

Master Sciences des Matériaux et Nano-Objets

Examen de Chimie de la Matière Condensée

Cours de T. Gacoin – Janvier 2013

Durée : 2 heures

Merci de répondre le plus succinctement possible aux questions, en indiquant bien le numéro correspondant

Exercice 1

La zirconite (ZrO_2) présente une structure de type fluorine, les cations ayant donc un arrangement de type CFC dont tous les sites tétraédriques sont occupés par des anions. A température ambiante, la structure est distordue et la phase est monoclinique. Elle passe en phase tétragonale à $1170^\circ C$ puis en phase cubique à $2370^\circ C$. La substitution d'une fraction du zirconium par de l'yttrium conduit au composé YSZ pour « Yttrium Stabilized Zirconia » qui a un intérêt technologique considérable. Sa structure est cubique à température ambiante pour une quantité d'Yttrium de l'ordre de 15% molaire.

1. Faire un schéma de la maille de ZrO_2 et donner la coordinance des anions et des cations
2. Faire un schéma succinct des mailles monoclinique et tétragonale. Comment appelle-t-on les différentes structures pouvant être adoptées par un même composé? Quelle explication géométrique simple peut être envisagée pour expliquer l'origine de ces distorsions ?
3. Expliquer le rôle de l'yttrium dans la stabilisation de la structure cubique
4. Donner très schématiquement l'aspect du diagramme de diffraction (poudre) pour les réflexions de type (400) (et permutations) pour les structures tétragonale et cubique.
5. En quoi le composé obtenu a-t-il un intérêt pour les applications que ZrO_2 pur n'a pas?

Exercice 2 – matériaux à propriétés remarquables

1. Silicium : expliquer pourquoi ce composé a pris une importance si particulière dans l'industrie des semi-conducteurs, quels sont ses applications ?
2. ITO ($In_2O_3 : Sn$) : quelle propriété particulière présente ce matériaux, pourquoi y a-t-il des recherche pour trouver d'autres composés de substitution et en citer éventuellement quelques uns.
3. $BaTiO_3$: faire un schéma et nommer la structure de ce composé. Quelle est sa propriété remarquable et en expliquer l'origine microscopique. Quelles sont ses applications ?
4. ZnO est un composé dont la structure stable est de type wurtzite. Pourquoi qualifie-t-on cette structure de « polaire » et pourquoi est-il particulièrement aisé d'obtenir ZnO avec une morphologie de grain anisotrope ?
5. L'or et $CdSe$ ont des propriétés très particulières lorsqu'ils sont considérés sous forme de nanoparticules. Les décrire et en expliquer brièvement l'origine.

Exercice 3

CoAl_2O_4 est un pigment bleu très commun appelé « bleu de cobalt » ou « bleu de Thénard ». Ce composé est de structure spinelle, qui peut être décrite comme un arrangement compact d'anions oxygène au sein duquel $1/8$ des sites tétraédriques et $1/2$ des sites octaédriques sont occupés par les cations.

La synthèse de ce pigment peut se faire par voie solide classique (par calcination des oxydes précurseurs), ou par voie sol-gel qui implique la précipitation de précurseurs en solution suivie d'une étape de calcination. Lors de ce traitement thermique, effectué à l'air, le précipité initialement amorphe et de couleur rose pale devient verdâtre au dessus d'environ 300°C , puis prend une couleur bleu intense au-delà de 700°C .

1. Expliquer brièvement le principe des synthèses par voie solide et par voie sol-gel. A votre avis, pourquoi choisir l'une ou l'autre méthode ?
2. Comment la diffraction des rayons X sur poudre peut-elle renseigner sur l'évolution de la cristallisation et de la microstructure du composé après différentes températures de traitement thermique ? Quelles différences observera-t-on entre la voie solide et la voie sol-gel sur l'évolution des diagrammes de rayons X ? illustrer éventuellement par un schéma simple.
3. Donner l'état d'oxydation des cations dans CoAl_2O_4
4. Donner la configuration électronique des ions cobalt et aluminium, sachant que les atomes ont respectivement 27 et 13 électrons. Quel est le terme spectroscopique fondamental de l'ion cobalt ?
5. Indiquer schématiquement la répartition des électrons dans les orbitales soumises au champ cristallin dans les deux types de sites (configuration haut spin).
6. Le caractère inverse ou normal des spinelles pourrait être expliqué par l'énergie de stabilisation par le champ cristallin. Calculer cette énergie ($\Delta t = 4/9 \cdot \Delta_o$) et conclure. Quels pourraient être selon vous les autres critères qui pourraient également influencer le caractère inverse ou normal ?
7. En rapport avec les règles de sélection des transitions optiques, expliquer l'origine de la couleur bleu intense du pigment et conclure simplement sur le caractère normal ou inverse du spinelle.
8. expliquer l'évolution de couleur observée lors de la synthèse sol-gel au cours du traitement thermique.

Exercice 4

Le schéma ci-dessous présente un procédé de lithographie douce pour élaborer des dépôts structurés de céramiques sur des substrats (par exemple un réseau de lignes). L'idée de base est de partir d'un polymère organique contenant les précurseurs de la céramique (« preceramic polymer ») et de réaliser un dépôt structuré par embossage. Un traitement thermique à haute température permet ensuite la céramisation pour obtenir le matériau final.

1. Comment est fabriqué le tampon en PDMS qui servira à l'embossage ? Qu'est ce qui détermine la résolution des structures imprimables?
2. L'étape (1) d'oxydation de la surface du moule est réalisée par exemple par un traitement plasma sous oxygène, qui va convertir en surface le PDMS en silice. Faire un schéma de la structure chimique de la surface obtenue, puis de cette même surface après silanisation avec le fluoroalkylsilane. A quoi sert cette silanisation ?
3. Dans l'étape (2), pourquoi faut-il chauffer à 120°C et appliquer une pression sur le substrat? Dans l'étape (3), on chauffe à 200°C puis on refroidit avant d'enlever le tampon, pourquoi ?
4. La dernière étape (4) est une étape de pyrolyse à 1500°C. A quoi sert-elle ?
5. Faire un schéma de la microstructure de l'oxyde telle qu'elle pourrait être observée au microscope électronique à balayage. Expliquer
6. Le procédé ne peut manifestement pas être appliqué sur verre. Dire pourquoi et proposer éventuellement d'autres substrats.

