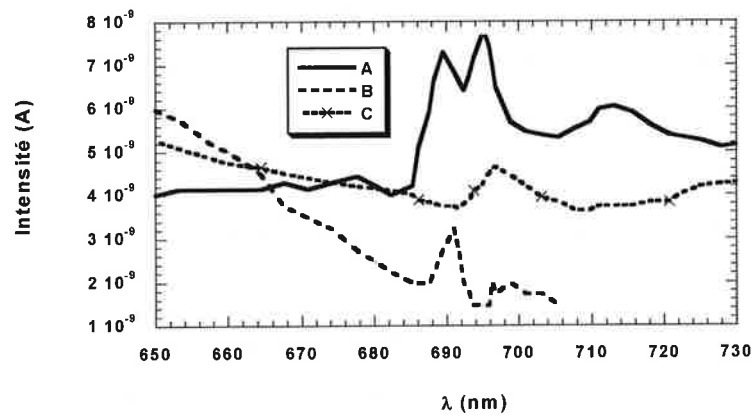
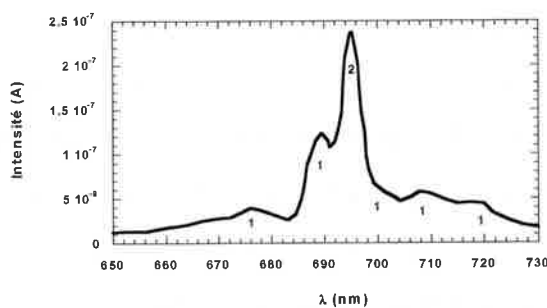
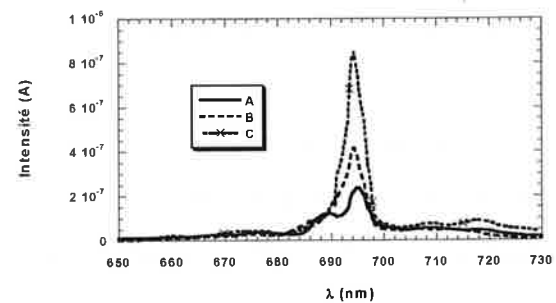


figure I. 25 : Spectres d'émission de fluorescence des composés A, B et C

La figure I. 25 reporte les spectres d'émission propres aux compositions A, B et C : globalement, ils présentent tous des intensités très faibles et proches du bruit de fond. Ces spectres ne sont visiblement pas très exploitables et il est difficile de se prononcer quant à la réponse 'émettrice' du chrome. Afin de pouvoir mener une étude comparative (toutes choses égales par ailleurs) nous avons choisi de traiter ces poudres à l'identique du composé S30Cr (faible quantité de matière considérée, tube protecteur en alumine, 1450°C/9h/N₂). Les nouveaux spectres d'émission sont repris en figures I. 26:



(a)



(b)

figures I. 26 : Spectres d'émission de fluorescence après synthèse et recuit (1450°C/9h/N₂)

(a) composé A

(b) composés A, B et C

Nous observons que le traitement thermique a permis une intensification des signaux émis, contrairement à la figure I. 25, les propriétés émettrices du chrome sont ici davantage mises en

évidence après recuit : les raies principale et 'satellites' apparaissent nettement à 676 ; 689 ; 700 ; 708 et 716 nm (repérées par le chiffre 1). La raie à 689 nm (transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$) n'est pas la plus intense contrairement à ce qu'on observe après recuit sur $MgAl_2O_4$; à l'inverse, celle à 695 nm (repérée par le chiffre 2) domine nettement le spectre d'émission de la composition A alors qu'elle n'est pas visible sur le spectre de l'aluminate recuit (0%N). En superposant les spectres d'émission des trois oxynitrides (figures I. 26 (b)), il apparaît indéniablement une intensification de la raie à 695 nm avec le passage des compositions A à B à C. Parallèlement, l'intensité relative des raies repérées par le chiffre 1 décroît avec la teneur en azote croissante.

Des acquisitions de spectres d'excitation pour chacune des trois compositions nitrurées ont été entreprises. De façon systématique, deux maxima apparaissent sous forme de deux bandes assez larges localisées vers 400 et 550 nm. Nous avons observé 395 et 547 nm pour l'aluminate industriel, la teneur en azote ne semble donc pas modifier de façon significative ces valeurs des maxima d'excitation.

Le dosage élémentaire effectué sur poudre a conduit à l'écriture de la formulation de la solution solide 'MgAlON' (tableau I. 6) dont le taux de lacunes cationiques et la teneur en azote variaient pour les trois oxynitrides. La corrélation entre l'accroissement de la substitution oxygène/azote sur le réseau anionique et l'intensification de la raie à 695 nm est remarquable : nous pensons que, d'un composé à l'autre, l'évolution de l'intensité de ce pic n'est pas liée à la variation de concentration en centres de recombinaison Cr^{3+} car, contrairement aux résultats de fluorescence U.V, les essais en AOM n'ont pas montré de variation significative de l'intensité de la large bande d'émission (figures I. 23). Seul un décalage en longueur d'onde de cette bande avait été observé. L'apparition et l'intensification de cette raie à 695 nm semblent être étroitement liées à une modification de l'environnement du chrome. **Les perturbations occasionnées par l'introduction dans la maille spinelle de l'élément azote ne semble pas affecter les bandes repérées sous le chiffre 1 (676, 689, 700, 708 et 716 nm) : nous pensons qu'elles correspondent à l'émission de Cr^{3+} en site octaédrique non perturbé par l'azote (environnement de type AlO_6). A l'inverse la raie isolée à 695 nm (dite raie-2), mise en évidence dans le système oxynitride, serait la conséquence de l'émission de Cr^{3+} en site perturbée par la présence de l'azote.** Remarquons que cette bande existe également dans l'aluminate brut de synthèse qui présente un état de désordre cationique plus fort que celui recuit 1450°C/9h (cf. tableaux I. 9 et I. 10). Nous manquons encore d'éléments de réponse quant à l'identification de la nature exacte de cet environnement.

IV PROPOSITION D ' UN MODELE DE SOLUTION SOLIDE

Cette partie qui vient clore le premier chapitre tente une approche originale avec la proposition d'un modèle de solution solide pour l'oxynitride d'aluminium et de magnésium 'MgAlON'. Ce dernier sera bâti à partir des observations expérimentales faites jusqu'alors, les diverses techniques utilisées pour la caractérisation sur poudre ont mis en avant des différences notables entre le composé référence $MgAl_2O_4$ et les compositions de type 'MgAlON'. Dans cette première partie, des modifications significatives de la maille spinelle ont pu être observées suite à l'introduction d'un élément comme l'azote qui impose un certain nombre de perturbations liées à sa substitution avec l'oxygène sur le réseau anionique. Nous nous proposons de faire un bref récapitulatif des points clés de cette première partie en insistant sur les différences apparues suite à la présence d'azote dans la maille spinelle.

Le souci premier du début de cette étude fut de réaliser trois compositions type 'MgAlON' monophasées à teneur en azote différente et présentant des répartitions granulométriques très voisines. Cet objectif fut atteint (cf. tableau I. 6 et image I. 1) favorisant ainsi l'étude du rôle de l'élément azote sur la nature et l'évolution des défauts ponctuels. Les premières informations d'ordre structural liées à la nature des liaisons chimiques (étude FTIR) ont révélé la présence d'un épaulement à 920 cm^{-1} propre aux composés oxynitrurés 'MgAlON' ; il se retrouve également sur l'AlON- γ alors qu'il est absent sur deux composés oxydes également de structure spinelle : $MgAl_2O_4$ et $Al_2O_3-\gamma$. La nature exacte de cet épaulement n'est pas clairement identifiée toutefois, il est raisonnable de penser, compte tenu de la remarque précédente, qu'il est imputable à la substitution oxygène/azote sur le réseau anionique. De plus, la position de la raie due à la vibration du système MgO_4 est affectée par cette substitution alors que celle liée à l'octaèdre AlO_6 ne l'est pas. Autrement dit lors de l'enrichissement en azote, les sites T sont sensiblement modifiés, au contraire des sites O. A ce titre les résultats de l'étude RMN pourront venir compléter cette hypothèse et proposer une identification plus précise de la nature de cet épaulement.

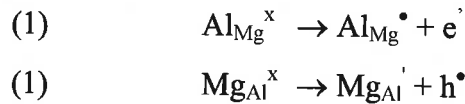
La première série de caractérisations des défauts ponctuels à l'aide de méthodes spectroscopiques appliquées à $MgAl_2O_4$ a permis de mettre en évidence la présence de deux niveaux pièges (Al_{Mg}^\bullet et Mg_{Al}^\bullet), l'analyse spectrale a révélé deux centres de recombinaison (Cr^{3+} et Mn^{2+}). De la même manière que dans le cas du chrome dans l'alumine [GOV76], les deux

centres de recombinaison mis en évidence vont sous l'effet de l'irradiation voir leur état de valence être modifié : en résumé l'excitation due à l'irradiation se traduit par le mécanisme suivant :

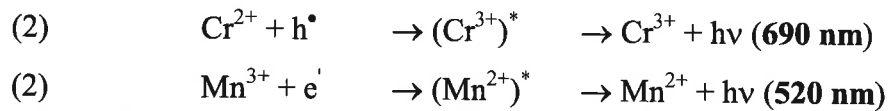
irradiation : piégeage des porteurs de charges



chauffage : dépiégeage thermique (1) et recombinaison radiative (2)



Les électrons et trous dépiégés thermiquement vont se recombiner avec des ions Cr^{2+} et Mn^{3+}



$(\text{Cr}^{3+})^*$ et $(\text{Mn}^{2+})^*$ désignent les ions Cr^{3+} et Mn^{2+} à l'état excité. Leur relaxation s'accompagne de l'émission enregistré en AOM.

Les études de fluorescence ont permis d'enrichir les connaissances sur les propriétés émettrices du chrome ; en effet les spectres d'émission obtenus suite au recuit neutre ($1450^{\circ}\text{C}/9\text{h}/\text{N}_2$) ont mis en évidence des nuances selon les compositions de produits cristallisant dans la structure spinelle. Dans le cas de l'aluminate de magnésium les raies du chrome sont bien différenciées (figures I. 24 (a)), l'environnement octaédrique dans lequel se trouve le chrome est constitué exclusivement d'anions O^{2-} . Sur les spectres d'émission des oxynitrures apparaît très nettement une raie à 695 nm qui s'intensifie avec la teneur en azote : l'environnement du chrome est modifié et ses propriétés émettrices sont alors perturbées par la présence de l'azote. L'octaèdre qui n'est plus constitué d'anions O^{2-} seuls subit une déformation liée à la substitution oxygène/azote du réseau anionique. Nous pensons que l'environnement local du chrome est de nature $(\text{ON})_6$.

Les résultats de RMN sur le taux d'occupation des sites O et T (tableau I. 9) ainsi que ceux des dosages élémentaires (tableau I. 6) vont non seulement permettre de quantifier le désordre cationique dans la maille spinelle mais aussi aboutir à une écriture de la formulation de la solution solide 'MgAlON'. Il faut tenir compte des informations connues dans la structure spinelle (1/8 des sites T occupés ; 1/2 des sites O occupés) ou obtenues en RMN (existence des

deux principaux environnements pour l'atome d'aluminium : AlO_6 ; AlO_4 et d'un troisième site de type AlN_4). Le tableau I. 11 donne la formulation obtenue à partir de ces résultats pour chacun des composés:

composition	nouvelles formulations chimiques
A	$[\text{Mg}_{0.689}(\text{Al}_{0.311})]_{\text{T}} [\text{Al}_{1.911}\text{Mg}_{0.037}\square_{0.052}]_{\text{O}}\text{O}_{3.883}\text{N}_{0.117}$
	$[\text{Mg}_{0.689}(\text{Al}_{0.289})(\text{Al}_{0.022})_{\text{AlN}_4}]_{\text{T}} [\text{Al}_{1.911}\text{Mg}_{0.037}\square_{0.052}]_{\text{O}}\text{O}_{3.883}\text{N}_{0.117}$
B	$[\text{Mg}_{0.538}(\text{Al}_{0.387}\square_{0.075})]_{\text{T}} [\text{Al}_2(\text{Al})_{0.032}]_{\text{O}}\text{O}_{3.667}\text{N}_{0.333}\square_{0.080}$
	$[\text{Mg}_{0.538}(\text{Al}_{0.302})(\text{Al}_{0.085})_{\text{AlN}_4}\square_{0.075}]_{\text{T}} [\text{Al}_2(\text{Al})_{0.032}]_{\text{O}}\text{O}_{3.667}\text{N}_{0.333}\square_{0.080}$
C	$[\text{Mg}_{0.374}(\text{Al}_{0.408}\square_{0.218})]_{\text{T}} [\text{Al}_2(\text{Al})_{0.143}]_{\text{O}}\text{O}_{3.598}\text{N}_{0.402}\square_{0.192}$
	$[\text{Mg}_{0.374}(\text{Al}_{0.242})(\text{Al}_{0.166})_{\text{AlN}_4}\square_{0.218}]_{\text{T}} [\text{Al}_2(\text{Al})_{0.143}]_{\text{O}}\text{O}_{3.598}\text{N}_{0.402}\square_{0.192}$
S30Cr	$[\text{Mg}_{0.555}(\text{Al}_{0.445})]_{\text{T}} [\text{Al}_{1.577}\text{Mg}_{0.414}\square_{0.010}]_{\text{O}}\text{O}_4$
	même formulation (pas de site AlN_4)

tableau I. 11 : Nouvelle écriture de la formulation chimique des composés étudiés

L'électroneutralité des systèmes impose l'existence de lacunes cationiques octaédriques (\square) pour A, tétraédriques (\square) pour B et C ainsi que des interstitiels cationiques et des lacunes anioniques (\square) pour B et C.

Si nous reprenons les spectres AOM des trois oxynitrides (figures I. 23) seule la composition A présente une bande d'émission localisée vers 350 nm, celle-ci s'atténue lentement pour disparaître totalement dans C. Les propriétés émettrices de l'alumine vont à nouveau servir de point de départ à notre analyse : en effet il est référencé dans le cas de monocristaux d'alumine dopé Cr [BIG96] la présence vers 300 nm de **centres propres aux lacunes anioniques**. Plus exactement Springis et al [SPR84] ont isolé précisément les types de centre suivants :

- F^{2+} : lacune d'oxygène seule sans électron piégé. **Ces sites ne sont pas luminescents.**
- F^+ : lacune d'oxygène associée à un électron piégé (**émission autour de 330 nm**).

- F : lacune d'oxygène électriquement neutre ayant piégé deux électrons (**émission autour de 420 nm**).
- F_{Mg} : lacune d'oxygène associée à un Mg^{2+} en substitution à un Al^{3+} (**émission à 305 nm**). Les concentrations de Mg étant de l'ordre du ppm dans l'alumine.

La présence d'une bande d'émission pour le composé A vers 300-350 nm pourrait donc provenir de l'existence de défauts luminescents de type F^+ ou F_{Mg} ; d'ailleurs la présence de l'entité Mg_{Al} va dans le sens de l'existence de centres F_{Mg} . Par contre l'écriture de la formulation chimique des compositions B et C prévoit l'absence totale de l'entité Mg_{Al} , ce qui exclut ainsi l'existence de centres de type F_{Mg} . Ce raisonnement suppose qu'il n'y a pas de possibilité d'apparition de luminescence occasionnée par un autre cation bivalent que Mg^{2+} . Malgré tout, cette même écriture pour les compositions B et C laisse apparaître la présence en forte quantité de lacunes anioniques dont la valence serait 2+ autrement dit non luminescentes.

Nous devons également tenir compte de la présence de l'entité AlN_4 détectée par RMN. Pour chaque composé, la seconde ligne du tableau I. 11 explicite les nouvelles formulations qui tiennent compte de cette observation. La justification de l'entité AlN_4 peut être déduite de considérations rapportées par A.Granon [GRA94] sur la réactivité entre AlN et MgO ; en effet dès 1200°C ces deux phases réagissent fortement pour produire $MgAl_2O_4$ puis Mg_3N_2 volatil à ces températures ; d'ailleurs la présence stabilisatrice d'un lit de poudre $AlN + MgO$ est nécessaire à l'élaboration de la solution solide 'MgAlON'. En d'autres termes on peut penser que la présence concomitante de Mg et N dans la maille spinelle n'est pas facile à obtenir et que les solutions solides 'MgAlON' produites doivent présenter une répartition non aléatoire de l'azote qui se place le plus loin possible de Mg^{2+} . L'azote favorisant la coordinence 4, l'existence de tétraèdres AlN_4 devient tout à fait envisageable. De plus ces entités AlN_4 ne peuvent pas être individualisées (il n'y a pas assez d'azote pour cela) il existe alors vraisemblablement des clusters riches en azote (et ne contenant pas de Mg^{2+}). Ils supposent localement une charge négative élevée qu'il convient de compenser au plus près par des interstitiels d'aluminium et des lacunes anioniques propres aux clusters tels que cela a été écrit dans les formulations proposées. Cette localisation de l'azote impose celle du magnésium dont la présence en site O est alors peu probable. Cet effet a pour conséquence immédiate de minimiser la création de niveau piège à trous Mg_{Al} et explique la disparition progressive du second pic de TL (à haute température) avec la concentration croissante en azote. Cette disparition est plus lente pour A que B et C. Les résultats obtenus en TL viennent donc conforter le modèle de solution solide proposé.

Quant à l'interprétation des spectres FTIR, deux principales constatations ressortent de cette étude et sont à relier à la variation de concentration en azote. Premièrement, un décalage sur la position des sites T est observé avec la teneur en azote croissante : il pourrait être lié à une perturbation de la vibration de 'stretching' occasionnée par la présence de plus en plus marquée d'atomes d'aluminium en site T (cf. tableau I. 11). Bien qu'étant deux éléments de poids atomique proche, le remplacement de Mg par Al suffirait à entraîner des différences d'énergie de vibration entre les liaisons $(\text{Mg-O})_T$ et $(\text{Al-O})_T$, (ces différences se retrouvent sur la valeur des masses réduites à considérer $\mu_{\text{Mg-O}}$ et $\mu_{\text{Al-O}}$). Inversement très peu d'atomes de magnésium (composition A), voire même aucun (compositions B et C), se retrouvent en site octaédrique où, expérimentalement, aucune perturbation liée à la présence d'azote en quantité variable, n'est observée pour la vibration $(\text{Al-O})_O$. La deuxième constatation est l'apparition d'un épaulement à 920 cm^{-1} d'intensité qui tend à croître avec la teneur en azote ($A \rightarrow B \rightarrow C$) ; il pourrait être relié à la présence dans la structure d'entités $(\text{AlN})_4$ révélées par l'étude RMN (cf. tableau I. 10).

Pour clore ce chapitre, une représentation schématique simplifiée de la solution solide spinelle 'MgAlON' peut être envisagée. Celle-ci s'inspire de l'ensemble des résultats expérimentaux, détaillés dans cette partie, et qui ont conduit à l'écriture de la formulation chimique des quatre compositions retenues (cf. tableau I. 11). La représentation de ce modèle de solution solide sera illustrée à partir de la répétition de la maille élémentaire spinelle référence MgAl_2O_4 (cf. figure I. 11). Les entités concernées (cations, anions et lacunes) sont consignées dans le tableau suivant, chacune d'entre elles est représentée par une légende dont la taille est proportionnelle au rayon ionique de l'entité concernée :








						
anion O^{2-}	lacune O^{2-}	anion N^{3-}	cation Mg^{2+}	cation Al^{3+}	cation interstitiel Al^{3+}	lacune Al^{3+}

tableau I. 12 : Table des symboles associés à chacune des entités présentes dans la solution solide

Le composé S30Cr, qui présente un taux d'inversion i de 44% et une stœchiométrie sur le réseau anionique quasi idéale, peut être schématisé à l'aide de la figure suivante :

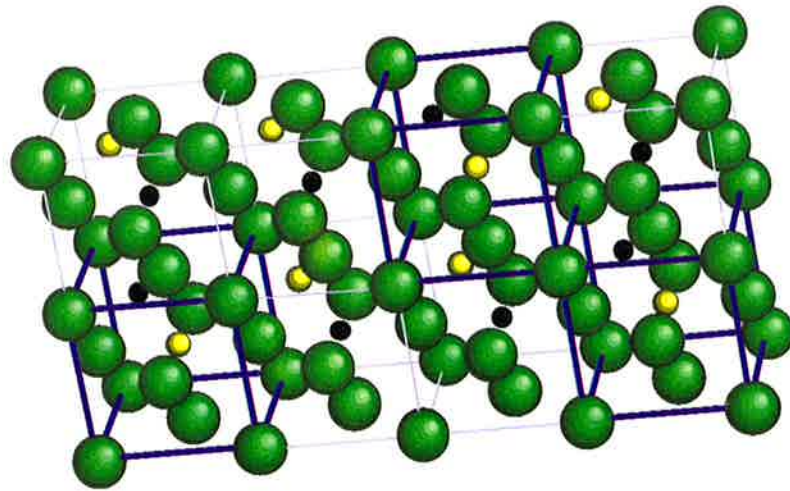


figure I. 27 : Modèle schématique du composé référence $MgAl_2O_4$

Notons la présence de trois inversions cationiques $Al^{3+} \leftrightarrow Mg^{2+}$ (localisées dans les mailles élémentaires où les arêtes du cube apparaissent en gras) et qui traduisent le taux d'inversion i précédemment estimée à 44% (cf. tableau I. 9 du § III.2.4.4). Aucune lacune cationique ou anionique n'est représentée pour ce composé comme l'impose son écriture chimique.

En ce qui concerne les composés oxynitrurés, nous pensons que la solution solide 'MgAlON' doit se former avec **une distribution aléatoire de l'azote** lorsque celui-ci est présent en **faible quantité**, c'est le cas de la composition A qui peut se schématiser de la façon suivante :

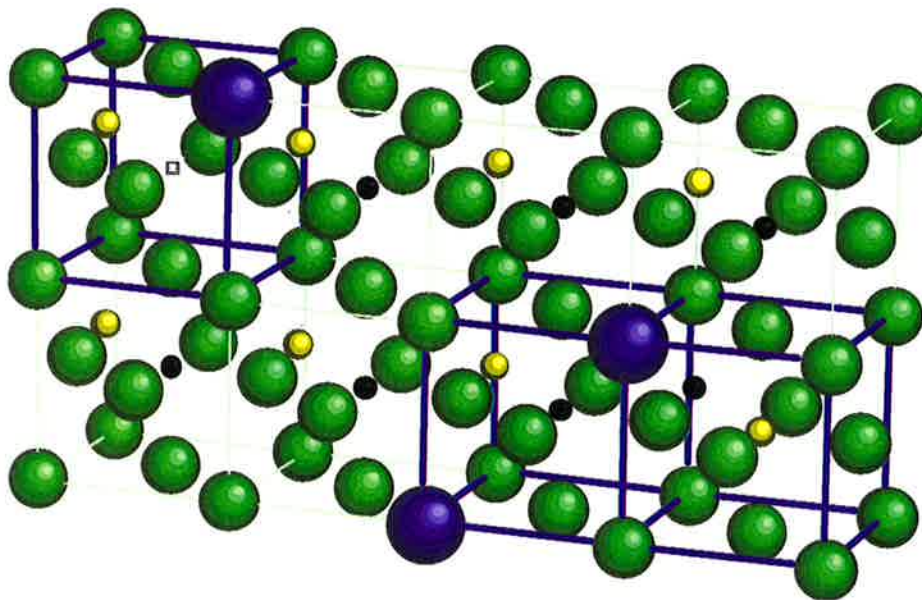


figure I. 28 : Modèle schématique de la solution solide 'MgAlON' à faible teneur en azote (cas de la composition A)

A titre indicatif les mailles élémentaires où les arêtes apparaissent en gras sont celles qui sont affectées par la substitution oxygène/azote sur le réseau anionique : dans le cas de la composition A on peut notamment retrouver un exemple **d'inversion dans l'occupation des deux cations Al^{3+} et Mg^{2+}** , la **répartition aléatoire d'anions azote** au travers de la maille ou encore **l'apparition de lacunes d'aluminium**.

Pour des teneurs plus importantes en azote, la solution solide évoluerait de manière à présenter une **ségrégation de l'azote sous forme de clusters** ; c'est le cas de la composition C qui se différencie d'une composition moins nitrurée principalement par l'apparition de **lacunes anioniques**. Celles-ci compensent localement l'excès de charges négatives apportées par les clusters AlN_4 . Comme le suggère l'écriture de sa formulation chimique, aucun cation magnésium ne se positionne en site octaédrique ce qui **exclut l'entité Mg_{Al}** , ce cation n'occupe alors que les sites tétraédriques de type O_4 en évitant les sites $(ON)_4$ et N_4 . Par ailleurs certains **cations d'aluminium** passent en **position interstitielle**. La figure I. 29 illustre ces dernières remarques :

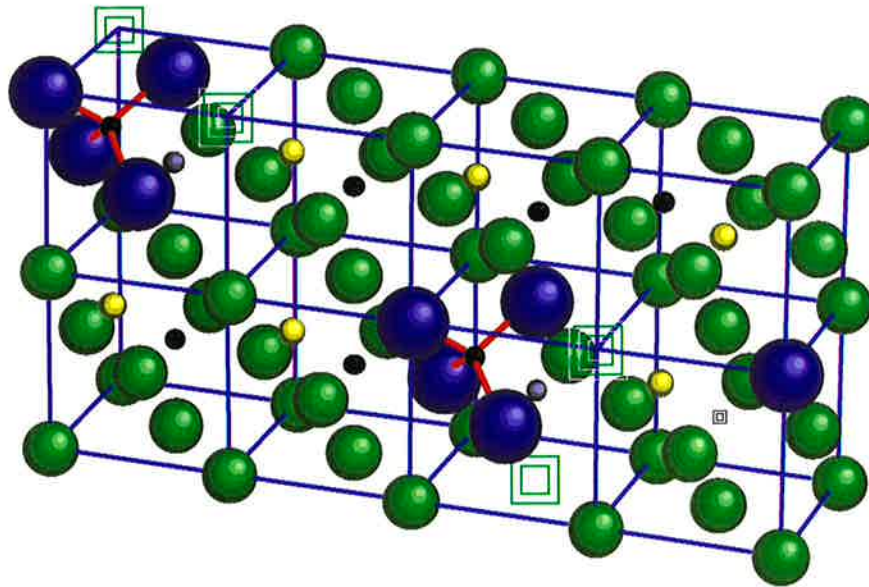


figure I. 29 : Modèle schématique de la solution solide 'MgAlON' à teneur en azote plus forte (cas de la composition C)

CHAPITRE II

FRITTAGE ET EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DE COMPOSES DE TYPE 'MgAlON' : INFLUENCE DE L'AZOTE

Le chapitre I a permis de mettre en évidence la faisabilité et la stabilité thermique à l'état pulvérulent de la solution solide spinelle 'MgAlON' ; ainsi des comportements différents liés aux variations de composition ont été enregistrés et caractérisés par diverses méthodes (spectroscopiques notamment). A présent il est essentiel d'analyser le comportement de ces poudres en condition de frittage : le chapitre II commencera donc par quelques rappels non exhaustifs sur le frittage en phase solide ainsi qu'une brève partie bibliographique sur la densification de matériaux spinelles oxydes et oxynitrurés. Puis nous présenterons l'étude réalisée sur la consolidation de matériaux issus de la solution solide 'MgAlON' en relation avec la teneur en azote qu'ils renferment. Dans un premier temps nous justifierons le choix de notre méthodologie de travail par une double approche des phénomènes de frittage en phase solide : des cinétiques de densification seront réalisées en condition isotherme puis nous procéderons à un suivi dilatométrique linéaire en condition anisotherme. A l'aide de ces deux méthodologies nous envisagerons de déterminer les paramètres caractéristiques qui rentrent en compte dans les processus de densification de ces matériaux : identification du(des) **mécanisme(s) de transport de matière**, détermination de **l'énergie d'activation** et de **l'espèce limitante du frittage**.

I : GENERALITES DU FRITTAGE EN PHASE SOLIDE

I.1 ENERGIE DE SURFACE

Le protocole de mise en forme des matériaux céramiques diffère radicalement de celui des métaux, d'une manière générale la température de fusion élevée d'une céramique exclut toute étape de coulage comme c'est le cas principalement en métallurgie. Pour pallier à ce problème le céramiste a recours à un procédé où la consolidation du matériau s'opère par un traitement approprié sans passer par la fusion totale : cette étape est appelée le frittage. Dans notre cas on parlera de frittage en phase solide dans le sens où aucune partie de la matière n'atteint le point de fusion.

Sous l'effet de la température le matériau subit un retrait volumique et accroît sa tenue mécanique, sa densité augmente et se rapproche de la densité théorique (matériau parfait 100% dense). La force motrice qui provoque cette densification est la tension superficielle du matériau, d'un point de vue thermodynamique le traitement thermique impose une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement cette réduction entraîne une diminution importante voire totale de la porosité initiale [CIZ68].

I.2 LES DIFFERENTS STADES DU FRITTAGE

Lors du procédé de mise en forme et suivant la pression de pastillage appliquée à la poudre, le comprimé peut présenter une densité relative oscillant entre 40 et 60% de la densité théorique. Lors du traitement thermique de frittage la porosité sera progressivement comblée, trois principaux stades sont habituellement référencés :

- le premier dit '**stade initial**' correspond dans un premier temps à une légère réorganisation de l'empilement des grains par glissement puis principalement à la mise en contact des particules par la formation de ponts de raccordement. Les pores forment un réseau interconnecté à l'extérieur d'un squelette solide, la porosité est dite ouverte et la **densité relative reste inférieure à 65%**.

- le '**stade intermédiaire**' constitue l'étape principale de la densification du matériau. Au cours de l'élévation de température la porosité ouverte décroît fortement pour finalement s'annuler complètement lorsque la densité relative atteint une valeur proche de 92%. On ne parle plus alors que de porosité fermée. Le matériau se présente ainsi sous forme d'un squelette solide de tenue mécanique acceptable.

- le dernier stade est appelé '**stade final**' où $d \geq 92\%$. Il consiste en l'élimination partielle ou totale de cette porosité fermée, un grossissement de grains (normal ou exagéré) peut également s'opérer en cas de prolongement marqué du temps de traitement thermique.

I.3 LOIS DE RETRAIT

Lors de la consolidation d'un matériau, les différents mécanismes de transport de matière sont définis suivant d'une part leur chemin de diffusion ; ils sont au nombre de quatre et définissent les processus suivant :

- diffusion superficielle
- diffusion volumique
- diffusion aux joints de grains
- évaporation-condensation

et d'autre part leur point de départ : trois sources de migration de matière sont envisageables :

- depuis le volume

- depuis la surface
- depuis les joints de grains

Ces différents mécanismes de transport de matière peuvent impliquer des évolutions différentes de la microstructure et de l'homogénéité de l'échantillon final : la matière venant de la surface des grains va par exemple consolider le matériau par formation de joint de grains sans engendrer de retrait (coalescence), la densité reste alors constante. Si au contraire la matière vient du centre des joints de grains pour se répartir sur les ponts on observera alors les processus à la fois de consolidation et de retrait. Ce cas est donc à privilégier pour optimiser le frittage, toutefois dans la pratique grossissement de grains et densification coexistent inévitablement. Un matériau à microstructure homogène sera donc la résultante d'un frittage où la densification se fait au détriment de la croissance de grains.

Des lois de retrait linéaires de type $y^n r^m = kt$ ont été déduites à partir de l'écriture des flux de matière, les grandeurs concernées sont les suivantes :

$$y = \Delta L/L_0 \text{ retrait relatif de l'échantillon} \quad r = \text{rayon des grains}$$

$$t = \text{temps} \quad k = \text{constante}$$

Seuls les transports de matière par diffusion en volume ou aux joints de grains sont des mécanismes qui partent des joints de grains. Par conséquent ils occasionnent un retrait de l'échantillon, appliqué à notre cas et en tenant compte du modèle de sphères sécantes [BER93], ces lois s'écriront de la façon suivante :

- diffusion en volume :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{16 \Pi D \gamma_{sv} \Omega}{r^3 RT} \right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}$$

- diffusion aux joints de grains :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{3 \delta_j D_j \gamma_{sv} \Omega}{4 r^4 RT} \right)^{\frac{1}{3}} t^{\frac{1}{3}}$$

- où
- D = coefficient de diffusion volumique
 - D_j = coefficient de diffusion le long du joint de grain
 - γ_{sv} = tension superficielle solide-vapeur
 - Ω = volume molaire
 - R = constante des gaz parfaits
 - T = température
 - r = rayon des grains

δ_j = épaisseur d'un joint de grain

I.4 DENSIFICATION DE MATÉRIAUX SPINELLES

Les caractéristiques propres à la structure spinelle (isotropie, maille cubique) rendent ces matériaux particulièrement intéressants pour un certain nombre d'applications : c'est le cas de l'oxynitride d'aluminium γ qui de par ses bonnes propriétés optiques peut venir remplacer avantageusement l'alumine dans les lampes à vapeur de sodium par exemple. Les travaux de Willems [WIL92] ont montré la possibilité d'obtenir l'AlON- γ très dense ($>99\%$ $d_{\text{théo}}$) par un frittage sous charge, les conditions optimales étaient de 1850°C pendant 1^h30 sous 3 bars d'azote ; la taille des grains étant alors comprise dans une gamme de 30 à 40 μm . Auparavant Graham et al [GRA88] ont obtenu un AlON- γ également transparent et de répartition granulométrique homogène (proche de 100 μm).

R.L.Bratton a étudié de façon approfondie la densification de polycristaux de MgAl_2O_4 stœchiométriques en frittage naturel. En partant d'une poudre de surface spécifique égale à 30 m^2/g avec une taille moyenne de grains de 70 nm, il a obtenu dans le meilleur des cas des échantillons atteignant 95% de la densité théorique [BRA69] : il a montré également qu'une amélioration de la densification était possible à l'aide d'un ajout de frittage : l'oxyde de calcium CaO. Ce dernier favorise, par création d'une phase liquide dès 1400°C, la formation d'échantillons ultra denses ($99.7 < \rho < 100\%$) présentant de plus de très bonnes propriétés de transparence dans la région du visible ($67 < T < 78\%$). Les conditions de traitement thermique optimales se situent alors dans une gamme de température comprise entre 1800 et 1900°C. L'atmosphère de frittage la plus favorable n'est pas de nature oxydante (air, oxygène), mais consiste dans un premier temps à un pré frittage sous vide suivi d'un balayage sous argon [BRA74]. Plus récemment, Ghosh et al. ont obtenu par frittage sous charge des polycristaux de MgAl_2O_4 100% denses avec une taille moyenne de grains de 35 μm [GHO91].

C.Baudin et al. [BAU95] par frittage isotherme ont obtenu des polycristaux de MgAl_2O_4 denses à 98% avec une répartition homogène de grains fins ($1.5 \pm 0.8 \mu\text{m}$) à la suite d'un traitement thermique sous air de 2 heures à 1630°C.

Pour une étude des propriétés mécaniques et diélectriques d'échantillons de MgAl_2O_4 stœchiométriques, Nazaré et al. [NAZ95] se sont placés dans les conditions thermiques suivantes : 1600°C pendant 5 heures sous air pour obtenir un taux de densification de 97.9%.

A l'aide d'un traitement de compression isostatique à chaud entre 1350 et 1450°C, d'autres auteurs comme Beclin et al. [BEC95] ont obtenu des échantillons de porosité très faible ($\pi=0.3\%$) pour des tailles de grains n'excédant pas 0.5 μm .

A.Granon [GRA95] s'est intéressée plus particulièrement à l'étude de la solution solide mixte 'MgAlON' par frittage réactif (1675°C/6h), suivi d'un traitement de post compression isostatique à chaud (1810°C/1^h30) elle a obtenu des échantillons présentant de bonnes propriétés optiques (80%T dans l'infrarouge ; 40 à 70%T dans le visible) tout en conservant une microstructure fine et homogène (<4µm). Les caractéristiques optiques de cette phase étant intermédiaires entre celles de l'AlON-γ et de MgAl₂O₄.

II : DENSIFICATION DE LA SOLUTION SOLIDE 'MgAlON'

II.1 APPROCHE ISOTHERME

II.1.1 Conditions opératoires :

Elle consiste en une étude du frittage naturel (sans charge) d'échantillons pastillés. Celle-ci a été conduite dans un four de traitement thermique (type 'VAS' à résistor en graphite). Les conditions de vitesse de chauffage, température et temps d'introduction d'azote sont identiques à celles qui ont servi à la synthèse des compositions oxynitrurées A, B et C (cf. chapitre I § II.2.4). Les comprimés sont obtenus dans un premier temps par pressage uniaxial à 50MPa d'environ 1 gramme de poudre dans une matrice graphite cylindrique (Φ = 20mm.). Cette étape est suivie d'un pressage isostatique également sous 50MPa afin de favoriser une meilleure homogénéité du cru. Un plastifiant (polyvinyl butyral 400 PVB) à hauteur de 1% de la masse de poudre compactée est retenu comme ajout de pressage. Avant de subir le traitement thermique de densification les échantillons subissent un déliantage dans un four sous air (montée à 30°C/h avec palier d'une heure à 150, 300 et 450°C) de manière à évacuer tous les composés organiques. Plusieurs pastilles de chacune des compositions sont ainsi réalisées et disposées dans un creuset en graphite, elles sont entourées d'une 'bogue' autrement dit d'un lit de poudre dont les propriétés physico-chimiques sont proches de celles des échantillons à fritter : cette poudre joue ainsi le rôle de stabilisateur par création d'une atmosphère de même composition que le matériau compacté, en outre elle limite la décomposition de l'oxynitride (réaction parasite de formation de Mg₃N₂). La présence de nitrure de bore dans le lit de poudre (25% en masse) tend à limiter fortement la pollution par le carbone, de plus BN est particulièrement efficace de part ses bonnes propriétés lubrifiantes qui limitent l'adhésion du lit de poudre aux surfaces des échantillons.

Par souci de reproductibilité, pour chaque traitement thermique toutes les compositions sont plongées dans un même creuset et sont séparées les unes des autres par une feuille de papyex.

Remarque : Nous avons vérifié expérimentalement que le passage de l'état pulvérulent à celui de matériau densifié n'engendrait pas de modifications de composition. La détermination du paramètre de maille et le dosage de la concentration en azote n'ont pas mis en évidence de différence entre poudre et fritté.

II.1.2 Objectif de l'étude isotherme :

Le but de cette étude étant de déterminer le rôle de l'azote sur la vitesse de densification de solution solide spinelle constituée, nous avons donc fait en sorte d'éliminer tout facteur autre que la composition en azote. En particulier, le paramètre morphologique des poudres peut être écarté en ayant pris soin d'avoir des composés de répartition granulométriques très voisines (cf. figure I. 3 et image I. 2 du chapitre précédent).

Ne désirant pas, a priori, réaliser une étude classique du frittage isotherme qui nécessite de très nombreux points expérimentaux, nous avons cherché à savoir si à partir d'un plan d'expériences de type DOEHLERT (complété par trois points expérimentaux supplémentaires) il était possible de rendre compte du frittage dans un intervalle de température choisi. Cette étude comprend en fait deux aspects :

- le premier issu de la **modélisation** par un **polynôme du second degré** relatif à ce type de plan. Si la densification doit passer par un point maximum alors ce genre de modèle sera acceptable ; au contraire si l'on doit atteindre un plateau le modèle de second degré imposé ne pourra pas traduire cet état.
- le second résulte de l'**exploitation** du choix **des conditions expérimentales** (T, t) : sept expériences seront nécessaires dans un premier temps et seront complétées par trois points correspondant au temps de palier nul (T, t₀). Pour la température moyenne du plan quatre valeurs de la réponse étudiée sont accessibles à partir desquelles un modèle mathématique peut être trouvé avec une bonne corrélation. En faisant l'**hypothèse que cette loi peut s'appliquer dans tout le domaine de température choisi**, on peut déterminer les coefficients du modèle précédemment trouvé avec les trois points expérimentaux effectués pour chacune des deux autres températures du plan. On dispose ainsi de trois isothermes à partir desquelles on peut donc en principe remonter à l'énergie d'activation du système.

II.1.3 Etude des conditions de frittage :

L'optimisation d'un cycle de frittage peut donc être approchée par la réalisation d'un plan d'expérience à l'aide par exemple d'une matrice de type DOEHLERT. Les facteurs retenus pour cette étude seront donc les paramètres qui semblent avoir une influence prépondérante sur la

réponse étudiée (densification) ; il s'agira dans notre cas de deux facteurs suivants : **température de frittage** et **temps du palier**. Ils définissent un nombre d'expériences N égal à :

$$N = k^2 + k + 1 \quad (k = \text{nombre de facteurs} = 2)$$

Autrement dit ici sept expériences seront nécessaires à cette étude.

Une matrice DOEHLERT à deux niveaux aboutit à l'estimation d'un modèle prévisionnel basé sur un polynôme du second degré de type :

$$z (\%) = A_0 + A_1x + A_2x^2 + A_3y + A_4y^2 + A_5xy$$

Ce dernier doit permettre de définir des surfaces de réponse et conduire à la détermination d'un compromis temps / température dans un domaine expérimental choisi.

La figure II. 1 reporte l'ensemble des points expérimentaux, trois températures seront traitées ainsi que cinq temps de palier. Le vecteur température est fixé à 100°C à partir d'une origine à 1750°C tandis que le vecteur temps est de 3 h à partir d'une origine fixée à 8 heures.

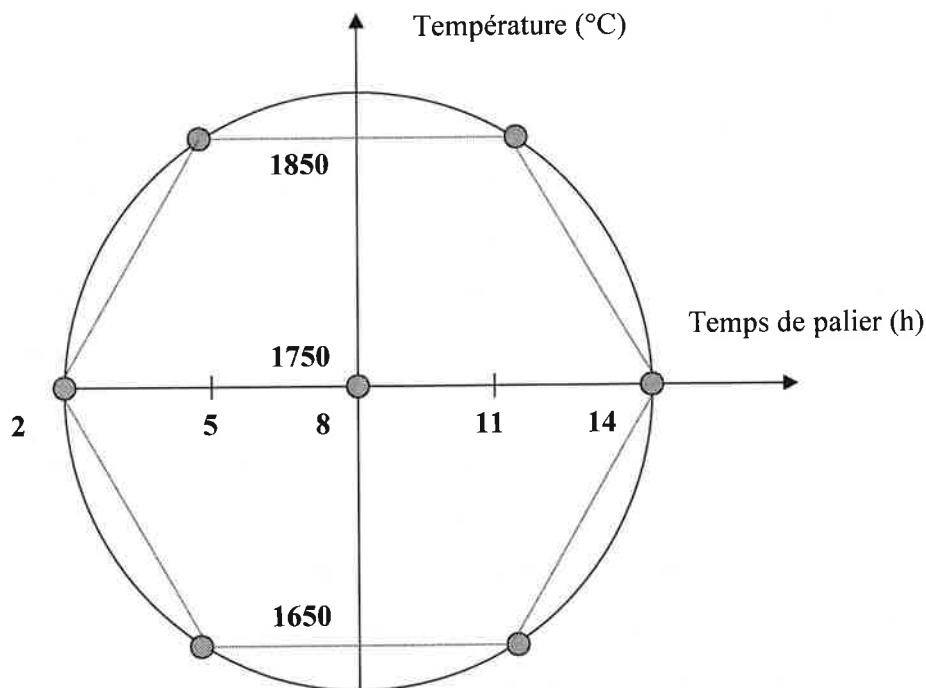


figure II. 1 : Représentation du domaine expérimental défini par la matrice de DOEHLERT

Toutes les expériences seront conduites avec une vitesse rapide de montée en température unique fixée à 10°C/mn. La gamme de température couverte par l'étude est étendue à 200°C ce qui doit nous permettre de modéliser le comportement au frittage de matériaux oxynitrurés sur un large domaine de taux de densification. Les temps de palier retenus sont classiques pour une étude de cinétique de frittage et varient d'un facteur 1 à 7.

L'exploitation d'une matrice à deux niveaux ne peut s'envisager dans un premier temps qu'en considérant les variables codées ; leur correspondance respective en variables réelles est reprise dans le tableau II. 1 :

n° de l'expérience	variables codées		variables réelles	
	X	Y	temps (h)	température (°C)
1	0	0	8	1750
2	1	0	14	1750
3	-1	0	2	1750
4	0.5	0.866	11	1850
5	-0.5	-0.866	5	1650
6	0.5	-0.866	11	1650
7	-0.5	0.866	5	1850

tableau II. 1: Correspondance variables codées/réelles de la matrice étudiée

La réponse que nous souhaitons caractériser principalement est le taux de densification qui est un des paramètres qui rend compte le mieux de l'aptitude au frittage d'un matériau dans des conditions de traitement thermique données. A ce titre sa détermination sur pastilles frittées peut s'avérer délicate dans le cas où les échantillons en question présenteraient une porosité importante ; nous verrons que les expériences 5 et 6 (cf. tableau II. 1) en sont des illustrations parfaites. Ainsi les mesures de densité suivant le principe de la poussée d'Archimède ou par pycnométrie hélium se sont avérées totalement imprécises du fait de la présence en quantité trop importante de porosité ouverte : dans un cas il y a une forte instabilité des mesures dans le solvant et dans l'autre le montage est inadapté à la mesure de densité lorsque la porosité est interconnectée). Les mesures dimensionnelles ne donnent quant à elles qu'une idée de l'ordre de grandeur de la densité et l'incertitude peut atteindre 10% en présence d'échantillons de mauvaise planéité voire ébréchés (comme cela peut se produire lors de l'étape du démoulage). Nous avons alors mis au point un protocole permettant d'obtenir une valeur affinée du taux de densification, celui-ci est basé sur l'imprégnation sous vide d'un solvant au cœur de l'échantillon à mesurer.

Conditions du protocole opératoire :

- solvant utilisé : isopropanol
- vide atteint : ≈ 100 mbar
- temps de dégazage de l'échantillon sec : 10 mn
- temps d'introduction sous vide du solvant : 1mn
- temps de dégazage de l'échantillon imprégné : 30 mn

Trois pesées sont nécessaires à la détermination de la densité :

m_1 =masse sèche à l'air de l'échantillon (après étuvage à 80°C)

m_2 =masse dans l'air de l'échantillon imprégné

m_3 =masse dans le solvant de l'échantillon imprégné

Taux de densification et porosité ouverte sont respectivement donnés en pourcentage par les formules suivantes :

$$\rho_i(\%) = \left(\frac{m_1}{m_2 - m_3} \right) \times \left(\frac{d_{\text{solvant}}}{d_{\text{théo}(i)}} \right) \qquad \pi_i(\%) = (m_2 - m_3) \times \left(\frac{V_{\text{tot}(i)}}{d_{\text{solvant}}} \right)$$

i =indice de la composition $d_{\text{solvant}}=d_{\text{isopropanol}}=0.785 \pm 0.001 \text{g/cm}^3$

Les densités théoriques des solutions solides 'MgAlON' ainsi que celle du composé défini MgAl_2O_4 ont été calculées d'après la connaissance de la formulation chimique et du paramètre de maille, pour rappel elles sont reprises ci-dessous :

A : $d_t=3.604 \text{g/cm}^3$

C : $d_t=3.671 \text{g/cm}^3$

B : $d_t=3.639 \text{g/cm}^3$

S30Cr : $d_t=3.561 \text{g/cm}^3$

Les valeurs de taux de densification ne seront données qu'avec un chiffre au-delà de la virgule du fait de la légère imprécision régnant sur la mesure de m_2 ; en effet un soin tout particulier doit être apporté lors de l'essuyage des gouttes de la surface de l'échantillon.

Les calculs ont été effectués par la méthode de la poussée d'Archimède dans l'isopropanol pour les échantillons provenant des quatre expériences suivantes : 1750°C (8h et 14h) ; 1850°C (5h et 11h), tandis que pour les traitements thermiques de 1650°C (5h et 11h) et 1750°C/2h la densité sur pastille a été estimée par la technique d'imprégnation sous vide d'isopropanol (décrite plus haut). Dans le premier cas (méthode par poussée d'Archimède classique), la valeur mentionnée résulte de la moyenne effectuée sur 4 pastilles, la reproductibilité étant bonne nous donnerons systématiquement une estimation de l'incertitude avec une décimale. Dans le cas de la technique d'imprégnation sous vide, les taux de densification seront donnés avec une décimale (suite à l'incertitude sur la pesée de m_2) ; chaque valeur est la moyenne de deux mesures effectuées sur chaque pastille.

Dans le tableau II. 2 figurent également les densités calculées pour les trois températures retenues dans le plan d'expériences mais associées à un temps de palier nul. Ces trois expériences complémentaires ont été menées dans le but de parvenir à une meilleure prédiction des cinétiques de frittage qui seront proposées dans la suite de ce chapitre (cf. II.1.5).

	A	B	C	S30Cr
1650°C-5h	75.7	68.9	68.3	94.1
1650°C-11h	77.6	75.1	69.9	95.0
1750°C-2h	95.7	94.7	94.4	95.2
1750°C-8h	97.8 ± 0.1	97.7 ± 0.1	97.6 ± 0.1	95.5 ± 0.1
1750°C-14h	98.4 ± 0.1	98.3 ± 0.1	97.8 ± 0.1	95.8 ± 0.2
1850°C-5h	98.6 ± 0.1	98.5 ± 0.1	98.1 ± 0.1	96.0 ± 0.1
1850°C-11h	99.0 ± 0.1	98.6 ± 0.1	98.2 ± 0.1	95.2 ± 0.1
1650°C-0h	59.6	57.6	56.7	92.6
1750°C-0h	75.3	72.7	69.8	94.1
1850°C-0h	96.7	97.5	96.5	94.7

tableau II. 2 : Détermination des taux de densification (%) résultant des expériences de la matrice DOEHLERT

La dernière colonne du tableau reporte les valeurs de taux de densification du composé référence S30Cr (aluminat de magnésium stœchiométrique $MgAl_2O_4$) ; notons qu'elles sont resserrées avec quasi-absence de porosité ouverte, ce qui atteste d'une assez bonne aptitude au frittage de ce composé dans ce domaine expérimental retenu. Constatons également que sur l'isotherme 1850°C, un prolongement du temps de palier (passage des points 4 à 7 du domaine expérimental) se traduit par une légère baisse des valeurs de d , ce qui laisse apparaître une tendance vers un phénomène de dédensification que nous tenterons de modéliser par un polynôme du second degré. La valeur 'plafond' atteinte par ce composé semble se situer aux environs de 96% de $d_{théo}$ pour un traitement de 1850°C/5h.

Cette diminution de la densité relative avec la température a également été observée par Suzuki et al. sur un composite $MgAl_2O_4-ZrO_2(24.5\%)$ [SUZ91]. Les conditions du traitement thermique ayant entraîné l'apparition de ce phénomène de dédensification correspondent à des températures plus basses (passage de 1600 à 1700°C pour $t=10h$. et $dT/dt=10^\circ C/mn$) que celles propres à notre étude. La chute de densité enregistrée est toutefois beaucoup plus conséquente que dans notre cas ($\Delta d \approx 15\%$).

Le comportement au frittage des composés oxynitrurés est sensiblement différent de celui de l'aluminat de magnésium. En effet, les valeurs limites obtenues sont les plus élevées pour le traitement à 1850°C/11h ; aucun phénomène de dédensification n'est ici observé. Sur le domaine expérimental étudié, pour une plage de 200°C le gain de densification est important et avoisine 25 à 30% contrairement au composé S30Cr où l'étendue n'est que d'environ 2%. Cette

constatation est pénalisante pour une bonne modélisation de l'aptitude au frittage de ces matériaux oxynitrurés, un polynôme du second degré ne rendant pas compte de ce plateau.

II.1.4 Modélisation de la réponse densification sur le domaine expérimental :

Le paramètre taux de densification est estimé pour l'ensemble des sept points expérimentaux. L'exploitation de ces données appliquée à une matrice de type DOEHLERT s'effectue à l'aide du logiciel Nemrod et aboutit à la détermination d'un polynôme du second degré du type :

$$d (\%) = A_0 + A_1 \cdot t + A_2 \cdot t^2 + A_3 \cdot T + A_4 \cdot T^2 + A_5 \cdot tT$$

Les caractéristiques de ce polynôme reposent essentiellement sur la détermination des valeurs des constantes et des résidus. Ces derniers qui correspondent aux différences entre les valeurs expérimentales et celles données par le modèle traduisent la fiabilité de la modélisation. Ces paramètres sont reportés dans le tableau II. 3 ci-après :

	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	résidu (%)	écart type(%)
S30Cr	95.5	0.2167	0	0.6062	-0.5667	-0.9815	0.083	0.27
A	97.8	1.283	-0.75	12.788	-13.183	-0.866	0.067	0.16
B	97.7	2.25	-1.2	15.329	-16.167	-3.522	0.550	0.81
C	97.6	1.417	-1.5	16.772	-18.133	-0.866	0.280	0.54

tableau II. 3 : Valeurs des constantes et résidus des compositions étudiées

Dans la suite de l'étude les isoréponses seront représentées sous forme de graphes 2D où seule la partie comprise dans le cercle inscrit rend compte de la modélisation du polynôme de second degré. Les points expérimentaux apparaîtront sous forme de petits cercles blancs sur chacune des représentations 2D.

Observons en première remarque que les valeurs expérimentales correspondant aux sept points de la matrice DOEHLERT sont parfaitement comprises dans les intervalles de densification prédits par cette représentation. La réponse 'taux de densification' concernant le composé référence S30Cr (figure II. 2) montre que les isocourbes sont inclinées de 45° par rapport aux axes origines principalement dans la partie correspondant aux faibles valeurs de temps et de température. Le modèle prévoit un maximum du taux de densification vers 96% pour une température avoisinant 1800°C et des temps de frittage compris entre 3 et 4 heures. La partie

supérieure droite de cette représentation est relative à une diminution de la réponse étudiée ce qui rejoint la tendance à la dédensification observée expérimentalement pour des temps et température de frittage élevés (point n°4 de la matrice).

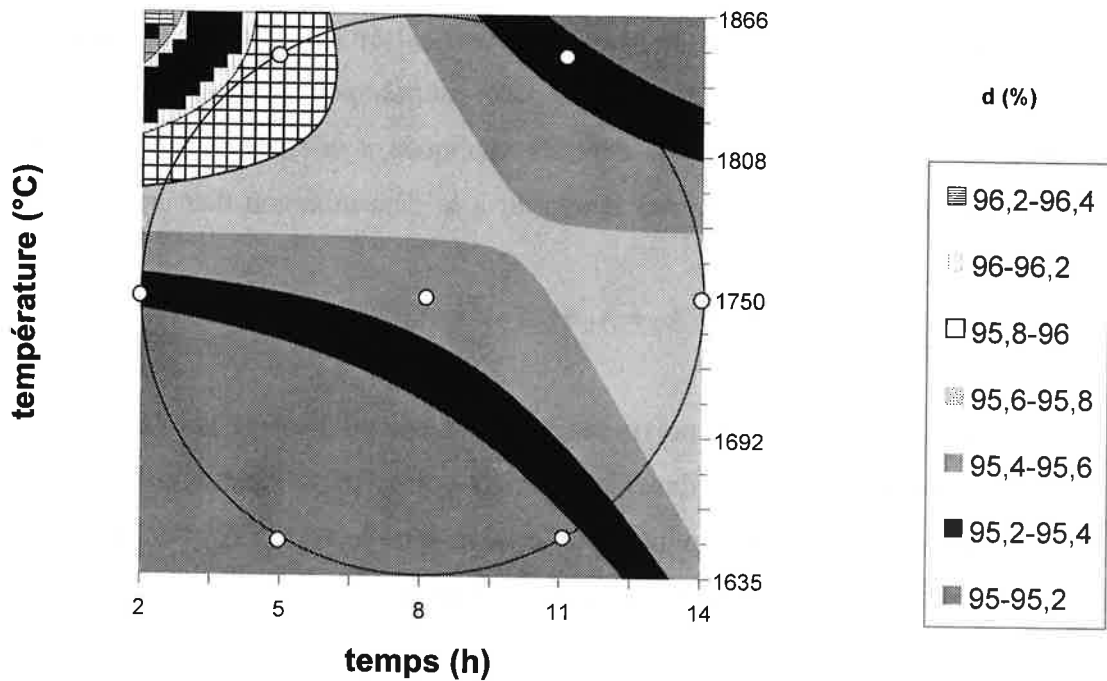


figure II. 2 : Représentation 2D de la modélisation du taux de densification du composé S30Cr

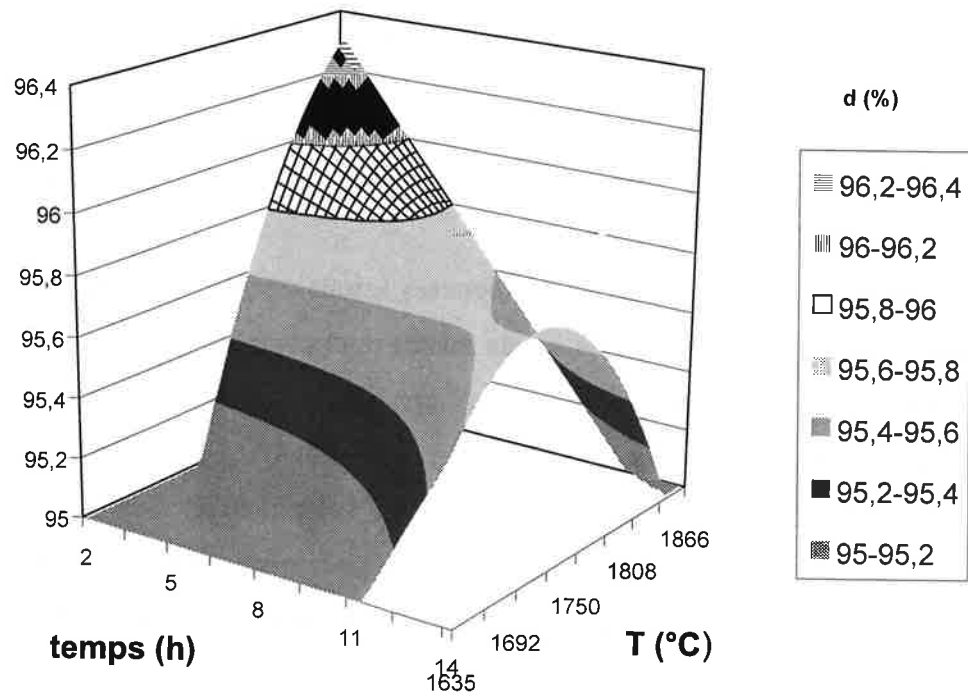
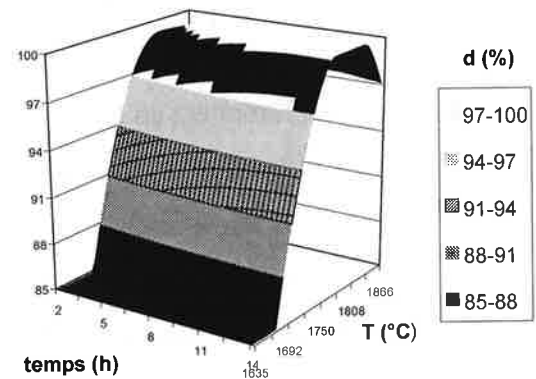
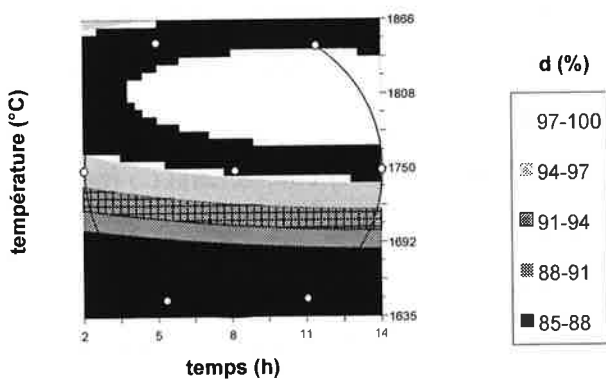


figure II. 3 : Représentation 3D de la modélisation du taux de densification du composé S30Cr

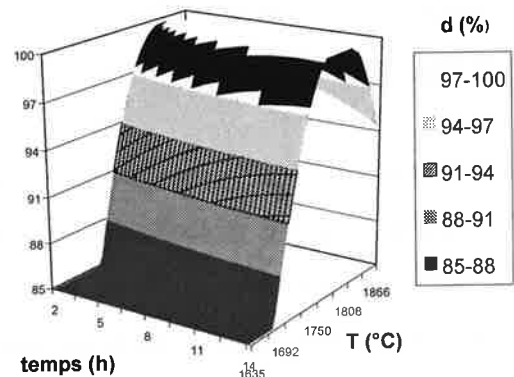
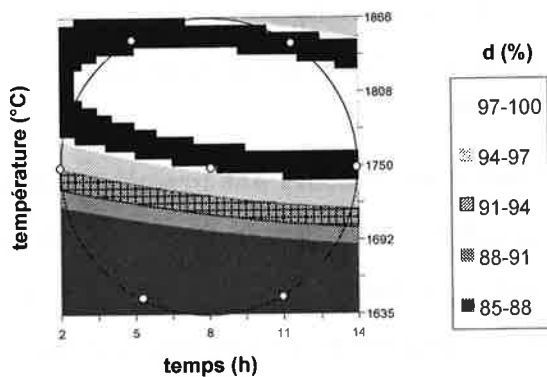
La représentation 3D des isodensités de la figure II. 3 confirme la présence d'un maximum que peut parfaitement décrire un modèle du second degré. La faible valeur du résidu mentionnée dans le tableau II. 3 indique également que ce polynôme est approprié à une bonne estimation de l'évolution du taux de densification dans le domaine de frittage retenu.

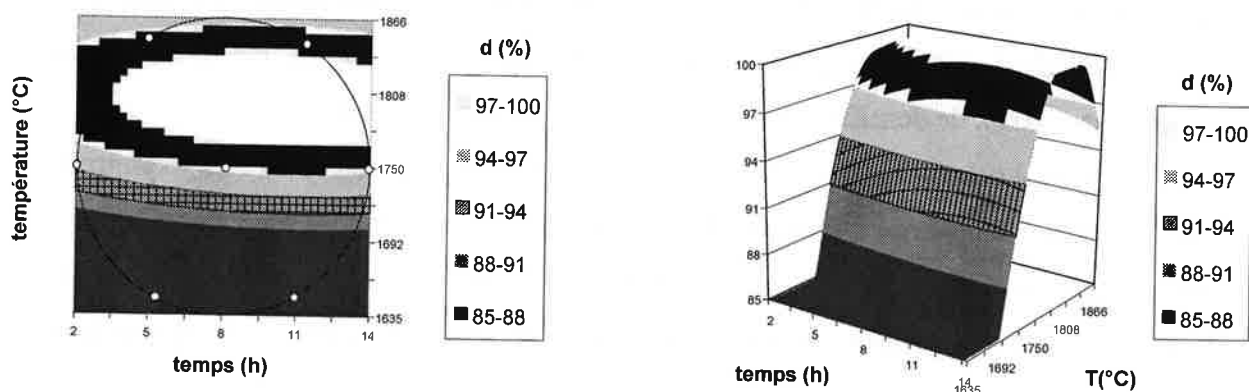
Voyons à présent le comportement vis à vis du frittage des compositions oxynitrurées : les valeurs expérimentales de d (tableau II. 2), contrairement au composé référence S30Cr, s'étalent sur une gamme beaucoup plus large de taux de densification. La modélisation de la réponse pour chacune des trois compositions est reportée dans les figures II. 4 au travers de représentations 2D et 3D :

composition A



composition B



composition C

figures II. 4 : Modélisation du taux de densification des compositions A, B et C

L'analyse des résidus par rapport à l'écart type sur les mesures expérimentales laisse supposer une bonne adéquation du modèle proposé avec les points expérimentaux. Toutefois trois remarques remettent en cause cette validité :

- le taux d'azote semble n'avoir aucune influence sur les coefficients du modèle
- la densification est indépendante du temps
- une dédensification est prévue par le modèle

Si a priori rien n'autorise à utiliser la première remarque (c'est ce que nous étudions!), les deux autres montrent clairement la non validité du modèle. En fait le domaine expérimental choisi est vraisemblablement trop large et plus particulièrement la température de 1650°C est trop basse car on reste alors dans un domaine de faible densification avec forte présence de porosité ouverte quel que soit le temps qui a pour conséquence de fausser la modélisation.

Cette série d'investigations nous permet de mettre en évidence une première influence de l'azote sur la consolidation de matériaux spinelles. Alors que le composé référence MgAl_2O_4 présente un phénomène de dédensification à haute température (1850°C), la présence d'azote (qui retarde la densification dans le domaine de frittage intermédiaire) ne conduit pas au phénomène de dédensification à cette même température. Il s'en suit que la modélisation de la densification par un polynôme du second degré est possible dans le cas de l'aluminate du fait de la bonne corrélation avec l'expérience ; elle est malheureusement non envisageable pour les oxynitrides.

II.1.5 Prédications de cinétique de frittage :

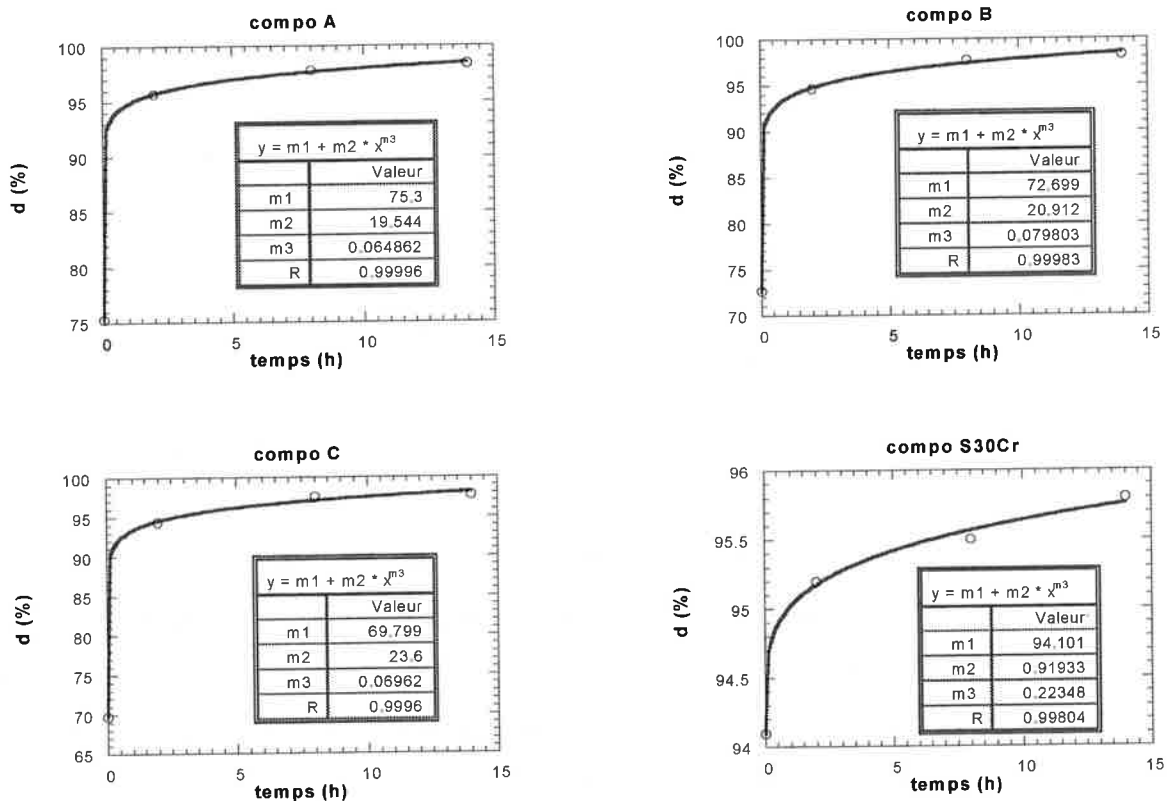
A partir des résultats des dix points expérimentaux reportés dans le tableau II. 2 nous proposons de prédire une cinétique de frittage $d = f(t)$ par composition. Une loi de régression sera établie sur la base de l'isotherme 1750°C, seule à proposer quatre points expérimentaux ; nous émettons l'hypothèse que pour toute autre isotherme dans la gamme de température étudiée cette loi sera conservée.

Les valeurs du taux de densification correspondant aux compositions oxynitrurées tendent vers un palier avec le temps et la température croissants, la loi de régression permettant de rendre compte au mieux d'une telle cinétique de frittage est de type 'puissance':

$$d(\%) = m_1 + m_2 \times (t)^{m_3}$$

où m_1 , m_2 et m_3 sont des constantes dépendantes de la composition et de la température.

Les figures II. 5 illustrent pour l'isotherme 1750°C l'application d'une telle loi sur les quatre compositions :

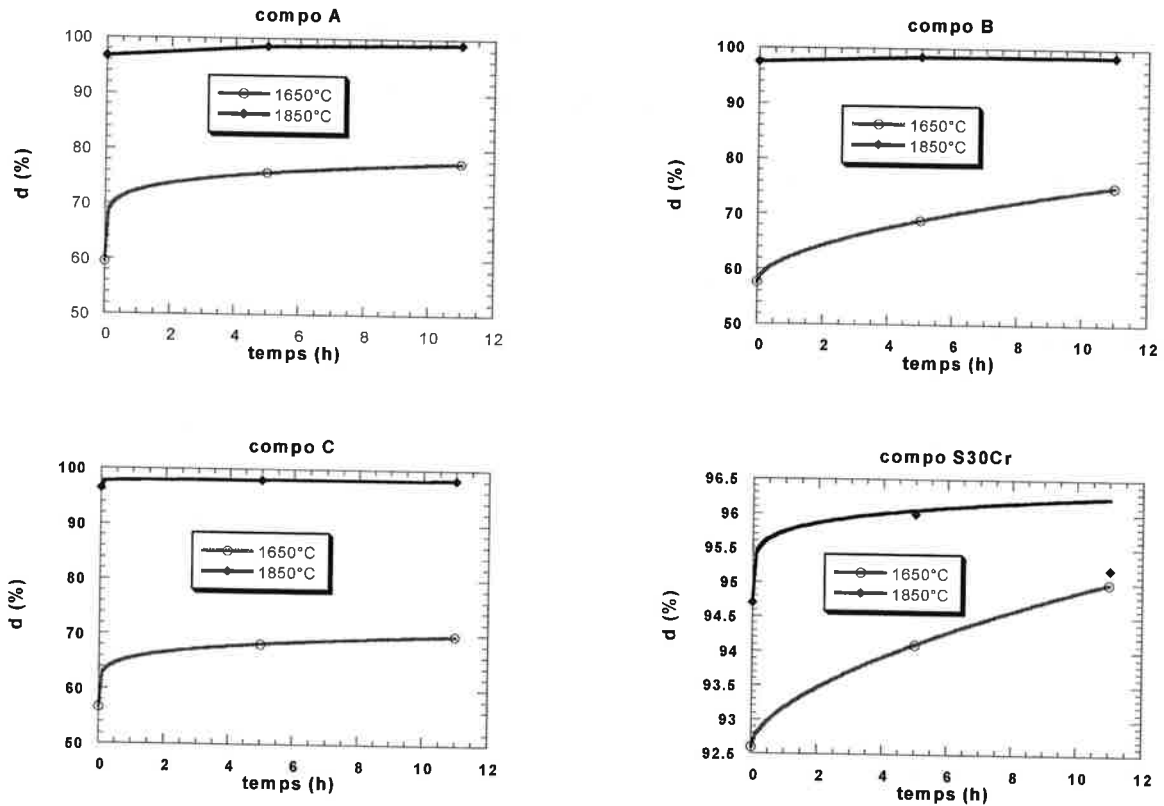


figures II. 5 : Lois de régression appliquées à l'isotherme 1750°C

Graphiquement la loi établie pour cette isotherme passe parfaitement par les quatre points expérimentaux, les valeurs du coefficient de régression R le confirment. Notons également que le coefficient m_1 correspond exactement et dans tous les cas de figure à la valeur de la densité $d_{t=0}$

relative au traitement thermique sans palier (cf. tableau II. 2). Le composé S30Cr, de domaine beaucoup plus resserré de densification à cette température, a un comportement également parfaitement décrit par une régression de ce type.

Considérant l'hypothèse d'une conservation de ces lois quelle que soit la composition et dans l'ensemble du domaine expérimental, nous appliquerons ces mêmes lois aux deux autres isothermes. Celles-ci sont reportées dans les figures II. 6 :



figures II. 6 : Même lois de régression appliquées aux isothermes 1650 et 1850°C

Les points expérimentaux à 1650 et 1850°C permettent de calculer les coefficients du modèle pour ces températures ainsi que pour chaque composition. Seul le composé référence S30Cr à 1850°C ne peut suivre une loi de ce type du fait de la tendance à la dédensification relative au passage de 5 à 11 heures de palier. Le modèle mathématique imposé ne s'applique donc pas sur tout le domaine expérimental étudié pour l'aluminate.

température	1650°C			1850°C		
coefficients	$m_1=d_0$	m_2	m_3	$m_1=d_0$	m_2	m_3
A	59.6	12.820	0.1415	96.7	1.270	0.2402
B	57.6	4.627	0.5547	97.5	0.888	0.0739
C	56.7	8.911	0.1639	96.5	1.414	0.0769
S30Cr	92.6	0.5747	0.5961	94.7	1.078	0.1782

tableau II. 4 : Valeurs des constantes des lois de régression

Pour des lois de régression en puissance le **coefficient m_2** (tel que défini précédemment) rend compte de **l'allure de la courbure en début de cinétique** ; des écarts importants de la réponse se traduiront alors par des valeurs élevées de m_2 . C'est ce qui est observé pour chacune des compositions oxynitrurées aux isothermes 1650 et 1750°C où de forts écarts de d sont enregistrés pour les deux premiers points expérimentaux (passage de 0 à 5 heures pour 1650°C et de 0 à 2 heures pour 1750°C). Notons également qu'à 1850°C, le resserrement des valeurs se traduit par des coefficients m_2 proches de 1. Le choix de lois de régression de ce type impose qu'aux temps très courts de palier de frittage le gain de densification des composés oxynitrurés soit important. Les figures II. 5 illustrent pour l'isotherme 1750°C une augmentation d'environ 20% aux premiers instants du traitement thermique, autrement dit le passage du premier au stade ultime du frittage s'effectue en quelques minutes. Nous verrons ultérieurement que cette constatation peut apparaître pénalisante dans l'optique de la détermination des mécanismes de diffusion.

En dépit de cette dernière remarque et du manque (volontaire) de points expérimentaux conduisant à la prédiction de cinétique de frittage, nous avons essayé de remonter à la détermination de mécanisme de diffusion intervenant lors de la densification de la solution solide 'MgAlON'. Ces tentatives ont été menées à partir de l'application de modèles théoriques de frittage ; ces derniers n'étant valables que sur des domaines de stade de densification qui seront précisés au moment voulu. L'ensemble des résultats et commentaires est rapporté dans la partie annexe relative au chapitre II.

Les conditions expérimentales retenues ici (notamment la gamme de température large) sont justifiées par le souhait d'obtenir une densification maximale du matériau. Cet objectif a pu être atteint à l'aide d'une matrice d'expérience conduisant à un faible nombre

d'essais. Malheureusement cette approche s'est effectuée au détriment d'une étude plus approfondie dans une gamme de température mieux adaptée à l'exploitation des modèles théoriques de frittage. Celle-ci ne peut pas permettre en outre le calcul de coefficients n sur suffisamment d'isothermes. La plupart des valeurs expérimentales sortent du domaine de validité des différents modèles ($d < 90\% d_{théo}$), seule celle à 1650°C a pu, dans certains cas nous renseigner sur les mécanismes de frittage mis en jeu. Il en résulte malgré tout que la valeur brute ainsi déterminée ne peut pas faire l'objet d'une statistique fiable et par conséquent les conclusions que l'on peut en tirer sont entachées d'une certaine part d'incertitude.

Notre souci dans un premier temps de s'affranchir de l'influence de paramètres comme la distribution granulométrique, l'état d'agglomération ou encore la densité à cru a pu être éliminé par le suivi rigoureux d'un protocole opératoire. Malgré tout, la complexité des phénomènes susceptibles de se produire simultanément (manque de renseignements sur l'évolution de la microstructure avant d'atteindre l'isotherme, superposition possible de mécanismes) peut également expliquer pourquoi ces lois ne sont pas souvent vérifiées expérimentalement.

L'application de modèles analytiques ou empiriques, à partir des isothermes reconstituées à l'aide du modèle polynomial précédemment trouvé, ne permet pas pour des raisons identiques à celles déjà énumérées de retrouver le type de mécanisme régissant le frittage dans le stade intermédiaire.

II.2 ANALYSE DILATOMETRIQUE : APPROCHE NON ISOTHERME

C'est la principale méthode couramment utilisée pour suivre le frittage d'un échantillon. Elle consiste à mesurer en continu le retrait dimensionnel d'un composé en fonction de la température au cours d'un cycle thermique. Toute étude sur le frittage d'un matériau passe donc par l'utilisation d'un dilatomètre dont les performances doivent être appropriées avec les conditions opératoires imposées par le matériau choisi (atmosphère, environnement, température, choix différents de vitesse de montée en température).

Une courbe dilatométrique type se présente sous la forme suivante (figure II. 7) :

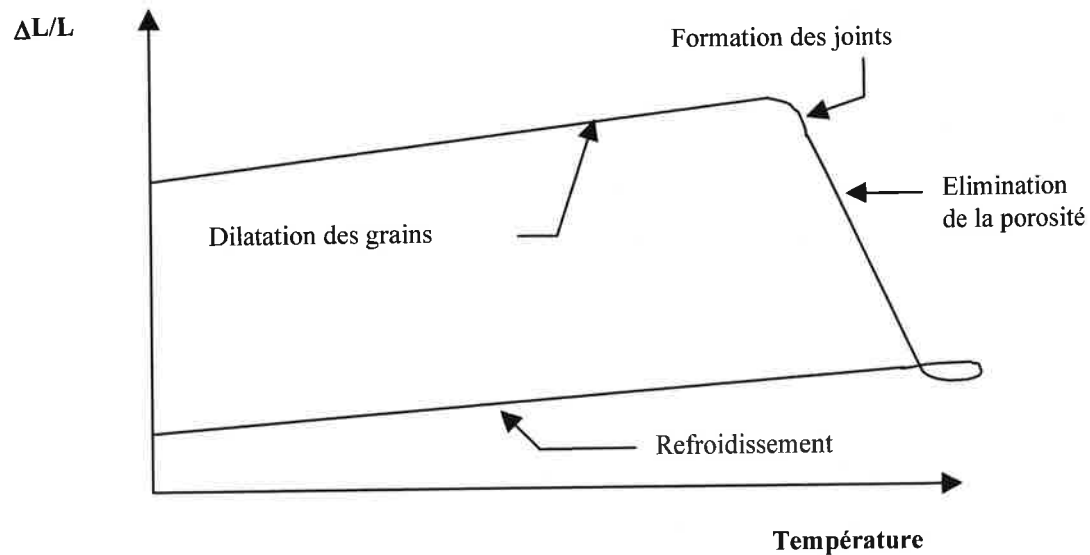


figure II. 7 : Allure typique d'un essai de dilatométrie

II.2.1 Conditions du protocole opératoire :

II.2.1.1 Préparation des échantillons :

Les comprimés sont obtenus par pressage uniaxial double effet (50MPa) de 750 mg de poudre dans une matrice cylindrique ($\Phi = 8\text{mm}$). Cette étape est suivie d'un pressage isostatique à froid (200MPa) afin d'accroître l'homogénéité du comprimé tout en optimisant la densité à cru. Le polyvinyl butyral 400 PVB est utilisé en tant que liant dans les mêmes proportions que lors de l'étude isotherme.

Les échantillons une fois pressés présentent une hauteur sensiblement identique à celle du diamètre ce qui permet, lors du chauffage du matériau, de se rapprocher des conditions d'isotropie du retrait. Celles-ci ont été vérifiées par ailleurs et permettent ainsi de transformer sans aucun problème le retrait linéaire en retrait volumique (a fortiori en taux de densification). La densité du comprimé 'à cru' (également appelée 'à vert') est estimée à partir de la masse de l'échantillon et des données dimensionnelles, elle est exprimée en valeur relative par rapport à la densité théorique de chacun des composés étudiés. Avant chaque essai de dilatométrie, les échantillons subissent le même protocole de déliantage que celui utilisé dans l'étude en condition isotherme, aucune variation significative des dimensions de l'échantillon n'est observée après ce déliantage.

II.2.1.2 Appareillage et environnement de l'échantillon :

Le dilatomètre qui a servi à cette étude est de marque Setaram TMA 92 et peut être équipé de deux environnements différents : l'un de type oxyde (alumine) capable de monter jusqu'à

1700°C et l'autre de type carbone (graphite) pouvant atteindre des températures de 2400°C ; cette dernière configuration a été retenue pour l'étude. L'échantillon, maintenu vertical entre une cale en graphite et une tige poussoir, est placé dans un creuset et entouré d'une 'bogue' identique en composition à celle qui a servi à l'étude isotherme (cf. § II.1.1). Pendant toute la durée du traitement thermique, la tige poussoir exerce une force constante de 10^{-1} N. La mesure du retrait est enregistrée en continu par un capteur de déplacement inductif qui transcrit les variations de longueur ΔL en pourcentage de retrait connaissant la longueur initiale L_0 de l'échantillon.

Les précautions opératoires prises lors de la description de ce protocole sont justifiées par le souci permanent de se rapprocher au maximum de la configuration qui a servi à l'étude en condition isotherme (même lit de poudre et environnement notamment).

II.2.2 Principe de détermination de l'énergie d'activation Q :

Cette donnée physico-chimique est essentielle pour une étude complète de la densification d'un matériau. En effet elle rend compte de l'aptitude au frittage d'un comprimé et peut être définie comme l'énergie qu'il faut fournir au système pour entretenir une certaine vitesse de densification. Nous avons retenu, parmi plusieurs méthodes d'évaluation de cette énergie, celle proposée par Wang et Raj décrite ci-dessous.

II.2.2.1 Méthode retenue :

Wang et al [WAN90] se sont basés sur la méthode de Young [YOU70] et ont exprimé la vitesse de densification $\delta\rho/\delta t$ comme étant une fonction notamment de la température T, de la taille moyenne des grains G et d'une fonction de la masse volumique relative $f(\rho)$; ils ont proposé l'expression suivante :

$$\frac{\delta\rho}{\delta t} = \frac{A}{T} \times \left[\frac{f(\rho)}{G^\alpha} \right] \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \text{équation II. 1}$$

où A désigne une constante égale à $(K.\gamma.\Omega.D_0)/R$

G est la taille moyenne des grains

K est une constante

γ est l'enthalpie libre superficielle spécifique du solide

Ω est le volume molaire

D_0 est le coefficient de diffusion

α est un exposant relatif à cette taille

Dans un second temps, en supposant que la température évolue linéairement avec le temps ils ont exprimé la vitesse de densification en fonction de la vitesse de montée en température au moyen de la relation :

$$\frac{\delta\rho}{\delta t} = \frac{\delta\rho}{\delta T} \times \frac{\delta T}{\delta t} \quad \text{équation II. 2}$$

La vitesse de montée en température constitue un paramètre intrinsèque du frittage en condition anisotherme. La dépendance du retrait et de la densité vis à vis du changement de la vitesse de chauffage constitue la première étape de l'étude conduisant à la détermination de l'énergie d'activation. Elle a par exemple été parfaitement vérifiée par Chu et al. sur des compacts de ZnO [CHU91].

L'équation II. 2 peut s'appliquer si l'on considère comme valide l'hypothèse suivante : lors du chauffage de l'échantillon chaque combinaison (température, retrait) peut être assimilée à un retrait en régime isotherme. Autre hypothèse la masse volumique des échantillons ρ doit représenter une fonction simple du retrait relatif h .

Ils ont ensuite proposé d'écrire sous la forme :

$$T \times \frac{\delta\rho}{\delta T} \times \frac{\delta T}{\delta t} = A \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \times \left[\frac{f(\rho)}{G^\alpha}\right]$$

Et par transformée logarithmique, ont obtenu :

$$\text{Ln}\left[T \times \frac{\delta\rho}{\delta T} \times \frac{\delta T}{\delta t}\right] = \left(\frac{-Q}{RT}\right) + \ln[f(\rho)] + \ln A - \ln[G^\alpha]$$

En considérant une poudre de géométrie élémentaire invariante et de répartition granulométrique constante A , G^α et $f(\rho)$ sont alors assimilables à des constantes l'équation précédente peut se mettre sous la forme :

$$\text{Ln}\left[T \times \frac{\delta\rho}{\delta T} \times \frac{\delta T}{\delta t}\right] = \left(\frac{-Q}{RT}\right) + \ln B \quad \text{équation II. 3}$$

T , $\delta T/\delta t$ et $\delta\rho/\delta T$ étant des paramètres mesurables expérimentalement.

En résumé, la méthode retenue pour la détermination de l'énergie d'activation de ces oxy-nitrides peut se décrire en trois étapes :

- à partir de l'acquisition des courbes $\Delta L/L_0 = f(T)$, il est possible en faisant l'approximation d'un retrait isotrope de remonter, pour chaque vitesse de chauffage, au tracé du taux de densification ρ en fonction de la température T .
- le tracé de la dérivée première des courbes de densification par rapport à la température $\{\delta\rho/\delta T\}$ renseigne sur la température T_{\max} à laquelle le système possède une vitesse maximale de densification.
- l'estimation de l'énergie d'activation est possible à l'aide du tracé du logarithme de $\left[T \times \frac{\delta\rho}{\delta T} \times \frac{\delta T}{\delta t} \right]$ en fonction de $1/T$ ce qui donne une **droite de pente $-Q/R$** . Cette représentation graphique sera effectuée pour différents taux de densification donnés permettant ainsi de moyenner la valeur de Q .

II.2.2.2 Résultats expérimentaux :

Les expériences ont été menées sous balayage d'azote pur (Azote C : teneur en H_2O et O_2 inférieures à 5ppm) jusqu'à une température de $1900^\circ C$ sans palier ; la descente s'effectuant à la vitesse de $20^\circ C/mn$. Avant l'introduction du gaz porteur le dispositif subit un cycle de pompage à l'aide de deux pompes (primaire et turbomoléculaire), la qualité du vide obtenu ($P < 10^{-4}$ mbar) permet un bon dégazage du lit de poudre ainsi que du montage tube-creuset-échantillon. L'énergie d'activation, déterminée par la méthode décrite précédemment, nécessite au moins l'utilisation de trois vitesses différentes de chauffage qui seront les suivantes : 5 ; 10 et $20^\circ C/mn$. Le choix de telles valeurs de montée en température se justifie par le fait que des vitesses supérieures de chauffage conduiraient à des problèmes d'apparition de gradients thermiques au sein de l'échantillon. Chaque composition a alors subi trois essais correspondant à chacune des vitesses choisies, pour chacune d'entre elles un essai 'blanc' est enregistré (prenant en compte principalement la dilatation du montage), il sera systématiquement soustrait à la courbe dilatométrique 'brute'. La répétabilité des résultats a également été vérifiée sur quelques échantillons et s'est avérée très satisfaisante.

Le tableau II. 5 rapporte les valeurs de densités à vert et finales des composés étudiés. La densité à vert de ces compacts est estimée à partir de leur masse et de leur mesure dimensionnelle, elle est exprimée en valeur relative par rapport à la densité théorique de chacun des composés. Pour des compacts cylindriques la précision de cette détermination est évaluée à

1%, tenant compte principalement de l'écaillage éventuel du compact possible lors du démoulage.

Notons le même d_0 pour chacune des compositions oxynitrurées ce qui traduit un état de compressibilité identique des poudres quelle que soit la composition (dans les mêmes conditions de pressage). Cette constatation est en accord avec les allures des courbes de granulométries effectuées sur poudre (cf. figure I.3 du chapitre I) ; les trois compositions oxynitrurées présentant une même répartition de type bimodale.

Le traitement jusqu'à 1900°C sous azote laisse apparaître quel que soit le composé une légère tendance à la diminution de d_f avec la vitesse de chauffage croissante, elle est plus fortement marquée pour le passage de 10 à 20°C/mn. Autrement dit le retard à la densification propre aux vitesses de chauffage rapides n'est pas totalement comblé en fin de traitement thermique.

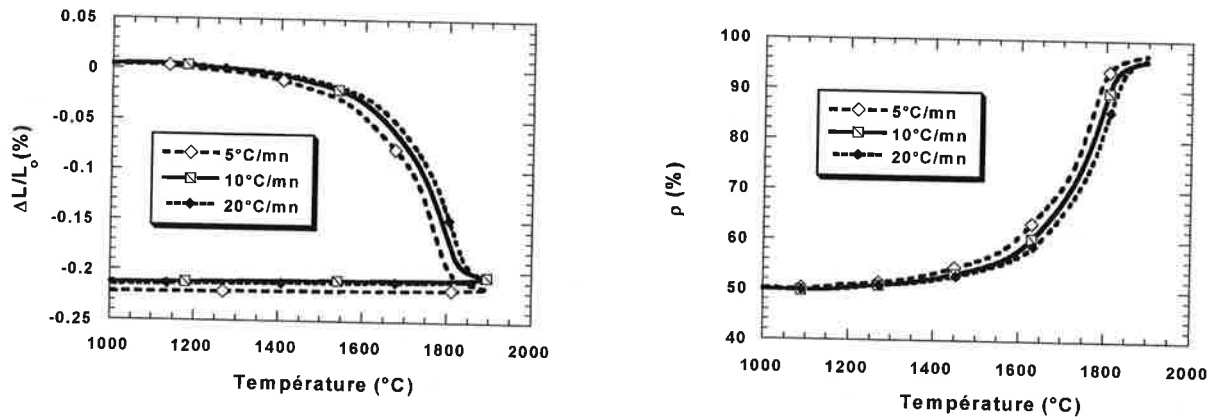
composition	A			B			C		
densité à vert d_0 (%)	51			51			51		
$\delta T/\delta t$ (°C/mn)	5	10	20	5	10	20	5	10	20
densité finale d_f (%)	99.6	99.2	98.8	99.5	99.4	98.4	99.4	99.4	98.2

tableau II. 5 : Densités à vert et finales des échantillons analysés par dilatométrie (montée jusqu'à 1900°C)

Ces mesures de densité, effectuées dans l'isopropanol par la méthode d'Archimède, restent élevées et proches de la densité théorique de chacune des compositions ; de plus l'absence totale de porosité ouverte ($d \geq 98\% d_{théo}$) favorise la précision et le resserrement des valeurs (stabilité des mesures dans le solvant) ; elles sont reproductibles et justes à $\pm 0.2\%$.

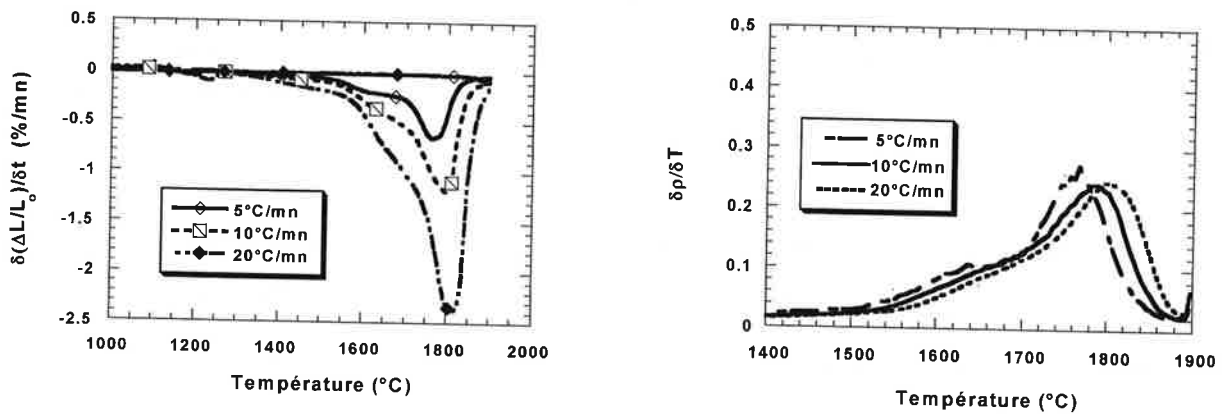
Ne sera illustré ci-après que le cas de la composition C sachant que le même type de courbe est obtenu sur A et B pour lesquels seule l'énergie d'activation sera donnée. Les figures II. 8 mettent en évidence l'effet de la vitesse de chauffage sur le retrait linéaire ainsi que sur le taux de densification. Chacune des trois courbes se présente sous la forme de sigmoïdes classiques qui se décalent vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffage croît. Constatons que globalement le comportement de ces trois échantillons est le même en début de traitement thermique et que l'effet de la vitesse de chauffage ne se fait ressentir qu'à partir de 1300°C, en deçà de cette température seul un mécanisme de consolidation sans retrait comme la diffusion en surface doit être active. Dès 1300°C apparaît un décalage constant du retrait qui se maintient

jusqu'à 1800°C, cette dépendance de la densité des frittés vis à vis du changement de vitesse de chauffage est certes modeste mais systématique :



figures II. 8 : Courbes de dilatométrie de la composition C (retrait linéaire et taux de densification en fonction de la température)

Comparons à présent les courbes dérivées de dilatométrie par composition, elles sont présentées ci-dessous en figures II. 9 :



figures II. 9 : Courbes dérivées de dilatométrie de la composition C. Influence de la vitesse de chauffage sur la position du pic maximum de température

Le pic correspondant au maximum de densification de la composition se décale vers les températures croissantes lorsque la vitesse de chauffage augmente (1765 ; 1795 ; 1815°C respectivement pour 5, 10 et 20°C/mn). La fin de la densification est observée avec le même décalage en température que celui enregistré précédemment. A plus haute température lorsque la vitesse de densification s'annule (elle ne l'est pas totalement à 1900°C pour $dT/dt=20^{\circ}C/mn$) ce décalage est conservé. Il est bon de préciser également que le maximum de chacune des trois vitesses considérées est atteint pour sensiblement les mêmes valeurs de taux de densification des

échantillons respectifs (84 à 86%), autrement dit vers la fin du stade intermédiaire de frittage, ce maximum est donc sans rapport avec le taux d'azote présent dans les matériaux.

Les précédentes acquisitions dilatométriques reportées aux figures II. 8 et figures II. 9 ont satisfait aux conditions imposées par le modèle de Wang et Raj, il est possible alors d'estimer une valeur de l'énergie d'activation pour cette composition en reportant le tracé d'Arrhenius. La valeur de cette énergie d'activation n'a de sens physique uniquement dans la zone intermédiaire du frittage $\{65 < \rho(\%) < 90\}$; à ce titre elle sera estimée à partir de plusieurs isodensités choisies dans la zone de validité de la méthode et espacées tous les 5%, chacune d'entre elles donnant une valeur de Q qui sera affectée d'un écart type σ .

A titre d'exemple le tracé d'Arrhenius pour la composition C est présenté en figure II. 10 :

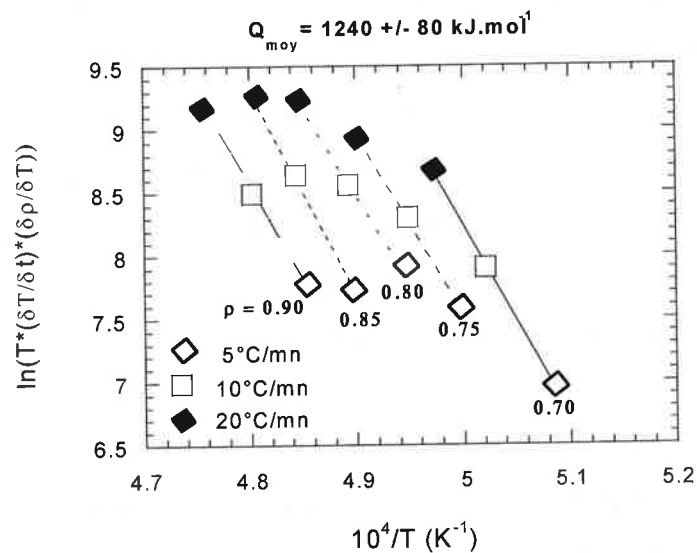


figure II. 10 : Tracé de l'énergie d'activation pour la composition C estimée d'après la méthode de Wang

Pour chacune des cinq isodensités retenues, le bon alignement des points expérimentaux (résultant du choix de trois vitesses de chauffage différentes) se traduit par un coefficient de régression linéaire moyen de $R=0.9973$ ($\Delta R/R$ n'excède pas 5%) ; a fortiori l'estimation de l'énergie d'activation Q dans ces conditions opératoires s'effectue avec une bonne fiabilité. Cette valeur est calculée sur une gamme assez large de température (de l'ordre de 150°C), la droite dont est extraite cette donnée ne montre aucune cassure de pente, ce qui laisse présager qu'un seul type de mécanismes est actif dans ces conditions expérimentales [WAN90], nous tacherons ultérieurement de le montrer par le calcul à partir du modèle proposé par Young.

La même procédure de détermination de Q a été appliquée aux deux compositions A et B, les valeurs moyennes sont rapportées dans le tableau II. 6 :

composition	$Q \pm \sigma$ (kJ.mol ⁻¹)	valeur normée de Q
A	430 ± 60	1.0
B	930 ± 70	2.1
C	1240 ± 80	2.9

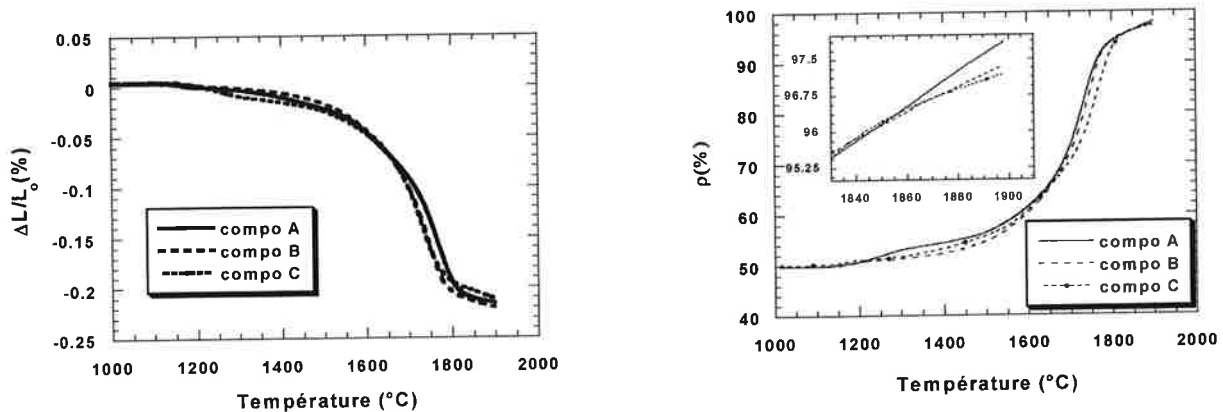
tableau II. 6 : Estimation de l'énergie d'activation Q (kJ.mol⁻¹) des trois compositions

Il ressort que l'énergie d'activation s'accroît considérablement lors du passage des compositions A à C et ceci dans un rapport de 1 à 3 ; l'écart type σ indique des incertitudes expérimentales de l'ordre de 6-7% pour les composés B et C et supérieures à 10% pour le composé A. Elles se situent globalement dans le même ordre de grandeur des valeurs que rapportent certains auteurs comme Wang sur Al₂O₃ ou Perazolli sur ZnO [WAN90], [PER96]. A notre connaissance aucune valeur d'énergie d'activation propre à la solution solide 'MgAlON' n'est reportée dans la littérature, en conséquence celles présentées dans le cadre de cette étude ne doivent donc pas être considérées comme absolues mais servir davantage de point de départ à une étude comparative. A titre indicatif Wang et Raj rapportent une valeur de 440 ± 40 kJ.mol⁻¹ pour une alumine fine sans ajout de frittage obtenue dans des conditions opératoires très voisines de celles décrites ici.

Certains auteurs [YEH81], [CAM88] ont montré que sur l'alumine le grossissement de grains était négligeable pour des comprimés présentant des densités inférieures à 90% de la densité théorique, autrement dit dans le stade intermédiaire du frittage le paramètre granulométrique pourrait être écarté. Le grossissement de grains ne s'opérant qu'à partir du passage de l'état de porosité ouverte et interconnectée à celui de porosité fermée et isolée ; ces remarques expérimentales peuvent servir d'hypothèses de départ à notre étude. Nous avons vu au précédent chapitre que la synthèse de poudre menant à la formation d'une solution solide 'MgAlON' conduisait à la présence d'entités granulométriques très voisines, si l'hypothèse précédente est valide alors les différences de comportement enregistrées sur les trois composés oxynitrurés (énergie d'activation éloignée, frittabilité différente d'une composition à l'autre) doivent s'expliquer par des variations autres que microstructurales. Une explication reposant sur une considération d'ordre physico-chimique peut alors être proposée : en effet l'augmentation de la teneur en azote dans le matériau implique une substitution oxygène/azote de plus en plus importante sur le réseau anionique. Cet effet doit se traduire par une augmentation sensible de la force des liaisons de par le caractère fortement covalent apporté par l'azote au détriment de

l'oxygène. Une mesure de ce paramètre de iono-covalence vis à vis de la teneur en azote pourrait venir conforter la remarque précédente.

Il est intéressant à présent de suivre l'influence de la concentration en azote sur le retrait dilatométrique de ces composés, pour cela plaçons-nous dans des conditions de montée en température relativement lentes et comparons le comportement au frittage de ces compositions (cf. figures II. 11) :



figures II. 11 : Courbes de dilatométrie des trois compositions (retrait linéaire et taux de densification en fonction de la température) enregistrées à 5°C/mn

Nous voyons clairement que le retrait démarre vers 1100°C pour les trois compositions. Jusqu'à 1600°C le comportement est sensiblement le même, cette étape doit probablement correspondre à la formation des ponts. Au delà de cette température des écarts plus significatifs sont enregistrés, ils sont plus facilement discernables sur la courbe $\rho=f(T)$. En effet tout au long du suivi dilatométrique, le composé A (le moins nitruré) voit sa courbe de densification la plus en avance par rapport aux deux autres. A partir de 1650°C apparaît un ordre bien établi et continu jusqu'à la fin du traitement thermique : il est marqué par un retard à la densification étroitement lié avec la concentration en azote que renferment les trois composés. Aux instants les plus marquants ($\rho \approx 85\%$), le composé C doit atteindre une température d'environ 30°C supérieure à celle que doit atteindre le composé A pour posséder la même valeur de densité. En fin de traitement thermique ce décalage en température se traduit par des fluctuations de densités finales, celles-ci diminuant légèrement avec la teneur en azote croissante dans le fritté (cf. encadré figures II. 11).

Ce phénomène de retard à la densification en fonction de la teneur en azote est d'autant plus marqué que la vitesse de montée en température est choisie lente. Sur la courbe dérivée de dilatométrie illustrée par la figure II. 12, le maximum de densification apparaît décalé vers les températures croissantes lorsque la teneur en azote augmente ; ce décalage est de l'ordre de 40°C pour les deux compositions extrêmes (A et C).

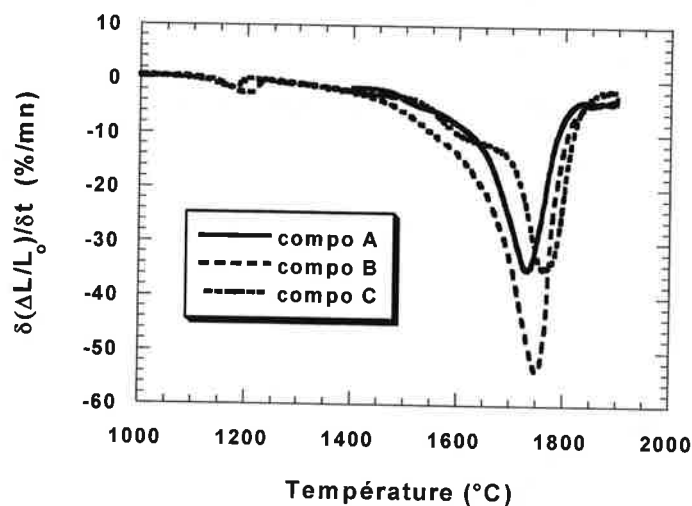


figure II. 12 : Courbe dérivée de dilatométrie des trois composés enregistrée à 5°C/mn

Cas de la composition S30Cr :

En parallèle à l'étude menée sur les composés oxynitrurés, il est intéressant de suivre le comportement vis à vis du frittage du composé référence (0% azote) aluminate de magnésium, celui-ci a donc fait l'objet d'une étude dilatométrique que l'on comparera à celle effectuée sur les composés à teneur en azote variable. La difficulté d'atteindre une densité à cru d_0 identique à celle des oxynitrures (45% contre 51%) s'explique par le fait que le composé industriel S30Cr a une répartition granulométrique plus resserrée de type monomodale et donc une compressibilité nettement moins bonne que celle des oxynitrures à pression de pastillage identique. Un pressage uniaxial de 200MPa contre 50 pour les oxynitrures est alors requis pour atteindre cette valeur de 45%. Les essais ont tous été réalisés sans présence d'un lit de poudre entourant l'échantillon contrairement aux composés oxynitrurés, ce choix s'explique par l'absence dans le cas de $MgAl_2O_4$ du départ de composé volatil pendant le traitement thermique. Le gaz de balayage est le même que celui qui a servi à l'étude sur les composés oxynitrurés (azote C).

Dans un premier temps, les essais ont été réalisés dans l'environnement graphite jusqu'à une température de 1900°C (cf. figure II. 13.a), ces acquisitions ont posé un certain nombre de problèmes de reproductibilité notamment. Le traitement thermique à 5°C/mn par exemple laisse apparaître un comportement dilatométrique qui se démarque des deux autres essais : l'allure générale de la courbe de densification débute plus tôt en température mais la densité finale reste très inférieure à celle enregistrée aux deux autres vitesses (83% contre 98%). La reproductibilité de cette observation expérimentale a été vérifiée et nous n'avons pas jusqu'alors pu donner une

explication à un tel comportement, de manière évidente ces acquisitions ne permettent en aucun cas de remonter à l'énergie d'activation du système. Une vitesse lente de montée en température associée à un effet réducteur inhérent à l'environnement graphite seraient la cause d'une activation des processus se produisant en début de frittage (diffusion superficielle, évaporation-condensation). En conséquence il se formerait un 'squelette' suffisamment rigide capable de ralentir puis bloquer définitivement la vitesse de densification du frittage vers 80% de $d_{théo}$.

Il est apparu judicieux alors de se placer dans des conditions opératoires plus conventionnelles à l'étude dilatométrique d'un oxyde, pour cela une série d'essais a été entreprise dans un environnement de type alumine toujours sous balayage d'azote ; la montée en température se faisant jusqu'à 1700°C.

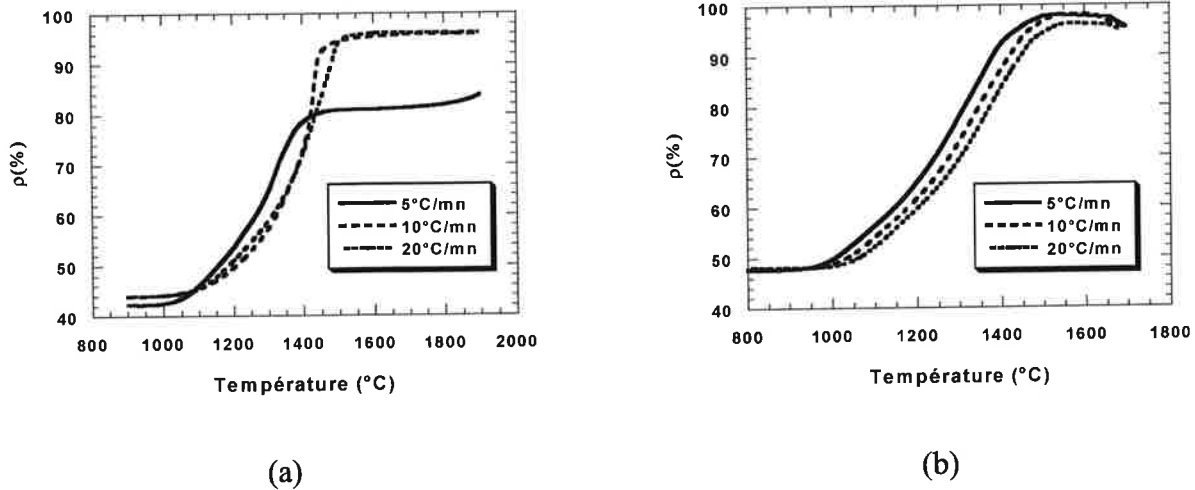
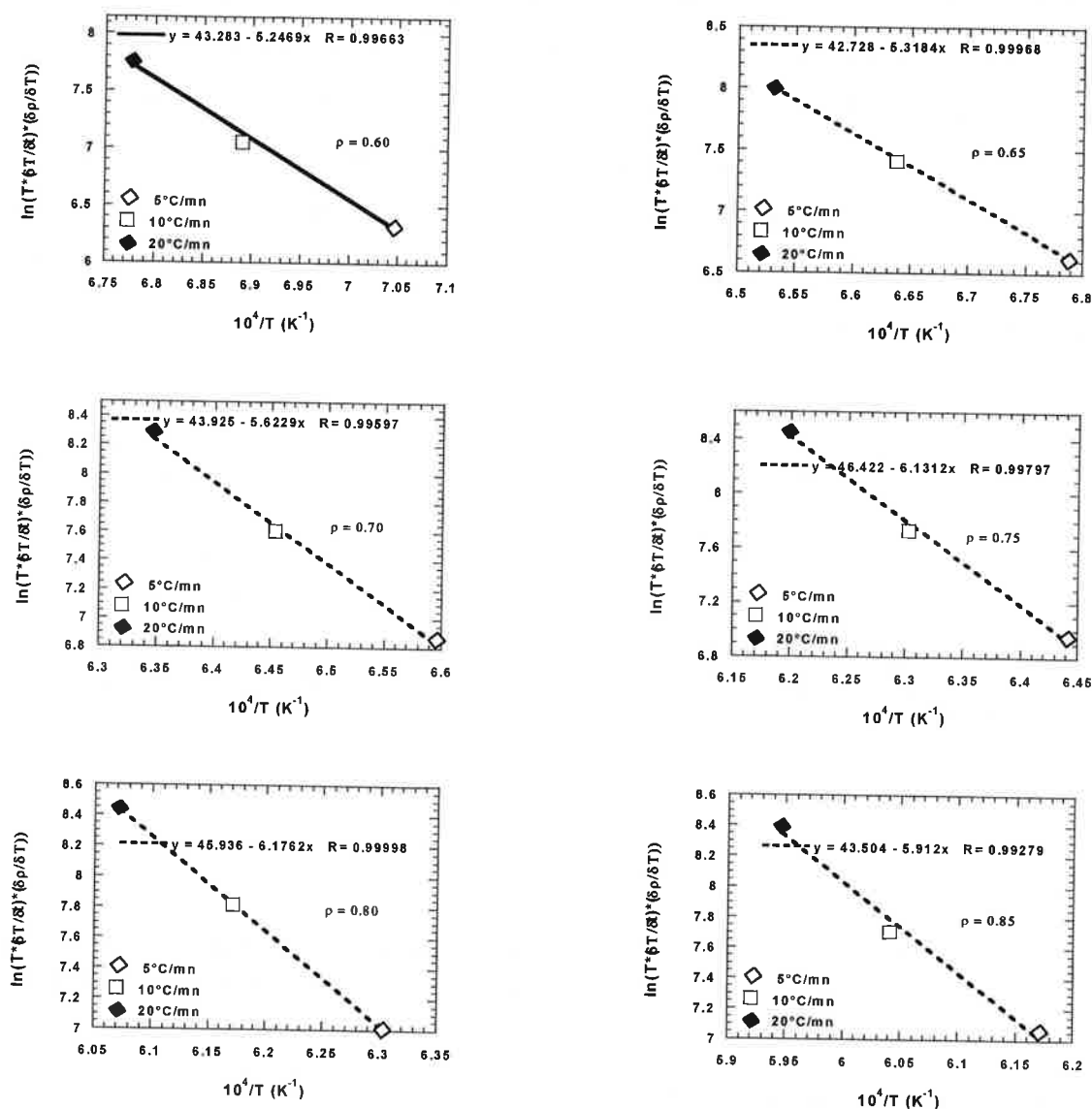


figure II. 13 : Evolution du taux de densification en fonction de la température du composé référence S30Cr . (a) : environnement réducteur ; (b) : environnement oxydant

Les mêmes constatations que celles mentionnées dans le cas du frittage du composé C sont ici retrouvées (cf. figures II. 8) concernant le retard à la densification en fonction de la vitesse croissante de montée en température. Le frittage de cet oxyde qui débute vers 1000°C s'effectue dans une zone de température beaucoup plus basse que celle relative aux oxynitrures ; les maxima de densification sont atteints pour des températures avoisinant 1350°C contre 1750-1800°C pour les oxynitrures. La fin du traitement thermique laisse apparaître une légère tendance à la dédensification ce qui rejoint les observations faites lors de la prédiction en condition isotherme des cinétiques de frittage de ce composé (cf. figures II. 6).

De telles acquisitions expérimentales remplissent les conditions requises par le modèle de Wang et permettent d'appliquer l'équation II. 3 en tout point du domaine de température. L'estimation de l'énergie d'activation de ce système dans l'intervalle de température 1150-1360°C

est illustrée au travers des figures II. 14 par le report des points expérimentaux sur différentes isodensités :



figures II. 14 : Détermination de l'énergie d'activation pour le composé référence S30Cr

Comme dans le cas des compositions oxynitrurées, l'alignement des trois points expérimentaux permet le tracé d'une régression linéaire avec un coefficient très satisfaisant. L'estimation de l'énergie d'activation peut alors se faire avec une assez bonne fiabilité ; la moyenne résultant de ces cinq isodensités est de $470 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette dernière est comparable à celle estimée pour la composition A où une valeur de $430 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est reportée (cf. tableau II. 6). Malgré tout, la comparaison ne doit pas être trop immédiate dans le sens où l'énergie d'activation semble être plus ou moins dépendante de certaines conditions opératoires, notamment celles relatives à l'environnement dans lequel se situe la composition

étudiée. On peut toutefois s'attendre à ce qu'un matériau de type oxyde comme cet aluminate soit plus facile à fritter qu'un composé oxynitruré ; les résultats expérimentaux vont dans ce sens en ce qui concerne l'étendue de la température de frittage. Concernant la détermination de l'énergie d'activation du composé aluminate de magnésium des valeurs de **440** et **490 kJ.mol⁻¹** d'une part puis **260 kJ.mol⁻¹** d'autre part sont référencées dans la littérature [GER96], [BRA69]. Elles sont à relier respectivement avec des mécanismes de diffusion **en volume** pour les deux premières et un mécanisme de diffusion **aux joints de grains** pour la dernière. Par simple comparaison une valeur expérimentale moyenne de 470 kJ.mol⁻¹ se rapprocherait donc d'un mécanisme de diffusion en volume que suggère également R.L.Bratton dans l'intervalle de température 1050-1600°C [BRA69]. L'identification des valeurs des énergies d'activation nous indique que, d'après la littérature, nous sommes devant le cas d'une diffusion en volume pour la densification de MgAl₂O₄.

II.2.3 Principe de détermination du mécanisme de frittage :

A partir de la connaissance de l'énergie d'activation notre approche à présent consiste à remonter au coefficient n qui régit le mécanisme de frittage de tels matériaux. Pour cela nous allons suivre de manière indirecte la méthode proposée par Young et al [YOU70], cette dernière sert habituellement à déterminer l'énergie d'activation d'un système connaissant le ou les mécanismes de frittage entraînant le retrait. L'originalité de cette démarche est d'avoir utilisé initialement le modèle de Wang et Raj (qui découle de celui de Young) pour déterminer l'énergie d'activation en s'affranchissant de la connaissance du coefficient n .

A présent à partir des acquisitions $\Delta L/L_0 = f(T)$ il est possible de réintroduire cette constante physico-chimique dans l'équation du modèle de Young et de procéder au tracé suivant

:

$$\ln \left[T \times \frac{\delta(\Delta L/L_0)}{\delta T} \right] = f \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{de pente : } p = -nQ/R$$

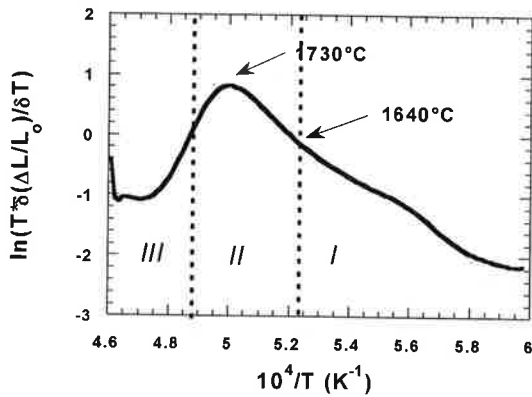
Le modèle de Young prévoit des valeurs de n égales à 1/3 et 1/2 respectivement pour des mécanismes de diffusion aux **joints de grains** et en **volume**.

nQ représente l'**énergie d'activation effective** et peut servir d'élément de comparaison dans le cas où l'hypothèse d'une loi unique de frittage serait vérifiée pour l'ensemble des compositions étudiées.

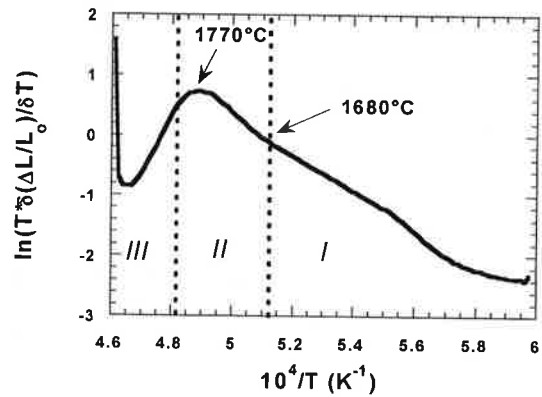
Les différents graphes présentés en figures II. 15 reflètent l'application de ce modèle sur les trois composés oxynitrurés, les températures pour lesquelles le tracé est effectué débutent dès

1400°C et se poursuivent jusqu'à la fin du traitement thermique. En deçà de cette température de 1400°C la faible étendue de densification ne permettant pas l'application du modèle. De manière systématique deux parties se distinguent : la première correspond à un segment de droite de pente négative égale à $(-nQ/R)$; au-delà d'une certaine température qui correspond à un brutal changement de pente le modèle ne s'applique plus (cette zone correspondant à une pente positive donc à une énergie d'activation effective négative!).

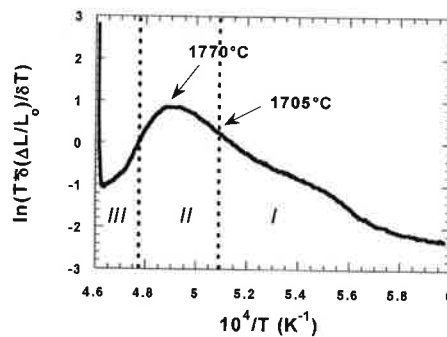
composition A (5°C/mn)



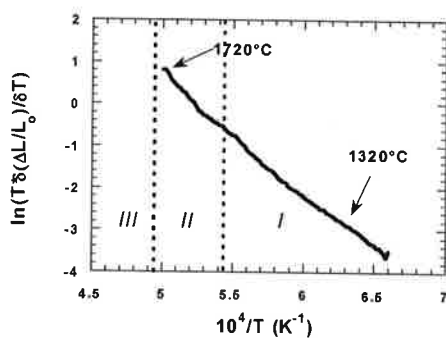
composition A (10°C/mn)



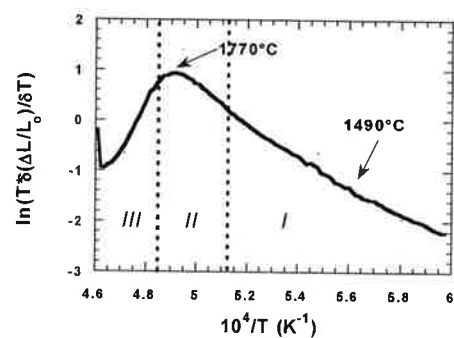
composition A (20°C/mn)



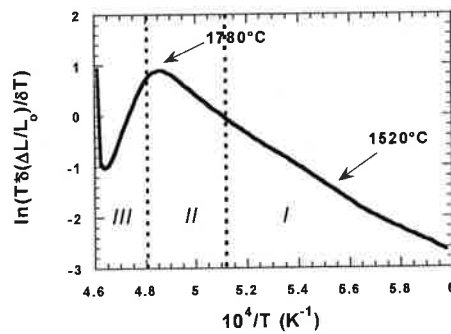
composition B (5°C/mn)



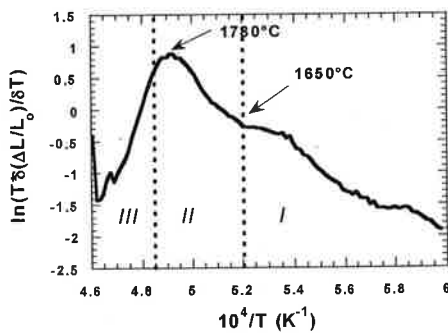
composition B (10°C/mn)



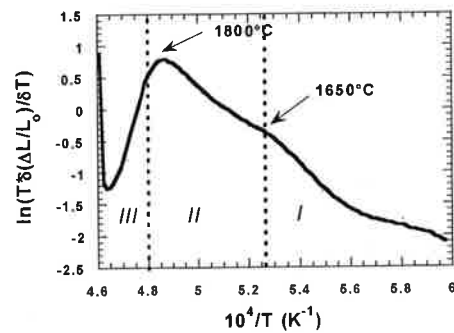
composition B (20°C/mn)



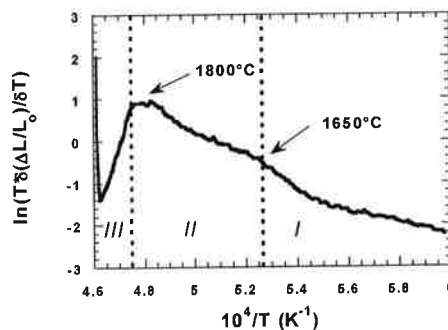
composition C (5°C/mn)



composition C (10°C/mn)



composition C (20°C/mn)



figures II. 15 : Tracés du modèle de Young en vue de déterminer n

Les stades du frittage communément admis (cf. § I.I.2) sont repérés par trois chiffres ; pour chacune des trois vitesses de chauffage considérée, les limites de ces trois zones fluctuent sensiblement mais restent dans l'ensemble compatibles d'un tracé à l'autre notamment dans la partie II correspondant au stade intermédiaire du frittage. Précisons également que chaque portion de ces tracés a fait l'objet d'un lissage mathématique de manière à supprimer certains

artefacts expérimentaux plus particulièrement enregistrés aux faibles vitesses de montée en température.

Les deux températures mentionnées sur le segment de droite correspondent aux limites de l'intervalle de température dans lequel le modèle de Young peut-être appliqué et à partir duquel a été estimée la pente $p = -nQ/R$. La température pour laquelle s'opère le brutal changement de pente de chacun de ces tracés est en accord avec les maxima de vitesse de densification comme le montrent les figures II. 9 relatives à la composition C.

Le tableau II. 7 suivant reporte les valeurs de n estimées à partir des pentes calculées d'après le modèle de Young :

	A			B			C		
dT/dt (°C/mn)	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Q ± σ [W.R]	430 ± 60 kJ.mol⁻¹			930 ± 70 kJ.mol⁻¹			1240 ± 80 kJ.mol⁻¹		
p_{exp} [Young]	-33200	-29800	-31500	-27200	-32300	-33500	-26800	-28500	-27500
nQ (kJ.mol⁻¹)	276	248	262	226	269	279	223	237	229
n	0.66	0.58	0.61	0.25	0.29	0.30	0.18	0.19	0.18

tableau II. 7 : Coefficients n déterminés à partir des tracés issus du modèle de Young

L'exploitation des tracés relatifs aux trois vitesses de montée en température laisse apparaître des valeurs de n homogènes par composition. Globalement celles-ci n'apparaissent pas s'éloigner trop des constantes prédites par le modèle de Young à l'inverse de ce qui a pu être observé en condition isotherme lors de l'utilisation de modèles analytique ou empirique. A l'évidence le frittage de ces composés n'est pas régi par un mécanisme pur, toutefois au vu de ces constantes il semblerait que le frittage de la composition B serait plutôt régi par un mécanisme de diffusion aux joints de grains ; celui de la composition A se rapprocherait davantage d'une diffusion en volume. Il est plus difficile de se prononcer quant à la composition C qui présente une valeur de n somme toute assez éloignée de celle prédite par le modèle. Somme toute, ce coefficient que l'on ne peut pas relier directement à un mécanisme de diffusion donné, évolue de façon décroissante avec le taux d'azote croissant.

Considérons à présent les valeurs nQ de l'énergie d'activation effective : il apparaît clairement que toutes ont le même ordre de grandeur quelles que soient la composition et la vitesse de chauffage considérée. Par voie de conséquence le report dans le modèle de Young de valeurs d'énergie d'activation éloignées d'une composition à l'autre (cf. tableau II. 6) impose des

constantes n différentes. Celles-ci se retrouvent donc dans un rapport de proportionnalité proche de celui relatif aux valeurs normées de Q_{exp} . La confirmation expérimentale de l'existence d'une même valeur de nQ tend à modérer l'interprétation faite précédemment sur le contrôle du frittage par des mécanismes différents.

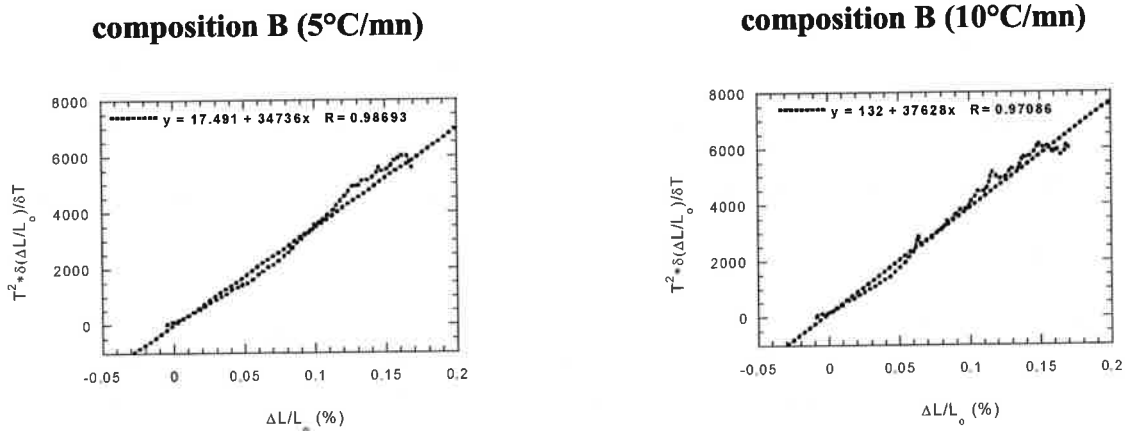
Lors de l'étude précédente en condition isotherme divers modèles à la fois analytique et empirique avaient été appliqués avec plus ou moins de succès sur les cinétiques de frittage dans le but de déterminer les coefficients n (annexe 1). De manière identique nous allons confronter à présent ces données expérimentales à un second modèle, celui de **Woolfrey et Bannister** qui proposent, à partir d'acquisitions $\Delta L/L_0 = f(T)$ obtenues au cours du suivi dilatométrique, le tracé suivant [WOO72] :

$$T^2 \times \frac{\delta(\Delta L/L_0)}{\delta T} = f(\Delta L/L_0) \quad \text{de pente : } p = Q/(n+1)R$$

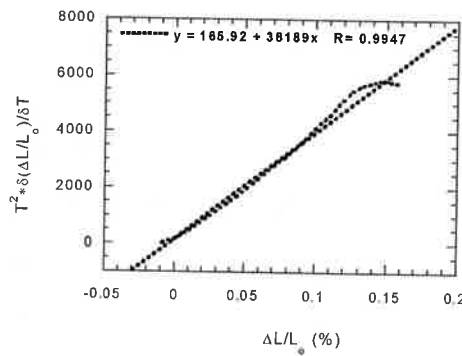
(Q_{exp} reportée dans cette expression étant la valeur déterminée suivant le modèle de Wang)

Une valeur théorique **n=2** définit un mécanisme de **diffusion aux joints de grains**, pour des **valeurs inférieures à 1** le mécanisme associé correspond à un **processus de réarrangement**.

Un exemple de ce tracé concernant la composition B est présenté en figures II. 16 :



composition B (20°C/mn)



figures II. 16 : Tracés du modèle de Woolfrey en vue de déterminer n. Exemple d'application à la composition B

Les tracés de cette figure ont été obtenus pour des retraits allant jusqu'à 16-17% ce qui correspond à des températures maximales de 1750-1800°C, sensiblement variables en fonction de la vitesse de chauffage considérée.

La régression de type linéaire effectuée sur les trois tracés de la composition B fait suite à un 'lissage' des valeurs expérimentales. Leur bon alignement permet d'estimer la pente avec une précision acceptable (cf. la droite extrapolée jusqu'aux limites des axes X et Y).

Le tableau II. 8 suivant reporte les valeurs de n estimées à partir des pentes calculées d'après le modèle de Woolfrey et Bannister :

	A			B			C		
dT/dt (°C/mn)	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Q ± σ [W.R]	430 ± 60 kJ.mol ⁻¹			930 ± 70 kJ.mol ⁻¹			1240 ± 80 kJ.mol ⁻¹		
p _{exp} [Woolfrey]	33964	32553	33155	34736	37628	38189	29660	31469	33283
n	0.5	0.6	0.6	2.2	2.0	1.9	4.1	3.7	3.6

tableau II. 8 : Coefficients n déterminés à partir des tracés issus du modèle de Woolfrey et Bannister

Par composition les valeurs de n sont homogènes quelles que soient les trois vitesses considérées. Toutefois comme dans le cas de l'application du modèle de Young, toutes les pentes expérimentales présentent globalement des valeurs identiques, une fois encore les différences enregistrées sur les coefficients n découlent des valeurs propres de Q_{exp} très éloignées d'une composition à l'autre. Dans ces conditions il est difficile d'expliquer de telles différences sur les valeurs de n ; le frittage de la composition B semble être régi par un mécanisme de diffusion aux joints de grains et celui de la composition A par un processus de réarrangement. Ce dernier serait

plus plausible et dominant aux faibles valeurs de retrait (quelques %). Difficile également de se prononcer dans le cas de la composition C qui ne satisfait à aucun mécanisme prédit par la théorie.

Une seconde interprétation des valeurs différentes de n serait de considérer dans le cas où ces coefficients seraient éloignés de la théorie (compositions A et C) non pas l'unicité d'un mécanisme mais plutôt une contribution conjuguée de ceux qui interviennent principalement dans le stade intermédiaire du frittage ; à savoir la diffusion en volume et aux joints de grains. Cette hypothèse peut paraître alléchante mais mettrait en avant l'intérêt limité des tentatives d'exploitation de données expérimentales par des modèles théoriques de frittage.

Intéressons-nous à présent à la détermination du coefficient n relatif au composé référence aluminate de magnésium S30Cr : la même procédure de calcul que celle affectée aux oxynitrides sera appliquée. La valeur expérimentale moyenne de $470 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ sera reportée dans le modèle de Young et le coefficient n sera estimé sur une gamme de température de 1150 à 1370°C correspondant pour ce composé au stade intermédiaire du frittage. La figure II. 17 reprend l'application du modèle de Young, notons expérimentalement que les pentes se situent dans une même gamme de valeur pour les trois vitesses considérées tout en étant trois fois plus faibles que celles enregistrées sur les composés oxynitrurés ($-nQ/R$ variant de -9000 à -11000) ceci définit des valeurs moyennes de **n proches de 0.2** et donc sensiblement égales à celles du composé C (cf. tableau II. 7). De telles valeurs ne permettent pas de conclure quant au mécanisme intervenant lors du frittage de cette composition.

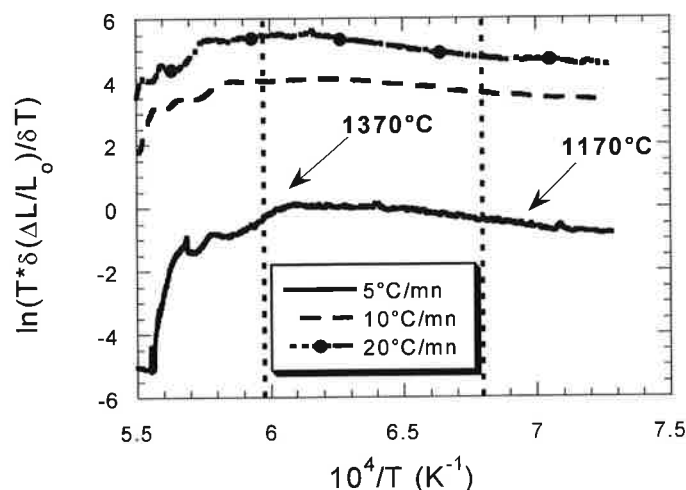
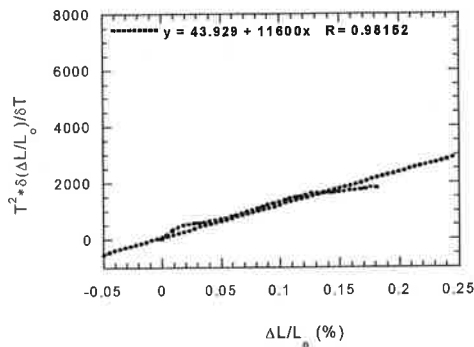
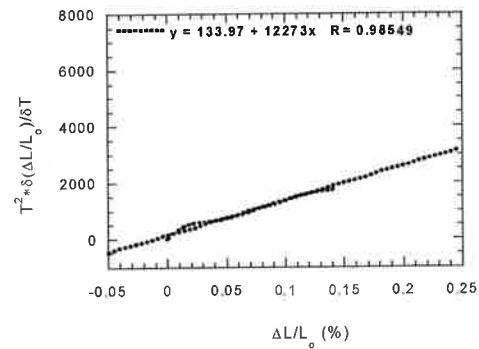
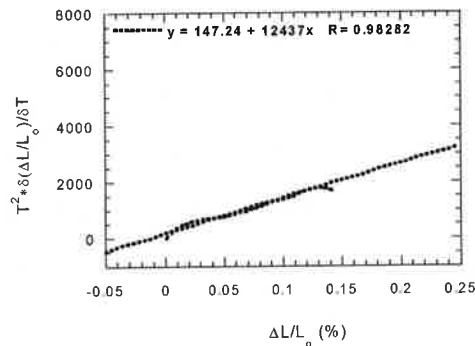


figure II. 17 : Tracés du modèle de Young en vue de déterminer n

Le modèle de Woolfrey et Bannister appliqué à la composition S30Cr est présenté en figures II. 18 : les différents tracés montrent à nouveau un bon alignement des points expérimentaux vis à vis d'une régression de type linéaire. Malheureusement après lissage des données expérimentales ces tracés font apparaître des valeurs resserrées du coefficient **n voisines de 3.6**, se rapprochant à nouveau de celles trouvées pour la composition C et par la même occasion assez éloignées de celles prédites par la théorie. Les pentes estimées sont comme dans le cas de l'application du modèle de Young trois fois plus faibles pour l'aluminate que pour les composés oxynitrurés. Il peut apparaître paradoxal que les deux composés les plus éloignés en terme de composition (S30Cr et C) présentent systématiquement des valeurs de coefficients n pratiquement identiques pour les deux modèles retenus en condition anisotherme. Cette constatation peut s'expliquer en prenant en considération deux constatations expérimentales : d'une part l'énergie d'activation effective nQ est trois fois plus faible pour l'aluminate vis à vis de l'oxynitride ($n_{S30Cr}Q_{S30Cr} \approx 1/3 n_C Q_C$), traduisant un état d'avancement de la densification plus important pour ce composé par rapport à celui présentant de l'azote ; d'autre part les différences d'énergie d'activation Q des deux composés ($Q_C \approx 3 \times Q_{S30Cr}$) justifient que les coefficients n soient ramenés à des valeurs quasi identiques.

composition S30Cr (5°C/mn)**composition S30Cr (10°C/mn)****composition S30Cr (20°C/mn)**

figures II. 18 : Tracés du modèle de Woolfrey en vue de déterminer n

II.3 SYNTHÈSE A PROPOS DE LA DENSIFICATION DES OXYNITRURES :

L'objectif fixé de cette étude : définir le rôle de l'azote sur la vitesse de densification des matériaux correspondants, est atteint dans le sens que nous avons montré lors de l'approche dilatométrique que les énergies d'activation relatives à la densification sont directement liées à la teneur en azote. Par contre cette étude n'a pas permis de remonter au mécanisme limitant cette vitesse par l'intermédiaire de la définition d'une loi claire de vitesse dont les éléments seraient liés à un mécanisme unique de densification. En effet, sachant les limitations habituelles des études en conditions isothermes (manque de précision sur la montée en température et sur la définition du temps zéro, grand nombre de points expérimentaux) nous avons tenté une approche en nous limitant, sur le domaine expérimental retenu, à un nombre de traitements thermiques fixé à dix essais. Quatre expérimentations doivent fixer le type de modèle mathématique traduisant l'évolution $d=f(t)_T$. Malheureusement ce domaine ayant été choisi trop large, une incertitude persiste sur les tous premiers instants du frittage qui correspondent à une grande variation de la densité. En conséquence aucun chemin réactant n'a pu être présenté.

Nous allons toutefois mener une réflexion en analysant les différentes hypothèses responsables du phénomène limitant et en confrontant leurs conséquences avec les divers résultats recueillis jusqu'à présent (énergie d'activation et modèle de solution solide). En particulier pour la comparaison des oxynitrures le sens de variation de la concentration des divers éléments de construction (espèces chimiques, lacunes, interstitiels) de la solution solide permettra ce raisonnement.

Le point de départ de cette partie concerne le composé référence aluminate de magnésium qui a fait l'objet d'études menant à la connaissance de l'espèce contrôlant le frittage. Dans la littérature sont cités les points clefs suivant : la formation du composé spinelle $MgAl_2O_4$ est à relier à la diffusion simultanée des espèces Al^{3+} et Mg^{2+} [BAT81], dans notre cas cette remarque n'est pas à considérer dans la mesure où le composé étudié (S30Cr) n'est pas densifié par frittage-réaction. D'autre part, et en accord avec des résultats de diffusion atomique [AND83] et de conduction électrique [RED81], il apparaît que le **processus limitant** (c'est à dire celui qui contrôle le frittage) est **attribué aux anions O^{2-}** (cette remarque pourra servir de point de référence aux hypothèses de départ qui seront formulées par la suite). Le frittage de cet oxyde est par conséquent favorisé dans des conditions de traitement thermique sous environnement neutre grâce à la création de lacunes anioniques. L'influence de cette atmosphère se traduit donc de manière positive vis à vis du frittage par un accroissement de chemins potentiels favorables à la diffusion de l'espèce limitante O^{2-} .

La densification de composés issus de la solution solide 'MgAlON' est-elle régie par le même paramètre ou au contraire la substitution oxygène/azote entraîne-t-elle un changement du processus limitant le frittage? Les remarques suivantes permettent d'apporter quelques éléments de réponse.

D'une manière générale l'espèce la plus lente est celle qui impose sa vitesse de diffusion à l'ensemble de la molécule. En conséquence toute modification permettant d'augmenter la concentration de cette espèce ou de raccourcir le chemin de diffusion, sera donc de nature à favoriser le frittage. Dans notre cas quatre espèces peuvent prétendre être rendues responsables du processus limitant : deux de type cationique (Mg^{2+} , Al^{3+}) et deux de types anioniques (O^{2-} et N^{3-}) ; considérons les séparément :

1 - Soit Mg^{2+} l'espèce limitante : le passage des compositions A à C se fait avec les deux caractéristiques suivantes : dans un premier temps une forte diminution de la concentration de l'espèce Mg^{2+} en site T est observée, cette remarque va donc à l'encontre d'une

amélioration de la diffusion de l'espèce limitante. Les valeurs de E_A , augmentant très significativement de A à C, permettent donc de valider cette première hypothèse posée.

Par ailleurs, le passage des compositions A à C s'effectue avec la création de lacunes cationiques en site T ce qui doit se traduire par un accroissement de la diffusion de l'espèce limitante par saut de lacune. Cet effet positif est toutefois à modérer dans la mesure où le modèle de solution solide proposé impose le positionnement privilégié du cation Mg^{2+} en site T (absence de l'entité Mg_{Al} dans B et C). Ces cations ne se positionnent que dans des sites T de type MgO_4 , l'azote étant indésirable dans l'environnement du magnésium. Si la diffusion ne respectait pas cette condition il pourrait se libérer du nitrure de magnésium Mg_3N_2 ; ce n'est pas ce qui est observé au cours du frittage. Par conséquent ces lacunes tétraédriques deviennent donc des chemins de diffusion potentiels peu favorables à la migration du cation Mg^{2+} .

L'expérience nous indiquant une difficulté plus grande à la diffusion lors du passage de A à C (en augmentant la teneur en azote), si la diffusion de Mg^{2+} est limitante c'est que, en dépit d'un nombre croissant de lacunes cationiques en site T, le chemin de diffusion se trouve rallongé par la contrainte d'éloignement maximum du magnésium et de l'azote.

L'hypothèse d'une diffusion limitée par l'espèce Mg^{2+} est donc parfaitement plausible et sera conservée.

2 - Soit Al^{3+} l'espèce limitante : le passage des compositions A à C se fait avec une augmentation significative de la concentration totale en cation aluminium ($\approx + 15\%$) avec de plus un positionnement interstitiel de ces cations plus important. Cette conséquence doit donc se traduire par une amélioration de la frittabilité des composés de plus en plus nitrurés, ce qui n'est pas validé par les valeurs expérimentales de E_A .

En effet, les lacunes cationiques évoluent de la façon suivante : d'un côté celles localisées en site O disparaissent avec la teneur en azote (présentes en faible quantité pour A, absentes pour B et C), cet effet ne va donc pas dans le sens d'une amélioration du frittage ; ce que confirment parfaitement les valeurs de E_A . De l'autre des lacunes cationiques tétraédriques qui apparaissent et qui devraient favoriser la diffusion de l'espèce limitante et donc correspondre à une diminution de E_A avec la teneur en azote : l'examen de E_A nous indique que si la diffusion d' Al^{3+} est limitante ce serait uniquement à cause de la disparition des positions octaédriques de migration.

Ainsi, deux des trois aspects liés à l'hypothèse formulée sont en désaccord avec l'expérience. Seule la présence de lacunes cationiques en site O (observées uniquement dans le composé A) pourrait permettre de valider cette hypothèse mais leur concentration est

certainement trop faible pour compenser l'effet pénalisant apporté par les deux paramètres précédents.

L'hypothèse d'un processus de diffusion du frittage limité par l'espèce Al^{3+} sera donc écartée.

3 - Cas de l'entité O^{2-}/N^{3-} : la substitution oxygène/azote sur le réseau anionique suppose qu'il faut considérer la contribution concomitante de ces deux espèces anioniques. Leur influence est donc difficilement dissociable contrairement aux deux espèces cationiques dont l'évolution a pu quasiment être considérée séparément.

Intéressons-nous dans un premier temps aux lacunes anioniques : celles-ci sont absentes pour le composé A et apparaissent de façon marquée avec la teneur en azote croissante. Cette évolution va dans le sens d'un frittage favorisé par amélioration de la mobilité de l'espèce limitante. L'expérience tend à démontrer le contraire ce qui exclut donc l'hypothèse d'un mécanisme limitant lié à l'espèce anionique.

La conséquence implicite d'une substitution oxygène/azote se traduit également par une modification du coefficient global de diffusion relatif aux anions. De part des différences de rayon ionique et de charges, les deux coefficients $D_{O^{2-}}$ et $D_{N^{3-}}$ sont sensiblement différents et leur contribution simultanée doit être prise en considération en tenant compte de la part de plus en plus importante prise par $D_{N^{3-}}$ lorsque l'on passe de A à C. De plus l'introduction d'un élément comme l'azote ne peut se résumer à considérer uniquement l'espèce ionique N^{3-} , cet élément qui apporte un caractère covalent fortement marqué à la liaison Al-N contribue à augmenter l'énergie de rupture de cette liaison et donc à un retard de la densification. Les valeurs croissantes de E_A avec la teneur en azote peuvent donc s'interpréter par cette conséquence. Celle-ci est prépondérante vis à vis du caractère bénéfique qu'apportent les lacunes anioniques sur le frittage. En conséquence **l'hypothèse d'un processus de frittage limité par les conséquences de la diffusion anionique dues à la substitution oxygène/azote serait en accord avec l'étude expérimentale.**

En conclusion il est difficile d'identifier précisément, au vu des seuls résultats expérimentaux en notre possession, la nature de l'espèce limitant le frittage de la solution solide 'MgAlON'. La contribution du cation Al^{3+} seule semble être écartée définitivement ; le frittage de ce système apparaît, par conséquent, dépendant exclusivement des espèces Mg^{2+} et/ou de l'évolution de l'entité O^{2-}/N^{3-} étroitement liée à l'importance de la substitution oxygène/azote. Un choix de composés à la fois plus large mais également

présentant des stœchiométries mieux appropriées (concentrations variables en magnésium pour une teneur en azote fixée ou inversement) pourrait permettre d'isoler plus finement l'espèce limitante de ce système. Une meilleure compréhension du frittage de ces solutions solides pourrait alors être apportée, le problème technique se reportant alors sur l'élaboration de ces phases.

III : ETUDE MICROSTRUCTURALE

L'observation après frittage de la microstructure des échantillons requiert au préalable une opération de polissage et une attaque thermique appropriée. La première utilise quatre suspensions diamantées dans l'ordre décroissant suivant : 9 / 6 / 3 / 0.25 μm ; l'attaque thermique s'opère dans le même four que celui ayant servi à l'étude isotherme et consiste en un traitement sous azote à 1600°C pendant 10 minutes (vitesse de montée de 5°C/mn).

L'ensemble de tous les échantillons du plan d'expérience a subi ce protocole opératoire permettant de révéler la microstructure. L'objectif est de suivre la cinétique de croissance des grains par composition mais également l'influence de la teneur en azote pour une gamme de densité donnée.

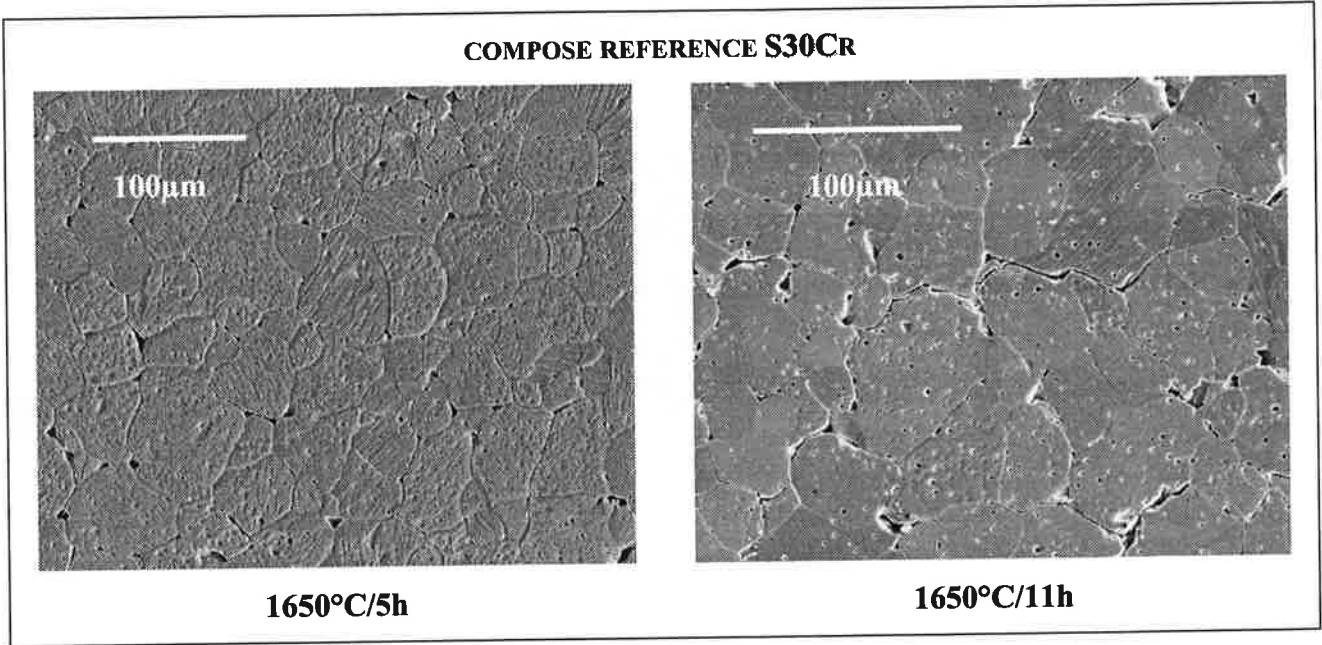
Remarque : Pour les composés oxynitrurés, l'isotherme 1650°C ne sera pas exploitée, elle ne conduit malheureusement à aucune observation possible de la taille des grains du fait notamment de la trop forte présence de porosité ouverte ou encore de l'arrachage des grains occasionné lors du polissage. La même remarque est applicable à l'isotherme 1750°C associée au temps de palier nul.

L'illustration des résultats obtenus se fait à l'aide de plusieurs micrographies caractéristiques (cf. images II.1-4) et du tableau II. 9 dans lequel sont regroupées quelques valeurs de taille de grains et leur écart type associé, ce dernier traduisant l'inhomogénéité des distributions obtenues.

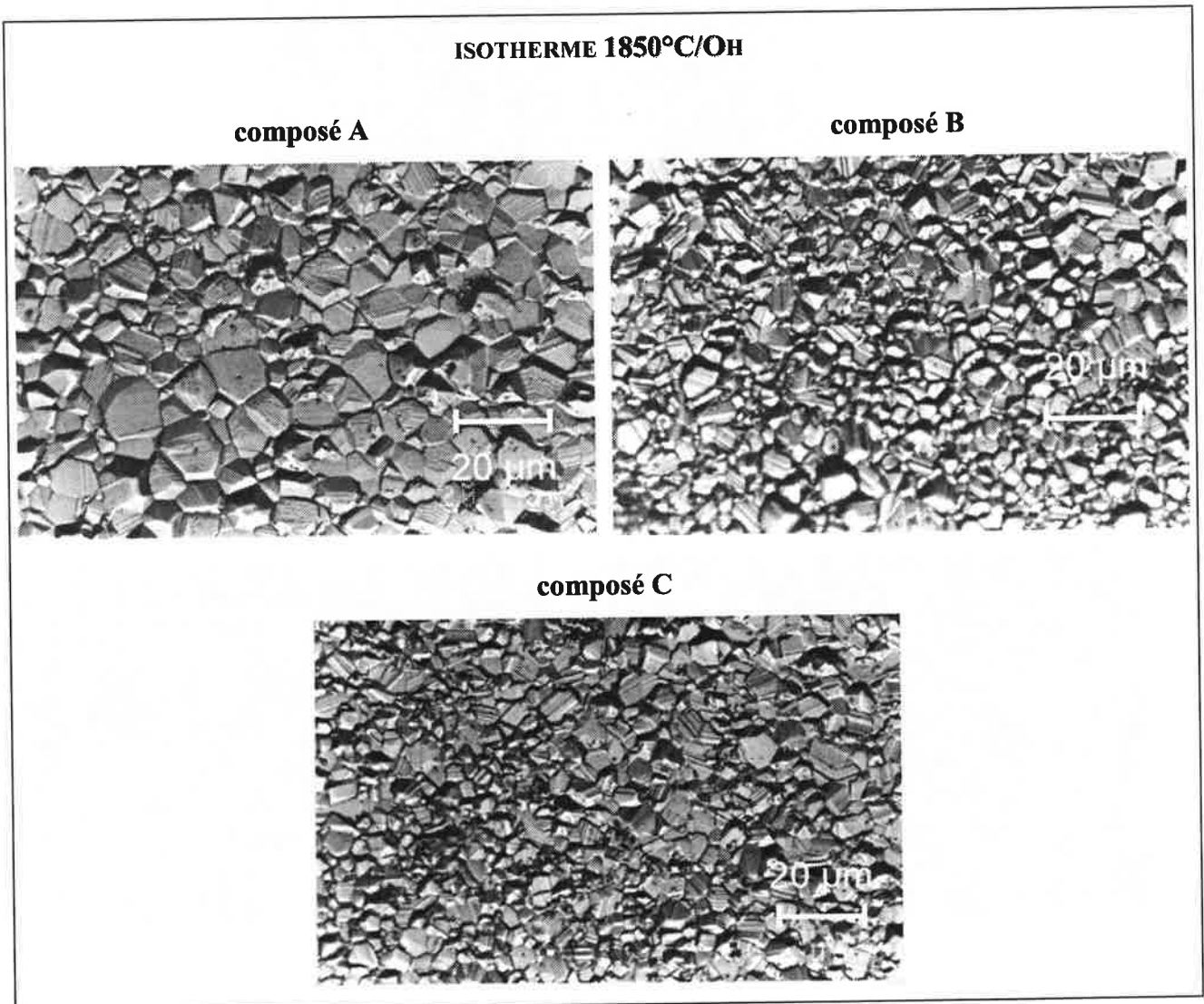
Il ressort que l'évolution de la taille des grains des compositions A, B et C est fortement limitée par rapport au composé référence aluminate, pour lequel on relève une porosité intragranulaire notoire (cf. images II.1).

Sachant que le grossissement de grains est étroitement lié au taux de densification, il est bien sûr préférable de conduire notre raisonnement à partir d'une comparaison de tailles de grains obtenues pour une densité donnée. La figure II. 19 illustre les résultats obtenus sur les quatre

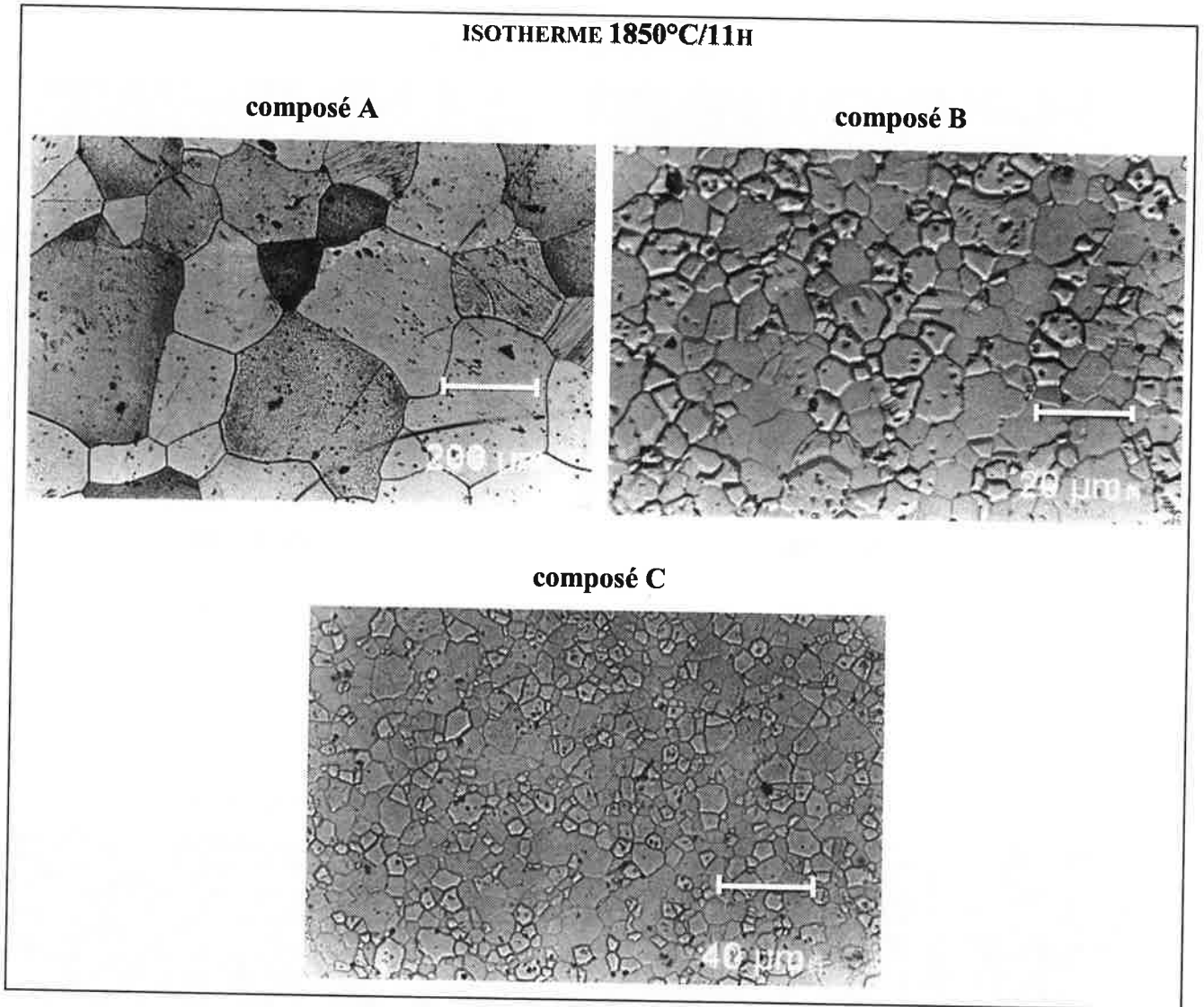
compositions où ne sont reportées que les valeurs moyennes : il en ressort globalement un effet notable de limitation de la taille de grains avec la présence d'azote jusqu'à un taux de densification de 97%. Entre cette valeur et 98.5%, les trois oxynitrides présentent des évolutions de taille de grains très voisines. Par contre la composition la moins riche en azote (A) voit croître fortement cette taille au stade très ultime de la densification ($\rho=99\%$).



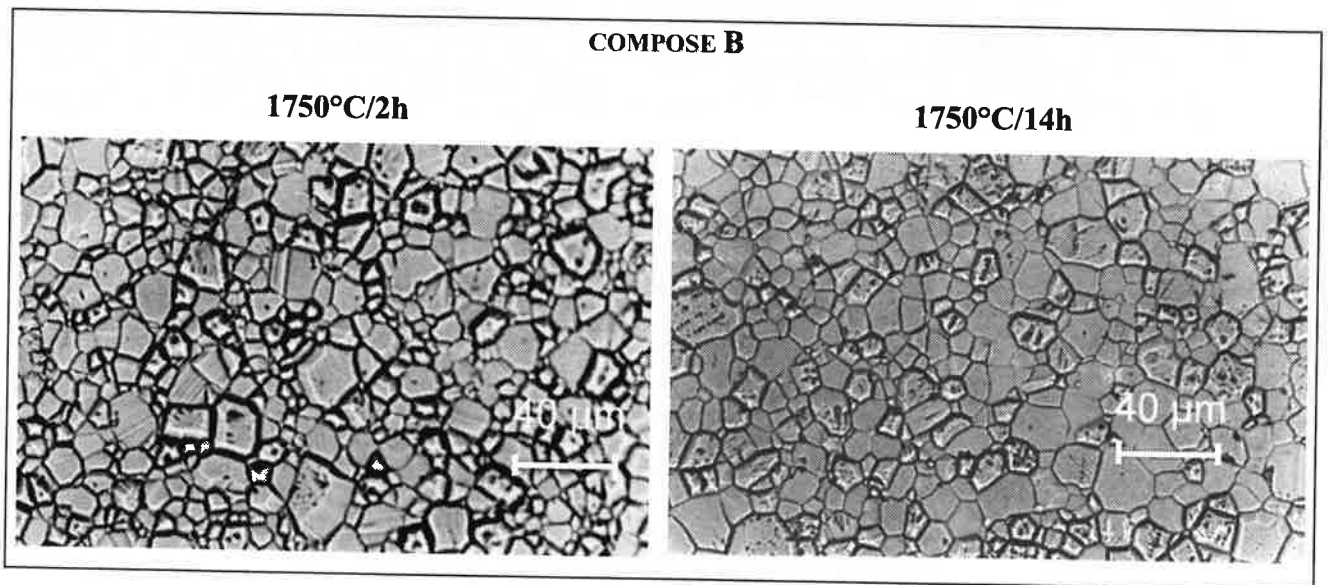
images II. 1 : Microstructures relatives au composé référence S30Cr



images II. 2 : Microstructures relatives à l'isotherme 1850°C/0h



images II. 3 : Microstructures relatives à l'isotherme 1850°C/11h



images II. 4 : Microstructures relatives à la composition B

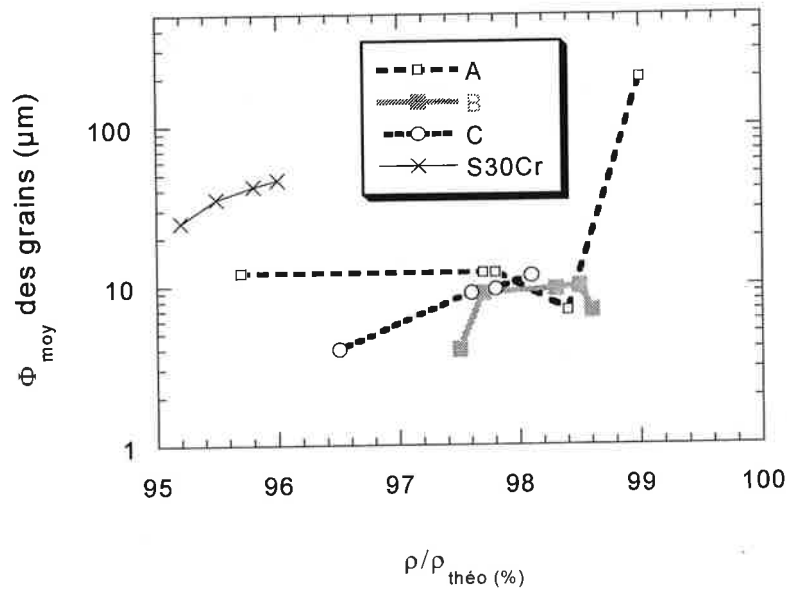


figure II. 19 : Evolution de la taille moyenne des grains Φ_{moy} en fonction du taux de densification

temps (h)		0	2	5	8	11	14
1750°C	A		12.0 ± 7.0		5.5 ± 4.5		7.0 ± 5.0
	B		8.0 ± 5.0		9 ± 4.5		9.5 ± 5.0
	C						
	S30Cr				35 ± 10		40 ± 25
1850°C	A	5.5 ± 3.5		12.0 ± 7.0		200 ± 100	
	B	4.0 ± 2.0		10.0 ± 5.0		7.0 ± 6.0	
	C	4.0 ± 2.0		11.5 ± 6.0		7.5 ± 5.0	
	S30Cr	60 ± 50		45 ± 20		105 ± 50	

tableau II. 9 : Récapitulatif de la taille moyenne des grains relative à certains traitements thermiques

A partir d'aussi peu de points expérimentaux et de valeurs issues d'un nombre insuffisant de grains pris en compte, il serait présomptueux de vouloir rechercher un mécanisme de grossissement de grain. Cette étude, plutôt exploratoire, confirme tout de même le rôle joué par l'azote sur la taille de grains des composés de la structure spinelle. Elle met en

évidence que si l'introduction d'azote ralentit la vitesse de densification, elle contribue à diminuer encore davantage la vitesse de grossissement de grains. La densification ultime se trouve limitée par ce grossissement de grain dans le cas de l'aluminate alors que les oxynitrides gardent une vitesse de densification suffisante pour se rapprocher quasiment de la densité théorique.

N.B : Il est toutefois notable de remarquer dans notre cas que, malgré une taille initiale fine de cristallites, un grossissement de grain est malgré tout observé. D'un autre côté l'élaboration de cette solution solide par frittage-réaction suivie d'une étape de post-compression à chaud a permis l'obtention d'un matériau transparent dans le visible [GRA95]. Ce même matériau présentait, dans le même intervalle d'expertise que la présente étude, une taille de grains n'excédant pas 2 μm pour un taux de densification maximum de 100%.

CHAPITRE III

ROLE DE L'AZOTE SUR LE COMPORTEMENT FACE A L'INJECTION DE CHARGES

CORRELATIONS DEFAUTS PONCTUELS SITES DE PIEGEAGE DE CHARGES

Le chapitre II a mis en avant le rôle de la substitution oxygène/azote vis à vis de l'aptitude au frittage de composés issus de la solution solide 'MgAlON'. Le domaine expérimental choisi a permis d'obtenir des matériaux monophasés denses et présentant une microstructure, dans la plupart des cas, homogène. La dernière partie de cette étude s'intéressera à présent au comportement diélectrique de tels matériaux : parmi la diversité des méthodes expérimentales pouvant servir d'éléments de compréhension à une étude sur les phénomènes de piégeage de charges, nous en avons retenu principalement deux qui seront largement explicitées dans cette partie.

Le comportement de ces matériaux face à l'injection de charges électriques sera donc caractérisé à partir d'une double approche expérimentale :

D'une part la première, à caractère macroscopique et destructif, mènera à la connaissance de la tension de claquage qui aboutit au calcul d'une grandeur importante lors d'une étude du comportement d'un matériau isolant : **la rigidité diélectrique**.

D'autre part la seconde approche d'ordre plus microscopique et non destructive, reposera sur l'injection de charges à l'aide d'un faisceau électronique. Cette méthode dite du 'miroir électrostatique' rend compte du **rendement de piégeage de charges** d'un matériau et peut être couplée avantageusement avec l'enregistrement du **courant de masse** tout au long de l'injection.

Ces deux données se complètent parfaitement et permettent de caractériser plus finement à la fois l'aptitude d'un matériau à piéger des charges électriques mais aussi sa capacité à les écouler.

Un soin tout particulier sera apporté également à la détermination d'un paramètre intrinsèque au matériau isolant à savoir **la constante diélectrique ϵ_r** ; celle-ci sera calculée sur le composé défini $MgAl_2O_4$ ainsi que sur les compositions issues de la solution solide 'MgAlON' à l'aide de mesures de capacité.

Parallèlement à cette double approche expérimentale des propriétés de piégeage de charges électriques nous mènerons à nouveau une étude de caractérisation de défauts ponctuels à l'aide des méthodes spectroscopiques décrites au premier chapitre.

Une telle démarche est justifiée par le souhait de relier dans un premier temps les phénomènes de localisation de charges dans un matériau isolant ayant subi une injection de charges, à des propriétés plus macroscopiques comme le claquage diélectrique. Ce raisonnement s'effectuera toujours en gardant à l'esprit le rôle de la substitution oxygène/azote, cette dernière évoluant sensiblement suivant les compositions retenues pour l'étude. A terme, l'objectif est d'apporter des éléments de réponse sur les interactions, existantes ou non, entre la présence de défauts ponctuels de nature luminescente (à l'état pulvérulent ainsi que sur massif) et le

comportement diélectrique global de ce même matériau une fois densifié. Nous commenterons à cette occasion l'intérêt du choix des méthodes spectroscopiques vis à vis de la compréhension des phénomènes de piégeage de charges.

I : MOYEN D'INVESTIGATION DU CLAQUAGE DIELECTRIQUE

I.1 DEFINITION DES GRANDEURS A CONSIDERER

Les matériaux diélectriques possèdent par définition une grande résistance vis à vis de la circulation d'un courant électrique. Cette capacité n'est toutefois pas infinie et peut s'avérer très variable d'une famille de matériau à l'autre. Un moyen judicieux de comparer leur performance intrinsèque est de remonter par l'intermédiaire de tests de claquage à la connaissance de leur **rigidité diélectrique** E_c . Avant d'explicitier plus en détail cette grandeur physique, il convient de rappeler brièvement les principaux paramètres intervenant dans la théorie du claquage. Quatre mécanismes se distinguent : le claquage **intrinsèque** (à caractère électronique) ; le claquage **thermique** (dont l'origine est liée à un échauffement par effet Joule du matériau) ; le claquage **par décharges** (mécanisme initié au niveau des pores par des phénomènes de décharges du gaz occlus) et le claquage selon **la physique des isolants chargés** (théorie récente prenant en compte les processus de piégeage/dépiégeage de charges électroniques [BLA95]). De plus amples détails concernant l'ensemble de ces mécanismes sont reportés dans le mémoire de thèse de J.Liebault [LIE99].

La **rigidité diélectrique** E_c est donc une grandeur physique importante dans le milieu des isolants électriques : elle peut se définir comme la valeur ultime du champ électrique (avec injection de charges) qu'il faut appliquer à un matériau pour que celui-ci subisse une perforation locale entraînant alors une perte totale de ses propriétés d'isolant électrique. Expérimentalement cette grandeur est à relier à la tension maximale mesurée (appelée également tension de claquage V_c) et à la distance entre les deux électrodes d'essai, autrement dit l'épaisseur du matériau considéré. Cette valeur s'exprime en **kV/mm** et se met sous la forme suivante : $E_c = \frac{V_c}{e}$

Par définition cette **rigidité** est dite **transversale** car le champ appliqué est perpendiculaire aux surfaces de l'échantillon considéré. Il est possible de considérer également une rigidité longitudinale mais qui ne sera pas traitée dans le cadre de ce travail ; en effet cette dernière rend compte davantage d'un claquage de surface et peut se trouver affectée ou dépendante de l'état de surface (rugosité) ou encore des couches adsorbées (présence d'humidité de surface).

Les valeurs de rigidité diélectrique se montrent dépendantes des conditions opératoires et ne constituent donc pas en soi une grandeur intrinsèque d'un matériau isolant. Toutefois dans des conditions opératoires appropriées et suivant un protocole identique pour tous les échantillons il est possible de mener une étude comparative pour une même famille de matériau.

Les travaux reportés montrent que les mesures peuvent être affectées par de nombreux facteurs parmi lesquels on peut citer la température, la pression et l'atmosphère du milieu ambiant. Miller résume parfaitement dans ses travaux cette dépendance de E_C vis à vis de paramètres expérimentaux comme la **forme des échantillons** qu'il préconise conique et non plus cylindrique ou encore celle **des électrodes** (plane ou hémisphérique) [MIL93]. De son côté Owate préconise une concavité sur une des faces de l'échantillon pour des valeurs accrues de E_C [OWA88]. L'influence de la **préparation de surface** d'un l'échantillon sur la valeur de E_C a également fait l'objet d'investigations récentes : sur une alumine pure à 99.9% polie à 0.25 puis 0.05 μm les valeurs de E_C restent inférieures à celles enregistrées sur le même échantillon brut de frittage de rugosité 0.8 μm [BOM90], [ASO93]. Ils attribuent cette tendance à la création importante de défauts additionnels de surface qui sont générés lors de l'opération de polissage. Le Gressus montre qu'un poli suivi d'un recuit à haute température (1200°C/3h) conduit sensiblement aux mêmes valeurs de E_C obtenues sur des 'brut de frittage' [LEG90]. Ces résultats apparaissent contradictoires avec ceux de Owate et al. qui, sur des échantillons d'alumine (96%Al₂O₃+SiO₂/CaO), prévoient un accroissement de E_C de l'ordre de 50% à l'issue d'une étape de polissage. Pour eux, une telle action tend à réduire le nombre de défauts de surface, diminue la texturation et améliore le contact entre échantillon et électrodes [OWA88]. L'influence de la **température** sur la réponse E_C est également à prendre en considération : sur des échantillons de saphir et des polycristaux d'alumine les résultats de Yoshimura ont montré la présence d'une température critique vers 900°C au-dessus de laquelle E_C décroît considérablement [YOS81] ; Miller de son côté rapporte une diminution d'un facteur 5 pour des essais réalisés entre l'ambiante et 600°C traduisant un changement de résistivité de la céramique avec la température [MIL93]. Le seul critère sur lequel les résultats des auteurs semblent être en accord est relatif à la dépendance de la rigidité diélectrique vis à vis de l'épaisseur e des échantillons suivant une loi de type : $E_C = k.e^{-1/2}$.

Le mode d'application du courant est également un paramètre influant sur la valeur de E_C . Un exemple frappant est cité dans les travaux de Shin et al. [SHI88] sur des polycristaux denses de BaTiO₃ : malgré des constantes diélectriques très élevées ($\epsilon_r \approx 3000$ à 1kHz) les valeurs de la rigidité diélectrique restent faibles (dans leurs conditions opératoires) et varient d'un facteur 3 suivant qu'ils appliquent un courant alternatif de 60Hz ($E_C=4$ kV/mm) ou un courant continu ($E_C=12$ kV/mm).

I.2 PRESENTATION DE L'APPAREILLAGE

L'appareil utilisé est un diélectrimètre Dieltest DTS de la société BAUR qui fonctionne en mode semi-automatique. Suivant la configuration de l'ensemble et le choix d'accessoires appropriés il permet le contrôle d'isolants liquide, gazeux ou solide. Un schéma de l'appareillage est présenté en figure III. 1 :

Les électrodes en laiton ($\Phi=12.5\text{mm}$) sont plongées dans une huile isolante contenue dans un verre d'essai. Un système de réglage de l'écartement des électrodes permet de maintenir l'échantillon avec la même pression lors de l'essai. L'ensemble peut être maintenu sous agitation magnétique (manuelle ou programmée) de manière à assurer une bonne homogénéisation de l'huile.

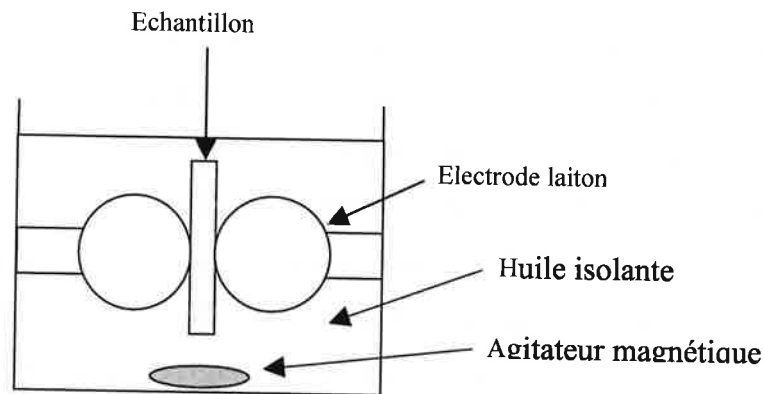


figure III. 1 : Schéma de la cellule de mesure utilisée pour les tests de claquage

I.2.1 Principe de fonctionnement :

Cet appareil délivre une tension d'essai maximale de 90 kV par l'intermédiaire d'un courant alternatif (fréquence 50kHz). Ce mode d'application de la tension est reconnu comme étant celui qui correspond aux valeurs de E_C les plus faibles ; des sollicitations moins 'traumatisantes' pour l'échantillon comme dans le cas d'application de la haute tension en mode continu ou sous forme de pulses conduisant à des valeurs majorées de E_C . Une fois la vitesse de montée choisie parmi 5 valeurs (0.5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 5 kV/s) la tension augmente régulièrement puis s'arrête dès que se produit le claquage au sein de l'échantillon. Cette valeur ultime de tension coïncide au passage d'un courant de 3-4 mA et s'accompagne de l'apparition brève d'un arc électrique entre l'échantillon et les électrodes. Elle est appelée également tension disruptive et correspond à la valeur pour laquelle se produit la première décharge audible ou visible entre les électrodes d'essai. L'appareillage impose une précision des mesures à ± 1 kV et une résolution de 0.1 kV

I.2.2 Choix d'un protocole expérimental :

Ce dernier est largement inspiré des travaux récents de J.Liebault qui l'a appliqué à des échantillons d'alumine. Nous nous proposons de récapituler ses conditions de mesures, de plus amples détails justifiant ses choix étant disponibles dans son mémoire de thèse [LIE99] :

- le milieu ambiant est constitué d'une huile isolante (performance variable de 60 à 80 kV) qui doit subir un dégazage sous vide entre chaque série d'essais (ses propriétés diélectriques peuvent se détériorer dans le temps et au contact des électrodes).
- une minute d'agitation magnétique est requise une fois l'échantillon en place dans l'huile et avant toute montée en tension.
- choix de la vitesse de montée en tension, fixée à 1 kV/s (observation visuelle possible tout au long de l'essai).
- choix d'électrodes à bouts sphériques favorisant principalement une meilleure reproductibilité des mesures.
- utilisation d'échantillons cylindriques ($\Phi=20$ mm) d'épaisseur voisine de 2.5 mm. Dans la mesure du possible les échantillons seront claqués peu de temps après leur sortie du four de frittage, dans le cas contraire leur stockage est préconisé à l'intérieur d'un dessiccateur placé dans l'obscurité.
- les échantillons ne subissent ni usinage, ni polissage et sont testés 'brut de frittage'.
- une vingtaine de points obtenus sur 5 échantillons sera nécessaire pour caractériser une composition à un traitement thermique donné.
- l'espacement entre deux zones successives de claquage est d'environ 5 mm, distance a priori suffisante pour éviter toute interaction entre deux points de mesure.

II : MOYENS D'INVESTIGATION DE L'APTITUDE AU PIEGEAGE DE CHARGES

Introduction :

La méthode de caractérisation de l'aptitude au piégeage de charges 'SEMM' ("Scanning Electron Microscopy Mirror") qui sera décrite dans le cadre de cette étude sera par commodité dénommée méthode du '**miroir électrostatique**'. C'est une technique récente qui se développe au laboratoire 'Ingénierie et Fonctionnalisation des Surfaces' de l'Ecole Centrale de Lyon. Elle

présente l'avantage de travailler in situ dans la chambre d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB), sans utilisation d'électrodes de contact habituellement nécessaires pour d'une part injecter les charges mais aussi pour suivre leur comportement une fois piégées dans le matériau. De plus elle donne accès à des paramètres de piégeage tels que la densité de charges piégées, leur cinétique de piégeage ou encore la profondeur de ces mêmes pièges.

Cette technique, à la fois innovante et complexe, mérite d'être parfaitement maîtrisée dans l'optique d'une exploitation maximale des résultats expérimentaux. De plus, elle requiert de travailler de manière rigoureuse et passe par la définition d'un protocole opératoire défini et adapté au matériau isolant retenu pour l'étude.

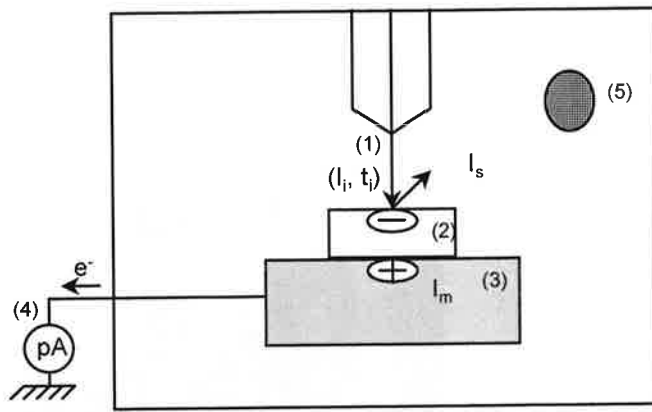
Description de la méthode :

La technique de mesure du '**miroir électrostatique**' consiste à implanter dans un matériau isolant une quantité de charges connue Q_i par l'intermédiaire du faisceau électronique d'un MEB. Ce dernier est de forte énergie (potentiel d'accélération généralement de 30keV) et peut fonctionner en mode focalisé ou défocalisé. A l'issue de cette étape d'injection une certaine quantité d'électrons peut se retrouver piégée créant ainsi un potentiel électrostatique à la fois à l'intérieur et à l'extérieur de l'échantillon. Cette quantité est fortement dépendante d'une part de l'énergie des électrons incidents, d'autre part de la nature et de l'énergie des sites de piégeage du réseau cristallin.

La seconde étape consiste à observer sous basse tension (quelques centaines de V) l'image déformée de l'échantillon résultant des interactions électrons incidents-matériau. Dans notre cas, cette opération a été réalisée à l'aide d'un microscope permettant notamment une bonne reproductibilité des conditions d'injection ainsi qu'une observation des échantillons dès 100 V. Cet appareillage est équipé d'une platine porte-échantillon, d'une régulation assistée par une sonde thermique et un système PID permettant d'atteindre une température maximale de 400°C dans la chambre du MEB où règne un vide de 10^{-4} Torr. A l'inverse, le système peut être refroidi à l'aide d'une circulation d'azote gazeux permettant de se rapprocher d'une température proche de celle de l'azote liquide (-180°C).

L'acquisition du signal 'courant de masse' I_m est réalisée à l'aide d'un amplificateur de courant relié à la platine et peut s'effectuer toutes les 0.15 ms durant l'injection.

La figure III. 2 reprend de façon schématique une vue de la chambre du MEB ainsi que les principaux paramètres physiques à prendre en compte dans la mesure de l'effet miroir. Ces derniers seront davantage définis par la suite.



- (1) : faisceau électronique
- (2) : échantillon
- (3) : platine porte-échantillon
- (4) : amplificateur de courant
- (5) : photomultiplicateur

- I_i : courant d'injection
- t_i : durée de l'injection
- I_s : émission d' e^- secondaires
- I_m : courant image ou courant de masse

figure III. 2 : Représentation schématique de la chambre du MEB

Le composé spinelle n'a jusqu'alors pas fait l'objet d'étude de piégeage de charges à l'aide d'un tel dispositif, de ce fait aucun des principaux paramètres instrumentaux n'est optimisé. Parmi ceux-ci, celui relatif à l'injection des charges électriques prend une importante capitale : la quantité injectée Q_i se définit à partir de l'application d'une intensité de faisceau I_i et du temps d'injection t_i . Notre point de départ découlera donc des études récentes effectuées sur des systèmes alumineux [VAL95b], [BIG96] où ces principaux paramètres ont été optimisés. La distance de travail retenue est de 10 mm (WD10) et le diamètre du spot d'injection, réglé en mode focalisé, sera de l'ordre du micron.

II.1 CONSTRUCTION ET MESURE DE L'IMAGE MIROIR

Après l'injection à l'aide du faisceau électronique, l'échantillon se retrouve chargé négativement en surface et sera observé sous faible potentiel (à partir de 100 V) en mode balayage. Si dans le matériau testé des charges sont piégées pendant l'injection, elles vont créer des équipotentielles dans tout l'espace. Le faisceau électronique du MEB à basse tension d'observation peut alors être dévié vers les parois du microscope comme le montre la trajectoire 2 de la figure III. 3.a). Il est possible alors de visualiser l'image de la chambre comme si elle subissait une simple réflexion par un miroir sphérique centré sur les charges piégées (cf. figure III. 3.b) ; en particulier le dernier diaphragme est observable au centre (avant sa disparition par augmentation de la tension accélératrice) comme une tache noire de diamètre d . Pour de faibles angles de rentrée dans la chambre, les électrons repartent dans le canon du microscope et n'interviennent pas dans la formation de l'image miroir (trajectoire 1).

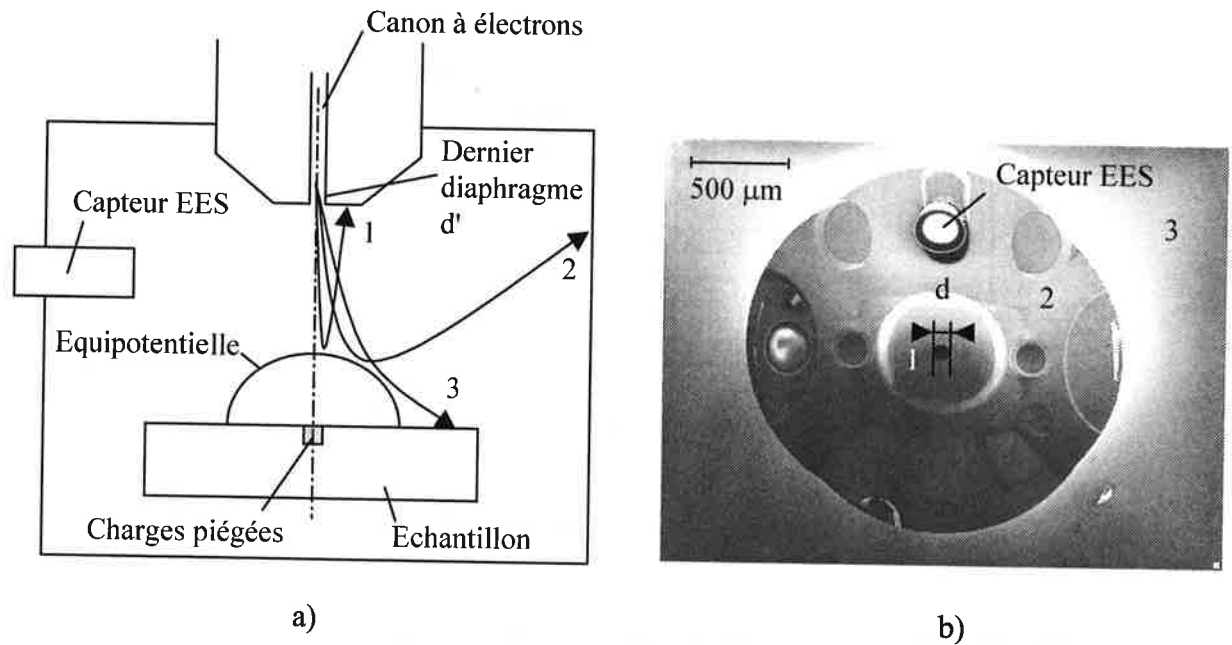


figure III. 3 : Principe de la formation de l'image miroir dans un matériau isolant subissant une implantation électronique : a) déviation des trajectoires électroniques de faibles énergies et b) image donnée par le microscope dans la zone implantée

II.1.1 Calcul de la quantité de charges piégées Q_p :

Le principe consiste à incrémenter de façon régulière (par exemple suivant un pas de 100 V) la valeur du potentiel d'observation V_I . En conséquence les électrons de plus en plus énergétiques vont pénétrer plus profondément dans les niveaux d'équipotentielles ; ceux-ci se rapprochant ainsi de la surface de l'échantillon. Le diamètre d observé verra sa taille se réduire progressivement pour finalement s'annuler lorsque les électrons incidents auront atteint la surface de l'échantillon.

Il convient de considérer les approximations suivantes : surface de l'échantillon semi-infinie, charges implantées ponctuelles, équipotentielles sphériques ; pour pouvoir aboutir au calcul électrostatique suivant [VAL95b] :

$$\frac{1}{d} = \frac{4L}{d'} \times \frac{1}{A_\infty Q_p} V_I \quad \text{avec : } A_\infty = \frac{1}{2\pi\epsilon_0(\epsilon_r + 1)}$$

- où
- L est la distance de focalisation (10 mm)
 - Q_p est la quantité de charges piégées
 - d' est le diaphragme de sortie de la colonne (5 mm)
 - ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)
 - ϵ_r est la constante diélectrique relative du matériau

La valeur du coefficient A_∞ est en réalité dépendante de la distance entre les charges piégées et la masse. Ce coefficient sera alors affecté d'un facteur noté $K(h)$, représentatif de la hauteur de l'échantillon, et sera remplacé par le terme $A=A_\infty.K(h)$. De faibles écarts enregistrés sur la hauteur de deux échantillons peuvent engendrer des variations de ce coefficient qui ne doit plus être considéré comme constant. Des calculs de simulation ont montré que $K(h)$ tend rapidement vers 1 et qu'une loi de régression logarithmique rend le mieux compte de son évolution [VAL95b]. Nous en tiendrons compte par la suite lors du calcul du rendement de piégeage.

D'après l'expression précédente en faisant varier la valeur du potentiel d'observation V_1 et en procédant au tracé de la courbe $1/d = f(V_1)$ on peut à l'aide de la pente déduire **la quantité de charges piégées Q_p** (cf. figure III. 4).

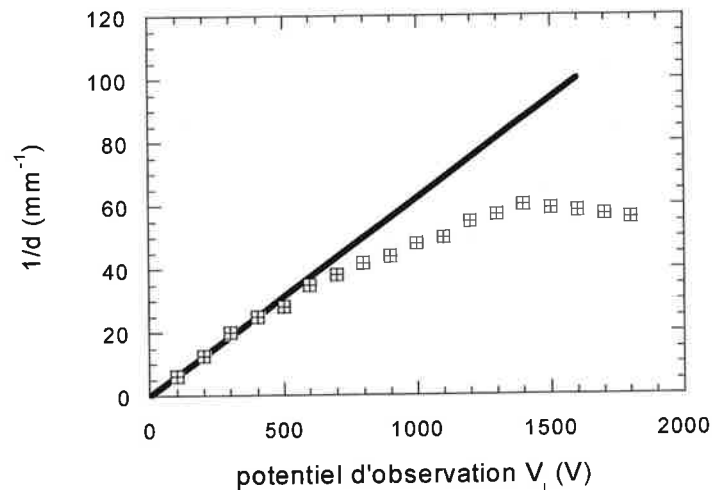


figure III. 4 : Courbe expérimentale issue de la loi électrostatique précédente

La courbe expérimentale précédente définit principalement deux parties : la première correspond aux faibles valeurs du potentiel d'observation V_1 (de l'ordre de quelques centaines de V) où les équipotentielles sont parfaitement sphériques. L'équation précédente est applicable et la pente de la portion linéaire permet de remonter à **la quantité de charges piégées Q_p** (calcul expérimental au préalable des grandeurs $K(h)$ et ϵ_r). La seconde partie correspond au décrochage des points expérimentaux par rapport à la loi linéaire. La courbe présente une inflexion vers le bas synonyme d'un étalement des charges, les équipotentielles diminuent alors progressivement pour finalement disparaître avec les valeurs de plus en plus élevées du potentiel d'observation (correspondant à une disparition simultanée du miroir). Cette valeur ultime de V_1 définie comme **la tension critique de dépiégeage** peut constituer à part entière une grandeur caractéristique de

la capacité de piégeage d'un matériau diélectrique au même titre que celle correspondant à la première valeur de tension d'éloignement de la loi linéaire en $1/d$.

II.1.2 Calcul du rendement de piégeage :

La connaissance de Q_p à partir de la représentation de la courbe expérimentale $1/d=f(V_1)$ permet d'estimer une grandeur caractéristique importante des matériaux isolants : **le rendement de piégeage** noté π et défini comme étant le rapport entre la quantité de charges piégées et celle injectée ($\pi=Q_p/Q_i$). Il est possible également de suivre l'évolution de cette grandeur en fonction de la température et ainsi recueillir des informations de nature énergétique sur les sites de piégeage. Comme l'illustre la figure III. 5 le rendement est maximum aux faibles températures et décroît lorsque celle-ci augmente. Un lissage des valeurs expérimentales permet d'isoler le point d'inflexion de la courbe correspondant à la température dite **température critique de dépiégeage** T_{cp} . Cependant la représentation du rendement de piégeage en fonction de la température de l'essai ne présente pas toujours l'allure idéale comme celle reportée ci-dessous et n'est pas toujours exploitable soit à cause de valeurs de rendement π trop faibles ou encore par manque de points expérimentaux dans la zone proche de T_{cp} ; la mesure de petits miroirs peu stables est également une source d'erreur non négligeable sur la valeur calculée du rendement de piégeage.

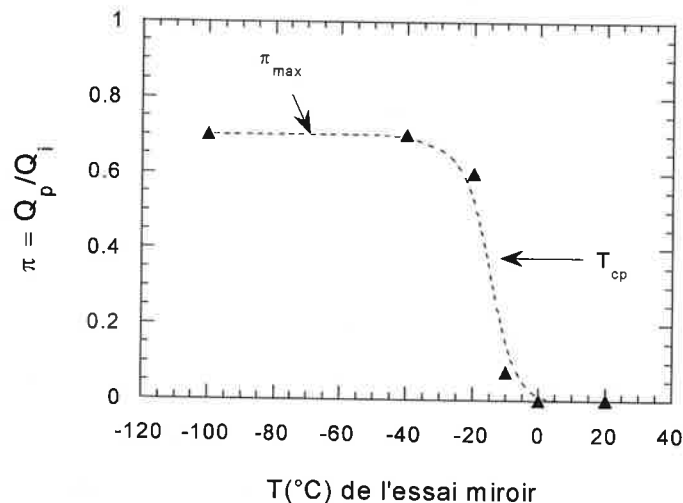


figure III. 5 : exemple de courbe typique de rendement de piégeage en fonction de la température

II.2 MESURE DES COURBES DE COURANT DE MASSE ET D'EMISSION ELECTRONIQUE SECONDAIRE

II.2.1 Définition et rôle des principales grandeurs à considérer :

Simultanément à la formation de l'image miroir, il est possible de suivre et d'enregistrer les variations d'un courant appelé '**courant de masse**' tout au cours du temps d'injection, les informations étant recueillies sous la forme d'une courbe $I_m=f(t)$. Ce courant résulte de la circulation d'électrons enregistrée entre la platine porte-échantillon et la masse. En effet lors de la phase d'injection il y a apparition d'une **charge d'espace négative** au niveau de la surface bombardée ; avec le nombre d'électrons augmentant la variation du champ électrostatique induit par ses charges crée une **charge d'influence positive** au niveau du porte-échantillon. L'existence de ce courant mesuré prend fin subitement dès que le faisceau d'injection est coupé bien que l'échantillon reste chargé négativement en surface.

L'enregistrement de ce courant est essentiel dans la poursuite de la caractérisation des propriétés diélectriques d'un matériau et vient compléter les données recueillies par l'image miroir. L'interprétation de l'allure des courbes $I_m = f(t)$ devient alors une étape incontournable dans le sens où celle-ci peut s'avérer riche d'informations notamment au niveau de la cinétique de piégeage ou encore de l'aptitude du matériau à écouler les charges excédentaires.

De plus, pour une famille de matériaux considérée, l'acquisition de telles courbes permet une étude intéressante par la comparaison immédiate de grandeurs physiques comme **la valeur I_{max}** de ce courant ou encore **la quantité de charge d'influence Q_m** piégée dans le matériau.

Cette dernière s'estime par le calcul de l'intégrale sous la courbe :
$$Q_m = \int_{t_i}^{t_f} I_m \times dt$$

Cette valeur de la quantité de charge image Q_m est très comparable à celle déterminée par la mesure de l'effet miroir (Q_p), moyennant l'utilisation d'un **facteur d'influence multiplicatif α** proche de l'unité ($Q_m=\alpha Q_p$). Ce dernier dépend principalement de la configuration géométrique par les paramètres W_D , h et ϵ_r .

Nous verrons dans la suite qu'une large partie de l'étude sera consacrée à l'acquisition et à l'interprétation de ces courbes de courant de masse.

Dans son travail de thèse, R.Renoud [REN95] a décrit les interactions entre les électrons primaires et l'isolant, parmi celles-ci le suivi du signal d'**émission électronique secondaire EES** (qui correspond aux électrons secondaires vrais et rétrodiffusés) apparaît comme un paramètre susceptible de mettre en évidence le phénomène de piégeage de charges dans un matériau isolant. Il s'agit là de la dernière grandeur physique que nous allons expliciter. Celle-ci prendra

une part de moindre importance dans notre étude car son acquisition n'est pas réalisable sur le dernier appareillage mis à notre disposition (MEB 2 assisté du logiciel LEO 440). La description de ce signal peut toutefois s'avérer riche d'enseignements, il a dernièrement été recensé sur des systèmes alumineux [VAL95b], [BIG96] et a montré qu'il pouvait venir compléter les informations extraites de l'enregistrement du signal de courant de masse. A ce titre les travaux très récents de J.Liebault (qui a identifié et décrit sept types de courbes $I_m=f(t)$ sur des systèmes alumineux) ont permis d'associer à chaque cas une allure de courbe bien précise du signal EES [LIE99]. Parmi les descriptions de ces cas types, elle a montré, entre autres, qu'une forte émission secondaire en tout début d'injection suivie d'une décroissance lente puis d'une stabilisation du signal EES correspondaient au cas de figure le plus favorable ; c'est à dire à celui conduisant à une forte quantité d'électrons piégés dans le matériau. En ce sens ses conclusions sont en accord avec les travaux de Renoud qui associe à un fort signal EES une faible densité de pièges.

II.2.2 Points clés du protocole expérimental :

Le choix d'une telle méthode d'investigation, à la fois complexe et performante, nécessite de suivre un protocole expérimental rigoureux. L'exploitation de toutes les informations recueillies peut se faire dans de bonnes conditions si l'on obtient une bonne reproductibilité des mesures.

Avant d'énumérer les principales lignes de ce protocole nous avons dû procéder à une sélection des matériaux choisis. Contrairement aux investigations menées en claquage diélectrique où une large gamme de matériaux a été testée (avec notamment des taux de densification très différents et des microstructures variées), il n'a été retenu ici de n'appliquer des essais d'injection de charges que sur des échantillons présentant les particularités suivantes :

- 1 : présenter un taux de porosité le plus faible possible.
- 2 : posséder une microstructure à la fois homogène et contrôlée de façon à négliger les effets microstructuraux et ainsi de n'avoir comme paramètre principal que le taux d'azote de la solution solide.

A ce titre le traitement thermique mené à 1850°C pendant 5 heures sous atmosphère d'azote peut parfaitement remplir ces conditions : l'écart de taux de densification n'excède pas 0.5% pour les composés oxynitrurés et atteint 96% pour le composé référence $MgAl_2O_4$ (cf. tableau II.2 chapitre I). La différence entre ces deux familles de matériaux est davantage marquée en ce qui concerne l'évolution de leur taille de grains respective ; un grossissement

exagéré étant observé sur l'aluminate à l'inverse des oxynitrides pour lesquels la microstructure reste très comparable et homogène.

Le protocole expérimental retenu sera le suivant :

- : une étape d'élimination de la rugosité de surface constitue la première phase de ce protocole. Un poli miroir est obtenu par utilisation de différentes granulométries (utilisation de pâte diamantée de 9 à 1/4 μm).

- : les hauteurs h de chacun des échantillons sont à prendre en considération. Elles sont quasi identiques pour les trois composés oxynitrurés (2.5 à 2.54 mm) et sensiblement plus faible pour l'aluminate (2.17 mm) du fait d'un retrait linéaire supérieur (cf. courbes de dilatométrie du chapitre II).

- : la surface de chacun des échantillons est essuyée avec de l'acétone puis subit un étuvage in situ (300°C/1h) avant chaque essai de manière à éliminer principalement les traces d'humidité.

- : la surface de l'échantillon soumise à l'injection n'est jamais observée en intégralité, même à basse tension, de manière à ne pas déstabiliser la charge d'espace générée lors de l'injection. Le champ d'observation sera alors le plus faible possible (grandissement important) et focalisé principalement sur le diamètre d à mesurer.

- : les injections ont lieu tous les 2 mm ce qui nécessite de bien repérer au préalable la position de chacun des échantillons sur la platine graduée. Une telle distance est considérée comme suffisante pour qu'il n'y ait pas d'interaction entre deux impacts successifs.

- : les mesures 'à chaud' ne s'opèrent qu'à l'issue d'un temps d'attente d'une nuit à la température programmée, ceci afin de tenir compte de la faible conduction thermique de l'échantillon dans les conditions de vide de l'enceinte. Les écarts thermiques estimés entre la surface irradiée de l'échantillon et la température programmée seront également commentés dans la partie expérimentale.

- : les paramètres d'injection seront les suivants : $I_i = 3 \text{ nA}$, $t_i = 100 \text{ ms}$ ce qui définit une quantité de charges injectées Q_i de 300 pC. Pour le calcul du rendement de piégeage lors de l'étude en température le paramètre temps d'injection t_i sera diminué d'un facteur 10. Une telle démarche sera justifiée par les conclusions tirées d'une étude statistique préalable ($Q_i = 300 \text{ pC}$). En final tous les essais se produiront avec le faisceau réglé en mode focalisé.

- : après chaque séance les échantillons doivent subir un traitement thermique de recuit (900°C/3h/ N_2) afin de retrouver l'état initial qui était le leur avant la toute première injection de charges.

III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

III.1 RIGIDITE DIELECTRIQUE : TESTS DE CLAQUAGE

Rappelons que tous les échantillons ayant subi des tests de claquage n'ont fait l'objet d'aucun traitement de surface (polissage, recuit) ; ils sont donc caractérisés 'bruts de frittage'. L'ensemble des résultats présentés résulte des sept traitements thermiques issus de la matrice d'expérience décrite au chapitre II.

A chacune des valeurs moyennes de rigidités diélectriques E_C , seront associés l'écart-type expérimental σ ainsi que le taux de densification ρ correspondant. Le tableau III. 1 rassemble l'ensemble des résultats tandis que la figure III. 6 reprend ces résultats et met en évidence le rôle de la température et du temps pour chaque composition.

T(°C)/tps (h)	composition	ρ (%)	E_C (kV/mm)	σ (kV/mm)
1650/5	A	75.7	11.0	1.4
	B	68.9	11.6	1.7
	C	68.3	10.2	1.2
1650/11	A	77.6	12.4	1.3
	B	75.1	12.6	1.7
	C	69.9	12.0	1.3
1750/2	A	95.7	15.3	2.2
	B	94.7	14.4	2.2
	C	94.4	13.0	1.3
1750/8	A	97.8	14.5	2.1
	B	97.7	12.8	1.4
	C	97.6	14.6	1.4

1750/14	A	98.4	15.6	2.4
	B	98.3	15.2	1.4
	C	97.8	15.3	1.9
1850/5	A	98.6	14.6	3.3
	B	98.5	15.7	2.8
	C	98.1	16.7	2.7
1850/11	A	98.9	14.2	3.7
	B	98.5	12.5	3.0
	C	98.2	16.0	3.6

tableau III. 1 : Comparaison des valeurs de E_C pour les isothermes 1650 et 1850°C

Cas de l'isotherme 1650°C :

Les valeurs de E_C d'une composition à l'autre apparaissent très voisines pour un temps de frittage donné ; le passage de 5 à 11h s'accompagne d'un léger accroissement de la rigidité tout en maintenant un écart type quasi identique. A cette isotherme est associé un taux de densification des composés oxynitrurés relativement faible ($68 < \rho(\%) < 77$), les essais doivent alors être menés rapidement avant que l'huile ne pénètre trop dans l'échantillon par la porosité ouverte ; opération qui reste délicate à contrôler malgré un temps d'immersion réduit et identique pour l'ensemble des tests. Cette porosité ouverte présente en forte quantité semble gouverner le processus de claquage et prendre le dessus sur les autres paramètres microstructuraux mais également sur la composition. D'ailleurs J.Liebault a mis en évidence sur un système alumineux une diminution linéaire très nette de E_C vis à vis de la porosité lorsque celle-ci est comprise entre 5 et 15% [LIE99].

Cas de l'isotherme 1850°C :

A cette température, l'étendue de densification des composés oxynitrurés devient très restreinte ($\Delta d \approx 1\%$) ; les écarts de porosité seront donc considérés comme négligeables. La taille des grains restant homogène, le rôle de la composition sera donc considéré comme le paramètre influant le plus E_C .

Sur l'ensemble de tous les échantillons testés, les valeurs maximales de E_C ont été enregistrées suite au traitement thermique de 1850°C/5h pour lequel est observé une augmentation sensible de la rigidité avec la teneur en azote. Celle-ci s'accompagne également d'une légère tendance à la diminution de l'écart type. Contrairement à l'isotherme 1650°C pour laquelle la porosité contrôle le processus de claquage, l'écart type expérimental enregistré sur les

valeurs de E_c à 1850°C est important ; cette dispersion ne peut pas être reliée à une inhomogénéité microstructurale des échantillons.

Le passage de 5 à 11h s'effectue avec une légère diminution des valeurs de rigidité diélectrique, celle-ci étant davantage marquée dans le cas de la composition moyennement nitrurée. Le grossissement exagéré de grains ($\times 20$) observé sur le composé A traité pendant 11h ne semble pas affecter particulièrement les valeurs de E_c ce qui à première vue peut apparaître surprenant. Doit-on alors considérer que la densité de joints de grains, beaucoup plus faible dans le cas présent, est sans influence sur les processus d'écoulement de charges? Les résultats de E_c seraient alors insensibles à toute variation significative de la microstructure des composés du système 'MgAlON'.

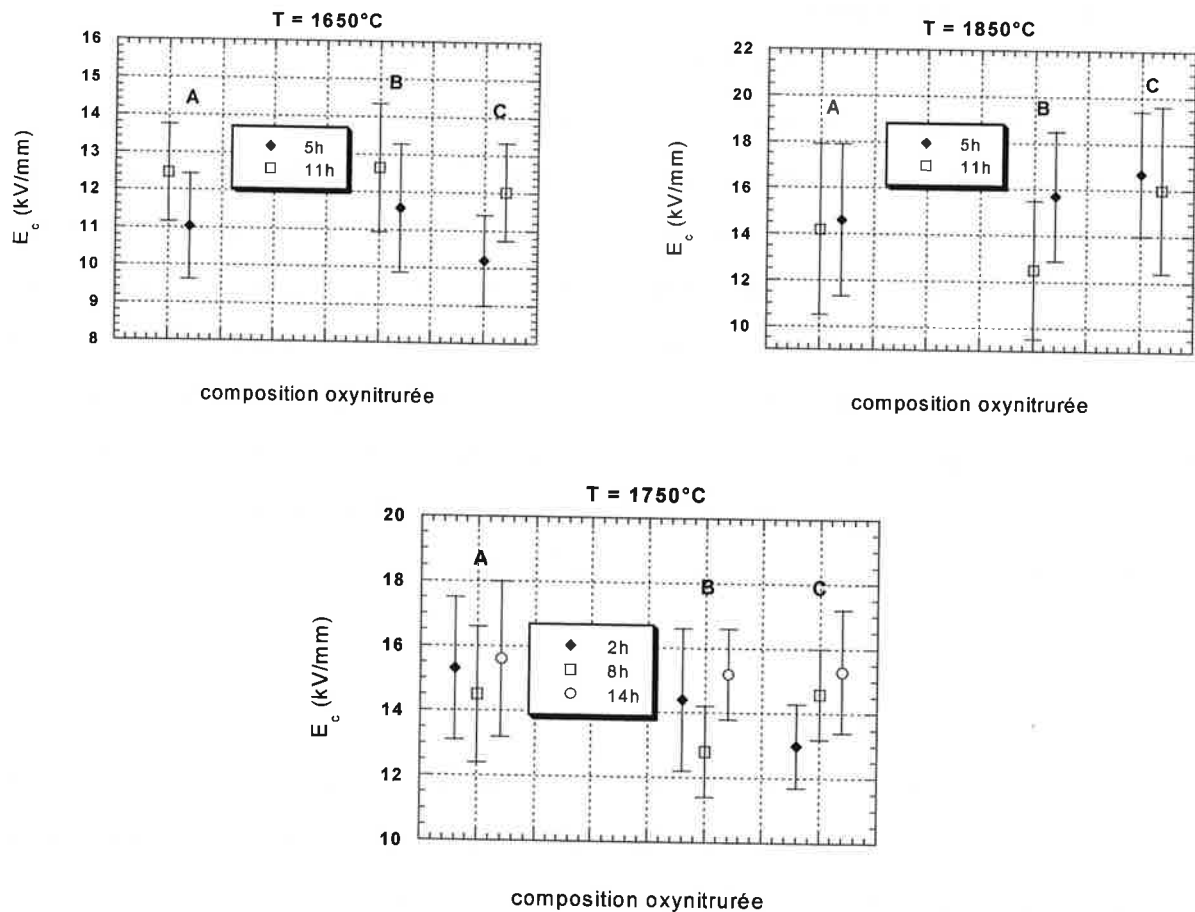


figure III. 6 : Récapitulatif pour les trois isothermes des évolutions de E_c par composition

Sur le troisième graphe de la figure III. 6 sont reportées les valeurs de rigidité diélectrique obtenues pour les trois oxynitrures frittés à 1750°C aux trois temps de palier

suivants 2, 8 et 14h. Nous remarquons que l'influence du temps est notable pour C, quasi neutre pour A et B sans que l'on puisse la relier clairement à une évolution microstructurale.

Cas du composé référence aluminate de magnésium :

Dans le domaine expérimental choisi nous savons que l'aluminate se densifie rapidement et à beaucoup plus basse température que les composés du système 'MgAlON'. Sa microstructure, bien qu'homogène, diffère énormément de celle des oxynitrides : grossière dès 1650/5h, quasi inchangée pour 1750/2/8/14h et 1850/5h puis finalement exagérée pour 1850°C/11h ($\Phi_{\text{moy}} \approx 110 \mu\text{m}$). L'évolution de la tenue au claquage de ce matériau est donc difficilement comparable à celle des oxynitrides, nous la commenterons donc en marge des autres résultats.

Comme l'illustre la figure III. 7 les valeurs de E_C du composé référence restent plus faibles que pour les oxynitrides avec toutefois un écart type plus resserré. Dans le domaine de température 1650-1750°C, la rigidité diélectrique reste quasi indépendante de la durée du palier de frittage. A 1850°C il n'en est pas ainsi : 5h apparaît comme un compromis densification-taille de grains conduisant à des valeurs de E_C voisines de celles des oxynitrides. Par contre 11h de palier, qui induit à la fois du grossissement de grains et l'apparition de porosité intragranulaire, occasionnent un effondrement de cette rigidité diélectrique.

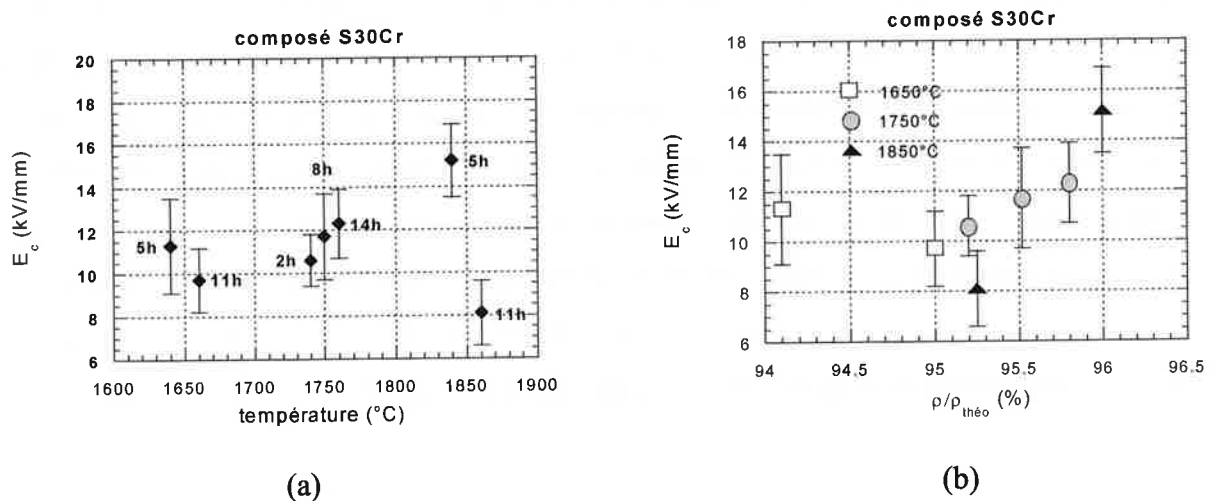


figure III. 7 : Evolution de E_C en fonction : (a) : de la température ; (b) : du taux de densification

Synthèse des résultats :

La tension de claquage dépend des paramètres microstructuraux (porosité, taille de grains) et de composition (teneur en azote). Pour avoir une idée plus claire de la logique des résultats, nous représentons sur la figure III. 8 l'évolution de E_C en fonction du taux de

densification obtenu, les échantillons à porosité ouverte ne nous intéressant pas. Nous confirmons ainsi l'effet favorable de la densification sur la rigidité diélectrique des matériaux : la présence d'azote est aussi favorable dans la zone de comparaison possible ($d < 96\%$), mais cet effet se manifeste plus pour les matériaux bien frittés ($d > 98\%$), la composition C permettant d'obtenir des valeurs supérieures à 16kV/mm.

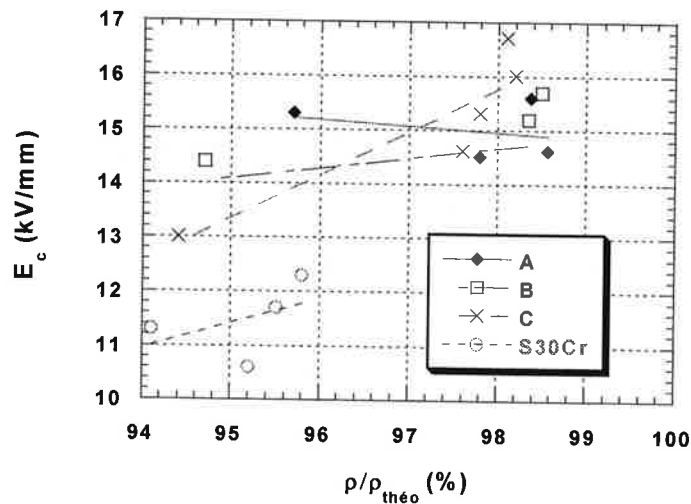


figure III. 8 : Evolution de la rigidité diélectrique en fonction du taux de densification

Les échantillons oxynitrurés ayant subi le traitement thermique de frittage de 1850°C/5h sont ceux qui présentent les meilleures valeurs de rigidité diélectrique. Afin de mieux cerner le rôle de l'élément azote sur le comportement diélectrique de ces matériaux nous allons volontairement réduire notre champ d'action aux quatre compositions issues de ce traitement thermique. Celles-ci feront donc l'objet d'une large étude qui sera présentée dans la dernière partie de ce chapitre et qui traitera de l'aptitude au piégeage de charges à la suite d'une injection ponctuelle. De plus l'étude microstructurale de ces trois composés oxynitrurés n'a pas montré de variation significative de la taille de grains ; ce qui (en première approximation) écarte la contribution de ce paramètre.

III.2 ETUDE DU PIEGEAGE DE CHARGES PAR LA METHODE 'SEMM'

III.2.1 Analyse des courbes de courant de masse :

III.2.1.1 Introduction :

Pour mémoire les quatre compositions qui feront l'objet d'acquisition de courbes de courant de masse ont subi un traitement thermique de frittage à 1850°C pendant 5 heures. Ces échantillons présentent une microstructure homogène à taille de grains contrôlée et

fine pour les composés oxynitrurés (A, B et C). Un grossissement beaucoup plus conséquent des grains a été enregistré uniquement sur l'aluminate de magnésium. Sur l'appareillage mis à notre disposition, l'enregistrement de courbes de courant de masse pour cette famille de matériaux n'a jusqu'alors fait l'objet d'aucune acquisition ; il s'agit donc d'une nouvelle étape de caractérisation pour laquelle existe un certain nombre d'inconnues opératoires. La seule expérience relative à cet appareillage concerne les essais obtenus par J.Liebault sur des aluminés polycristallines pures ou dopées (MgO, CaO). A défaut de pouvoir optimiser tous les paramètres expérimentaux du protocole opératoire relatif à nos matériaux nous nous inspirerons largement de celui qui a été appliqué aux échantillons d'alumine. En conséquence, cette méthode non destructive présente alors l'avantage d'une part de pouvoir procéder à quelques essais 'de réglage' afin de se familiariser avec l'appareillage ; d'autre part de permettre (suite à un recuit approprié) à l'échantillon de retrouver son état initial de défauts identique à ce qu'il était avant la première injection. En conséquence, toutes les campagnes d'essais menées peuvent donc être considérées comme indépendantes les unes des autres en termes d'interprétation des résultats. Un même échantillon peut donc être soumis à un grand nombre d'injections sans pour autant être endommagé de façon extrême et définitive s'il subit ce même recuit entre chaque séance.

III.2.1.2 Etude exploratoire :

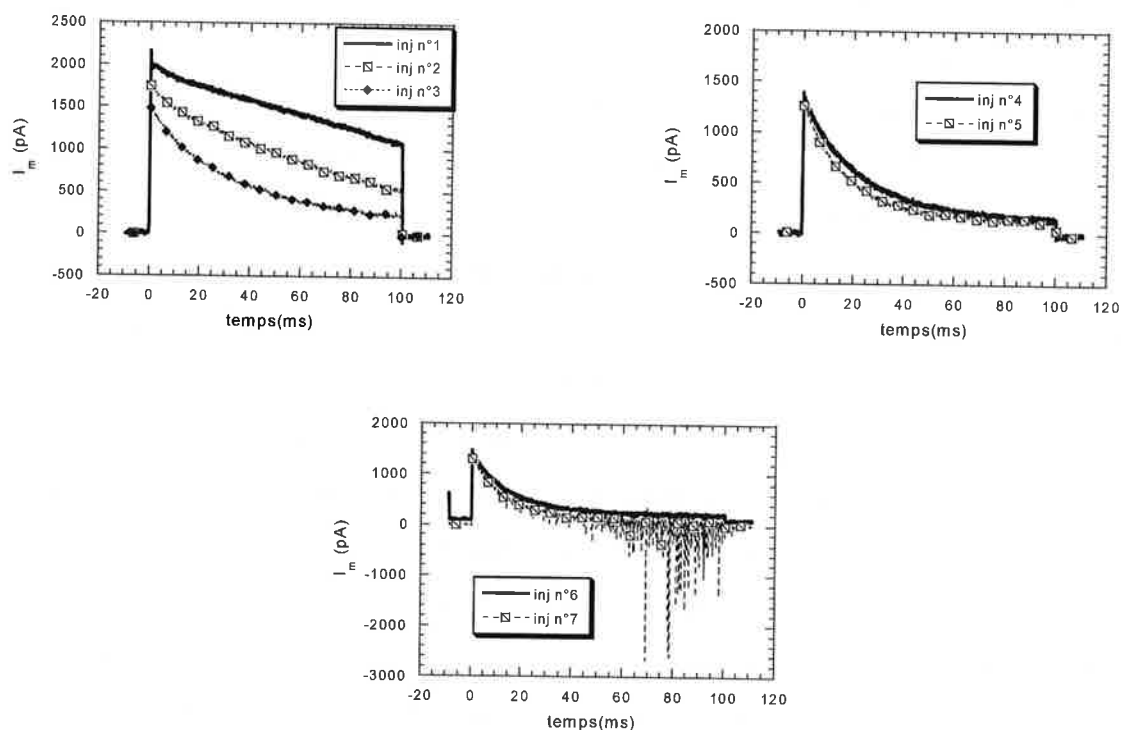
La première campagne d'essais a été réalisée à température ambiante en respectant le protocole opératoire défini au § II.2.2. Avant même de s'intéresser à l'interprétation des allures des courbes $I_m=f(t)$, le premier élément de comparaison qui a retenu notre attention est la reproductibilité de la mesure du courant image I_m . Indépendamment de la composition des échantillons, deux types de courbes ont été enregistrés : d'un côté celles relatives à de **fortes valeurs de Q_m** comprises entre 120 et 140 pC avec variation monotone de I_m et pour lesquelles un '**miroir**' est observable ; de l'autre des courbes correspondant à des **mesures plus faibles de Q_m** (avoisinant 40-60 pC), présentant des variations importantes de I_m et qui ne rendent compte à **aucun moment de la présence d'un 'miroir'**. La figure III. 9 illustre ces deux types de comportement :

ponctuel. L'allure $I_m=f(t)$ sur les 100 premières millisecondes de l'injection est très comparable à celle enregistrée précédemment (cf. figure III. 9.a), la poursuite de l'injection se traduit donc par une bonne 'acceptation' du matériau face aux nouveaux électrons incidents. La forte quantité d'électrons piégés aux instants $(t_0+\delta t)$ doit jouer le rôle de barrière électrique face aux électrons incidents, ce qui se traduit par une diminution progressive de I_m . Comme l'a démontré J.Liebault dans son travail de thèse, à une allure de courbe $I_m=f(t)$ similaire à celle précédemment décrite doit coïncider une forte émission secondaire aux premiers instants de l'injection, suivie d'une décroissance progressive et d'une stabilisation [LIE99]. D'autre part, la concavité de la courbe du courant de masse montre que **l'essentiel du piégeage se produit aux premiers instants de l'injection** (quelques dizaines de millisecondes). Notons également qu'il n'y a apparition à aucun moment de chute brutale du courant image (remarque à modérer du fait de l'acquisition dans ces conditions opératoires d'une seule courbe $I_m=f(t)$). Malgré tout et dans l'ensemble une telle allure traduit une **très forte aptitude du matériau à piéger des charges mais également à les écouler, probablement par des processus de diffusion**. Nous tacherons d'explicitier plus en détail ces premières remarques et constatations expérimentales dans la suite de cette étude. Pour cela un plus grand nombre d'essais devra être mené par composition et dans des conditions moins 'traumatisantes' pour le matériau (étude statistique, choix de Q_i approprié).

Nous nous sommes également intéressés au comportement du matériau face à une succession d'impacts localisés aux mêmes coordonnées. Seule la composition C a fait l'objet de cette étude pour laquelle les mêmes conditions d'injection ont été conservées. Contrairement au point n°4 décrit lors du protocole opératoire (cf. § II.2.2) et uniquement dans le cadre de cette partie, la surface de l'échantillon (entre deux impacts successifs) est observée dans son intégralité sous faible grandissement et sous un potentiel d'accélération plus important que lors de la mesure de l'effet miroir (plusieurs kV). De telles conditions déstabilisent de manière quasi instantanée la charge d'espace générée lors de l'injection, ce qui permet de considérer avec une bonne approximation qu'entre deux impacts successifs le matériau retrouve un comportement face au piégeage quasi identique à celui qui était le sien avant toute première injection. Une telle condition est essentielle à respecter de manière à pouvoir suivre efficacement l'effet d'endommagement sur un matériau subissant une série d'injections de charges localisées.

Les figures III. 11 montrent que l'échantillon testé est capable de 'résister' à six injections successives avant de subir sa première réémission d'électrons. Un tel constat indique que ce matériau possède une forte capacité à emmagasiner des électrons face à la répétition d'impacts rapprochés ; l'effet d'endommagement se fait toutefois ressentir principalement par une diminution progressive de la quantité de charge d'influence Q_m piégée dans le matériau. Cette

diminution, plus fortement marquée aux premiers instants du piégeage, devient plus lente et progressive lorsque l'injection se prolonge ($30 < t < 100$ ms) contrairement à la première phase ($t < 30$ ms).



figures III. 11 : Illustration de l'effet d'endommagement sur l'allure $I_m=f(t)$. Application à la composition C ayant subi plusieurs impacts localisés.

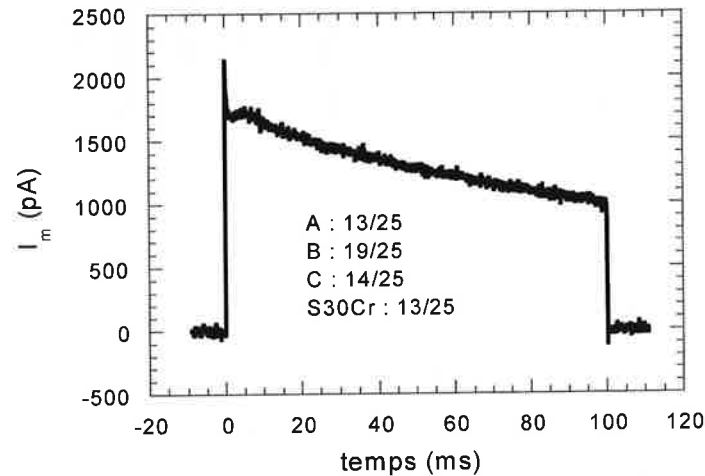
Malgré le manque de confirmation expérimentale de cette tendance par d'autres essais, ces remarques permettent, comme dans le cas de l'étude exploratoire précédente menée sur la composition B, de conduire à la conclusion suivante : **les oxynitrides d'aluminium et de magnésium possèdent une capacité globale de piégeage de charges électroniques très intéressante aussi bien face à la répétition d'impacts très localisés (cf. figures III. 11) que vis à vis d'une augmentation conséquente du temps d'injection (cf. figure III. 10).**

A l'issue de cette première série d'investigations nous avons souhaité approfondir les observations liées à l'existence de deux groupes de courbes de courant de masse en menant une étude statistique. Pour cela, les mêmes conditions d'injection ont été conservées ($I_i=3$ nA ; $t_i=100$ ms ; $Q_i= 300$ pC) et 25 impacts ont été effectués sur chaque composition. L'objectif est de pouvoir aboutir à des conclusions statistiques qui attestent ou non de la présence d'un des deux cas de figures $I_m=f(t)$.

J.Liebault a identifié sur un système alumineux sept cas types de courbes $I_m=f(t)$ [LIE99]. Pour notre part, l'ensemble des 100 impacts menés sur 4 échantillons a confirmé la présence

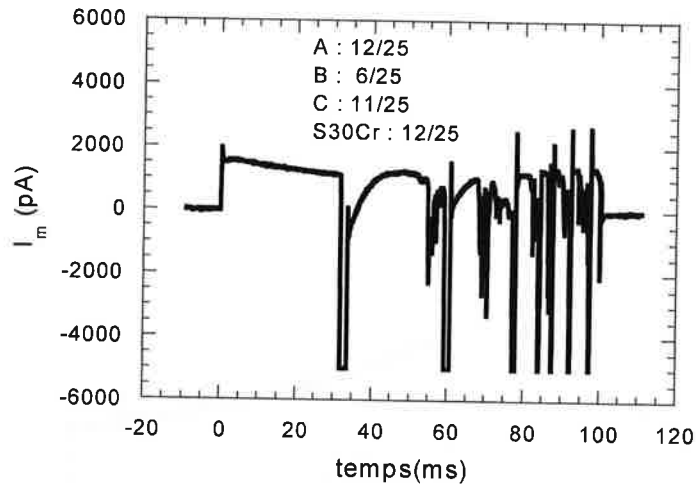
exclusive de seulement deux allures correspondant à celles déjà mentionnées précédemment (cf. figure III. 9). Il convient de s'attarder sur l'allure même des deux courbes types et d'en proposer une description détaillée :

Cas n°1 :



Ce premier type de courbe $I_m=f(t)$ se rapproche du créneau d'injection. Aux tous premiers instants de l'injection la valeur du courant image I_{max} est élevée (de l'ordre de 2200 pA) correspondant en surface de l'échantillon à une grande quantité d'électrons piégés. Celle-ci pendant les premières millisecondes de l'injection ($t < 4$ ms) fait office de barrière électrique répulsive vis à vis d'une partie des électrons incidents ; ceux-ci sont alors réémis et le courant I_m diminue brutalement. Pendant tout le reste de l'injection I_m décroît lentement pour atteindre un régime stationnaire ; en conséquence cette phase correspond à un piégeage électronique très prononcé. Ceci peut s'expliquer par l'existence d'un processus d'étalement des charges à la surface de l'échantillon et une bonne aptitude du matériau à les écouler sur une surface certainement plus importante que celle propre au faisceau d'injection ($\approx 1 \mu m^2$).

Nous verrons ultérieurement que l'enregistrement d'un tel courant sera révélateur de la formation d'un miroir observable. Ce cas de figure est donc favorable à une étude du rendement de piégeage de charges d'un matériau à une température donnée.

Cas n°2 :

Ce cas de figure présente une allure tout autre caractérisée par l'enregistrement d'au moins une chute brutale du courant I_m durant la période d'injection ; il n'est pas rare non plus d'enregistrer plusieurs de ces chutes comme le montre la figure ci-dessus.

Au tout début de l'injection correspond à nouveau la valeur maximale du courant image I_{max} , de valeur comparable au cas n°1. Puis lors des premiers instants d'injection (quelques dizaines de ms) le courant diminue lentement suivant une pente comparable au cas précédent, la quantité d'électrons acceptée par le matériau est, à ces instants, importante. Puis l'injection se poursuit jusqu'à ce qu'une densité de charges piégées soit telle qu'elle provoque une réémission brutale d'électrons dans le vide. Celle-ci correspond à un temps très bref mais, contrairement au claquage diélectrique (cf. § I), n'endommage pas de façon définitive le matériau ; celui-ci pouvant à nouveau piéger une certaine quantité de charges aux instants qui suivent. Ce même phénomène peut se renouveler une à plusieurs fois avec des temps d'espacement variables entre deux réémissions ; celles-ci semblent se rapprocher en fin d'injection.

Après une telle injection les miroirs ne sont pas systématiquement observables ; dans le cas contraire leur taille dépend de l'instant de la dernière réémission, elle est par exemple très faible voire inexistante si la réémission se produit en fin d'injection. Ce cas de figure ne peut pas convenir à une étude du rendement de piégeage de charges bien qu'une certaine quantité d'électrons soit piégée durant l'injection.

Les résultats de l'étude statistique relatifs aux pourcentages d'apparition des cas 1 et 2 sont présentés dans le tableau III. 2 et commentés par la suite :

	S30Cr	A	B	C
% créneau 'propre' (cas n°1)	52	52	76	56
% réémission (cas n°2)	48	48	24	44

tableau III. 2 : Bilan de l'étude statistique réalisée pour $Q_i=300$ pC

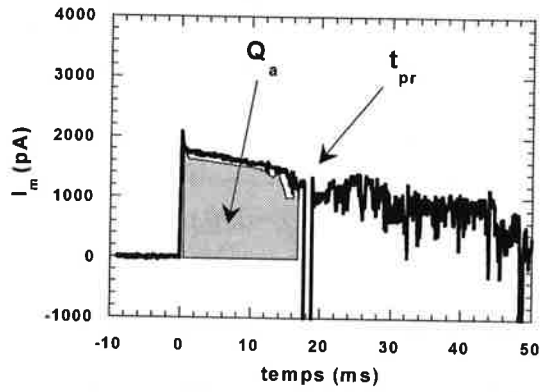
Il est à noter que pour trois des quatre compositions étudiées 50% globalement des cas sont favorables à l'obtention d'un créneau dit 'propre' contre 75% pour la composition B. Les composés A, B et C présentant une microstructure homogène, il ne peut s'agir d'une réponse relative à la probabilité liée au lieu d'impact du faisceau incident (joint de grains ou grain). De façon générale, ces résultats mettent clairement en évidence que le piégeage de charges sur ces matériaux et dans les conditions d'injection retenues ($Q_i=300$ pC) n'est pas régi par un mécanisme unique, deux processus de piégeage semblent être possibles : le premier est relatif à un étalement des charges pendant toute la durée d'injection (cas n°1) et le second est caractérisé par la présence d'au moins une réémission instantanée d'électrons suivie d'une chute brutale de courant (cas n°2).

Dans le souci de mener à terme une étude du rendement de piégeage en fonction de la température, il convient implicitement de fixer des paramètres d'injection qui permettent de satisfaire aux deux conditions suivantes :

1 : d'une part obtenir une quantité de charges piégées Q_p suffisante à l'observation à basse tension de miroirs mesurables expérimentalement.

2 : d'autre part éviter tout processus de réémission d'électrons dans le vide lors de l'enregistrement des courbes de courant de masse.

L'étude statistique précédente a mis en évidence l'existence d'une quantité minimale de charges piégées pouvant être atteinte pour tous les enregistrements. Cette grandeur, repérée sous le symbole Q_a , peut se définir comme étant la quantité 'acceptée' d'électrons avant toute première réémission. La figure III. 12 propose une définition à la fois graphique et analytique de ce paramètre qui varie expérimentalement de 40 à 60 pC dans la majorité des cas pour atteindre plus rarement une centaine de pC.



$$Q_a = \int_{t_0}^{t_{pr}} I_m \times dt$$

a)

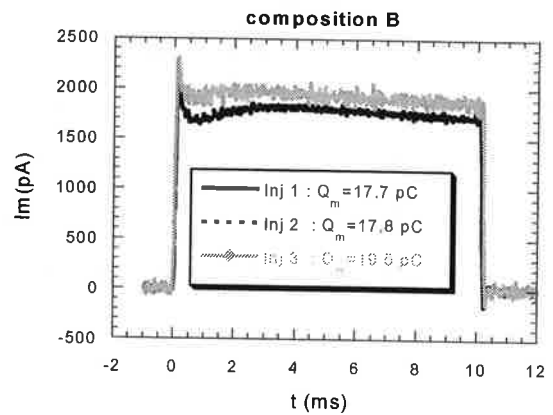
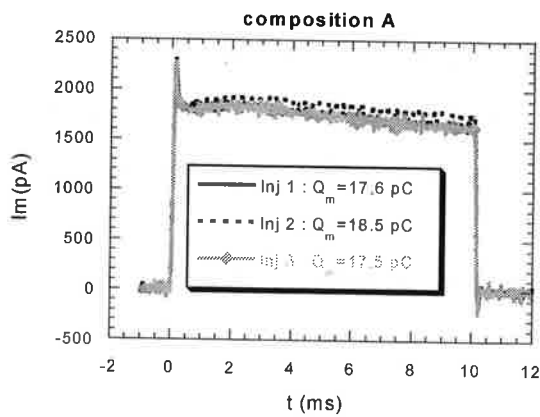
b)

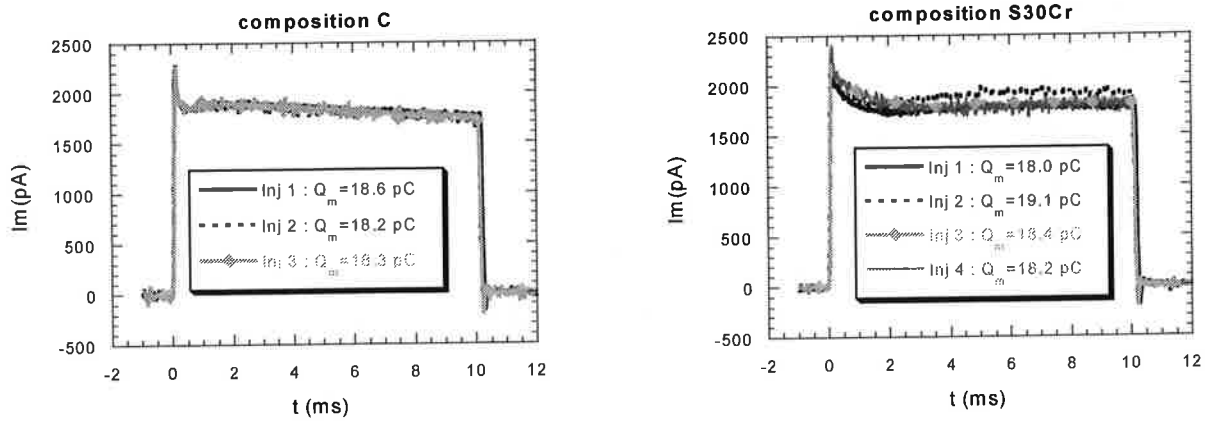
figure III. 12 : Définition de la quantité de charge 'acceptée' Q_a : a) graphique b) analytique

Dans ces conditions, une quantité de charges injectées Q_i de 30 pC ($I_m=3$ nA et $t_i=10$ ms) pourra conduire systématiquement à l'obtention de courbes $I_m=f(t)$ à l'origine de l'apparition de l'effet miroir. Cette quantité sera donc retenue comme paramètre d'injection dans la suite de l'étude.

III.2.2 Rendement de piégeage à température ambiante :

L'étude a consisté à appliquer 3 à 4 créneaux d'injection par composition et à mesurer pour chacune d'elle la taille du miroir correspondant. Analysons dans un premier temps les allures des courbes $I_m=f(t)$ ainsi que les valeurs de la charge d'influence Q_m pour l'ensemble des quatre compositions étudiées : les figures III. 13 montrent à température ambiante une bonne reproductibilité d'ensemble avec des valeurs de Q_m élevées et resserrées ($\approx 60\%$ de Q_i).





figures III. 13 : Récapitulatif des allures de courant de masse et des valeurs de Q_m à 25°C

Graphiquement très peu de différences apparaissent d'une composition à l'autre y compris dans le cas d'une microstructure grossière (composé référence) où les allures des courbes $I_m=f(t)$ ainsi que la valeur de I_{max} restent très comparables à celles enregistrées par les composés du système 'MgAlON'. Les valeurs de I_{max} sont dans l'ensemble très élevées (≈ 2400 pA) et proches du courant d'injection fixé à $I_i=3000$ pA ; la décroissance de ce courant représente la seule différence observée : pour les oxynitrides elle est très rapide en tout début d'injection tandis que pour l'aluminate la pente est sensiblement plus faible à ces mêmes instants.

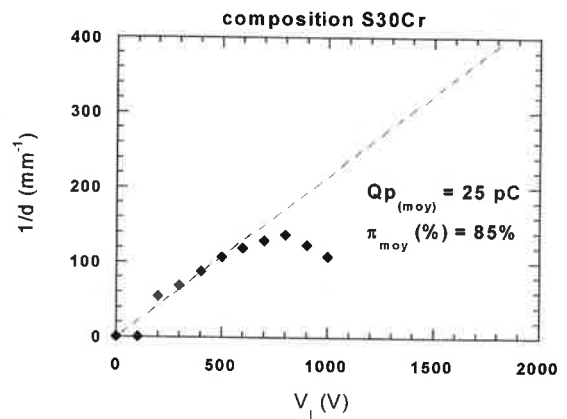
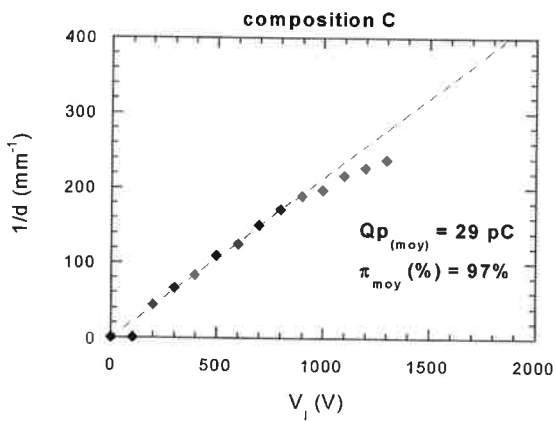
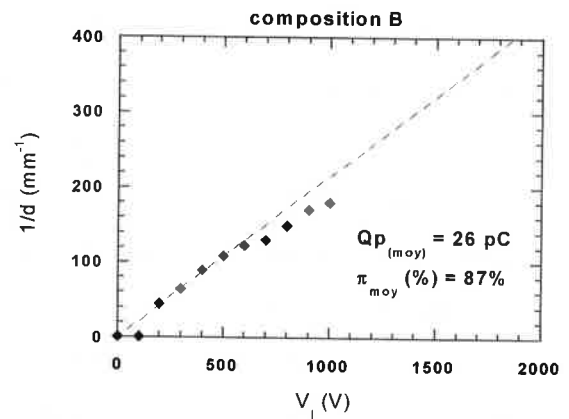
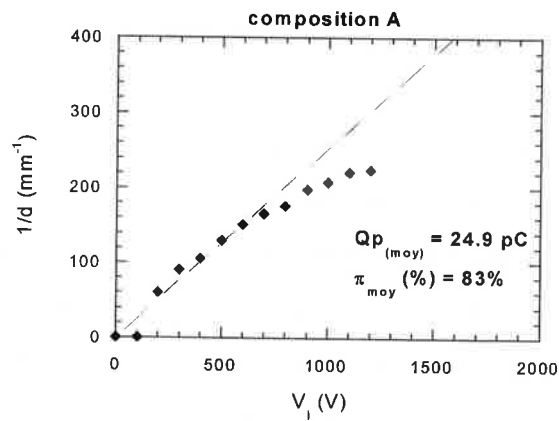
Lors de l'injection, la probabilité pour qu'un électron incident rencontre la surface de l'échantillon à proximité d'un joint de grain sera beaucoup plus faible pour l'aluminate comparé aux composés oxynitridés. La taille de grains très nettement supérieure pour le composé de référence impose cette remarque. Dans ces conditions d'injection deux échantillons à densité de joints de grains très éloignée posséderaient un processus de diffusion des charges quasi identique.

Remarque : Le calcul du rendement de piégeage (cf. § II.1.1) nécessite la connaissance de la constante diélectrique ϵ_r de l'échantillon étudié. S'agissant de nouveaux matériaux, nous avons mesuré ce paramètre propre au matériau isolant selon le dispositif et la méthode exposés dans la partie annexe relative à ce chapitre. Le tableau ci-dessous nous renseigne sur l'effet de la composition chimique sur ϵ_r :

	ϵ_r (100 Hz)	ϵ_r (1 kHz)	ϵ_r (1 MHz)	$\bar{\epsilon}_r$ moy
A	11.7	11.1	11.4	11.4
B	11.8	11.3	11.7	11.6
C	12.0	11.5	11.9	11.8
S30Cr	9.8	9.4	9.7	9.6

tableau III. 3 : Valeurs expérimentales de la constante diélectrique ϵ_r

La mesure des miroirs aboutissant au calcul du rendement de piégeage $\pi = Q_p/Q_i$ s'est opérée en respectant le protocole expérimental décrit au § II.2.2. Afin de ne pas trop alourdir le contenu nous ne présenterons graphiquement qu'un exemple par composition de la courbe expérimentale issue de la loi électrostatique $1/d = f(V_i)$. Sur chacun des graphes des figures III. 14 sont indiquées la quantité de charges piégées Q_p ainsi que la valeur du rendement de piégeage π .



figures III. 14 : Détermination de la charge piégée Q_p et du rendement de piégeage π à 25°C

A l'appui de ce qui vient d'être observé à propos des courbes de courant de masse, le comportement global à l'étalement des charges est voisin pour les quatre échantillons. On remarque particulièrement un rendement de piégeage très élevé ($\pi \geq 85\%$). Pour les oxynitrides on fait apparaître un classement selon la teneur en composition, Q_p et π augmentent avec la concentration en azote.

Signalons également que la valeur du potentiel déstabilisateur (valeur de la tension d'observation pour laquelle la disparition du miroir est effective) est liée à la quantité de charges injectées Q_i . A titre d'exemple, le miroir relatif à la composition C disparaît respectivement à 1kV et vers 3-4kV suivant que la quantité de charges injectée Q_i est de 30 ou 300 pC.

L'ensemble des résultats recueillis tend à montrer une plus grande stabilité des miroirs, donc des charges piégées, pour les composés oxynitrurés par rapport à l'aluminate. Ce paramètre pourra être plus finement abordé lors de l'étude en température. Celle-ci peut nous indiquer s'il s'agit de pièges plus profonds.

III.2.3 Etude en température :

Les mesures de l'effet miroir effectuées à partir de quatre points en température (100 ; 200 ; 330 et 390°C) viennent s'ajouter à celles obtenues à l'ambiante. L'objectif est de pouvoir recueillir des informations énergétiques sur la nature des pièges concernés (profondeur, stabilité).

Remarque : les conditions de vide de l'enceinte imposent l'existence d'un écart entre $T_{programmée}$ et $T_{réelle}$ établie à la surface de l'échantillon. La température indiquée, même si elle a été mesurée à proximité de cette surface, ne doit donc pas être considérée comme une valeur absolue.

Nous avons choisi d'illustrer l'évolution des courbes $I_m=f(t)$ en fonction de la température à l'aide des quelques graphes de la figure III. 15 :

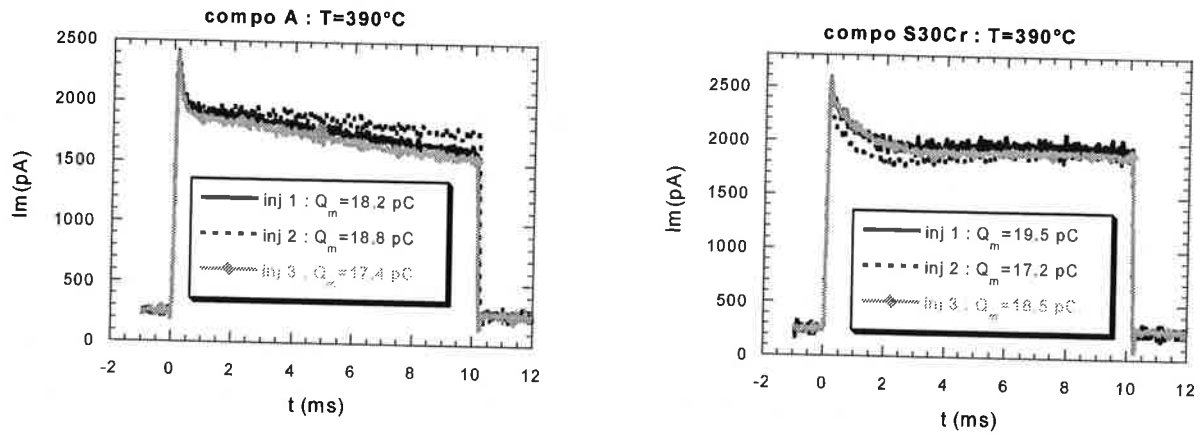


figure III. 15 : Evolution de $I_m=f(t)$ à 390°C pour les compositions A et S30Cr

La comparaison avec les courbes obtenues à température ambiante (cf. figures III. 13) montre que l'allure des courbes $I_m=f(t)$ reste quasi identique dans tout le domaine de température 25-390°C.

Il en est de même pour la valeur du courant image Q_m .

L'exemple présenté concerne les compositions A et S30Cr à $T=390^\circ\text{C}$; un comportement analogue a été observé quelle que soit la température programmée et la composition. A aucun moment non plus n'est apparu le phénomène de réémission d'électrons.

Nous avons aussi choisi de suivre l'évolution du rendement de piégeage en fonction de la température de l'essai, la figure III. 16 rassemble les résultats obtenus :

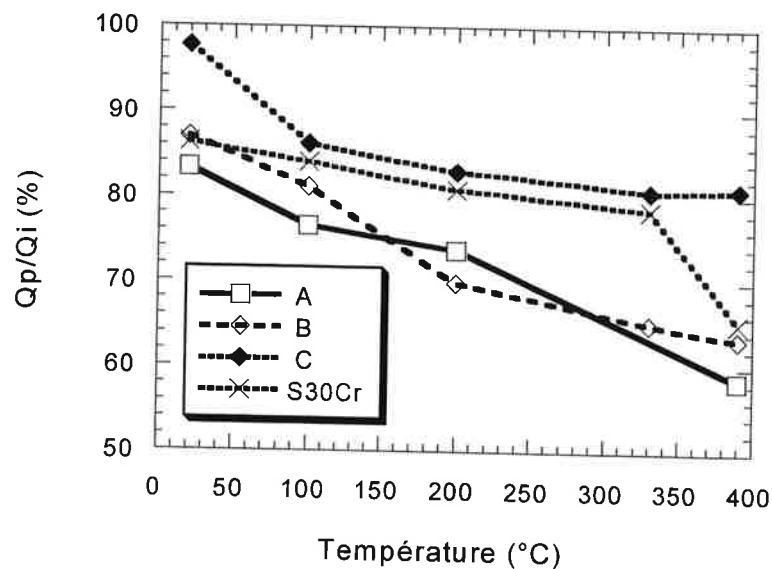


figure III. 16 : Evolution du rendement de piégeage π en fonction de la température

D'une manière générale les valeurs expérimentales du rendement restent très élevées à 400°C, température limite que peut atteindre l'enceinte. Il ne nous est pas possible au vu de l'allure de ces courbes de les modéliser comme habituellement par une fonction de type Fermi-Dirac [VAL95b]. En conséquence la température de dépiégeage T_{cp} (qui correspond au point d'inflexion de la courbe) n'est pas accessible expérimentalement ; en conséquence l'estimation de la profondeur des pièges devient délicate.

L'allure du rendement de piégeage en fonction de la température présente pour ces quatre composés les caractéristiques suivantes :

- 1 - la décroissance de π est lente avec la température.
- 2 - le classement des compositions en fonction de la teneur en azote (établi à température ambiante) est conservé jusqu'à 400°C.
- 3 - les valeurs de décrochage des points expérimentaux de la courbe $1/d = f(V_i)$ ne sont pas influencées par la température et restent inférieures à 1 kV. Cette particularité traduirait donc une grande stabilité des charges piégées au sein de ces matériaux.

A l'issue de cette étude tous les paramètres caractéristiques du piégeage de charges n'ont pu être quantifiés, malgré tout certains sont clairement identifiés : si aucune véritable différence de comportement n'a été enregistrée sur les allures des courbes $I_m=f(t)$ ainsi que sur la valeur de la charge d'influence Q_m l'effet de la température s'est fait davantage ressentir sur la valeur du rendement de piégeage π . L'influence de la teneur en azote est alors manifeste.

III.3 ETUDES DES DEFAUTS PAR METHODES SPECTROSCOPIQUES :

L'apport des méthodes spectroscopiques peut à nouveau s'avérer être un bon complément d'informations sur l'identification de la nature des défauts. Bien entendu l'irradiation ne doit pas être trop énergétique au risque d'être responsable de l'apparition de nouveaux pièges. Elle doit au contraire permettre d'activer ceux initialement présents dans l'échantillon fritté, pour cela un rayonnement de type UV (identique à celui ayant servi à l'étude des défauts ponctuels menée sur poudre) sera choisi comme source d'irradiation.

Nous venons de montrer d'une manière globale la bonne aptitude des composés du système 'MgAlON' à piéger des charges électriques. Il en résulte la présence au sein de ces matériaux frittés d'un nombre de sites de piégeage important qu'il convient d'identifier plus précisément. Lors de l'étude initiale menée sur poudre, nous avons clairement mis en évidence la présence de défauts ponctuels (taux d'inversion, lacunes, impuretés) ainsi que les conséquences

qu'ils pouvaient engendrer sur la constitution de la solution solide 'MgAlON' (cf. modèle en fin de chapitre I). On peut directement se poser la question de l'existence ou non de corrélations entre ces mêmes défauts ponctuels présents en forte quantité et les sites de piégeage actifs lors de l'injection de charges. Afin d'apporter des éléments de réponse nous nous proposons de mener une étude, comparable à celle décrite sur poudre, faisant appel aux mêmes méthodes spectroscopiques (thermoluminescence et analyse des spectres d'émission). Pour ces deux techniques de caractérisation les mêmes conditions opératoires que celles décrites au premier chapitre (cf. § III.3.3) seront ici appliquées aux composés ayant servi à l'étude du piégeage de charges par la méthode miroir.

III.3.1 Analyse des spectres de TL :

Les échantillons ayant subi précédemment des séries répétées d'injection de charges, il convient de procéder avant l'étape d'irradiation UV à un dernier recuit ($900^{\circ}\text{C}/3\text{h}/\text{N}_2$). Ce dernier permet au matériau de retrouver son état initial de défauts (celui actif avant toute première injection et résultant des traitements thermiques de synthèse et de frittage).

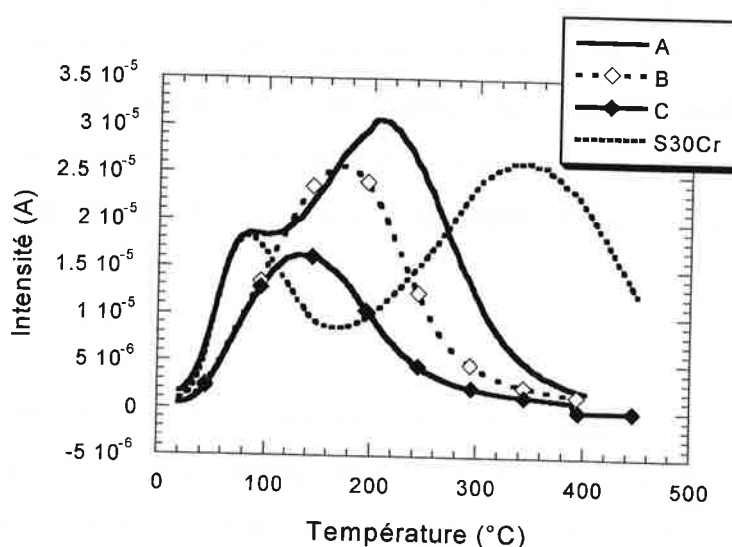


figure III. 17 : Courbes de TL des échantillons frittés ($1850^{\circ}\text{C}/5\text{h}/\text{N}_2$)

La figure III. 17 montre clairement que le composé référence fritté conserve les deux pics de TL enregistrés suite au recuit neutre des poudres (cf. figure I. 20 du § III.3.7 chapitre I). Les deux entités $\text{Al}_{\text{Mg}}^{\bullet}$ et $\text{Mg}_{\text{Al}}^{\prime}$ sont donc toujours actives sur fritté et jouent leur rôle respectif de pièges à électrons et à trous.

Concernant le système 'MgAlON', qui ne présentait qu'un seul pic de TL vers 100°C (cf. figure I. 19 du § III.3.5 chapitre I), les différences observées lors du passage de la poudre au fritté sont plus apparentes : seuls les composés B et C conservent l'unicité du pic 'basse

température' avec toutefois un élargissement sensible de ce dernier. La composition A se comporte différemment : sur poudre la 'traînée' peu intense observée vers 250°C devient après traitement thermique de frittage un second pic de TL majoritaire qui présente une forte intensité et une température inférieure à celle du second pic de l'aluminate.

Dans la structure spinelle l'apparition du second pic de TL 'haute température' est généralement référencée comme la conséquence de l'inversion cationique et plus particulièrement de l'existence de l'entité Mg_{Al} . Le modèle de solution solide proposé prévoit, dans la formulation chimique de la composition A, le positionnement d'atomes de magnésium en site octaédrique (Mg_{Al}) ; le traitement thermique de frittage conduirait donc à favoriser cette inversion cationique uniquement si elle est existante dans la poudre.

III.3.2 Analyses des spectres d'émissions sur frittés :

Rappelons que pour cette technique toute une surface de la pastille est concernée par l'irradiation UV contrairement à la méthode 'SEMM' où les injections électroniques sont très localisées ($\approx 1 \mu m^2$). De nombreux grains et joints de grains contribuent donc à la réponse spectrale de l'échantillon ; cette technique de caractérisation sera donc considérée comme parfaitement représentative de l'état des défauts présent dans un matériau.

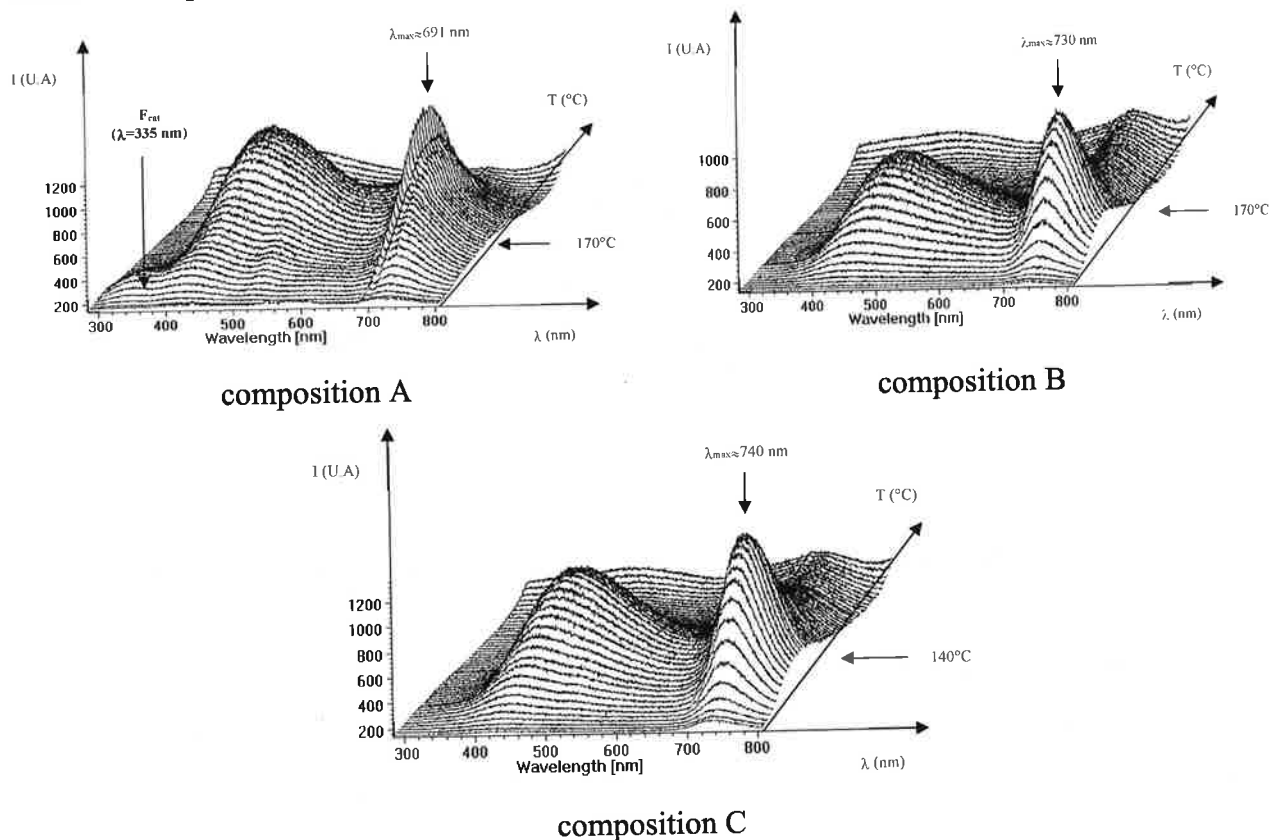


figure III. 18 : Spectres 3D d'émissions de thermoluminescence des frittés A, B et C

Les différences d'émission enregistrées sur poudre et fritté seront commentées en comparant directement les spectres de la figure III. 18 avec ceux de la figure I. 22 (chapitre I) relative à la poudre : les résultats présentent le même comportement à haute longueur d'onde relatif aux propriétés émettrices du cation Cr^{3+} ; la tendance décrite sur poudre traduisant le décalage en longueur d'onde avec la teneur en azote, est applicable également sur fritté. L'environnement proche de l'octaèdre dans lequel se situe le défaut émetteur doit donc présenter un état de distorsion comparable entre poudre et fritté.

Pour le spectre de la composition A, les deux mécanismes proposés dans le modèle de solution solide peuvent à nouveau expliquer la faible émission observée vers 300-330 nm : soit une lacune d'oxygène F^{2+} piège un électron pour former le centre F^+ émettant vers 330 nm, soit l'entité Mg_{Al} s'associe à cette même lacune d'oxygène pour former le centre F_{Mg} et émettre vers 305 nm. Le pic de TL à haute température (présent pour A, absent pour B et C) observé sur la figure III. 17 irait davantage dans le sens de l'existence de centres de type F_{Mg} exclusivement pour le composé A.

La différence d'émission la plus significative lors du passage de la poudre au fritté est relative à la présence sur tous les composés densifiés d'une **large bande d'émission centrée vers 450 nm**. Celle-ci semble être indépendante de la composition comme le confirme les spectres 2D de la figure III. 19.

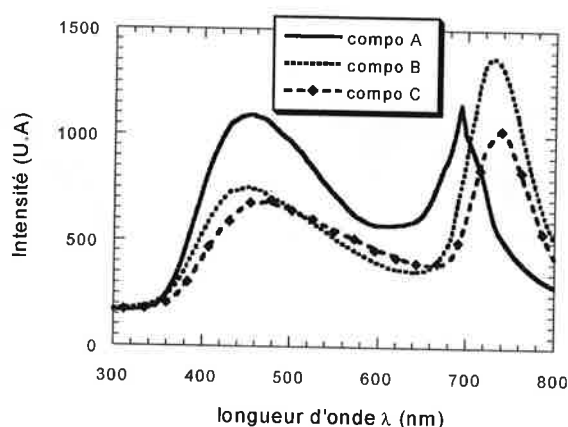


figure III. 19 : Spectres 2D d'émission de thermoluminescence des frittés A, B et C

Identification de la bande d'émission vers 450 nm :

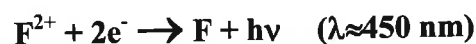
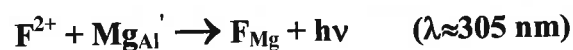
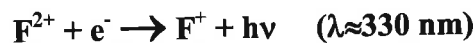
D'après les travaux de Springis et Valbis [SPR84] sur des alumines monocristallines, outre les émissions observées à 305 et 330 nm, ils ont montré la présence d'un troisième centre émetteur mettant en jeu les lacunes d'oxygène. Ce centre est électriquement neutre et résulte du piégeage par une lacune d'oxygène F^{2+} de deux électrons formant le centre F qui émet à 410 nm. Nous formulons l'hypothèse que dans le système 'MgAlON' le traitement thermique de frittage

fait apparaître des lacunes d'oxygène 'activables' par irradiation U.V alors qu'elles ne l'étaient pas pour la poudre.

III.4 SYNTHÈSE ET RELATIONS PIÉGEAGE DE CHARGES-DEFAUTS PONCTUELS :

Sur fritté il a été possible de mener par analogie vis à vis du système alumine, une étude de caractérisation des défauts luminescents. Parmi ceux-ci la présence de lacunes d'oxygène, parfaitement identifiées lors de l'analyse des spectres d'émission, offrirait une quantité importante de sources de pièges à électrons.

Un mécanisme simple mettant en jeu l'ensemble de tous les centres de type F peut alors être proposé :



Parallèlement à cette étude, les résultats de piégeage issus de la méthode miroir ont montré qu'à 400°C le rendement de charges piégées était encore très conséquent ($\approx 60\%$) pour l'ensemble des compositions étudiées. L'étude sur fritté par des méthodes spectroscopiques a révélé les points suivants :

1 - d'un côté, l'étude par thermoluminescence indique, sur fritté, qu'à ces températures tous les niveaux pièges observables sont vidés de leurs électrons ou lacunes d'électrons, cette remarque s'appliquant quelle que soit la composition.

2 - de l'autre, l'analyse des spectres d'émission met en évidence les centres F, conséquence de la présence en forte quantité de centres F^{2+} qui sont capables de jouer le rôle de pièges en 'consommant' deux électrons avant d'être neutralisés. Mais comme le montrent les spectres 3D de la figure III. 18 ces centres ne sont plus actifs au delà de 300°C.

Le bilan de l'apport des méthodes spectroscopiques peut se résumer de la façon suivante : d'un côté ces méthodes s'avèrent particulièrement riches d'enseignements en ce qui concerne le diagnostic des défauts ponctuels à l'état pulvérulent. Sur un matériau fritté ces méthodes ont montré certaines limites qui auraient pu être comblées par notamment une étude spécifique de l'évolution des pics F^+ et F avant et après irradiation afin de mieux comprendre le rôle des

lacunes d'oxygène. Une expertise par étude de cathodoluminescence, qui présente des conditions d'irradiation très proches de celles utilisées par la méthode 'SEMM' (faisceau électronique dans les deux cas) serait également un bon complément d'information dans la poursuite de l'investigation liant les défauts ponctuels et les sites de piégeage de charges d'un matériau isolant.

En dépit de ces performances, les techniques spectroscopiques retenues dans le cadre de cette étude, n'ont pas suffi à identifier l'ensemble de tous les sites responsables du piégeage de charges sur un matériau fritté. En effet, le piégeage d'électrons reste très important à haute température alors que les sites luminescents, capteurs d'électrons, ne sont plus actifs dans ces conditions. Par définition ces méthodes ne mettent en jeu que des défauts de type luminescents, condition trop restrictive en ce qui concerne l'ensemble des sites de piégeage présents dans un matériau isolant. De plus la substitution oxygène/azote du réseau anionique entraîne des effets de composition à l'origine d'une quantité de défauts sans commune mesure avec celle relative aux défauts ponctuels d'une structure habituellement étudiée par les méthodes spectroscopiques.

L'incorporation au sein de la structure spinelle d'azote, qui est à l'origine de fortes hétérogénéités de charges induites, doit donc engendrer des différences de polarisabilité locale du réseau et favoriser l'apparition de sites de piégeage. A ce titre l'étude RMN a révélé la présence de zones plus riches en azote (réparties sous forme de clusters AlN_4) pouvant remplir cette fonction.

Les oxynitrides d'aluminium et de magnésium présentent donc une grande capacité à piéger des charges électriques, ces pièges semblent également très profonds puisqu'ils sont encore efficaces vers 400°C. Par comparaison avec une alumine monocristalline traitée dans les meilleures conditions pour permettre également l'observation d'un 'miroir', un rendement de piégeage aussi élevé ($\approx 80\%$) ne peut être observé que pour des températures inférieures à -30°C [BIG96]. Des polycristaux de zircone partiellement stabilisée ont montré un rendement de piégeage maximum de 40% pour une valeur de T_{cp} proche de la température ambiante [MED96]. Ce sont malheureusement les seules références qui permettent une comparaison puisque réalisées dans les mêmes conditions opératoires.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette recherche était de comprendre ce qu'apporte l'incorporation d'azote dans une structure cristalline tant vis à vis de l'aptitude au frittage qu'au piégeage de charges à la suite d'une injection d'électrons. La phase choisie est de structure spinelle et contient les quatre éléments Mg, Al, O et N.

A partir d'un choix adéquat de concentrations molaires des trois produits réactifs (MgO, AlN et Al₂O₃) associé à un traitement thermique de synthèse approprié, il a été possible d'obtenir trois poudres d'oxynitride d'aluminium et de magnésium 'MgAlON'. Ces trois compositions de répartition granulométrique à la fois homogène et fine présentaient chacune une teneur en azote variable (de 1.1 à 4.1% massique), celle-ci devenant le paramètre central de la suite de l'étude.

Afin d'atteindre les objectifs fixés, il était tout d'abord indispensable de décrire chimiquement et structurellement les composés ainsi synthétisés. La structure spinelle de par l'existence de deux sites cationiques permet de nombreuses combinaisons : inversion partielle ou totale des cations dans leur site, présence d'interstitiels et/ou de lacunes qui se traduiront par des défauts par rapport à la structure idéale directe. Nous avons montré que la présence d'azote en substitution de l'oxygène engendre justement des combinaisons cationiques diverses. L'utilisation de nombreuses techniques de caractérisation, outre l'analyse chimique ou la diffraction des rayons X, en particulier spectroscopiques (FTIR, thermoluminescence, analyse des spectres d'émission, de fluorescence) et de résonance magnétique nucléaire du noyau d'aluminium nous a permis, par leur complémentarité, de proposer un modèle de solution solide pour 'MgAlON'.

L'originalité de ce modèle est de montrer que lorsque cette solution solide s'enrichit en azote, elle n'évolue pas spatialement de façon monotone, la cause étant thermodynamique. La réactivité du mélange initial induit la synthèse de nitrure de magnésium volatil dans le domaine de température étudié et donc déséquilibre la réaction chimique en tendant à appauvrir en magnésium et azote le composé oxynitride qui se forme. Nous proposons que la limite à cette réaction parasite soit, dans la structure spinelle, liée à **une impossibilité pour le magnésium de se positionner dans des sites dont les sommets seraient occupés par l'azote**. Cette règle conduit, au cours de l'enrichissement en azote, à la concentration de cet élément dans la structure spinelle sous forme de clusters AlN₄ en partie regroupés. Dans ces conditions **les solutions solides 'MgAlON' riches en azote présentent une inhomogénéité spatiale de la répartition des charges électriques**, la compensation de celles-ci se faisant avec des distances plus grandes que dans la structure initiale de l'oxyde. En outre l'azote apporte un caractère covalent à la liaison Al-N et un volume différent de celui des anions O²⁻, nous en avons vu les conséquences sur les centres de recombinaison positionnés en site octaédrique et de type CrX₆ (avec X=O ; N ; □_O).

La substitution oxygène-azote engendre des modifications importantes dans la maille spinelle dont il convient maintenant de voir les conséquences sur la densification des poudres et le piégeage de charges dans un matériau fritté :

La seconde partie de l'étude s'est focalisée sur l'aptitude au frittage de ces matériaux à l'aide d'une double approche expérimentale relative à des conditions isotherme ou anisotherme. La première mène à des prédictions de cinétique de frittage dans un large intervalle température-temps. L'ensemble de ces traitements thermiques conduit à l'obtention d'échantillons concernés par ce que l'on désigne habituellement les stades intermédiaire et ultime du frittage. Le composé référence aluminate passe par un maximum de densification vers 96% de $d_{théo}$, son comportement peut donc être décrit par un modèle du second degré ; la matrice Doehlert est donc adaptée pour prédire l'évolution de la densification de cette phase. Par contre, la densité des composés oxynitrurés a une évolution monotone croissante dans le domaine (T, t) choisi. Le modèle polynomial, établi pour l'isotherme possédant le plus de points expérimentaux et appliqué aux deux autres isothermes, n'a pas permis d'identifier précisément le type de mécanisme régissant le frittage dans le stade intermédiaire. Les modèles analytiques ou empiriques ne nous renseignent pas davantage. Des hypothèses liées à la nature de l'espèce diffusante limitante du frittage de ces poudres ont été formulées : elles montrent, en relation avec le modèle de solution solide proposé au chapitre précédent, que le chemin diffusionnel des espèces anioniques (oxygène et azote) et/ou de l'ion Mg^{2+} se trouve allongé en conséquence de la règle d'éloignement maximum entre azote et magnésium. Il y a donc incertitude sur la nature de l'espèce limitante ; seule la contribution de l'espèce Al^{3+} peut être écartée.

L'influence de la teneur en azote sur la vitesse de densification a pu être mise en évidence lors du suivi dilatométrique : des différences très significatives d'énergie d'activation ont été enregistrées et sont corrélées avec les variations de concentration en azote dans les poudres : plus l'oxynitride est riche en azote et plus l'énergie d'activation de frittage est importante.

La vitesse de grossissement de grains a également été approchée : l'incorporation d'azote au sein de la structure spinelle se traduit par une diminution de cette vitesse dans le système oxynitride, ce qui permet, au final, d'atteindre la densité quasi théorique. Cet effet est absent pour la référence oxyde qui voit, par conséquent, sa densification ultime limitée par l'apparition d'un fort grossissement de grains.

L'aptitude au piégeage de charges de ces matériaux a été appréhendée à l'aide de deux techniques d'analyse : le claquage diélectrique et la méthode du 'miroir électrostatique'.

La première permet d'aboutir à la connaissance de la rigidité diélectrique ; un classement des compositions a pu être établi. La teneur croissante en azote dans la structure spinelle conduit à une augmentation de la rigidité diélectrique.

La seconde, une fois fixées les conditions d'injection propices à la mesure systématique de miroirs, autorise le calcul du rendement de piégeage de charges apparent en fonction de la température d'injection. Cette seconde étude, réalisée à partir de matériaux de microstructure très voisine, nous permet de n'envisager que l'influence du paramètre composition chimique.

La température critique de dépiégeage de charges n'a pas pu être mise en évidence expérimentalement du fait des fortes valeurs de rendement de piégeage atteintes en limite de température de l'appareillage. Cette remarque traduit le bon comportement isolant des oxynitrides d'aluminium et de magnésium face à l'injection ponctuelle de charges. Elle est le reflet d'une part de la grande stabilité des miroirs mesurés mais également d'une profondeur importante des sites de piégeage ; ceux-ci étant encore actifs à 400°C. L'analyse des défauts ponctuels sur fritté a mis en évidence le rôle de la présence de niveaux pièges (résultant de combinaisons cationiques dans la maille) ainsi que celui joué par les impuretés (de chrome principalement). Le traitement thermique de frittage occasionne vraisemblablement un arrangement des espèces un peu différent par rapport à la poudre dans la mesure où des centres F sont mis en évidence dans le fritté exclusivement. Quoi qu'il en soit, ces lacunes qui peuvent piéger deux électrons sont inefficaces au delà de 350°C environ, le fort piégeage observé à 400°C dans le cas d'injection de charges ne peut donc pas être dû à ces sites exclusivement.

Ces résultats posent le problème de l'apport de ces méthodes spectroscopiques sur l'identification de la nature de tous les sites de piégeage intervenant lors d'une injection ponctuelle d'électrons. Parallèlement l'étude RMN a montré que l'enrichissement en azote dans la maille spinelle occasionne le positionnement préférentiel de l'azote et de l'aluminium qui se regroupent localement sous forme de clusters de type AlN_4 . Ces zones, qui présentent un excès de charges négatives, sont réparties de façon aléatoire dans la maille. Elles doivent être neutralisées électriquement par des lacunes anioniques et/ou des interstitiels cationiques mais avec une forte hétérogénéité de leur répartition. Ces différences locales de polarisabilité induisent alors des sites de piégeage possibles pour les électrons injectés. **Finalement, nous interprétons l'influence de l'azote sur le piégeage de charges par les conséquences des bouleversements produits par cet enrichissement de la maille spinelle 'MgAlON' et en particulier par une spécificité d'hétérogénéité de charges, induite par la présence simultanée de magnésium et azote dans cette maille.**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre I

- [BEN95] M.Benabdesselam, P.Iacconi, D.Lapraz, P.Grosseau, B.Guilhot, Thermoluminescence of AlN. Influence of synthesis processes, 1995, 99, 25, p.10319-10323
- [BEC95] F.Beclin, R.Duclos, J.Crampon, F.Valin, Microstructural superplastic deformation in MgO-Al₂O₃ spinel, Acta.Metall.Mater., 1995, 43, 7, p.2753-2760
- [BIG96] J.Bigarré, Effet des impuretés sur la charge d'espace dans l'alumine. Application au frottement. Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, 1996
- [BRA69] R.J.Bratton, Initial sintering kinetics of MgAl₂O₄, J.Am.Ceram.Soc., 1969, 52, 8, p.417-419
- [CAU79] J.W.Mc.Cauley, A simple model for alumina oxynitride spinels, J.Am.Ceram.Soc., 1978, 61, 7-8, p.372-373
- [DAV94] M.J.Davies, S.C.Parker, G.Watson, Atomistic simulation of the surface structure of spinel, 1994, 4, p.813-816
- [DAV90] D.Daviller, Influence conjuguée du broyage et du dopage sur certaines propriétés physiques de l'alumine monocristalline. Thèse de l'ENSM de Saint-Etienne, 1990.
- [DEB85] J.C.Debsikar, Preparation of transparent non-crystalline stoichiometric magnesium aluminate gel-monolith by the sol-gel process, J.Mater.Sci., 1985, 20, p.4454-4458
- [FIE91] F.Laurent-Fievez, Influence d'ajouts d'oxydes (Y₂O₃ ou MgO) sur le frittage et les propriétés d'une céramique composite alumine-oxynitride d'aluminium γ . Thèse de l'ENSM de Saint-Etienne, 1994.
- [GHO91] A.Ghosh, K.W.White, M.G.Jenkins, A.SKobayashi, R.C.Bradt, Fracture resistance of a transparent magnesium aluminate spinel, J.Am.Ceram.Soc., 1991, 74, 7, p.1624-1630

- [GOE92] D.Goeuriot-Launay, P.Goeuriot, F.Thévenot, C.Carry, Structural evolution of alumina - γ aluminium oxynitride composites during high temperature compression creep, *J.Mater.sci.*, 1992, 27, p.358-364
- [GOV76] S.Govinda, Coloration and luminescence in pure and chromium-doped Al_2O_3 single crystals irradiated with X-rays at room temperature. *Phys.Stat.Sol.*, 1976, 37, p.109-117
- [GRA94] A.Granon, Etude du frittage réactif dans le système Al_2O_3 -AlN-MgO. Application à l'élaboration d'une céramique spinelle oxynitruée transparente. Thèse de l'ENSM de Saint-Etienne, 1994.
- [GUS93a] G.Gusmano, G.Montesperelli, E.Traversa. Microstructure and electrical properties of MgAl_2O_4 thin films for humidity sensing, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1993, 76, 3, p.743-750
- [IBA91] A.Ibarra, F.Mariani, M.Jimenez De Castro, Thermoluminescent processes of MgAl_2O_4 irradiated at room temperature, *Phys.Rev.*44, 1991, p.12158-12165
- [JAC76] K.H.Jack, Review Sialons and related nitrogen ceramics, *J.Mater.Sci.*, 1976, 11, p.1135-1158
- [KAS99] N.Kashii, H.Maekawa, Y.Hinatsu, Dynamics of the cation mixing of MgAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 spinel, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1999, 82, 7, p.1844-1848
- [LAP91] D.Lapraz, P.Iaconi, D.Daviller, B.Guilhot, Thermostimulated luminescence and fluorescence of α - Al_2O_3 : Cr^{3+} samples, *Phys.Stat.Sol.*, 1991, 126, p.521-531
- [LEJ64] A.M.Lejus, Sur la formation à hautes températures de spinelles non stoechiométriques et de phases dérivées, *Rev.Hautes Temper. et Réfract.*, 1964, 1, p.53-95
- [LEP91] D.Lepkova, A.Batarjav, Preparation and properties of ceramics from magnesium spinel by sol-gel technology, *J.Mater.Sci.*, 1991, 26, 18, p.4861-4864
- [LOP91] F.L.Lopez, A.Ibarra, M.J. De Castro, V centers in MgAl_2O_4 spinels, *Phys.Rev.*44, 1991, p.7256-7262

-
- [LOR82] A.Lorincz, M.Puma, F.L.James, J.H.Crawford, Thermally stimulated processes involving defects in γ -x irradiated spinel, 1982, 53, 2, p.927-932
- [MAS90] D.Massiot, C.Bessada, J.P.Coutures, F.Taulelle, A quantitative study of Al MAS NMR in crystalline YAG, J.Magnetic Resonance, 1990, 90, p.231-242
- [MIR96] N.Mironova, V.Skvortsova, A.Smirnovs, L.Cugunov, Distribution of manganese ions in magnesium aluminium spinels of different stoichiometries, Optical Materials, 1996, 6, p.225-232
- [PAP97] E.Papin, Influence des défauts ponctuels sur les propriétés dosimétriques et sur l'aptitude au frittage de l'alumine α . Thèse de l'ENSM de Saint-Etienne, 1997.
- [PAR98] J.Parmentier, M.Richard-Plouet, S.Vilminot, Influence of the sol-gel synthesis on the formation of spinel MgAl_2O_4 , Mat.Research Bull., 1998, 33, 11, p.1717-1724
- [POR97] F.Porte, J.P.Lecompte, J.Jarrige, Thermoluminescence of AlN : influence of the thermal treatment, J.Europ.Ceram.Soc., 1997, 17, p.1797-1802
- [RAY87] R.Raynald, Elaboration et étude des céramiques transparentes de type spinelle dans le système $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$. Thèse de l'Université de Limoges, 1988.
- [SAP89] J.Sappei, Réactivité de poudre d'alumine avec l'ammoniac. Application à la synthèse de céramiques contenant de l'oxynitride d'aluminium γ . Thèse de l'ENSM de Saint-Etienne, 1989.
- [SCH76] V.Schmocker, F.Waldner, The inversion parameter with respect to the space group of MgAl_2O_4 spinels, J.Phys.C.Solid. state Phys., 1976, 9, p.235-237
- [SPR84] M.J.Springis, J.A.Vallis, Visible luminescence of color center in sapphire, Phys.Stat.Sol.(b), 1984, 123, p.335
- [SUN90] W.Sun, L.Ma, D.Yan, Phase relationship in the system Mg-Al-O-N, Chinese.Sc.Bull., 1990, 35, p.1189-1192
- [TAN54] Y.Tanabe, S.Sugano, Absorption spectra of complex ions : I, J.Phys.Soc.Japan, 1954, 9, p.753-766

- [TIJ93] J.M.G.Tijero, A.Ibarra, Use of luminescence of Mn^{2+} and Cr^{3+} in probing the disordering process in $MgAl_2O_4$ spinels, *J.Phys.Chem.Solids*, 1993, 54, 2, p.203-207
- [VAL95] F.Valdivieso. Etude de la dispersion par voie aqueuse ou organique de mélanges de céramiques oxydes ou non oxydes. Influence de la morphologie des grains. Thèse de l'ENSM de Saint-Etienne, 1995.
- [VAR94] O.Varnier, N.Hovnanian, A.Larbot, L.Lot, J.Charpin, Sol-gel synthesis of magnesium aluminium spinel from a heterometallic alkoxide, *Mater.Res.Bull.*, 1994, 29, p.479-482
- [VID97] J.JVideau, J.Etourneau, J.Rocherulle, P.Verdier, Y.Laurent, Structural approach of SiAlON glasses : M-Si-Al-O-N, *J.Europ.Ceram.Soc.*, 1997, 17, 5, p.1955-1961
- [WEI82] J.Weiss, P.Greil, L.J.Gauckler, The system Al-Mg-O-N, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1982, 65, 5, p.68-69
- [WHI80] G.S.White, H.K.Lee, J.H.Crawford, Thermally stimulated in γ -irradiated $MgAl_2O_4$ crystals, *Semiconductors and insulators*, 1980, 5, p.123-131
- [WIL93] R.Willews, Thermodynamics of AlON III : stabilization with MgO, *J.Eur.Ceram.Soc.*, 1993, 12, 1, p.43-49
- [YAM87] D.Yamagushi, H.Taguchi, K.Shimizu, Formation of spinel from metal organic compounds, *Polyhedron*, 1987, 6, p.1791-1795

Chapitre II

- [AND83] K.Ando, Y.Oishi, Effect of ratio of surface area to volume on oxygen self-diffusion coefficients determined for crushed $MgO-Al_2O_3$ spinels, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1983, 66, 4, p.C-131-132
- [BAT81] J.L.Bates, J.E.Garnier, Electrical conductivity of $MgAl_2O_4$ and $Y_3Al_3O_{12}$, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1981, 64, p.C-138-141

-
- [BAU95] C.Baudin, R.Martinez, P.Pena, High-temperature mechanical behavior of stoichiometric magnesium spinel, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1995, 78, 7, p.1857-1862
- [BEC95] F.Beclin, R.Duclos, J.Crampon, F.Valin, Microstructural superplastic deformation in MgO-Al₂O₃ spinel, *Acta.Metall.Mater.*, 1995, 43, 7, p.2753-2760
- [BEC97] F.Beclin, R.Duclos, J.Crampon, F.Valin, Superplasticity of HIP MgO.Al₂O₃ spinel, : propects for superplastic forming, *J.Eur.Ceram.Soc.*, 1997, 17, p.439-445
- [BER93] D.Bernache-Assolant, Chimie-physique du frittage, Forceram Formation Céramique, Paris, édition Hermès, 1993, Les mécanismes de la densification en phase solide, p.165-222
- [BRA69] R.J.Bratton, Initial sintering kinetics of MgAl₂O₄, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1969, 52, 8, p.417-419
- [BRA74] R.J.Bratton, Translucent sintered MgAl₂O₄, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1974, 57, 7, p.283-286
- [CAM88] C.P.Cameron, R.Raj, Grain growth transition during sintering of colloiddally prepared alumina powder compacts, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1988, 71, 12, p.1031-1035
- [CHU91] M.Y.Chu, M.N.Rahaman, L.C.de Jonghe, Effect of heating rate on sintering and coarsening, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1991, 74, 6, p.1217-1225
- [CIZ68] G.Cizeron, Le frittage sous son aspect physico-chimique, *L'industrie céramique*, 1968, 611, p.713-729
- [COB61] R.L.Coble, Sintering of crystalline solids I : Intermediate and final stage diffusion models, *J.Appl.Phys.*, 1961, 32, 5, p.787-792
- [EAD79] R.L.Eadie, S.D.Wilkinson, G.C.Weatheley, The rate of shrinkage during the initial stage of sintering, *Acta.Metal*, 1974; 22, p.1185-1195
- [GER96] R.M.German, Sintering theory and practice, New York : Wiley interscience, 1996, appendix

- [GRA88] E.K.Graham, W.C.Munly, J.W.Mc.Cauley, N.D.Corbin, Elastic properties of polycrystalline aluminium oxynitride spinel and their dependence on pressure, temperature and composition, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1988, 71, 10, p.807-812
- [GRA95] A.Granon, P.Goeuriot, F.Thévenot, Aluminium magnesium oxynitride : a new transparent spinel ceramic, *J.Europ.Ceram.Soc.*, 1995, 15, p.249-254
- [JEA92] J.H.Jean, T.K.Gupta, Isothermal and non-isothermal sintering kinetics of glass-filled ceramics, *J.Mater.Res.*, 1992, 7, 12, p.3342-3347
- [KIN55] W.D.Kingery, M.Berg, Study of initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self diffusion, *J.Appl.Phys*, 1955, 26, 10, p.1205-1212
- [KUC73] G.C.Kuczynski, Pore shrinkage and Ostwald ripening, *Mater.Sci.Res6*, Plenum Press, 1973, p.217-224
- [NAZ95] S.Nazaré, R.Heidinger, Microstructural development in the MgO-Al₂O₃ system and its influence on mechanical and dielectric properties, *Ceramic Forum International*, 1995, 72, 6, p.329-333
- [PER96] L.Perazolli, E.Longo, J.A.Varela, Sintering kinetics of ZnO during initial stages, *Sintering technology*, New York, R.M.German : 1996, p.77-84
- [RED81] R.Reddy, A.R.Copper, Oxygen diffusion in magnesium aluminate spinel, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1981, 64, 6, p.368-371
- [WAN90] J.Wang, R.Raj, Estimate of the activation energies for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina, and alumina doped with zirconia or titania, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1990, 73, 5, p.1172-75
- [WIL92] R.Willems, Preparation and properties of translucent γ -AlON. Ph.D.Thesis, Eindhoven, 1992
- [WOO72] J.L.Woolfrey, M.J.Bannister, Non isothermal techniques for studying initial stage sintering, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1972, 55, 8, p.390-394
- [YEH88] T.S.Yeh, M.D.Sacks, Effect of particle size distribution on the sintering of alumina, *J.Am.Ceram.Soc.*, 1988, 71, 12, p.484-487

[YOU70] W.S.Young, J.B.Cutler, Initial sintering with constant rates of heating, J.Am.Ceram.Soc., 1970, 53, 12, p.659-63

Chapitre III

- [ASO93] T.Asokan, T.S.Sudarshan, Dependence of the surface flashover properties of alumina on polishing abrasive parameters, IEEE Trans.on Electr.insul., 1993, 28, 4, p.535-544
- [BIG96] J.Bigarré, Effet des impuretés sur la charge d'espace dans l'alumine. Application au frottement. Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, 1996
- [BLA95] G.Blaise, Space charge physics and the breakdown process, J.Appl.Phys., 1995, 77, 7, p.2916-2927
- [BOM90] R.G.Bommakanti, T.S.Sudarshan, Influence of mechanical grinding and polishing operations of brittle polycrystalline alumina on the pulsed surface flashover performance, J.Apply.Phys., 1990, 67, p.6991-6997
- [FRE90] R.Freer, I.O.Owate, The dielectric properties of nitrides, The physics and chemistry of carbides, nitrides and borides, 1990, p.639-651.
- [GRI92] N.W.Grimes, Dielectric constants and the oxide additivity rule-comments on a recent investigation of $MgAl_2O_4$ spinel, J.Phys.:condens.Matter., 1992, 4, L567-L570
- [GUS93b] G.Gusmano, G.Montesperelli, E.Traversa. Study of the conduction mechanism of $MgAl_2O_4$ at different environmental humidities, Electrochimica Acta., 1993, 38, 17, p.2617-2621
- [KAN78] S.Kanzaki, K.Hamano, Effects of some transition elements on optical and electrical properties of transparent spinel ceramics, Rep.Res.Lab.Eng.Mater, 1978, 3, p.27-34
- [LAN80] H.Landolt, R.Bornstein, Numerical data and functional relationships in science and technology. New Series, 1980, Berlin, Springer (Ed.K.H.Hellwege)

- [LEG90] C.Le Gressus, M.Gauthier, J.P.Durand, Propriétés de surface et propriétés techniques des céramiques. Fracture mécanique et claquage diélectrique, Revue scientifique et technique de la défense, 2^{ème} trimestre 1990, p.67-82
- [LEP91] D.Lepkova, A.Batarjav, Preparation and properties of ceramics from magnesium spinel by sol-gel technology, J.Mater.Sci., 1991, 26, 18, p.4861-4864
- [LIE99] J.Liebault, Comportement d'alumines face à l'injection de charges. Relation microstructure-claquage diélectrique-mesure des charges d'influence (méthode SEMM). Thèse de l'ENSM de Saint-Etienne, 1999
- [MED96] A.Medevielle, Usure des zircons. Prises en compte des phénomènes électrostatiques. Thèse de l'ENSM de Saint-Etienne, 1996
- [MIL93] H.C.Miller, Flashover of insulators in vacuum, IEEE Trans.Elec.Insul., 1993, 28, 4, p.512-527
- [NAZ95] S.Nazaré, R.Heidinger, Microstructural development in the MgO-Al₂O₃ system and its influence on mechanical and dielectric properties, Ceramic Forum International, 1995, 72, 6, p.329-333
- [OWA88] I.O.Owate, R.Freer, The dielectric breakdown of alpha alumina ceramic at room temperature, Science of ceramics, 1988, n°14, p.1013-1018
- [REN95] R.Renoud, Simulation par la méthode de Monte-Carlo de la charge d'un isolant soumis au bombardement d'un faisceau électronique focalisé. Thèse de l'Université Claude Bernard de Lyon-I, 1995
- [SHI88] B.C.Shin, H.G.Kim, Dielectric breakdown of fast fired BaTiO₃ ceramics, Sci.Ceram, 14, 1988, p.997-1001.
- [SPR84] M.J.Springis, J.A.Vallis, Visible luminescence of color center in sapphire, Phys.Stat.Sol.(b), 1984, 123, p.335
- [VAL95b] B.Vallayer, Développement d'une méthode de caractérisation des matériaux isolants : la méthode du miroir - Application à l'étude des propriétés de charge d'oxydes. Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, 1995

[YOS81] M.Yoshimura, H.K.Bowen, Electrical breakdown strength of alumina at high temperatures, J.Am.Ceram.Soc., 1981, 64, 7, p.404-410

ANNEXES

ANNEXE RELATIVE A LA NOTATION CHIMIQUE

Le tableau ci-dessous fait le bilan de l'ensemble des notations habituellement rencontrées dans la littérature : d'une part la notation de Kröger-Vink ; de l'autre celle spécifique à la caractérisation des défauts ponctuels (lettres V et F). La dernière colonne de ce tableau reprend la notation citée dans ce document à la fois dans le texte mais aussi les tableaux où apparaissent les écritures des modèles quasi-chimiques.

entités structurales décrites	notation de Kröger-Vink	notation ionique habituelle	notations utilisées	
			texte	tableau
Mg dans son site normal	Mg_{Mg}^x			Mg
Mg en substitution de Al	Mg_{Al}'	Mg_{Al}^-	Mg_{Al}'	$[Mg]_o$
Al dans son site normal	Al_{Al}^x			Al
Al en substitution de Mg	Al_{Mg}^\bullet	Al_{Mg}^+	Al_{Mg}^\bullet	$[Al]_T$
interstitiel d'aluminium	$Al_i^{\bullet\bullet\bullet}$	Al_i^{3+}		Al_i
lacune de magnésium	V_{Mg}''	V_{Mg}^{2-}	V_{Mg}^{2-}	\square
lacune d'aluminium	V_{Al}'''	V_{Al}^{3-}	V_{Al}^{3-}	\square
lacune d'oxygène	$V_O^{\bullet\bullet}$	F^{2+}	F^{2+}	\square
N en substitution de O	N_O'	N_O^-	N_O'	N
O en substitution de N	O_N^\bullet	O_N^+	O_N^\bullet	O

tableau A. 1 : Bilan des notations reprises dans ce document

ANNEXE RELATIVE AU CHAPITRE II

Tentatives de détermination des mécanismes de diffusion :

La détermination du mécanisme prépondérant intervenant lors de la densification de cette solution solide peut être envisagée par plusieurs méthodes : toutes sont basées sur l'application de modèles théoriques de frittage, en condition isotherme le modèle analytique classique valable pour les deux premiers stades du frittage est de type :

$$\left(\frac{\dot{\rho}}{\rho}\right) \propto (\rho - \rho_0)^{\frac{2-n}{2}}$$

où ρ représente la densité relative et $\dot{\rho} = \frac{d\rho}{dt}$ la vitesse de densification.

Un tracé logarithmique de l'expression précédente permet grâce à la pente de trouver la valeur de l'exposant n et ainsi de remonter au mécanisme mis en jeu. Une valeur de n égale à 6 correspond à un mécanisme de diffusion aux joints de grains alors que pour une diffusion en volume la valeur de n peut être, suivant les auteurs, de 4 ou 5 [EAD79], [COB61].

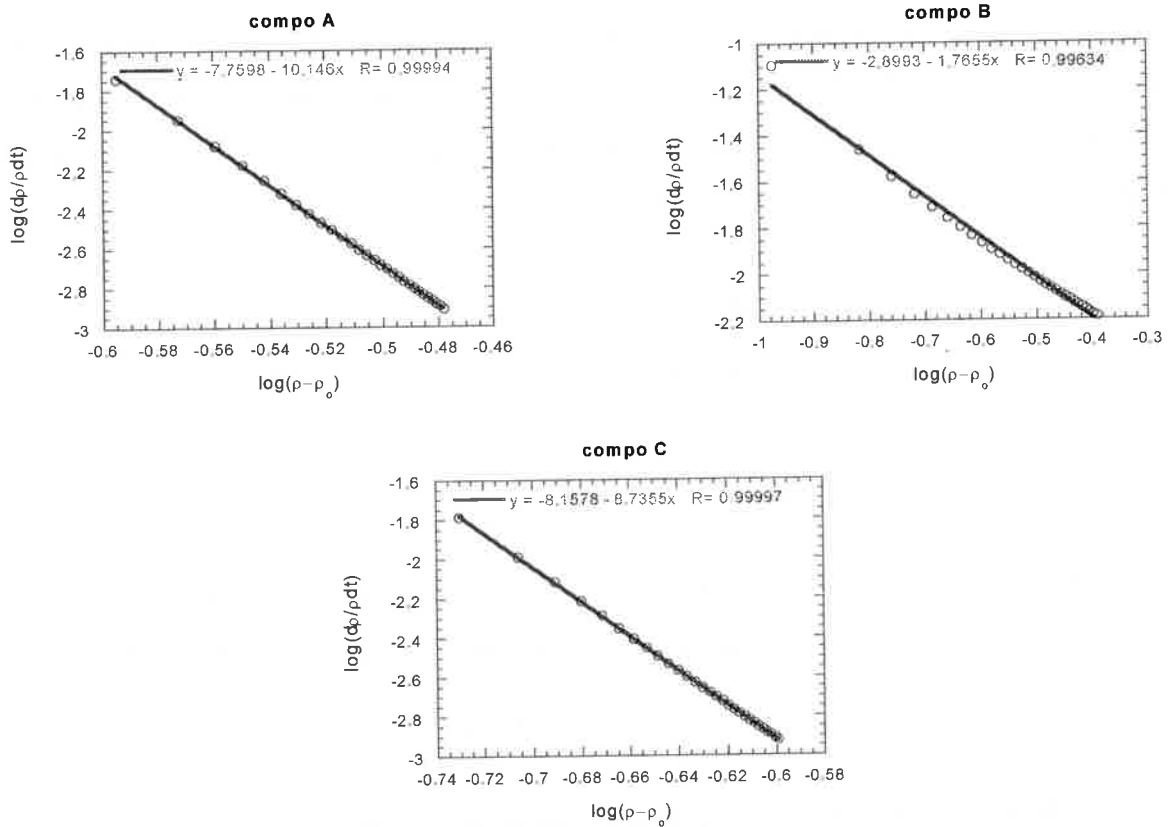
La première étape de cette méthode consiste à appliquer à chacune des compositions les lois de régression en puissance (formulées au § II.1.4 du second chapitre) de manière à pouvoir calculer la vitesse de densification sur suffisamment de points extrapolés venant s'ajouter à ceux expérimentaux. Le modèle n'étant vérifié qu'aux deux premiers stades du frittage ($\rho < 90\%$) il exclut donc toute éventualité de déterminer des valeurs de n pour les isothermes 1750 et 1850°C au vu des valeurs extrapolées par les différentes lois de régression. Seule l'isotherme à 1650°C sera en mesure de nous renseigner sur la nature des mécanismes mis en jeu lors du frittage, la gamme de densification couverte s'étalant de 62 à 88% de la densité théorique.

Dans le cas de la composition référence S30Cr, quelle que soit l'isotherme considérée les données expérimentales et extrapolées sortent de la validité du modèle ($\rho > 90$). Pour ce composé la densification est trop avancée dans le domaine étudié et rend ainsi impossible l'application d'un tel modèle. Dans la littérature, certains auteurs [BEC97] rapportent que sur des échantillons denses et transparents de spinelle stœchiométrique, l'exposant de taille de grains obtenu à 1400°C suggère que la diffusion aux joints de grain est prépondérante. D'autre part, R.L.Bratton a montré par une étude des cinétiques de frittage entre 1050 et 1600°C que la densification était assurée par la diffusion en volume [BRA69].

Les figures A. 1 montrent pour les trois compositions des coefficients de régression linéaire parfaitement ajustés, ce qui démontre une bonne adéquation entre les valeurs extrapolées des modèles précédents (environ 30 dont 3 expérimentaux) et l'équation du modèle. Il en résulte

des valeurs affinées de la pente qui autorisent le calcul de n ; ce dernier prend les valeurs suivantes :

- pour A : $n \approx 22.2$
- pour B : $n \approx 5.5$
- pour C : $n \approx 19.4$



figures A. 1 : Tentatives de détermination du mécanisme n pour l'isotherme 1650°C

Deux des trois valeurs calculées de n sont aberrantes, seule celle relative à la composition B apparaît proche d'une valeur proposée par le modèle et semblerait se rapprocher d'un mécanisme de diffusion aux joints de grains. Une explication peut être apportée en considérant l'allure de chacune des modélisations (cf. figures II. 6) : en effet la cinétique de frittage de la composition B se distingue des deux autres par des valeurs de coefficients sensiblement différentes (cf. tableau II. 4). Une valeur de m_2 plus faible impose une courbure moins prononcée en début de cinétique et donc une précision affinée aux temps courts de frittage, de plus la cinétique s'opère sur une gamme $\Delta d(\%)$ plus large comparée aux compositions A et C. En conséquence cette représentation doit satisfaire davantage aux conditions du modèle, notamment celles relatives aux stades initial et intermédiaire du frittage.

D'autres tentatives de détermination des mécanismes de frittage peuvent être entrevues par l'utilisation de modèles empiriques : celui de Coble s'applique au stade intermédiaire du frittage et s'exprime par la relation suivante :

$$\dot{\rho} = KG^{-n} \sqrt{(1-\rho)^{3-n}}$$

Un tracé logarithmique de la vitesse de densification en fonction de $(1-\rho)$ permet grâce à la pente de remonter au mécanisme n . Le modèle prévoit des valeurs de n égales à 4 et 3 respectivement pour des mécanismes de diffusion aux joints de grains et en volume. Malheureusement et de la même manière que dans le cas du modèle analytique précédent, les valeurs de l'isotherme 1850°C ne peuvent à aucun moment être reportées dans le modèle empirique du fait de la non validité des hypothèses liées au stade de frittage concerné.

Appliqué aux isothermes 1650 et 1750°C, ce modèle ne permet pas de conclure quant au mécanisme mis en jeu lors du frittage; dans la plupart des cas les pentes résultantes se révèlent être positives conduisant de ce fait à des valeurs de n proches ou inférieures à zéro.

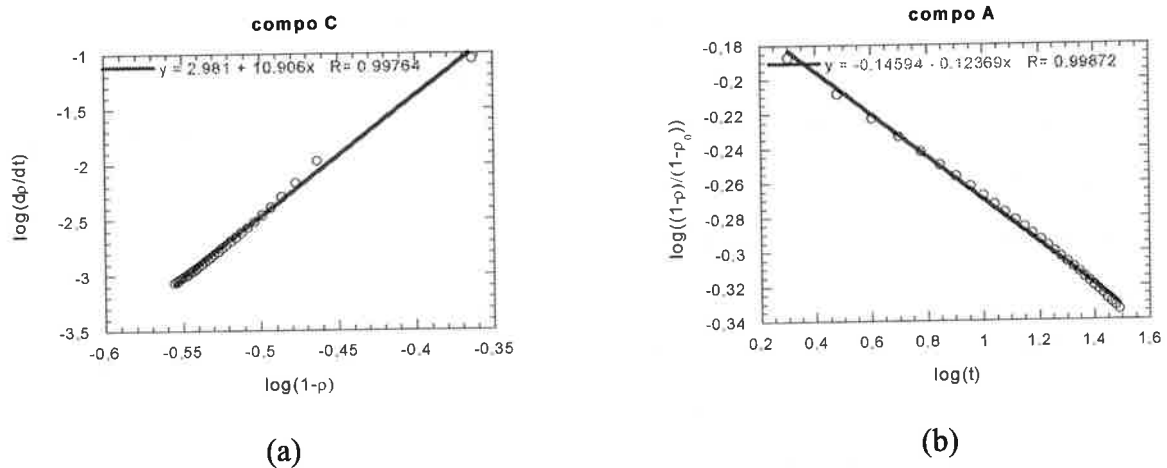
En frittage isotherme, d'autres modèles existent notamment celui proposé par Kuczynsky qui s'applique sur une large gamme de densité, son équation est la suivante [KUC73] :

$$\frac{1-\rho}{1-\rho_0} = (1+kt)^{-n}$$

(ρ_0 représentant la densité relative au début du frittage isotherme)

La même tendance que précédemment est observée ici où l'application d'un tel modèle n'aboutit pas à la détermination de coefficient n prédit par la théorie.

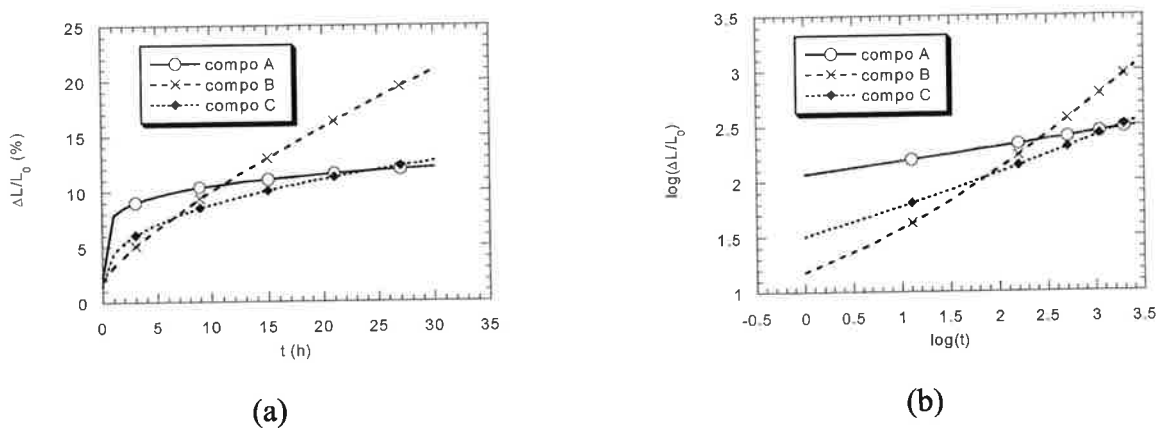
Les remarques précédentes sont illustrées par les figures A. 2 où sont reportés les tracés log-log à titre d'exemple pour les compositions A et C à 1650°C :



figures A. 2 : Application de deux modèles empiriques pour l'isotherme 1650°C

(a) modèle de Coble (b) modèle de Kuczynsky

L'analyse des données d'un frittage isotherme peut également s'effectuer à partir d'équations dérivées du modèle proposé par Kingery [KIN55] et valable pour le premier stade du frittage. Ces équations de cinétique se mettent sous la forme $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^n = \frac{Kt}{T}$ où $\frac{\Delta L}{L_0}$ est le retrait linéaire à l'instant t de l'isotherme et K une constante dépendante de la température. Un tracé logarithmique de l'équation précédente pour chacune des isothermes donne des droites de pente $1/n$ dont les valeurs théoriques pour des mécanismes de diffusion aux **joints de grains** et en **volume** sont respectivement 3 et 2. Les conditions de validité de ce modèle imposent de ne considérer que l'isotherme 1650°C comme dans le cas du modèle analytique précédent.



figures A. 3 : Principe de détermination de n à l'aide du modèle de Kingery appliqué à l'isotherme 1650°C : (a) $\Delta L/L_0 = f(t)$ (b) $\log[\Delta L/L_0] = f[\log(t)]$

Les figures A. 3 (a) reprennent les cinétiques de frittage à 1650°C $\Delta L/L_0 = f(t)$ extrapolées jusqu'à 30 heures à partir des trois points expérimentaux. La loi de régression la plus probante est

de nouveau du type 'loi en puissance' ($\Delta L/L_0 = a + bt^c$, a, b et c sont des constantes). Le bon alignement des points expérimentaux avec le modèle proposé (cf. figures A. 3. b) autorise le calcul des pentes, celles-ci déterminent les valeurs de n suivantes : **n=7.9 pour A ; n=5.5 pour B ; n=3.2 pour C.**

Il apparaît clairement d'un côté deux valeurs de n majorées par rapport à la théorie et relatives aux compositions A et B, de l'autre une valeur qui tend à faire penser que le frittage de la composition C est régi par un mécanisme de diffusion aux joints de grains. Toutefois au vu à la fois des écarts enregistrés d'une composition à l'autre et de l'éloignement vis à vis des valeurs de la théorie, on peut se poser la question de la fiabilité des précédentes remarques.

L'utilisation d'un tel modèle dans une gamme de température bien précise peut toutefois s'avérer appropriée : Jean et al. l'ont par exemple appliqué pour identifier le mécanisme de frittage sur une composition $\text{SiO}_2(70\%)-\text{B}_2\text{O}_3(30\%)$; leur estimation du coefficient n à l'aide de quatre isothermes resserrées apparaît fiable [JEA92]. Dans notre cas l'incertitude qui règne sur la mesure dimensionnelle du retrait en fonction du temps est importante. Elle est d'autant plus pénalisante que le nombre de points expérimentaux est restreint pour chacune des trois isothermes considérées et que ces dernières sont distantes de 100°C. Pour une meilleure adéquation avec le modèle de Kingery des cinétiques de frittage estimées pour des isothermes avoisinant 1650°C auraient été plus judicieuses dans l'optique d'une estimation moyennée du coefficient n.

ANNEXE RELATIVE AU CHAPITRE III

Détermination de la constante diélectrique ϵ_r ¹

Quelques rappels bibliographiques :

Les premiers essais relatifs à la capacité de piégeage de charges électriques entrepris sur des matériaux de structure spinelle ont montré des résultats encourageants traduisant un caractère isolant marqué de cette famille de matériau. D'une manière générale la constante diélectrique ou permittivité relative ϵ_r est une caractéristique de la polarisabilité d'un matériau diélectrique. A ce titre sa détermination s'avère être une nouvelle étape dans la poursuite de la connaissance des propriétés de la solution solide 'MgAlON' ainsi qu'à un degré moindre du matériau référence $MgAl_2O_4$. Les valeurs extraites de la littérature sont de 8.2 pour MgO et voisines de 10 pour Al_2O_3 ; concernant le composé défini $MgAl_2O_4$ Landolt et al. rapportent une valeur de 7.7 [LAN80] contre 9.4 pour un aluminate stœchiométrique présentant 5% de porosité [NAZ95] (condition se rapprochant fortement de celle qui est la notre pour le composé référence). Des valeurs maximales de 11 sont reportées par Gusmano et al. sur un aluminate fritté à 1300°C sous air [GUS93b]. De plus le mode de préparation de cet aluminate peut se traduire par des différences notables sur la valeur de ϵ_r suivant si la synthèse de ce composé s'opère suite à une réaction en phase solide ou si elle est issue d'un procédé sol-gel [LEP91]. L'incorporation d'éléments de transition (Co^{2+} , Ti^{4+} , Cr^{3+}) affecte également les propriétés optiques de l'aluminate de magnésium transparent, ainsi Kanzaki rapporte par exemple un effet bénéfique d'ajout de CoO et de Cr_2O_3 sur ϵ_r ou inchangé avec TiO_2 [KAN78]. D'autre part Grimes a montré qu'une loi d'additivité relative aux constantes diélectriques des oxydes MgO et Al_2O_3 ne pouvait conduire à la détermination analytique de $\epsilon_r(MgAl_2O_4)$. Il apparaît essentiel alors d'avoir recourt à une approche expérimentale de ce paramètre dans la mesure où ce dernier intervient à part entière dans le calcul du rendement de piégeage π (par l'intermédiaire de l'expression de Q_p). Ce choix est justifié par la dépendance de cette grandeur vis à vis de paramètres physico-chimiques (stœchiométrie, voie de synthèse, présence d'ajouts) mais également l'absence de références bibliographiques relatives à la valeur ϵ_r associée au système 'MgAlON'. Les variations de composition au sein de cette solution solide (passage de A à C) sont peut être responsables de modifications significatives de cette valeur qu'il convient alors d'estimer. Cette étude annexe vient donc d'une part compléter les résultats de claquage

¹ Toutes les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Génie Electrique de l'INSA de Lyon que nous remercions à cette occasion.

diélectrique mais permet également d'affiner la détermination des paramètres conduisant au calcul du piégeage de charges par la méthode du miroir électrostatique.

Descriptif de la mesure expérimentale :

L'analogie électrique avec un montage de type RC en parallèle permet habituellement d'assimiler un matériau isolant à un condensateur plan possédant une impédance complexe fonction de R_p et C_p . La mesure directe de la capacité moyenne C_p permet de déduire la constante diélectrique relative du matériau ϵ_r , selon l'équation :

$$C_p = \epsilon_0 \times \epsilon_r \times \frac{1}{k}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide ($8.854 \cdot 10^{-14} \text{F} \cdot \text{cm}^{-1}$) et $k[\text{cm}^{-1}]$ le facteur géométrique défini par le rapport entre l'épaisseur $e[\text{cm}]$ et la surface $s[\text{cm}^2]$ de l'échantillon.

La résistance totale R_p du matériau peut se déduire à partir de l'équivalence électrique et de la connaissance de l'angle de perte diélectrique $\text{tg}\delta$, elle s'exprime alors par la relation suivante :

$$R_p = \frac{1}{(\text{tg}\delta \times C_p \times w)}$$

w étant la pulsation du signal.

L'acquisition des données s'est faite à l'aide d'un analyseur d'impédance Hewlett Packard HP 4284A dont la gamme de fréquence exploitable s'étend de 20 à 10^6 Hz. Trois fréquences ont été retenues : 100Hz, 1kHz et 1MHz ; certaines conditions de mesures (haute fréquence, échantillons denses) n'ont pas pu permettre l'acquisition immédiate de la résistance R_p de ces matériaux du fait de leur forte résistivité (limite de détection atteinte pour $R \approx 100 \text{M}\Omega$). Par la suite les échantillons les plus résistifs feront l'objet d'une acquisition simultanée de la capacité C_p et de l'angle de perte diélectrique $\text{tg}\delta$.

Les échantillons de forme cylindrique ont subi au préalable un rodage de quelques minutes (grille polymère incrustée de diamants) suivi d'un léger polissage (granulométrie de $6\mu\text{m}$) de manière à supprimer principalement la rugosité de surface et éliminer les grosses rayures. Une couche d'or d'environ 200 Å est déposée par pulvérisation cathodique ('sputtering') sur les deux faces de chacun des échantillons de forme cylindrique. Le bon contact entre l'échantillon et les électrodes en laiton est assuré par l'application d'une même pression à l'aide de ressorts montés sur la cellule de mesure.

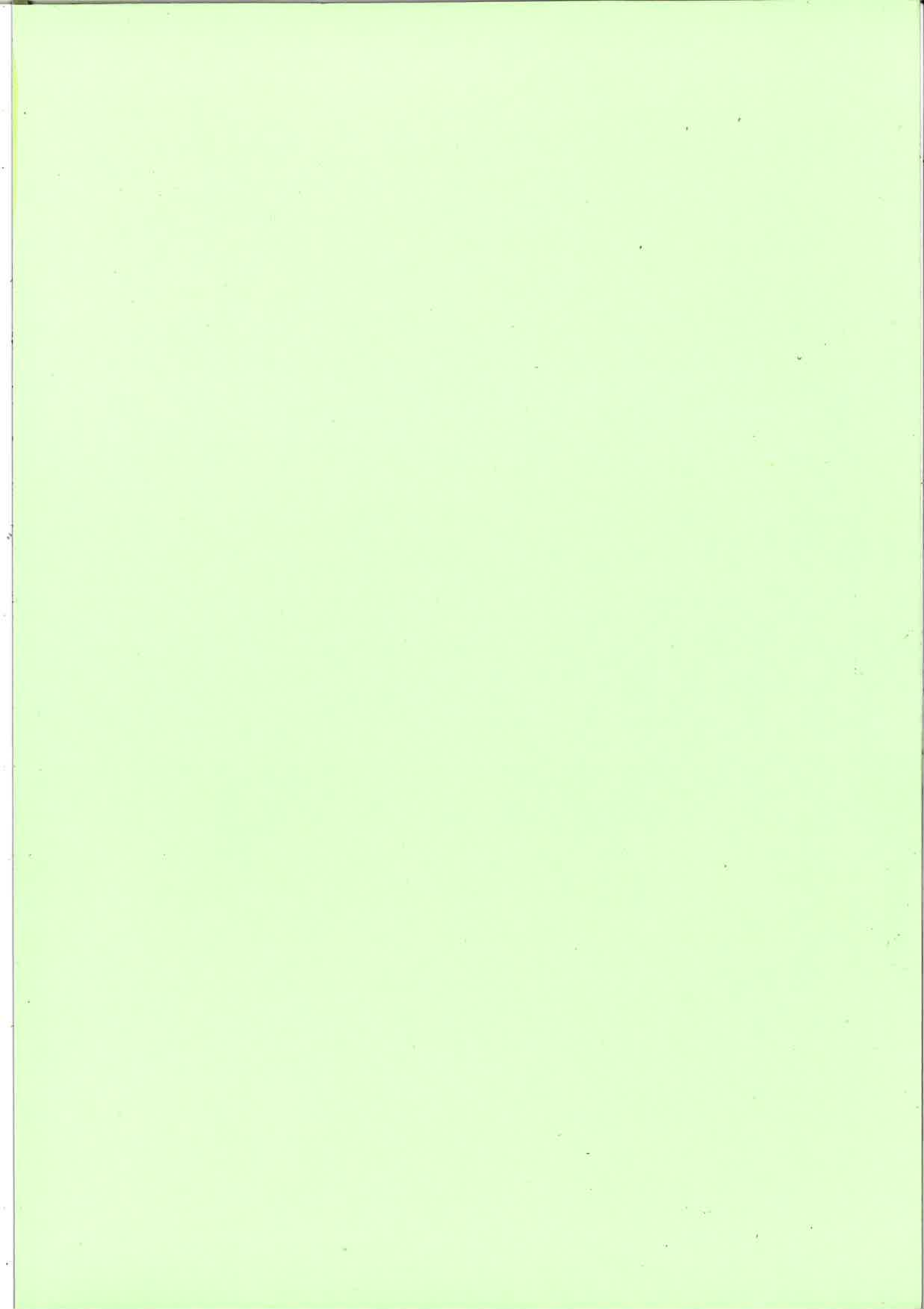
Les premières séries de mesure ont été effectuées sur des échantillons à forte porosité ouverte et ont montré une dépendance de la capacité C_p vis à vis de la fréquence du signal appliquée. Dans un deuxième temps seuls les échantillons présentant un bon état de densification

feront l'objet de mesures répétées et plus particulièrement ceux résultant du traitement thermique de frittage 1850°C/5heures. L'incertitude de cette grandeur est estimée à $\pm 0.01\text{pF}$ sur des échantillons à taux de densification supérieur à 95% de $d_{\text{théo}}$, condition réalisée pour l'ensemble des échantillons ayant subi des essais de piégeage de charges par la méthode du 'miroir électrostatique'. Les mesures de capacité se sont effectuées à température ambiante, les valeurs de ϵ_r ainsi déduites seront considérées comme constantes et indépendantes de la température dans la plage de travail retenue pour l'étude 'SEMM' ($20 < T < 400^\circ\text{C}$).

	ϵ_r (100 Hz)	ϵ_r (1 kHz)	ϵ_r (1 MHz)	$\bar{\epsilon}_r$ moy
A	11.7	11.1	11.4	11.4
B	11.8	11.3	11.7	11.6
C	12.0	11.5	11.9	11.8
S30Cr	9.8	9.4	9.7	9.6

tableau A. 2 : Valeurs expérimentales de la constante diélectrique ϵ_r

Au vu des valeurs expérimentales du tableau ci-dessus, l'aluminate de magnésium présente finalement une constante diélectrique très voisine de celle de l'alumine, par contre dans le cas des composés oxynitrurés une légère tendance à l'augmentation de cette constante est enregistrée avec la teneur en azote croissante dans le matériau. La permittivité est alors légèrement accrue d'environ deux unités par rapport à la référence 0% azote. Freer et al. [FRE90] ont enregistré une dépendance linéaire et croissante de la constante diélectrique avec l'augmentation de la substitution oxygène/azote sur des verres MgSiAlON, leurs valeurs restant toutefois inférieures à celles enregistrées sur nos composés ($\epsilon_r=8$ pour N=15%) . Notons également que pour chaque composition le changement de la fréquence se traduit par une dispersion des valeurs n'excédant pas 5%, ce paramètre sera de ce fait considéré comme indépendant de la fréquence appliquée et permet alors de ne considérer qu'une seule valeur moyennée de ϵ_r par composition (cf. dernière colonne du tableau A. 2).



Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
Institut National Polytechnique de Grenoble
N° d'ordre 226 TD

Nom : Olivier MOREY

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Titre : **Rôle de l'azote sur l'élaboration (synthèse de poudre-frittage) et les propriétés diélectriques de solutions solides spinelles de type 'MgAlON'.**

Mots-clés : Structure spinelle, oxynitride d'aluminium et de magnésium, modèle de solution solide, désordre cationique, défauts ponctuels, thermoluminescence, frittage, mécanisme de diffusion, rigidité diélectrique, piégeage de charges, constantes diélectriques.

Résumé :

L'objectif de ce travail était de montrer le rôle que pouvait jouer l'élément azote à la fois sur la synthèse, l'aptitude au frittage ainsi que le comportement diélectrique de solutions solides spinelles de type 'MgAlON'. Cette phase se forme par réaction en phase solide entre trois constituants de départ (Al_2O_3 , MgO et AlN) à haute température (vers 1450°C) sous atmosphère d'azote. Nos conditions opératoires nous ont permis de faire varier la teneur en azote de 1.1 à 4.2 % massique (en jouant sur la concentration molaire en nitrure d'aluminium). Le composé aluminat de magnésium MgAl_2O_4 a servi de composition référence (0%N) à l'ensemble de cette étude.

La première partie a porté sur la description structurale des poudres synthétisées à l'aide principalement de méthodes d'analyses spectroscopiques. Celles-ci ont mis en évidence la présence de défauts ponctuels d'une part résultant des multiples combinaisons inhérentes à la structure spinelle (permutation cationique, présence de sites lacunaires et de centres émetteurs), d'autre part liés à la teneur en azote incorporée dans la structure. Au final, l'atome d'aluminium se voit proposer trois sites d'occupation (un octaédrique, deux tétraédriques) dont l'un, de type AlN_4 , qui est spécifique à la présence d'azote dans cette maille.

La substitution oxygène/azote sur le réseau anionique se traduit par des décalages du maximum de vitesse de densification vers les températures élevées lorsque la composition s'enrichit en azote. Ce retard à la densification est corrélé au fait que l'élément azote apporte un caractère fortement covalent à la nature des liaisons ; les énergies d'activation (déterminées en condition anisotherme) traduisent cet état de fait. Contrairement au système aluminat, qui présente un domaine de dédensification, l'azote permet d'atteindre un état de densification quasi ultime ainsi qu'une évolution de la microstructure contrôlée.

Le bon comportement de ces matériaux face à l'injection ponctuelle de charges a pu être corrélé à la présence de lacunes d'oxygène en quantité croissante avec la teneur en azote mais également à l'apparition de fortes hétérogénéités de charges induites par la présence simultanée de magnésium et d'azote dans cette maille.