



## Mémoire de Master

Présenté par :

**-Bouchillaouene Thin hinan**

**-Rabhi Dyhia**

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité :*

***Thème :***

# Étude des propriétés structurales et optiques des aérogels d'alumine

**Soutenu le : 12 /10/2020**

**Devant le jury composé de :**

<b>Nom&amp;Prénom</b>	<b>Département d'affiliation</b>	<b>Qualité</b>
M <sup>me</sup> INGRACHEN Daouia	chimie	Président
M <sup>me</sup> AIT AHMED Nadia	chimie	Examineur
M <sup>me</sup> MEDDOURI Melaaaz	chimie	Encadreur

# **REMERCIEMENTS**



## Remerciements

Nous tenons en premier lieu, à remercier Allah le tout puissant de nous avoir donné autant de patience, courage et force, santé pour réaliser ce modeste travail. Dieux merci.

Nos plus sincères remerciements vont à notre chère promotrice madame M.Meddouri de nous avoir proposé ce sujet. Nous tenons à lui exprimer toutes nos gratitudes pour la qualité de son encadrement, pour la confiance qu'elle nous a prodigué pour la direction de ce travail, sans jamais cesser de nous encourager et nous pousser vers les horizons de la recherche scientifique, encore merci pour nous avoir faire bénéficier de ses compétences scientifiques De ses conseils et sa disponibilité.

Nous adressons aussi nos remerciements à madame Ait Ahmed qui a accepté d'être examinatrice de ce modeste travail.

Nous adressons nôtres profonde reconnaissance à madame Ingrachen qui a bien voulu de nous faire l'honneur présidé le jury de ce mémoire.

Ainsi, tout ceux qui ont contribué d'une manière ou d'une autre la réalisation de ce travail, trouve ici l'expression de ma gratitude.

# Dédicaces



Dédicas :

Je dédié ce modeste travail qui est le fruit de plusieurs années d'études a :

Mes chers et respectueux parents en récompense de leurs sacrifices et soutien qui ma servi et me servirait tout au de ma vie.

Ma cher petite sœurs : Maria qui ma toujours soutenu moralement.

Ma grande sœur adorable Thiziri qui ma toujours encouragé durant cette épreuve et par sa présence sans cesse et immense apport pour mon avancement et son mari Hamza sans oublier leur petite fille nour.

Mon cher frère : Tarik, qui ma toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études.

Mon grand frère lamine et ces enfants massinas et malak

Ma chère binôme dyhia pour son soutien et courage.

Et je remercie toutes les personnes chères à mon cœur

Thin hinan



**Dédicace.**

Je remercie dieu de m'avoir aidé et illuminé ma voie vers le savoir et l'éducation, et qui a permis que ce modeste travail voit le jour.

Puis je dédié ce travail a :

Ma très chère maman SORAYA pour tout son amour et son dévouement, a mon cher père MALEK qui a toujours été la pour moi et qui ma donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.

Mes adorables sœurs Tiziri, Tinhinane, Djeda pour leurs soutient moral et leurs sacrifices tout le long de ma formation.

Ma chère copine et binôme tinhinane merci pour ton soutien et aide, courage que dieu te protège.

Ma grande mère, mes cousins, cousines.

Mes chers amis présents en Algérie ou bien hors pays.

Dyhia rabhi.

## Liste des abréviations

CC : cubique centré.

Cfc : cubique a face centré.

hcp : hexagonal compacte primitive.

$\lambda_{ex}$  : Longueur d'onde d'excitation.

M : atome métallique.

ATR : Réflectane totale atténuée.

**Tableau 1.1 :** Tableau récapitulatif des structures des polymorphes de l'alumine.

**Tableau 1.2 :** Propriétés de l'alumine.

**Tableau 3.1 :** Valeurs des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  la taille des cristallites  $D$ , volume  $V$ .



**Figure 1.1:** Séquence de déshydratation et transformation des alumines à partir des d'aluminium. Les notations hcp et fcc se réfèrent à la structure du sous-réseau d'oxygène).

**Figure 1.2:** Maille élémentaire de l'alumine- $\alpha$ .hydroxydes

**Figure 1.3:** Empilement d'octaèdres  $AlO_6$  dans l'alumine- $\alpha$ .

**Figure 1.4 :** Maille élémentaire de l'alumine- $\gamma$ .

**Figure 1.5:** Empilement d'octaèdres  $AlO_6$  et de tétraèdres  $AlO_4$  dans l'alumine- $\gamma$ .

**Figure 1.6:** Maille élémentaire de l'alumine- $\theta$ .

**Figure 1.7 :** Maille élémentaire de l'alumine- $\kappa$ .

**Figure 1.8 :** Empilement d'octaèdres  $AlO_6$  et de tétraèdres  $AlO_4$  dans l'alumine- $\kappa$ .

**Figure 1.9:** Structure cristallographique de la boehmite (les atomes rouges, bleus et gris correspondent à l'oxygène, l'aluminium et l'hydrogène respectivement). Le parallélépipède jaune représentant la maille élémentaire.

**Figure 1.10 :** Structure de la bande directe d'alumine.

**Figure 2.1 :** Etapes du processus sol-gel [46].

**Figure 2.2 :** Exemple d'une réaction d'alcoxolation.

**Figure 2.3 :** Exemple d'oxolation.

**Figure 2.4 :** Evolution avec le temps, de la viscosité et de la constante élastique du gel [49, 50].

**Figure 2.5 :** Séchage supercritique et séchage conventionnel.

**Figure 2.6 :** Diagramme de phase d'un composé pur [53].

**Figure 2.7 :** schématisation de la structure interne d'un aérogel [54].

**Figure 2.8 :** DRX par une famille de plans réticulaires espacés de distance  $d$ .

**Figure 2.9:** Représentation schématique d'une raie de diffraction (loi de Scherrer).

**Figure 2.10:** Principe de fonctionnement de la spectroscopie FT-IR [61].

**Figure 2.11 :** Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau [62].

**Figure 2.12.** Principe de base de la photoluminescence [64].

**Figure 3.1 :** Diffractogramme des rayons X de la boehmite ( $\text{AlOOH}$ ).

**Figure 3.2 :** Spectre ATR de poudre de la Boehmite.

**Figure 3.3:** Spectre d'absorption optique de la boehmite.

**Figure 3.4:** Spectres de photoluminescence de la boehmite pure et dopée ( $\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$ ).

**Figure 3.5 :** Spectre de photoluminescence de la boehmite ( $\lambda_{ex} = 240 \text{ nm}$ ).

# **Table de matière**

## Table de matière

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre 1 : Propriétés de l'oxyde d'aluminium</b>	
<b>1.1. Introduction</b> .....	3
<b>1.2. propriétés structurales</b> .....	3
1.2.1. phase alpha ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	4
1.2.2. Phase gamma ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	5
1.2.3. Phases êta ( $\eta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), delta ( $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) et thêta ( $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	6
1.2.4. Phase kappa ( $\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	6
1.2.5. La boehmite ( $\gamma$ -AlOOH).....	7
<b>1.3. Propriétés électroniques</b> .....	8
<b>1.4. Propriétés optiques</b> .....	9
<b>1.5. Défauts de structure dans les alumines</b> .....	10
<b>1.6. Domaines d'application de l'alumine</b> .....	11
<b>Chapitre 2 : technique d'élaboration et de caractérisation</b>	
<b>2.1. Méthodes d'élaboration</b> .....	12
2.1.1. Méthode de mécano-synthèse.....	12
2.1.2. Méthode hydrothermale.....	12
2.1.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	12
2.1.4. Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	13
2.1.5. Méthode de combustion.....	13
2.1.6. Méthode Sol-Gel .....	13
<b>2.2. Procédé sol-gel</b> .....	13
2.2.1. Historique et Définitions.....	13
2.2.2. Les étapes du sol-gel.....	14

## Table de matière

2.2.3.	Mécanismes réactionnels dans le procédé sol-gel.....	15
2.2.3.1.	Hydrolyse.....	16
2.2.3.2.	Condensation.....	16
2.2.4.	Transition sol-gel.....	18
2.2.5.	Séchage.....	19
2.2.5.1.	Séchage conventionnel.....	20
2.2.5.2.	Séchage supercritique.....	20
2.2.6.	Matériau final.....	21
2.2.7.	Avantages et inconvénients du sol-gel.....	22
2.2.7.1.	Avantages du sol-gel.....	22
2.2.7.2.	Inconvénients du sol-gel.....	22
<b>2.3.</b>	<b>Technique de caractérisation.....</b>	<b>23</b>
2.3.1.	Diffraction des rayons X (DRX).....	23
2.3.2.	Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (FT-IR).....	25
2.3.3.	Spectrophotomètre UV-VISIBLE.....	26
2.3.4.	Photoluminescence.....	27
 <b>Chapitre 3 : Synthèse bibliographique des résultats expérimentaux obtenus sur l'étude des propriétés structurales et optiques de l'alumine</b>		
<b>3.1.</b>	<b>Synthèse de poudres nanométriques à base d'aluminium.....</b>	<b>29</b>
<b>3.2.</b>	<b>Elaboration d'aérogel de la boehmite par M. Ahlam et B. EL Hachemi....</b>	<b>30</b>
<b>3.3.</b>	<b>Caractérisation structurales et optiques de la boehmite.....</b>	<b>30</b>
3.3.1.	Propriétés structurales.....	30
3.3.2.	Propriétés vibrationnelles (ATR ou FTIR).....	32

## **Table de matière**

3.3.3. Propriétés optiques.....	32
3.3.3.1.Spectrophotomètre UV-Visible.....	32
3.3.3.2. La photoluminescence (PL).....	33
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>36</b>

# **Introduction générale**

## *Introduction générale*

L'importance scientifique et économique accordée aux nanomatériaux vues leurs propriétés particulières, constitue un facteur stimulant pour l'élaboration, la caractérisation et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques. De nombreux matériaux font actuellement l'objet de recherche visant à les produire sous forme de nanoparticules qui peuvent être obtenus sous différents états (sous forme de poudre, aérosol ou gel...). Les nanomatériaux des oxydes métalliques de dimension et formes bien contrôlées ont reçu une attention particulière dans les domaines de synthèse des matériaux et fabrication de composants optoélectroniques. Parmi ces oxydes, l'oxyde d'aluminium, [1] dit alumine, est un matériau avec un fort potentiel d'application en raison de ses propriétés mécaniques et électroniques. On le retrouve dans le domaine de la catalyse, en tant que catalyseur ou support [2], en microélectronique en raison de sa forte permittivité électrique et de son gap élevé [3]. Il est aussi utilisé comme protection contre la corrosion [4] ou bien en optique [5] comme capteur sous la forme de films minces. Pour toutes ces applications, la morphologie et la microstructure de l'oxyde revêtent une grande importance [6]. Le terme générique d'alumine regroupe sous une même dénomination de nombreuses phases métastables qui apparaissent lors de la croissance de l'oxyde à partir d'aluminium pur [7] ou par déshydratation d'hydroxydes d'aluminium [8].

Les propriétés physiques de l'oxyde d'aluminium sont fortement liées aux méthodes de préparation. Il existe une très grande variété de techniques d'élaboration des poudres de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nous citons à titre d'exemple, la méthode solvo-hydrothermale, la méthode de mécano-synthèse, et méthode sol-gel.

Le procédé sol-gel offre de nombreuses méthodes à tous pour fabriquer des matériaux de plus grandes homogénéités et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Cette technique a été largement utilisée pour élaborer des catalyseurs, des verres ordinaires mais surtout hybrides, des céramiques, des dépôts en couches minces, des monolithes et des aérogels.

L'objectif de notre travail repose sur l'étude des propriétés structurales, morphologiques et optiques des poudres d'aérogel d'alumine.



## ***Introduction générale***

Le manuscrit est composé d'une introduction, trois chapitres et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à la description des propriétés structurales, électroniques et optiques des poudres d'alumine ainsi que ses applications dans différents domaines.

Dans le deuxième chapitre, on présente quelques méthodes d'élaboration de l'oxyde d'alumine et l'accent a été mis sur le procédé sol-gel modifié.

Le troisième chapitre de ce mémoire expose une synthèse des résultats expérimentaux obtenus sur l'étude des propriétés structurales et optiques des poudres d'alumine.

Enfin, on termine avec une conclusion générale et des références bibliographiques.

# **Chapitre 1**

## **Propriétés de l'oxyde d'aluminium**

# Chapitre 1

## Propriétés de l'oxyde d'aluminium

### 1.1 Introduction

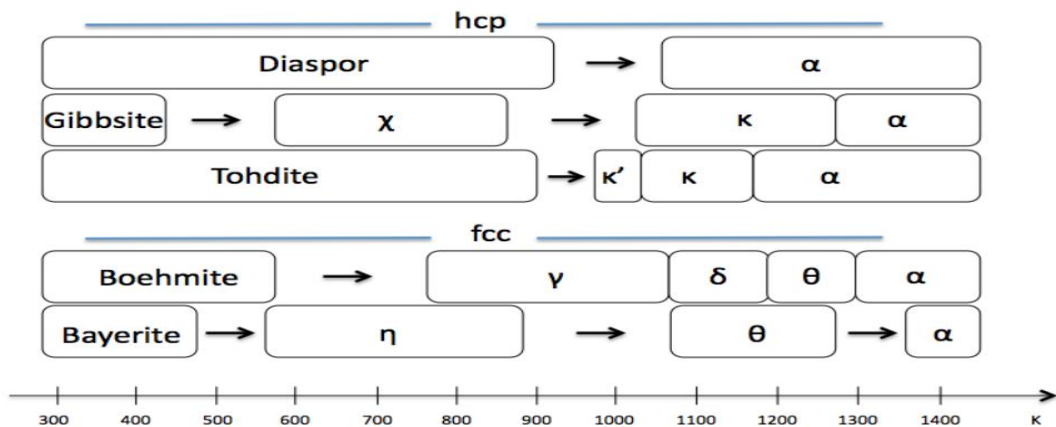
Le terme alumine est utilisé très généralement et indifféremment pour les matériaux alumineux, aussi bien pour les oxydes d'aluminium anhydres qu'hydratés ou amorphes ou cristallisés, sans distinction des phases présentes [9]. Ainsi plus de vingt-cinq variétés ont pu être décrites. Certains oxydes mixtes, plus proches des aluminates sont aussi regroupés sous la dénomination d'alumine [10,11].

L'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est un matériau céramique intéressant pour ses propriétés intrinsèques de dureté, de stabilité thermique et d'isolation électrique [12]. L'alumine ou oxyde d'aluminium existe à l'état naturel dans la bauxite sous forme d'alumine hydratée (40 à 60%) mélangée à la silice et à l'oxyde de fer (ou hydroxydes) ce qui lui confère sa couleur rouge [13]. Les hydroxydes d'alumine cristallisés diffèrent entre eux, notamment par leur structure atomique et par leurs teneurs en eau [13].

### 1. 2. Propriétés structurales

L'alumine présente différentes variétés allotropiques : une phase stable ( $(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$ ), plusieurs phases métastables ( $\eta, \gamma, \delta, \theta, \kappa$ ) et amorphe [14].

Les phases métastables sont souvent considérées comme des alumines de transition (à basse température). Les phases métastables peuvent être obtenues par déshydratation partielle des hydroxydes d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) gibbsite, bayerite ou  $\text{AlO}(\text{OH})$  boehmite, diaspore). Les phases  $\alpha, \gamma, \delta, \theta$  et  $\kappa$  sont observables sous forme d'alumine pur, tandis que les autres ( $\epsilon, \eta, \chi$ ) ne le sont uniquement qu'en présence d'ajouts tels que le zircon ( $\text{ZrO}_2$ ), des silicates ( $\text{SiO}_4$ ) et des alcalins [14]. Ainsi, durant la déshydratation des hydroxydes d'aluminium, hormis dans le cas de la diaspore  $\alpha - \text{AlOOH}$ , nous pouvons voir une succession de polymorphes, comme illustré sur la figure 1.1.

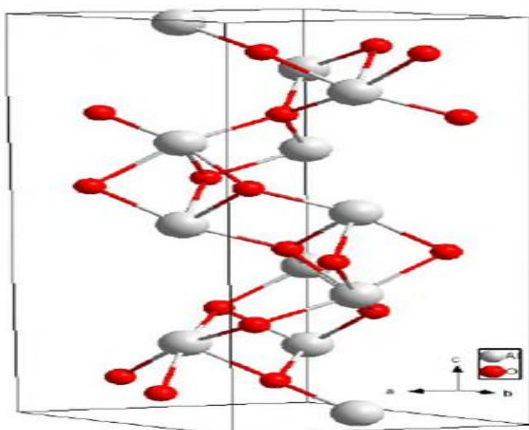


**Figure 1.1:** Séquence de déshydratation et transformation des alumines à partir des hydroxydes d'aluminium [15, 16]. Les notations hcp et fcc se réfèrent à la structure du sous-réseau d'oxygène).

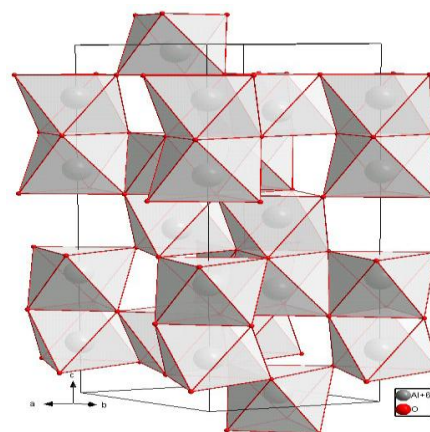
### 1.2.1 Phase alpha ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

L'alumine stable  $\alpha$  ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) cristallise selon une structure rhomboédrique. Son groupe d'espace est  $R\bar{3}C$  avec des paramètres de mailles  $a = 4,75 \text{ \AA}$  et  $c = 12,97 \text{ \AA}$ .

Les ions  $O^{2-}$  forment un empilement hexagonal compact et les cations  $Al^{+3}$  occupent 2/3 des sites octaédriques AlO<sub>6</sub>, comme nous pouvons le voir sur les figures 1.2 et 1.3. Cette phase est stable au-delà de 1150°C. La transformation qui aboutit à sa formation est exothermique et irréversible [17].



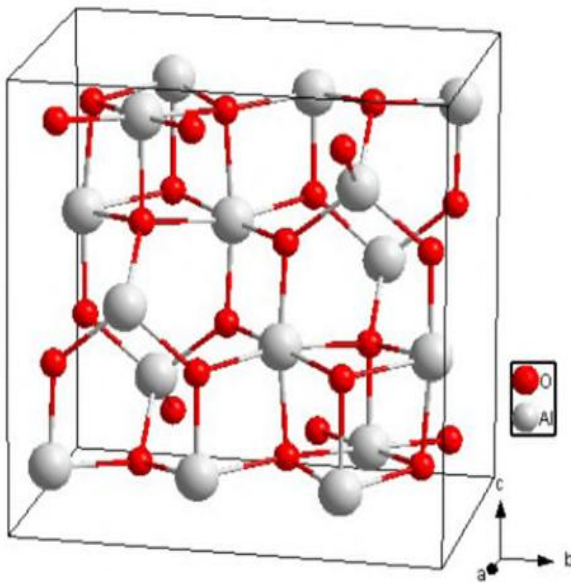
**Figure 1.2:** Maille élémentaire de l'alumine- $\alpha$  [18].



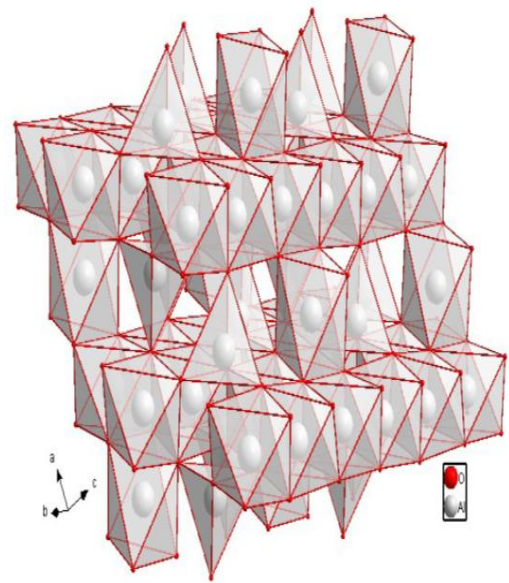
**Figure 1.3:** Empilement d'octaèdres AlO<sub>6</sub> dans l'alumine- $\alpha$  [18].

### 1.2.2. Phase gamma ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Malgré les études effectuées depuis de nombreuses années, la phase "γ" n'est pas complètement déterminée et plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature [19, 20, 21]. Les diffractogrammes obtenus par rayons X montrent que la phase doit être proche de la structure cubique spinelle avec des lacunes d'aluminium pour obtenir la stoechiométrie de l'alumine. Cependant, il apparaît qu'un des points de discussion de cette structure porte sur le fait que certains atomes d'aluminium occupent des sites cristallographiques n'appartenant pas à la symétrie cubique spinelle. Le paramètre de maille de cette structure est  $a = 7.9 \text{ \AA}$ . La structure cubique non-spinelle proposée par Krokidis[22] dont la maille élémentaire est monoclinique (figure 1.4). Les paramètres de maille sont  $a = 5,587 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,413 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,068 \text{ \AA}$  et  $\beta = 90,59^\circ$  [21].



**Figure 1.4 :** Maille élémentaire de l'alumine- $\gamma$  [18].



**Figure 1.5:** Empilement d'octaèdres  $\text{AlO}_6$  et de tétraèdres  $\text{AlO}_4$  dans l'alumine- $\gamma$  [18].

Comme présenté sur la figure 1.5, la structure peut être vue comme une superposition de deux types de plans. Un plan composé d'octaèdres se partageant des arêtes, et quelques sites non-occupés. Un deuxième plan composé de tétraèdres qui se placent à l'aplomb des sites non-occupés et ne partagent que leurs sommets avec les autres polyèdres, et d'octaèdres ne partageant que leurs arêtes avec leurs homologues des autres plans.

### 1.2.3. Phases êta ( $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), delta ( $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et thêta ( $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Sont composées d'un sous réseau d'oxygène en empilement cubique compact, avec des distributions différentes d'une phase à l'autre des ions  $\text{Al}^{3+}$  dans les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques, qui s'ordonnent progressivement avant d'évoluer vers la phase alpha.

La phase  $\theta$  cristallise dans le système monoclinique et repose sur quatre paramètres cristallins  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\beta$  qui sont :  $a = 11,85 \text{ \AA}$ ,  $b = 2,904 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,622 \text{ \AA}$  et  $\beta = 103,8^\circ$  [23]. La maille élémentaire de la phase  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  est représentée sur la figure 1.6.

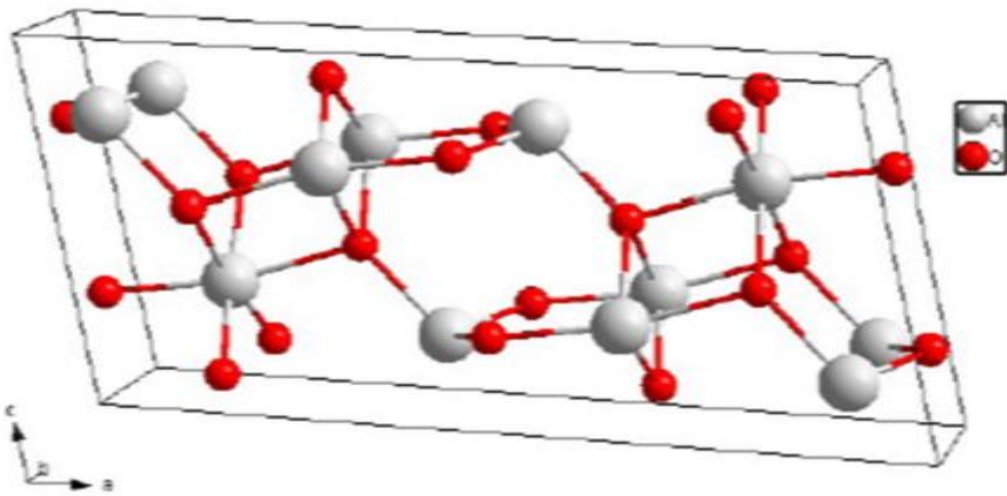
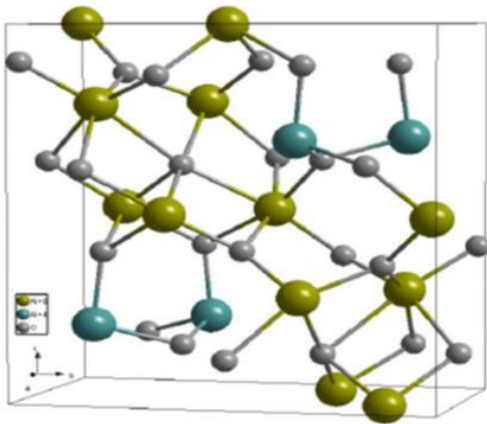


Figure 1.6: Maille élémentaire de l'alumine- $\theta$  [18].

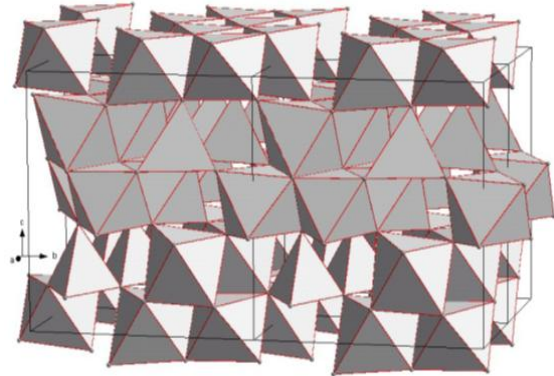
### 1.2.4. Phase kappa ( $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

L'alumine  $\kappa$  cristallise dans le système orthorhombique. La structure a été complètement définie par Ollivier et al. [24] et les paramètres de maille sont :  $a = 4,8437 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,33 \text{ \AA}$  et  $c = 8,9547 \text{ \AA}$ . Dans cette structure présentée sur la figure 1.7, les atomes d'aluminium occupent trois sites octaédriques pour un site tétraédrique.

Dans cette structure (figure 1.8), nous voyons que l'empilement des polyèdres de coordination composés de tétraèdres et d'octaèdres s'ordonne en couches successives [24].



**Figure 1.7** : Maille élémentaire de l'alumine-κ [20].



**Figure 1.8** : Empilement d'octaèdres  $AlO_6$  et de tétraèdres  $AlO_4$  dans l'alumine-κ [20].

Le tableau 1.1 récapitule les principales caractéristiques des structures des polymorphes de l'alumine.

**Tableau 1.1** : Tableau récapitulatif des structures des polymorphes de l'alumine.

	Maille	Symétrie	Atome/ maille	Structure S/R oxygène	Coordinnence oxygène	Site Cristallographique	Octa: Tétra
$\alpha-Al_2O_3$	Hexagonal	$R\bar{3}c$	30	Hcp	4	O : 1 ; Al : 1	1 : 0
$\theta-Al_2O_3$	Monoclinique	C2/m	20	Cfc	3 et 4	O : 3 ; Al : 2	1 : 1
$\gamma-Al_2O_3$	Monoclinique	P21/m	40	Cfc	3 et 4	O : 8 ; Al : 6	2 : 1
$\kappa-Al_2O_3$	Orthorhombique	Pna21	40	Hcp	3, 4 et 5	O : 6 ; Al : 4	3 : 1

### 1.2.5. La boehmite ( $\gamma-AlOOH$ )

La boehmite cristallise dans la phase orthorhombique ( $\gamma-AlOOH$ ) dont les paramètres de maille sont  $a = 2,87 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,69 \text{ \AA}$ ). La structure de la boehmite contient des atomes d'aluminium situés dans les sites octaédriques (forment des couches très complexes figure 1.9). Les atomes d'hydrogène sont présents dans des groupes d'hydroxyles (attachés avec les atomes d'oxygène en dessus et en dessous des couches). Par contre, les atomes d'oxygène sont empilés dans une structure cubique centrée (CC) [25].

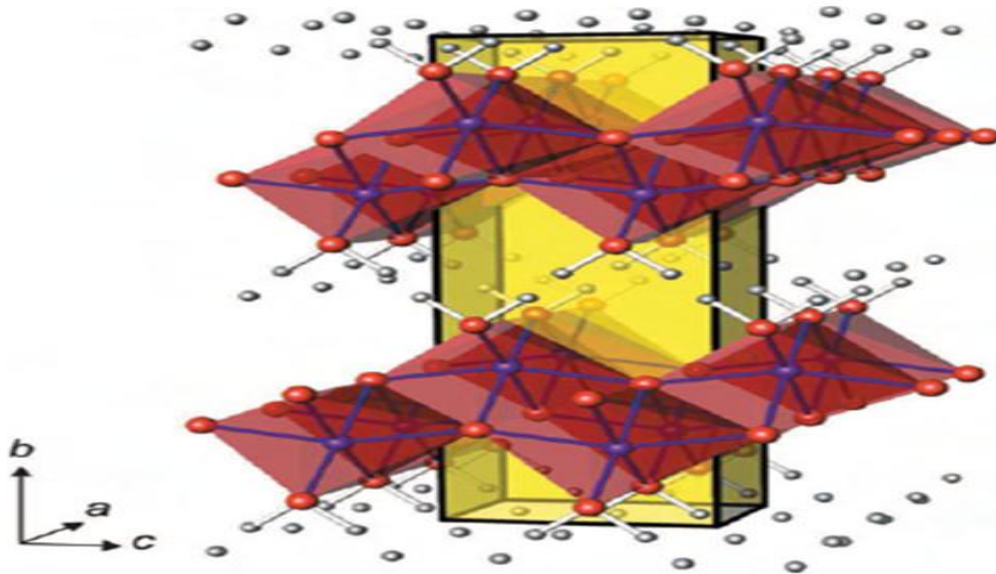
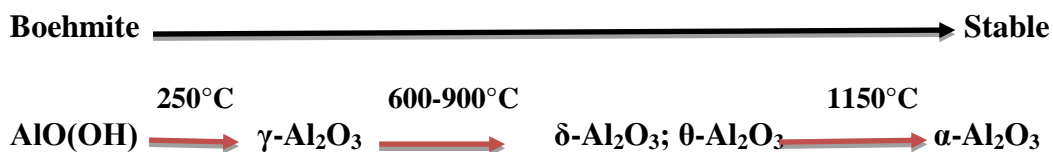


Figure 1.9: Structure cristallographique de la boehmite (les atomes rouges, bleus et gris correspondent à l'oxygène, l'aluminium et l'hydrogène respectivement). Le parallélépipède jaune représentant la maille élémentaire [26].

En général, la boehmite se transforme en une phase solide plus stable. Cette évolution implique des modifications chimiques, des transformations cristallographiques de la matière solide et une réorganisation du réseau du solide ainsi que de la géométrie des porosités. La formation des phases métastables peut avoir lieu (phase cristalline de transition ou phase vitreuse) avant la cristallisation de la phase thermodynamiquement la plus stable. Les phases de transitions formées lors du chauffage de la boehmite sont généralement les suivantes [27] :



### 1.3. Propriétés électroniques

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et d'aluminium sont :

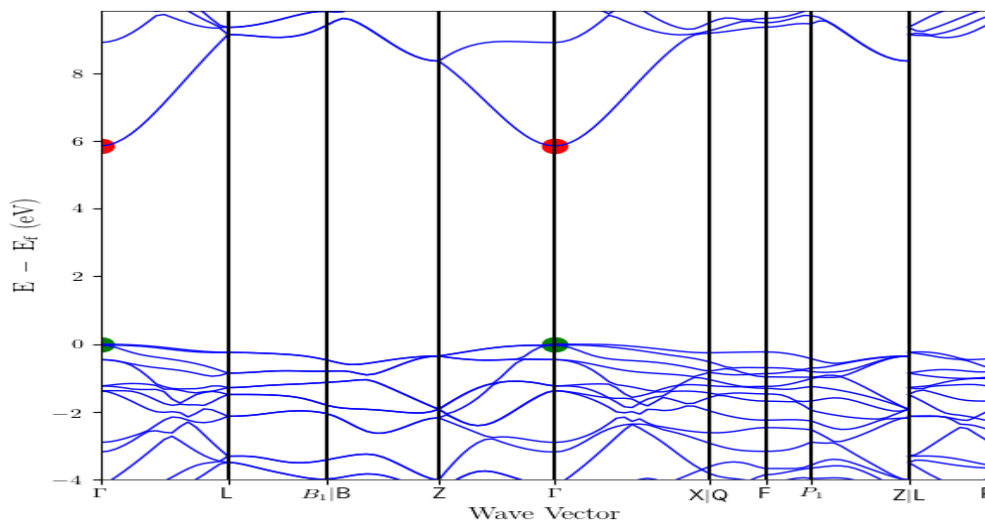




## Chapitre 1 Propriétés et synthèse de l'oxyde d'aluminium

L'alumine fait partie du groupe des oxydes métalliques isolants possédant une bande interdite (gap) large et directe de 5,99 eV [28]. Pour l'alumine- $\alpha$  la structure la plus stable donne un gap direct de 8,8 eV [21]. Pour  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  c'est entre 7 et 8,7 eV [29,30] et pour l'amorphe, elle est entre 5,1 et 7,1 eV [22]. L'alumine de transition ( $\theta$ ) montre une bande interdite indirecte de 4.64 eV [30]. Le rôle principal dans la modification de la bande interdite appartient à un décalage du bas de la bande de conduction en fonction de la forme cristalline de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Les états de valence se composent de deux bandes : la plus basse en énergie est associée à l'orbitale 2s de l'oxygène et la plus haute en énergie est composée essentiellement des orbitales 2p de l'oxygène hybridées avec les orbitales 3s et 3p de l'aluminium dans les basses énergies de la bande, le haut de la bande ayant essentiellement un caractère O (2p). La bande de conduction tient son caractère des orbitales Al (3s) avec une petite contribution de O (2p). Enfin, certaines études montrent une faible participation des orbitales (3d) de l'aluminium dans la liaison chimique [31, 32,33].



**Figure 1.10** : Structure de la bande directe d'alumine [34].

### 1.4. Propriétés optiques

La largeur de la bande interdite fait que, l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est transparent dans l'UV- visible. De plus, c'est un matériau avec un indice de réfraction élevé de 1,76 (tableau 1.2). Parmi les phases cristallines, c'est la phase  $\alpha$  qui possède le plus grand indice de réfraction (1,78).

Les principales propriétés chimiques et physiques de l'alumine sont regroupées dans le tableau 1.2 [35]

## Chapitre 1 Propriétés et synthèse de l'oxyde d'aluminium

**Tableau 1.2 :** Propriétés de l'alumine [30].

<b>Propriétés chimiques</b>	
Formule brute	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Isomères]
Masse molaire	101,9613 ± 0,0009 g·mol <sup>-1</sup> , Al 52,93 %, O 47,07 %,
Energie de gap	5.99 eV
<b>Propriétés physiques</b>	
T° fusion	2 054 °C
T° ébullition	3 000 °C
Masse volumique	3,97 g.cm <sup>-3</sup>
Conductivité thermique	10,9 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> (500 °C) ; 6,2 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> (1000 °C)
Densité	3.98g/cm <sup>3</sup>
Indice de réfraction	1.76 à 1.77
Chaleur massique à 25°C	0.79 J/g.°C.
Conductivité thermique à 25°C	46 J/m.s. °C
Résistance au choc thermique	500 K <sup>-1</sup>

### **1.5. Défauts de structure dans les alumines :**

On rencontre généralement dans les cristaux des imperfections locales (lacunes, insertions, dislocations...). Les lacunes se forment lorsqu'un atome quitte un nœud du réseau pour aller sur un site en surface (défaut de Schottky) ou en position interstitielle (défaut de Frenkel). Il existe également des composés non stœchiométriques (défaut de Wagner).

A ces défauts ponctuels s'ajoutent ceux Crès par la présence d'atomes étrangers dans le cristal (impureté substitutionnelle si cet atome prend la place d'un atome de la matrice ou interstitielle s'il se place dans un vide de la maille). Ces impuretés affectent les propriétés du cristal (propriétés optiques, conductivité électrique, luminescence...).

De nombreuses études ont mis en évidence ces défauts et particulièrement dans la phase alpha où les plus répandus sont de type Schottky [36-37]. Il existe aussi des défauts ionisés comme les lacunes d'aluminium et d'oxygène [9]. Les lacunes facilitent la diffusion des espèces dans les solides et les discontinuités réticulaires (pièges associés à des impuretés substitutionnelles) ont également un rôle dans les phénomènes de diffusion. La mise en évidence de certains types de défauts dans le réseau des alumines de transition devrait permettre de comprendre et

## *Chapitre 1 Propriétés et synthèse de l'oxyde d'aluminium*

d'expliquer le comportement de ces défauts dans certains milieux sous des sollicitations extérieures (température, pression, lumière).

### **1.6. Domaines d'application de l'alumine [38] :**

L'alumine est une céramique très utilisée dans les applications suivantes :

- Chimique : utilisation comme barrière anti diffusion pour protéger le substrat contre un environnement hostile ou corrosif.
- Mécanique : protection contre l'usure et l'érosion par des particules solides.
- Thermique : couche de protection thermique.
- Corrosion et oxydation : protection de l'acier contre la corrosion à haute température.
- Electronique : couche de passivation, oxyde de grille, masquage en photolithographie.
- Optique : réalisation de guide d'onde optique dans le visible et l'infrarouge et protection des capteurs solaires.
- Biomatérial : films biocompatibles pour des applications orthopédiques.

## **Chapitre 2**

# **Techniques d'élaboration et de caractérisation**

## Chapitre 2

### Techniques d'élaboration et de caractérisation

Les poudres d'alumine sont élaborées en utilisant une grande variété de méthodes. Aujourd'hui, l'enjeu scientifique et technique se situe au niveau de l'élaboration de nanopoudres où la diminution en taille des particules vient en priorité. Le but de cette partie à visé bibliographique sera d'exposer les notions de base concernant le procédé sol-gel utilisé pour l'élaboration des poudres d'alumine. Les méthodes de caractérisations structurales et optiques seront présentées dans la dernière partie de ce chapitre.

#### 2.1. Méthodes d'élaboration

Il existe plusieurs méthodes utilisées pour la synthèse d'oxyde d'aluminium nanostructuré (nanoparticules, poudres, couches minces, matériaux nano-poreux,...) qui peuvent être mécaniques, chimiques ou physiques. On citera, ci-après, quelques-unes :

##### 2.1.1. Méthode de mécano-synthèse

Cette technique consiste à broyer des matériaux micrométriques avec des balles en céramique soumises à une forte agitation. La matière est alors raffinée jusqu'à l'obtention d'une poudre nanométrique.

##### 2.1.2. Méthode hydrothermale

Cette méthode met en jeu des réactions chimiques d'un précurseur d'aluminium dans des solvants aqueux (méthode hydrothermale) ou organiques (méthode solvothermale) à des températures et des pressions contrôlées.

##### 2.1.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Cette méthode est utilisée pour élaborer des films minces avec une taille de grain contrôlée. Elle implique une réaction chimique dont un matériau en phase vapeur est condensé pour former un matériau en phase solide [39].

## Chapitre 2 Techniques d'élaboration et de caractérisation

### **2.1.4. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)**

Cette technique ne met pas en jeu des réactions chimiques, le matériau est évaporé puis condensé sur un substrat qui peut être chauffé ou non. Elle est utilisée pour la synthèse de films ou de fils [40].

### **2.1.5. Méthode de combustion**

C'est la technique où les précurseurs sont décomposés thermiquement dans une flamme.

**2.1.6. Méthode Sol-Gel :** c'est un procédé simple de synthèse de divers matériaux nanométriques. C'est le procédé utilisé dans le présent travail pour la synthèse des aérogels d'alumine.

### **2.2. Procédé Sol-gel :**

C'est un procédé simple de synthèse de nombreuses céramiques et matériaux nanométriques.

C'est le procédé utilisé dans le présent travail pour la synthèse des aérogels d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et par conséquent, ce procédé sera décrit en détail dans la suite de ce chapitre.

#### **2.2.1. Historique et Définitions :**

Les bases du procédé sol-gel ont été découvertes en 1845 par J. J. Ebelmen mais ce procédé n'a pas été exploité avant le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle. La première utilisation industrielle date des années 1930 par la firme allemande Schott, avec un brevet sur la fabrication de rétroviseur en 1939 [41]. Ce procédé permet d'obtenir des matériaux inorganiques le plus souvent par des réactions d'hydrolyse et de condensation d'alcoxydes métalliques ou autres dérivés organométalliques à des températures relativement faibles en comparaison avec l'habituelle technologie céramique ou verrière. Elle permet par exemple d'obtenir des matériaux parfaitement transparents, de porosité contrôlable, qui peuvent être dopés avec diverses substances afin de leur conférer des propriétés optiques spécifiques [42]. Ce procédé reste toutefois réservé aux applications requérant un minimum de technicité suite au coût relativement élevé des précurseurs. Par comparaison, un verre de silice réalisé par voie sol-gel coûte 100 fois plus que son équivalent obtenu par fusion [43].

Un *sol* est défini comme une dispersion colloïdale dans un gaz ou un liquide. Il met en jeu des particules (1-100 nm) en suspension dans un solvant. Le terme *gel* désigne une structure solide expansée dans un milieu fluide. Cette organisation solide résulte de l'agglomération des

## **Chapitre 2 Techniques d'élaboration et de caractérisation**

particules du sol en un amas macroscopique. On parlera d'aérosol ou d'aérogel pour qualifier respectivement un sol ou un gel en milieu gazeux. Le procédé sol-gel désigne une méthode d'élaboration qui met en jeu un sol et un gel successivement.

Cette technique a été largement utilisée pour élaborer des catalyseurs, des verres, des céramiques, des dépôts en couches mince et des fibres [44,45].

### **2.2.2. Les étapes du sol-gel :**

Le procédé sol-gel consiste à réaliser une solution stable contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions au sein de laquelle réside le solvant initial. Les étapes principales dans un procédé sol-gel sont :

Etape 1 : Préparation de la solution (étape physico-chimique)

Etape 2 : Formation de gel

Etape 3 : Vieillissement du gel

Etape 4 : Séchage (conventionnel -supercritique)

Etape 5 : traitement thermique (densification)

Ces étapes sont illustrées sur la figure 2.1 [46].

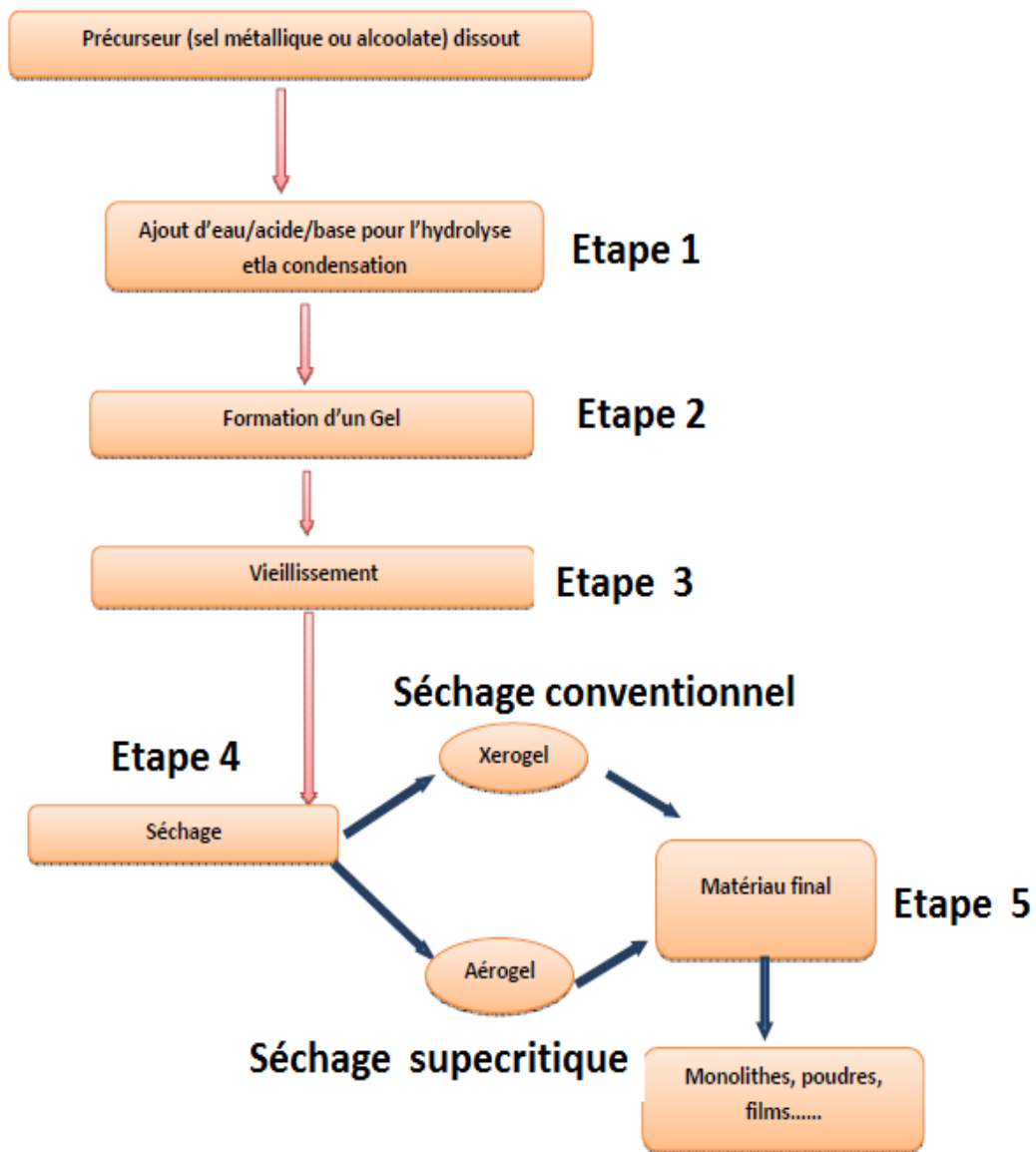


Figure 2.1:Etapes du processus sol-gel [46].

### 2.2.3. Mécanismes réactionnels dans le procédé sol-gel

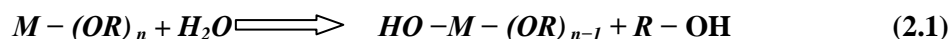
Les réactions dans le procédé sol-gel démarrent au moment de l'introduction des précurseurs dans une solution contenant essentiellement un solvant. Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :



## Chapitre 2 Techniques d'élaboration et de caractérisation

### 2.2.3.1. Hydrolyse :

Appelée aussi étape d'activation, l'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile. Elle commence lors de l'introduction de l'eau ou bien d'un mélange eau/alcool dans la solution contenant le précurseur. D'une façon générale la réaction d'hydrolyse se définit simplement par la formation d'un lien M-OH sur le précurseur comme il est présenté ci-dessous :



Ou bien :



Si le précurseur est un alcoxyde alors M et R, représenteront respectivement un atome et un groupement alkyle de type  $C_nH_{2n+1}$ . Par contre, si ce dernier est un sel métallique alors M et R représenteront respectivement un cation métallique et un anion qui lui est associé.

On observe une consommation d'eau et une libération d'alcool dans ce genre de réaction pour former des monomères réactifs. A l'issue de l'hydrolyse, la sphère de coordination du métal est modifiée, mais sa coordinence reste inchangée. La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique. Au cours de cette étape on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation qui sera l'objet de la section suivante [47].

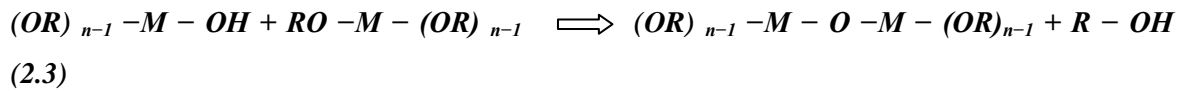
### 2.2.3.2. Condensation

Appelée aussi étape de propagation qui commence dès la formation des groupements hydroxo (avant même que l'hydrolyse ne soit complètement achevée). La réaction d'hydrolyse peut être influencée par différents paramètres comme la nature du catalyseur, le pH et le taux d'hydrolyse [48]. Lorsque deux alcoxydes sont partiellement ou totalement hydrolysés, ils peuvent réagir entre eux suivant des réactions de substitution nucléophile (les ligands hydroxyles (-OH) sont de bons groupes nucléophiles) pour permettre la croissance des chaînes par formation de ponts M-O-M par élimination d'eau ( $H_2O$ ) ou d'alcool (ROH) via une réaction d'oxolation ou d'alcoxolation.

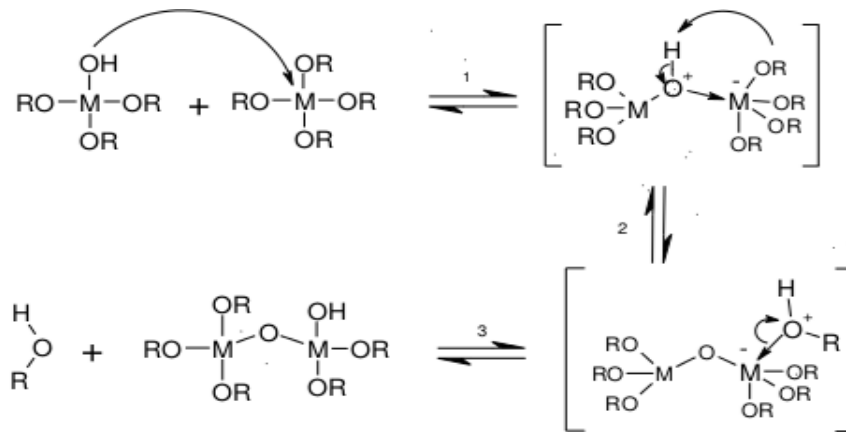
## Chapitre 2 Techniques d'élaboration et de caractérisation

### ➤ Alcoxolation :

La réaction s'établit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un est partiellement hydrolysé et l'autre non hydrolysé suivant la réaction suivante :

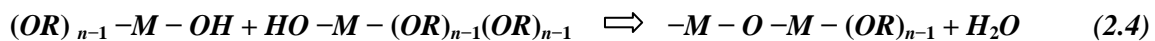


On peut donner un exemple, représenté dans la figure suivante, d'une alcoxolation qui se produit entre un alcoxyde hydrolysé de type  $M(OR)_3(OH)$  et un autre non hydrolysé de type  $M(OR)_4$  :



**Figure 2.2 :** Exemple d'une réaction d'alcoxolation.

➤ **Oxolation :** Appelée aussi déshydratation, elle se produit entre deux alcoxydes métalliques partiellement hydrolysés. C'est la même réaction que l'alcoxolation mais avec élimination d'une molécule d'eau.



On peut citer comme exemple deux alcoxydes métalliques hydrolysés, comme le montre la figure 2.3, ci-après.

## Chapitre 2 Techniques d'élaboration et de caractérisation

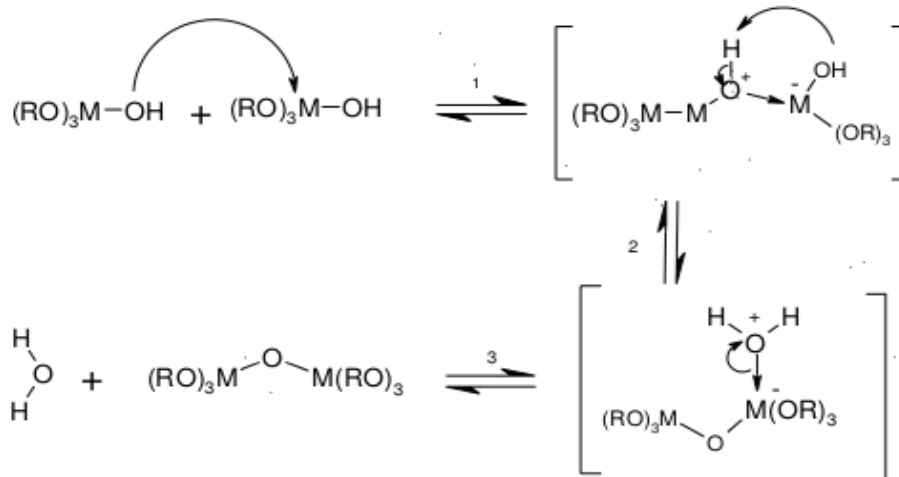
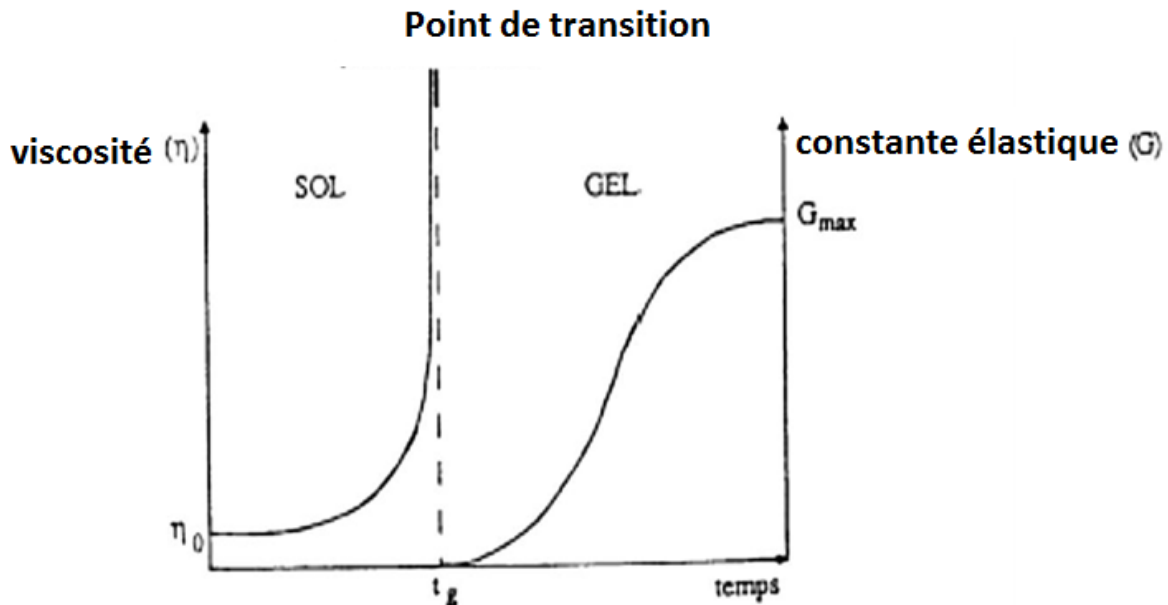


Figure 2.3 : Exemple d'oxolation.

### 2.2.4. Transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques dont la taille croît avec le temps sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient infinie : c'est le point de transition sol-gel. Ce point est illustré sur la figure 2.4 [49, 50].

A partir de cet instant, l'amas infini appelé « fraction gel » continue à grossir en incorporant des groupes polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons sont utilisées, le gel est formé.

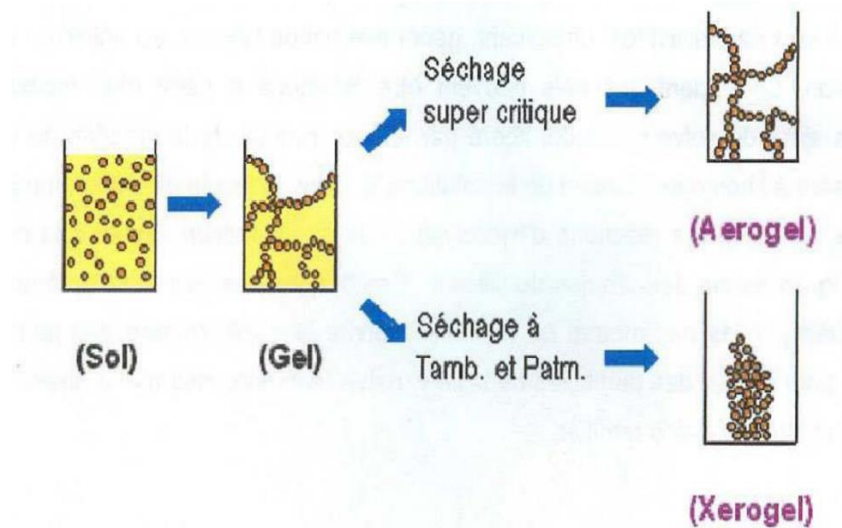


**Figure 2.4 :** Evolution avec le temps, de la viscosité et de la constante élastique du gel [49, 50].

Le point  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte.

### 2.2.5. Séchage

L'eau et l'alcool qui se trouvent dans les pores du gel ne font pas partie du gel lui-même. Ils sont nécessaires à son élaboration. Une fois le gel obtenu, les solvants doivent être évaporés. On agit généralement sur la température pour atteindre ce but, mais il faut prendre des précautions lors du séchage surtout lorsqu'il s'agit du méthanol de manière à éviter l'oxydation des radicaux organiques qui n'auraient pas réagi lors de la réaction d'hydrolyse. L'oxydation des radicaux organiques résiduels doit être menée à température modérée pour éviter la carbonisation du gel. Ces éléments mettent en évidence que le passage du gel humide au gel sec est une étape très importante du procédé sol-gel. Les méthodes les plus utilisées pour effectuer le séchage sont le séchage conventionnel et le séchage en conditions supercritiques (Figure 2.5).



**Figure 2.5 :** Séchage supercritique et séchage conventionnel [51].

### 2.2.5.1. Séchage conventionnel :

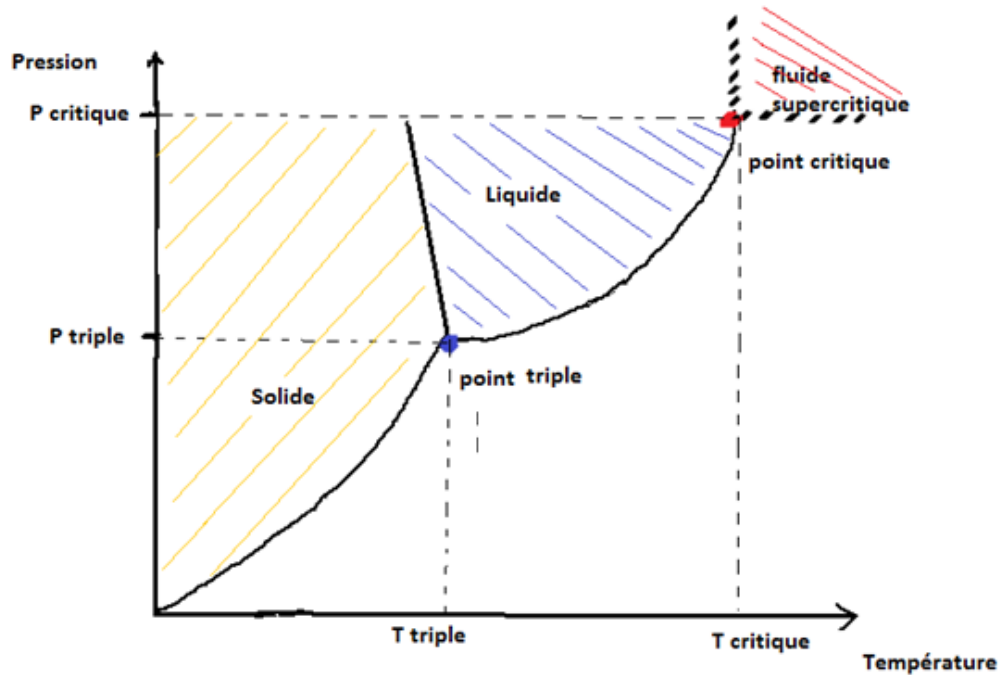
Cette méthode de séchage consiste à laisser le gel dans des conditions normales de température et de pression, ou encore d'accélérer le séchage par l'augmentation de la température et/ou la diminution de la pression. Le séchage d'un gel en utilisant cette méthode conduit à un matériau dénommé xérogel. Ce type de matériaux est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température proche de l'ambiante. Le produit obtenu présente une texture poreuse. Une fois tous les composants introduits, et après un temps d'agitation suffisamment long pour bien homogénéiser le sol, celui-ci est versé dans des récipients clos que l'on stocke à l'abri de toutes vibrations, on le laisse alors vieillir et sécher à température constante. Le gel sec (xérogel) obtenu est ensuite recuit pour le stabiliser et éliminer les résidus organiques. Les monolithes ainsi formés sont sensibles aux fissures lors du séchage, mais il est possible d'obtenir des échantillons de taille conséquente (plusieurs centimètres) et de formes variées [52].

### 2.2.5.2. Séchage supercritique :

Le principe de cette méthode est d'évacuer, dans un autoclave, le solvant contenu dans les pores du gel dans les conditions supercritiques (au-delà du point critique) pour lesquelles il n'existe qu'une seule phase homogène (ni gaz et ni liquide) de tension superficielle nulle (Figure 2.6). Par cette méthode de séchage on élimine les contraintes capillaires qui causent les dommages rencontrés lors du séchage conventionnel.

## Chapitre 2 Techniques d'élaboration et de caractérisation

Dans le séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) l'évacuation du solvant conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Généralement, les xérogels sont plus denses que les aérogels.

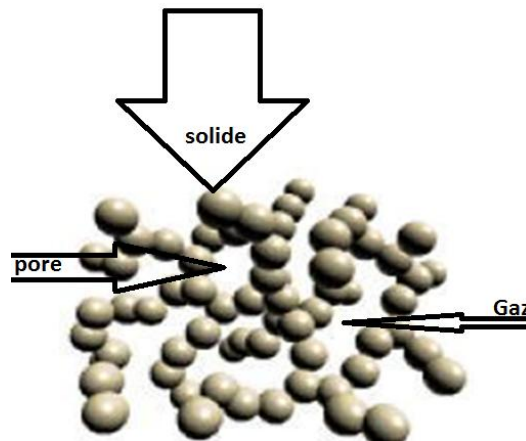


**Figure 2.6 :** Diagramme de phase d'un composé pur [53].

Tout corps pur possède un point d'équilibre nommé point triple correspondant à un couple de température et de pression donné ( $T_{tp}$ ,  $P_{tp}$ ). Dans ces conditions, les trois états (liquide, solide et gaz) coexistent. Pour ce même corps pur, il existe un couple de température et de pression ( $T_c$  ;  $P_c$ ) où les phases liquide et gazeuse ont la même densité, définissant ainsi un point particulier du diagramme, appelé le point critique. Au-delà de ce point se situe le domaine supercritique SC de ce composé.

### **2.2.6. Matériau final :**

Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, l'évacuation du solvant est réalisée par évacuation rapide, conduisant ainsi à un matériau de très faible densité et une conservation de la structure du réseau du gel. Dans ce cas un aérogel est obtenu. Le séchage est effectué en milieu monophasique et le gel sec obtenu est appelé aérogel.



**Figure 2.7 :** schématisation de la structure interne d'un aérogel [54].

### **2.2.7 Avantages et inconvénients du sol-gel :**

Le sol-gel est une méthode unique pour élaborer des gels et les céramiques qui possèdent de nombreux avantages et inconvénients [55,56] :

#### **2.2.7.1. Avantages du sol-gel :**

- ✓ Pureté des précurseurs
- ✓ Bonne homogénéité de la solution des précurseurs
- ✓ Basse température de préparation
- ✓ Accès à une nouvelle composition
- ✓ Dopage facile
- ✓ Possibilité d'obtenir un matériau par le contrôle des paramètres expérimentaux
- ✓ Diversité des formes du matériau (fibres, films, monolithes et poudres).

#### **2.2.7.2. Inconvénients du sol-gel :**

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé ;
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus long ;
- Manipulation d'une quantité importante de solvant ;
- Faible épaisseur des couches.
- Difficulté de reproduire le mode opératoire tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiante, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, etc...

### 2.3. Technique de caractérisation

Nous présenterons dans cette partie les différentes techniques d'investigation utilisées pour étudier les propriétés structurales et optiques des poudres d'alumines.

#### 2.3.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans l'échantillon à analyser. Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié [57].

La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée (Figure 2.8) :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (2.5)$$

Où :

$d_{hkl}$ : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice  $(hkl)$ voisins.

$\theta$ : angle de diffraction des rayons X sur la surface du matériau étudié

$n$ : ordre de la réflexion ( $n = 1$ ).

$\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X.

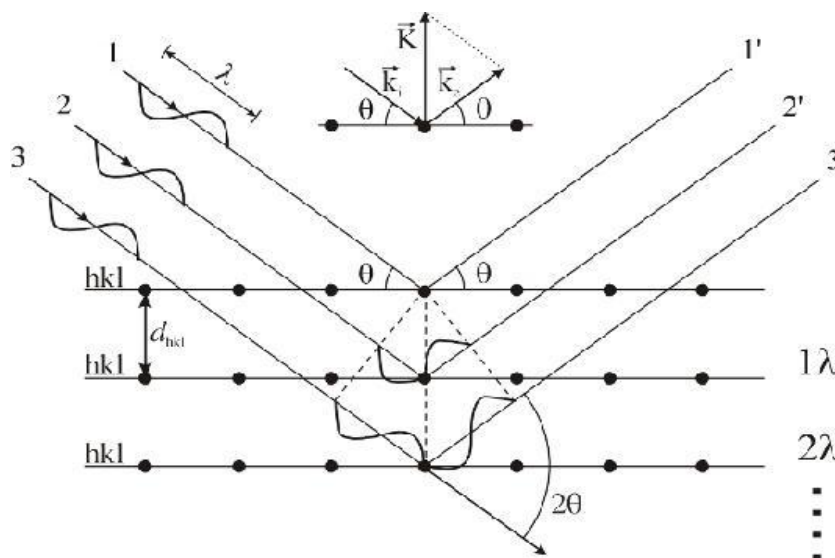


Figure 2.8 : DRX par une famille de plans réticulaires espacés de distance d.



## Chapitre 2 Techniques d'élaboration et de caractérisation

La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (2.6)$$

Où :

$d$  (hkl) : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

$\theta$  : angle de diffraction des rayons X sur la surface du matériau étudié

$n$  : ordre de la réflexion ( $n = 1$ ).

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayon X.

A partir des résultats DRX on peut déterminer la taille des cristallites et les paramètres de la maille élémentaire.

- **Détermination de la taille des cristallites**

Lorsque les cristallites sont sphériques, on détermine leur taille moyenne en utilisant la formule de Scherrer.

$$D = 0.89 \lambda / \beta \cos \theta \quad (2.7)$$

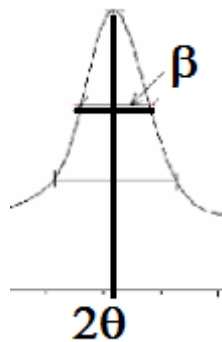
Où :

$D$  : taille moyenne des cristallites

$\lambda$  : Longueur d'onde des RX (1.54 Å)

$\theta$  : Angle de diffraction au sommet du pic (pic à  $2\theta$ )

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur en radians (Figure 2.9).



**Figure 2.9:** Représentation schématique d'une raie de diffraction (loi de Scherrer).

- **Détermination des paramètres de maille**

## Chapitre 2 Techniques d'élaboration et de caractérisation

L'effet des contraintes se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics de diffraction. La comparaison entre les fiches J.C.P.D.S. et l'enregistrement du spectre de l'échantillon nous permettra de déterminer les paramètres de maille. En effet, à chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (h, k, l) et une distance  $d$  définie par la relation de Bragg. Dans notre cas il s'agit de la maille orthorhombique pour la boehmite dont les expressions sont données sous les formes suivantes [58]:

- Boehmite (orthorhombique:  $a \neq b \neq c, \beta = \gamma = 90^\circ$ )

La distance inter-réticulaire dans le cas d'une structure orthorhombique est donnée par:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.8)$$

Les pics de diffraction principaux observés sont (002), (031) et (131).

Du pic (171) on a :

$$a = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{2\sin\theta}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{49}{b^2}\right) - \left(\frac{1}{c^2}\right)}}$$

Du pic (031) on a:

$$b = \frac{3}{\sqrt{\left(\frac{2\sin\theta}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{1}{c^2}\right)}}$$

Du pic (002) on a :

$$c = \frac{\lambda}{\sin\theta}$$

Le volume élémentaire de la maille  $V$  est donné par:

$$V = a \times b \times c$$

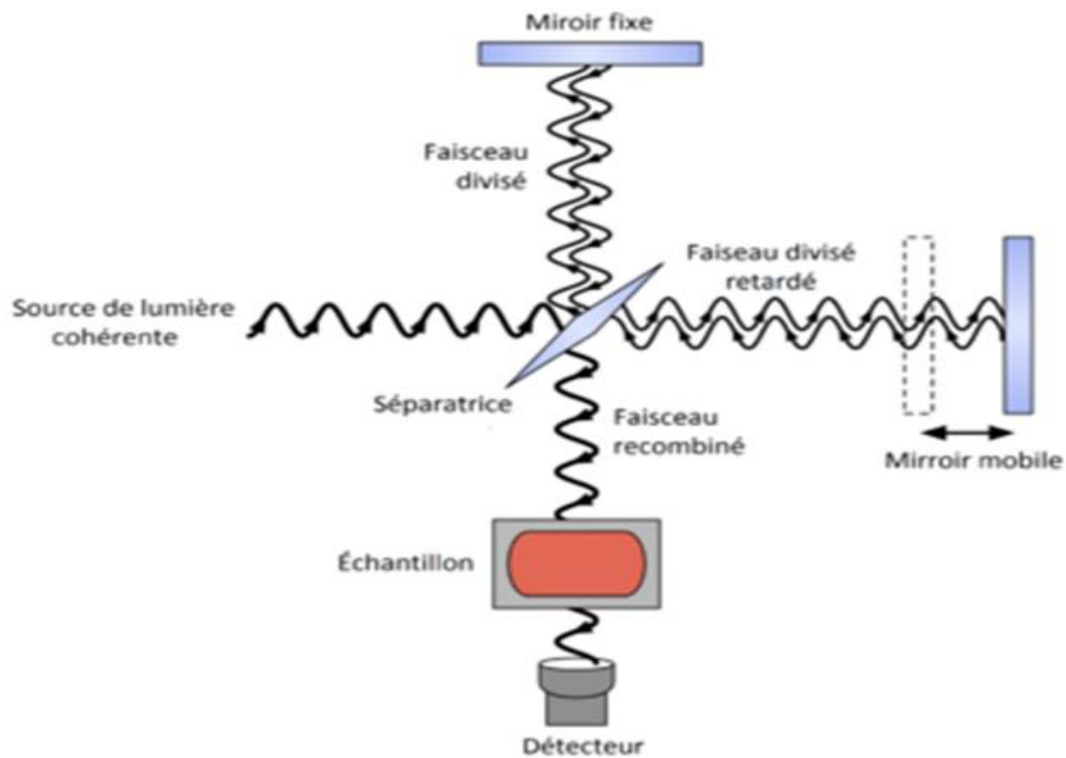
### **2.3.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (FT-IR) :**

La spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FT-IR) est une technique de mesure qui utilise l'interaction de lumière IR avec les vibrations moléculaires et permet l'acquisition de spectre infrarouge [59]. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apporter par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et enregistre une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise.

Le domaine infrarouge entre  $4000\text{cm}^{-1}$  et  $400\text{cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre a

## Chapitre 2 Techniques d'élaboration et de caractérisation

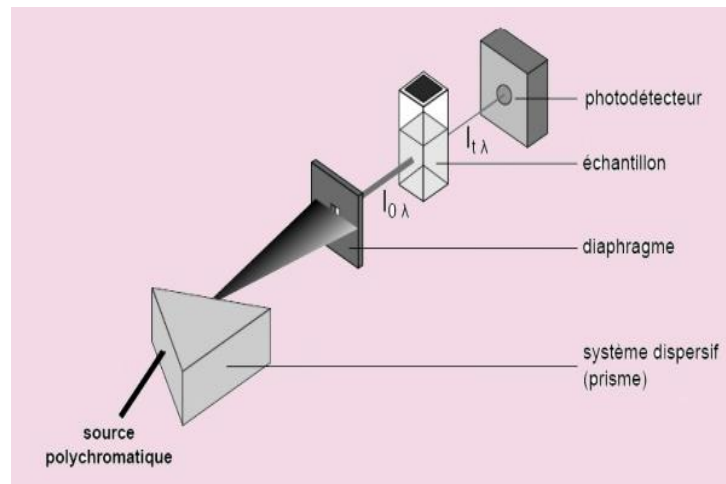
transformée de fourrier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'ondes auxquels le matériau absorbe et les intensités de l'absorption [60].



**Figure 2.10:** Principe de fonctionnement de la spectroscopie FT-IR[61].

### **2.3.3. Spectrophotomètre UV-VISIBLE :**

La caractérisation par technique spectrophotomètre UV-Vis est très importante, elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et des tailles des cristallites. Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. La figure 2.11 illustre le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre [62].

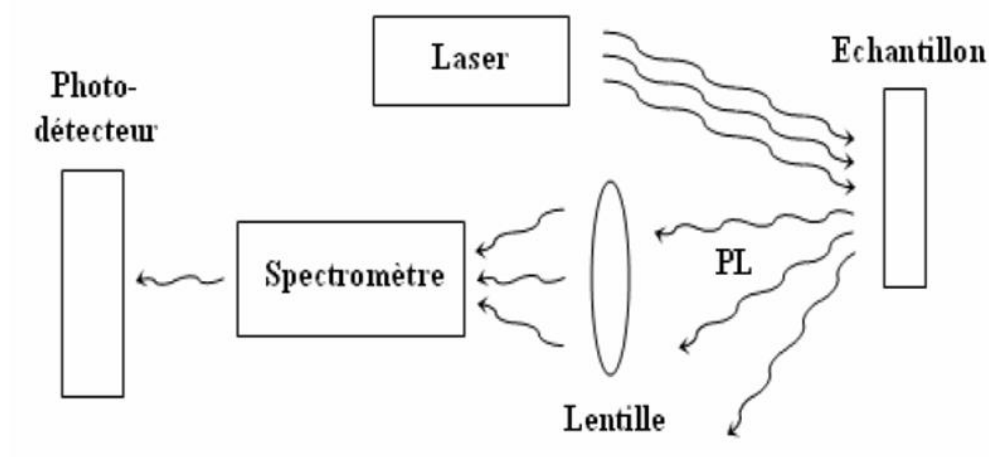


**Figure 2.11 :** Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau[62].

### 2.3.4. Photoluminescence :

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser les matériaux. Son principe est basé sur l'excitation des électrons d'un échantillon à l'aide d'un rayonnement monochromatique et l'on détecte la lumière émise par cette dernière.

Le matériau une fois excité électroniquement, se désexcite en plusieurs étapes, dont certains donnent lieu à des émissions optiques. Le spectre émis est appelé photoluminescence [63]. La technique de photoluminescence sert à étudier la configuration des bandes d'énergies des solides de même que leurs niveaux d'impuretés. C'est une technique non destructive, nécessitant que très peu de manipulation de l'échantillon. Les avantages de l'analyse PL réside dans la simplicité de mesure optique et le pouvoir d'informer sur les propriétés électroniques du matériau [64]. Le principe de base de la photoluminescence est décrit sur la figure 2.12.



**Figure 2.12.** Principe de base de la photoluminescence [64].

## **Chapitre 2 Techniques d'élaboration et de caractérisation**

La photoluminescence consiste à exciter un semi-conducteur par un rayonnement d'énergie  $h\nu$  supérieure à sa largeur de bande interdite. L'absorption du rayonnement par le matériau crée des paires électron-trou qui vont se recombiner. La désexcitation se fait soit par recombinaisons radiatives (émission de photons) soit de façon non radiative (phonons). Elle permet de nous informer sur les différents types de défauts présents dans les échantillons élaborés.

## **Chapitre 3**

**Synthèse bibliographique des résultats  
expérimentaux obtenus sur l'étude des  
propriétés structurales et optiques de l'alumine**

## *Chapitre 3*

### *Synthèse bibliographique des résultats expérimentaux obtenus sur l'étude des propriétés structurales et optiques de l'alumine*

Avec la suspension des cours due à la pandémie du coronavirus, nous avons accumulé un sérieux retard dans réalisation de notre partie expérimentale. A cet effet nous avons décidé de consacrer ce troisième chapitre pour faire une synthèse bibliographique des résultats expérimentaux obtenus sur l'élaboration et la caractérisation des aérogels  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Par la suite nous avons choisie un mémoire pour présenter en détail.

#### **3.1. Synthèse de poudres nanométriques à base d'aluminium**

Lors de la formation de poudres d'alumine par différentes méthodes d'élaborations, il a été souvent remarqué que les phases métastables sont préférentiellement formées plutôt que la forme stable  $\alpha$ .

P.V. Ananthapadmanabhan et al.[65] ont synthétisé des poudres ultrafines d'alumines à partir d'aluminium par torche plasma. La poudre obtenue est constituée de particules sphériques de diamètre allant de 10 nm à quelques centaines de nanomètres. Elles sont composées d'alumine  $\gamma$ .

En pulvérisant de l'aluminium par arc DC dans une atmosphère oxydante, P. MadhuKumar et al. [66] ont obtenu des poudres composées de particules sphériques (50 nm) d'alumine  $\delta$ . Lors de recuits thermiques, réalisés pour observer la transition de phase  $\delta \rightarrow \alpha$ , ils ont remarqué que la transformation commence vers 1200 °C sans qu'il y ait de modification de la morphologie des particules. Les poudres conservent leur nature ultrafine. Lors des recuits à plus hautes températures, 1400 °C et 1600 °C, la poudre est composée d'alumine  $\alpha$ . La taille des cristallites augmente de 50 nm à quelques centaines de nanomètres.

R. SALHI. [67] a synthétisé des aérogels d'alumine par la méthode sol gel dans les conditions supercritiques de pression et de température. L'effet de recuit a été étudié pour les températures 250°C, 700°C et 1200°C. Les résultats obtenus ont montré un début de cristallisation de l'alumine en boehmite à température 250°C vu que les pics apparaissent sur

le diffractogramme sont assez large. Après un traitement à 700°C on a formation du boehmite (AlO(OH)) avec la phase gamma ( $\gamma$ ). Pour une température de 1200°C l'alumine présente une phase majoritaire en alumine alpha ( $\alpha$ ) avec la présence d'une phase theta ( $\theta$ ).

M. Ahlam et B. EL Hachemi. [68] ont étudié les propriétés structurales et optiques des aérogels d'alumines élaborés par la méthode sol gel modifier. La partie expérimentale adoptée par ces auteurs ainsi que les résultats obtenus sont représentés en détaille dans ce qui suit.

### **3.2. Elaboration d'aérogel de la boehmite par M. Ahlam et B. EL Hachemi**

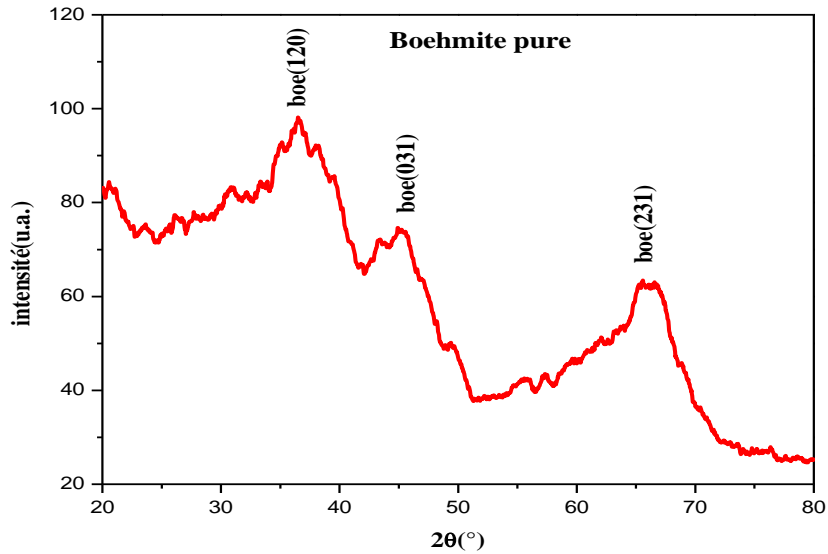
Le protocole suivi pour la synthèse de l'aérogel nanométrique de la boehmite consiste à faire dissoudre 28g de nitrate de l'aluminium 9-hydraté ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) dans 112 ml d'isopropanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ ), sous agitation magnétique pendant 20 minutes à la température ambiante pour obtenir une solution homogène. On ajoute ensuite un volume de 274 ml d'isopropanol (dilution). La solution obtenue est introduite dans un autoclave qui permet d'atteindre les conditions supercritiques de l'isopropanol ( $T_c = 264^\circ\text{C}$  ;  $P_c = 53$  bars). La durée de la montée en température est de 60 mn. Une fois les conditions supercritiques sont atteintes, le solvant à l'état gazeux est évacué et l'autoclave est laissé se refroidir spontanément jusqu'à la température ambiante. Une poudre de couleur marron est alors obtenue.

### **3.3. Caractérisation structurales et optiques de la boehmite**

#### **3.3.1. Propriétés structurales**

La figure 3.1 montre le diffractogramme des rayons X de la poudre de l'aérogel d'alumine pur préparé par la méthode du sol-gel suivi d'un séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. Il présente essentiellement trois pics de diffraction qui se situent aux positions  $2\theta = 38,64$  ;  $45,79$  ;  $67,69^\circ$ . Ces pics correspondent respectivement aux plans (031) ; (131) et (002) de la structure orthorhombique de la boehmite polycristalline AlOOH ( $a = 3,70 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,22 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,86 \text{ \AA}$ ). Les pics sont larges et moins intenses. L'élargissement de ces pics implique la taille nanométrique des cristallites élaborées de la boehmite.





**Figure 3.1** :Diffractogramme des rayons X de la boehmite (AlOOH).

L'analyse des diffractogrammes permet de révéler une quantité d'informations importantes sur les propriétés structurales d'aérogel élaboré telles que la détermination des paramètres de maille, la taille des cristallites et le volume de la maille élémentaire. Dans le tableau 3.1 on présente les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$ , la taille moyenne des cristallites  $D$  et le volume de la maille ( $V$ ).

**Tableau 3.1** : Valeurs des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  la taille des cristallites  $D$ , volume  $V$ .

Composé	$D_m$ (nm)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
Boehmite	16	3.50	12.35	2.85	124

D'après ces données, on constate que le paramètre  $a$  a augmenté,  $b$  a diminué et le paramètre  $c$  est resté constant par rapport aux valeurs de ces paramètres de la boehmite standard.

### 3.3.2. Propriétés vibrationnelles (ATR ou FTIR)

Le spectre ATR d'aérogel de la boehmite représenté sur la figure 3.2 montre la présence des bandes d'absorption correspondant aux fréquences suivantes :

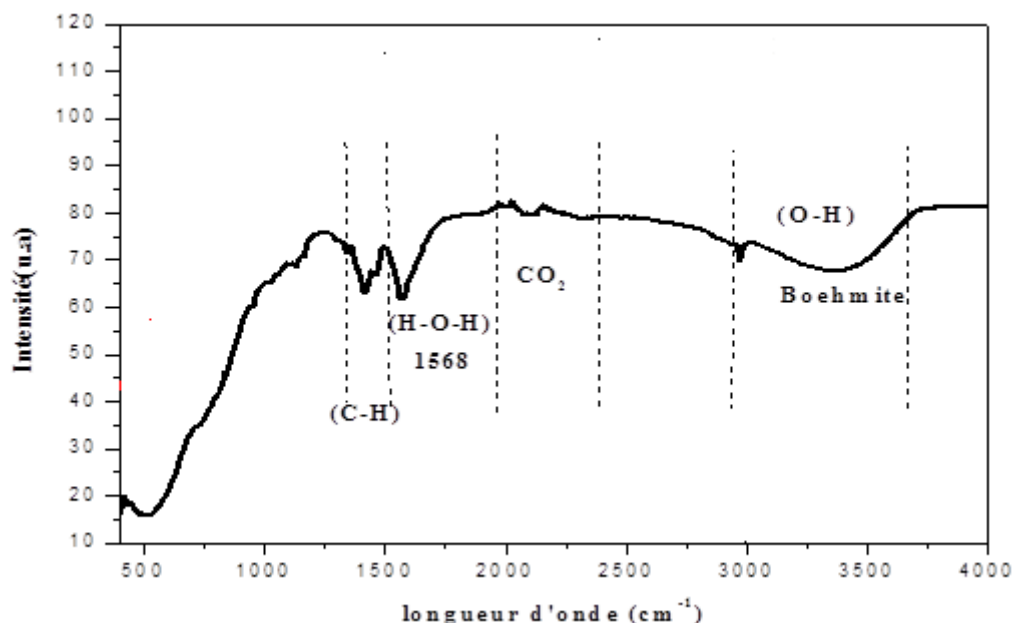


Figure 3.2 : Spectre ATR de poudre de la Boehmite.

La bande d'absorption large située entre 3000 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  et la bande à 1568  $\text{cm}^{-1}$  observées sont dues aux molécules d'eau (O-H). Une bande de faible intensité à 1416  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de la liaison (C-H). La bande à 1066  $\text{cm}^{-1}$  et un épaulement à 1166  $\text{cm}^{-1}$  sont assignés aux modes  $\delta_s$  (Al – O – H) et  $\delta_{as}$  (Al – O – H) de la boehmite. La bande de faible intensité située aux alentours de 2300  $\text{cm}^{-1}$  correspond au  $\text{CO}_2$  atmosphérique.

### 3.3.3. Propriétés optiques

#### 3.3.3.1. Spectrophotomètre UV-Visible

Le spectre d'absorption optique d'aérogels de la boehmite élaboré dans l'isopropanol supercritique est représenté sur la figure 3.3. La bande d'absorption la plus intense est située autour de 300 nm et elle correspond aux transitions de la bande de valence vers la bande de conduction (bande à bande). Ceci montre que le gap optique des aérogels élaborés est de l'ordre de 4.13 eV. Le spectre est étendu presque dans tout le visible (jusqu'à 700 nm). Cela

montre la présence de niveaux énergétiques créés par les défauts intrinsèques dans les aérogels.

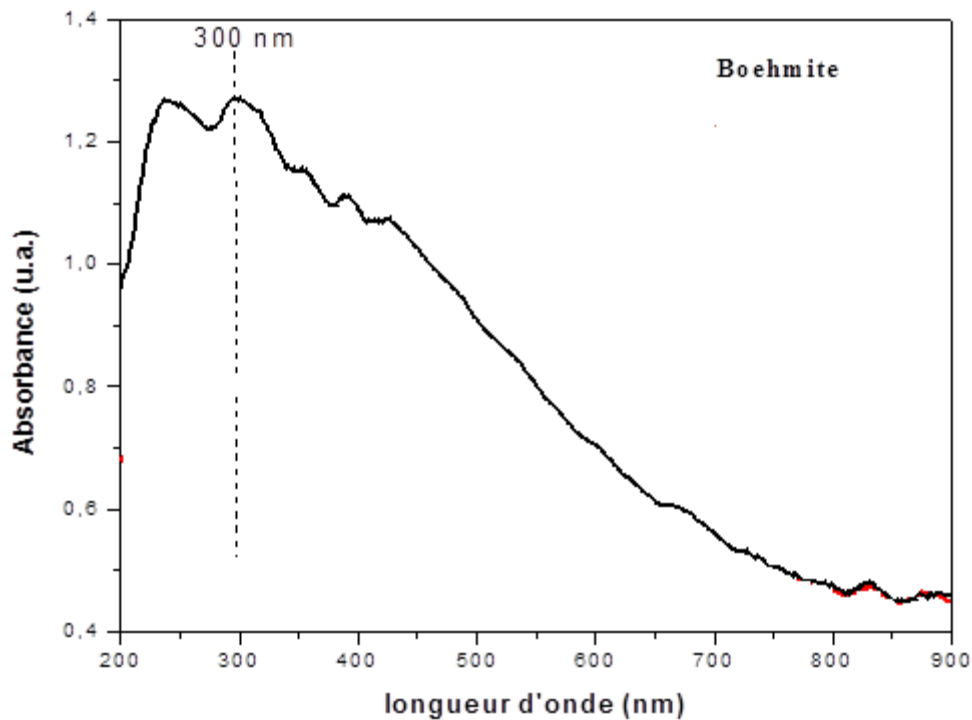


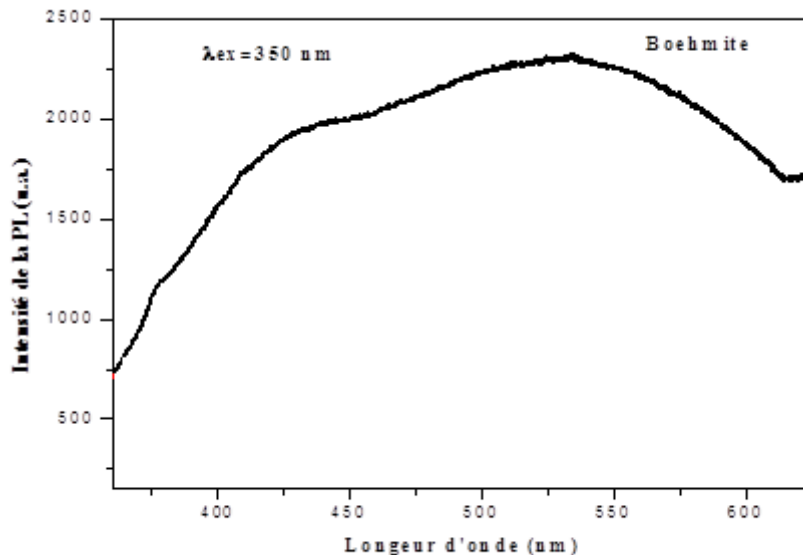
Figure 3.3: Spectre d'absorption optique de la boehmite.

### 3. 3.3.2. La photoluminescence (PL) :

La photoluminescence (PL) est une technique qui permet de caractériser les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs à étudier. Des électrons de la bande de valence sont excités avec une longueur d'onde d'excitation dont l'énergie est largement supérieure à celle du gap et passent ensuite dans la bande de conduction (création de paires électron-trou). Les électrons vont se recombiner ensuite avec les trous en émettant des photons (lumière ou transition radiative) ou des phonons (vibration du réseau ou transition non radiative). Les spectres que montre le spectrophotomètre de luminescence est la collecte des émissions radiative en fonction de la longueur d'onde. Ces spectres peuvent nous renseigner sur la nature des défauts et des transitions qui peuvent avoir lieu dans les aérogels.

Les spectres de photoluminescence (PL) d'aérogel élaboré sont représentés sur les figures 3.4 et 3.5 en utilisant 2 longueurs d'onde d'excitation (240 nm et 350 nm). Les spectres ont été enregistrés dans la gamme des longueurs d'onde UV-Visible (250-450 nm) et (350-700 nm). Le pas et la vitesse de balayage ont été fixés à 0,1 nm et 200 nm/mn, respectivement.

Le spectre de photoluminescence d'aérogel de la boehmite obtenu avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm (énergie inférieure au gap) est représenté sur la figure 3.4. On constate que le spectre de la boehmite est intense et il est très étendu pour recouvrir tout le spectre.



**Figure 3.4:** Spectres de photoluminescence de la boehmite pure et dopée ( $\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$ ).

Le spectre large et intense de la boehmite indique qu'il est composé d'une superposition de bandes d'émission créées par les impuretés intrinsèques dont les niveaux d'énergies sont localisés dans la bande interdite comme les lacunes d'oxygène et les  $\text{Al}^{3+}$  en position interstitielle.

Pour pouvoir observer l'émission au voisinage du gap optique, un autre spectre a été enregistré avec une longueur d'onde d'excitation égale à 240 nm (supérieure à l'énergie du gap) et qui est représenté sur la figure 3.5. On constate aussi l'absence de la bande caractéristique des recombinaisons bande à bande au voisinage de 300 nm. Ceci peut s'expliquer par la nature non radiative des recombinaisons électroniques dans la plage de longueurs d'onde proche de l'énergie du gap optique. Avec cette excitation, on remarque dans le spectre de la boehmite une bande d'émission à 369 nm et une autre large mais moins intense à 396 nm. Les différentes bandes d'émission observées dans les spectres enregistrés avec différentes énergies d'excitation montrent la diversité des défauts intrinsèques et extrinsèques qui sont créés dans la boehmite. On constaté aussi que la longueur d'onde

d'excitation peut influencer considérablement les spectres d'émission des échantillons.

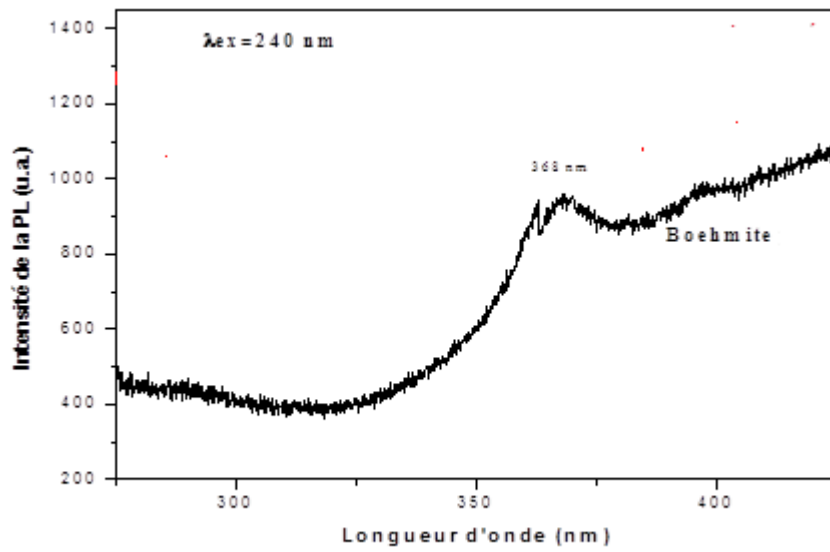


Figure 3.5 : Spectre de photoluminescence de la boehmite ( $\lambda_{ex} = 240 \text{ nm}$ ).

# **Conclusion générale**

## *Conclusion générale*

Ce travail de mémoire est consacré essentiellement à l'étude des propriétés structurales et optiques de l'alumine. On a choisi le travail de M. Ahlam et B. EL Hachemi pour le présenter en détail.

Le travail réalisé par M. Ahlam et B. EL Hachemia permet d'étudier quelques propriétés structurales et optiques des poudres d'alumines.

Les résultats DRX ont montré que la poudre synthétisée est formée de cristallites de la boehmite  $AlOOH$  de structure cristalline orthorhombique.

Les spectres ATR ont confirmé la formation de la boehmite par la présence des liaisons Al-O-H et Al-O dans les aérogels obtenus.

La caractérisation de la poudre élaborée par spectrophotométrie UV-Visible a montré que les cristallites de la boehmite absorbent fortement à 300 nm. Ceci montre que le gap optique de l'aérogel élaboré est de l'ordre de 4.13 eV. Le spectre est étendu presque dans tout le visible (jusqu'à 700 nm).

Les résultats des spectres de la PL sont obtenus avec des longueurs d'onde d'excitation (350 et 240 nm). Avec une excitation de 350 nm, on constate que le spectre de la boehmite est intense et il est très étendu pour couvrir tout le spectre. Ceci peut s'expliquer par la nature non radiative des recombinaisons des électrons après l'introduction des atomes d'erbium. Le spectre large et intense de la boehmite indique qu'il est composé d'une superposition de bandes d'émission créées par les impuretés intrinsèques.

Avec une excitation de 240 nm on constate l'absence de la bande caractéristique des recombinaisons bande à bande au voisinage de 300 nm. Ceci peut s'expliquer par la nature non radiative des transitions électroniques. Le spectre de la boehmite présente une bande d'émission à 369 nm et une autre large mais moins intense à 396 nm.

## Liste des références

- [1]: S. Mäder, T. Haas et al, « Ultrathin metal oxidation for vacuum monitoring device application. » *Phys. Status Solidi A*, 208(6) :1223, 2011.
- [2]: P. Y. Looi, A. R. Mohamed, et al, « Hydrocracking of residual oil using molybdenum supported over mesoporous alumina as catalyst. » *Chem. Eng. J.*, 181-182 :717, 2012.
- [3] : E. M. F. Vieira, S. Levichev et al, « Charge storage behavior of nanostructured based on Si Genano crystal samedded in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix. » *Eur. Phys. J.B.*, 86 :336, 2013.
- [4]: L. Curkovic, M. F. Jelaca et al, « Corrosion behavior of alumina in aqueous HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. » *Corrosion Science*, 50 :872, 2008.
- [5]: X. Jiang, A. Ishizumi et al, « Vertically-orientated conjugated polymer arrays in mesoporous alumina via simple drop-casting and appearance of anisotropic photoluminescence. » *Chem. Comm.*, 48 :549, 2012.
- [6]: J. M. De Teresa, A. Barthélémy et al, « Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions. » *Science*, 286(5439) :507, 1999.
- [7]: L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof et al, « Structure and morphology of aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium. » *Thin Solid Films*, 418 :89, 2002.
- [8]: A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion et al, « Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. » *J. Solid State Chem.*, 182 :1171, 2009.
- [9] : Pierre BURTIN, « Transformation des alumines transition en alumine alpha. Influence d'éléments étrangers sur la stabilité des alumines », Thèse de doctorat, St-Etienne 2013.
- [10]: W.H. Gitzen, « Alumina as a Ceramic Material », 1970.
- [11]: J.M. Cowley, - *Acta Cryst.*, 1953, 2» 846-53.
- [12] : Thibaut HAURE, « Couches multifonctionnelles par procédé multi technique. » Thèse de doctorat, Limoges 2003.
- [13] : Erhart. H, « Itinéraires géochimiques et cycle géologique de l'aluminium. » DOIN, Ed, S. A. (1973), P. 11-16.
- [14] : M.M. ŞOVAR, « Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : Procédé composition et propriété des revêtements obtenus. » Thèse doctorat, institut national polytechnique de Toulouse.
- [15] : S. J. Wilson, « Phase transformations and development of microstructure in boehmite-derived transition aluminas. » *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 28 :281, 1979.



- [16]: B. C. Lippens and J. H. De Boer, « Study of transformations during calcination of aluminas hydroxides by selected area electron diffraction. » *Acta Crystallogr.*, 17 :1312, 1964.
- [17] : Claire ARNOULT, « Croissance de nanofilaments d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de gallium dans un arc électrique. Etude microstructurale et propriétés optiques. » Thèse doctorat, institut national polytechnique de Lorraine, 2005.
- [18]: Nicolas Salles, « Etude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium. Simulation à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes. » Thèse doctorat, université de Bourgogne, of the International Primary Aluminium Institute".
- [19] : G. Paglia, C. E. Buckley et al, « Tetragonal structure model for boehmite-derived - alumina. » *Phys. Rev. B*, 68 :144110, 2003.
- [20]: E. Menéndez-Proupin and G. Gutiérrez, « Electronic properties of bulk  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . » *Phys. Rev. B*, 72 :035116, 2005.
- [21] : M. Digne, P. Sautet et al, « Use of DFT to achieve rational understanding of acid–basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces. » *J. Catal*, 226(1) :54, 2004.
- [22]: X. Krokidis, P. Raybuaud, et al, « Toulouat. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to  $\gamma$ -alumina. » *J. Phys. Chem. B*, 105 :5121–5130, 2001.
- [23]: R-S. Zhou and R. L. Snyder, « Structures and transformation mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  transition aluminas. » *Acta Cryst.*, B47 :617, 1991
- [24] : B. Ollivier, R. Retoux et al, « Crystal structure of  $\kappa$ -alumina: an X-ray powder diffraction, TEM and NMR study. » *J. Mater. Chem.*, 7(6) :1049, 1997.
- [25]: V. J. INGRAM-JONES et al, « Dehydration sequence of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects. » *J. Mater. Chem.*, (1996), 6 (1), P. 73-79.
- [26]: N. Lock, P. Hald, M et al, « Continuous flow supercritical water synthesis and crystallographic characterization of anisotropic boehmite nanoparticles. » *J. Appl. Crystallogr.*, 2010, 43, pp 858-866.
- [27] : MAKRI HOCINE, « Elaboration d'un composite multi phases zircon-alumine-mullite-zircone », Thèse doctorat, l'institut d'optique et mécanique de précision, SETIF 2015.
- [28]: Roger H. French, Harald Muellejans et al, « Optical properties of Aluminum oxide: Determined from vacuum ultraviolet and Electron energy-loss spectroscopies. » 1998.
- [29]: Ealet, B. ; Elyakhloufi, M et al, « Electronic and Crystallographic Structure of  $\gamma$ -alumina Thin Films. » *Thin Solid Films* 1994, 250, 92–100.

- [30]: S.-D. Mo and W. Y. Ching, « Electronic and optical properties of  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and comparison to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. » Phys. Rev. B, 57(24) :15219
- [31]: S. Aryal, P. Rulis et al, « Structure and properties of the low-density phase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from first principles. » Phys. Rev. B, 84 :174123, 2011.
- [32]: E. Menéndez-Proupin and G. Gutiérrez, « Electronic properties of bulk  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. » Phys. Rev. B, 72 :035116, 2005.
- [33] : T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko et al, « Electronic structure of aluminium oxide: Ab initio simulations of  $\alpha$  and  $\gamma$  phases and comparison with experiment for amorphous films. » Eur. Phys. J. Appl. Phys., 52 :30501, 2010.
- [34]: Persson, Kristin, « Materials Data on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SG:167) by Materials Project. » 2014.
- [35] : François HILD, « DE la rupture des matériaux a comportement fragile. » Thèse de doctorat, Université Paris 6. (1992).
- [36] : C.R.A. Caltow, R. James et al, « Defect energetic in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rutile TiO<sub>2</sub>. » Department of Chemistry, University College London, 20 Gordon Street United Kingdom 1982, 25(2), 1006-26.
- [37]: T.J. Turner, J.H. Crawford, « VCENTERS IN SINGLE CRYSTAL. » Department of Physics, university Carolina, Chapel Hill, North Carolina 27514, U.S.A.
- [38] : Maria Magdalena ŞOVA, « Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus. » Science et Génie des Matériaux, 2006.
- [39]: N. Li, J.P. Allain and D.N. Ruzic, « Enhancement of aluminium oxide physical vapor deposition with a secondary plasma. » Surf. Coat. Technol., vol.149, p. 161-170, 2002
- [40]: C. Taschner, B. Ljungberg et al, « Deposition of hard crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings by pulsed DC PACVD. » Surface & Coatings Technology, vol.116-119.
- [41] : Livage, J. Revue Verre, Vol. 6, (2000).
- [42] : F. D. Hodgson et J. E. Amis. Physical Review A, 41, 2, 1182, (1990).
- [43]: J. E. Martin, D. Adolf et al, « Viscoelasticity near the sol-gel transition. » Sandia National Laboratories, Albuquerque, new Mexico 87185.
- [44]: C. J. Brinker, G. W. Sherer; Sol-gel science, San Diego Press (1990) 908.
- [45]: G. W. Sherere; J. Non. Cryst. Solids, 87 (1986)199.
- [46]: B. Benidiri and S. Alilat, « Effet du recuit sur les propriétés structurales et morphologiques des aérogels de TiO<sub>2</sub> élaborés dans l'éthanol supercritiques. » Mémoire de master université de Bejaia chimie des matériaux 2016.

[47] : M. MEDDOURI, « Synthèse par le procédé sol- gel modifié des agrégats nanométriques de ZnO pur et dopé Ce : étude des propriétés structurales et optiques. », Thèse de doctorat, université de Bejaia, Chimie et Environnement 2015.

[48]: H. KOZUKA and S. SAKKA, « Handbook of Sol-Gel science and Technology Processing, Characterization and Applications. » professor emeritus of Kyoto university Hirakata, osaka, japan. Springer, 2005.

[49] : S. RABASTE, « Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu<sup>3+</sup> et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe. » Thèse de doctorat, l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1, optique du solide 2003.

[50]:M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992).

[51]: K. Mouhli and K. Taraft, « Elaboration des couche minces de ZnO : Al par le procédé solgel. » mémoire DEUA, université de Bejaia (2010).

[52]: K.T. RamaKrisha Reddy et al, « In vitro mechanistic differences in benzo pyrene-DNA adduct formation using fishlver and mussel digestive gland microsomal activating systems. » Surface and Coatings Technology, 160 (2002), 151

[53]: R.C. Reid, J.M. Prausnitz et al, « The properties of gases and liquids. » Fourth edition, McGraw-Hill, 1987, 656-732.

[54]:H. Zhang and J. Banfield, « Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nano crystalline aggregates : insights from TiO<sub>2</sub>.» Journal of Physical Chemistry 2000 B 104, 3481.

[55]: J.D. Mackenzie el al, « Applications of the sol-gel process. » Department of Materials Science and Engineerin-University of california, los Angeles, California90024, USA vol. 48, p. 1-10, 1982.

[56]: C.R. Cho, M.S. Jang, et al. Cryst. Res. Technol. vol.28, n°8, p. 1085- 1092, 1993.

[57]:R. Jenkins, R. L. Snyder,. « Introduction to X-ray Powder Diffractometry. » John Wiley and Sons, New York, (1996)

[58]: S. Venkatachalam, Y. Kanno, « Preparation and characterization of nano and microcrystalline ZnO thin films by PLD. » Current Applied Physics 1232–1236, 9 (2009)

[59]:F.A.Batzias and D.K.Sidiras, «Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed –bed systems. » Journal of Hazardous materials 149 (2007)8\_17.

[60] : W. Ghorzi, « Elaboration d'un réseau de polymère acrylique par photo polymérisation uv : caractérisation par spectroscopie infrarouge, et suivi de la cinétique de gonflement dans des solvants. » mémoire master, université aboubakrbelkaid de tlemcen, 2014, p40

**[61]** :F.Messouf, « élaboration et caractérisation de l'alumine par sol-gel. » mémoire master, université Bejaia 2017, p 38.

**[62]** : Arab Louiza, « Elaboration par différentes méthodes et étude optique de poudres nanocristallines de ZnO pur et dopé par différents oxydes. » thèse doctorat,2012,p64

**[63]** : Frank Wagner, Laurent Gallais et al, « Spectroscopie de luminescence pour l'analyse de verres soumis à des flux lumineux intenses institut Fresnel, universitaire de St Jérôme13397 Marseille, Cedex 20 – France 2005.

**[64]**: Timothy H. Gfroerer et al, « USA Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces in Encyclopedia of Analytical Chemistry. » R.A. Meyers (Ed.) pp. 9209–9231John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (2000).

**[65]** :P. V. Ananthapadmanadhan, K.P. Sreekumar el al, « Characterization of plasma synthesized alumina. » 1996, 244, p70-74

**[66]** :P. Madhu Kumar, C. Balasubramanian et al, « Nanophase alumina synthesis in thermal arc plasma and characterization: correlation to gas-phase studies. » Department of Physics, university of pune, pune411 007, India 1999, 63, p215-227

**[67]**:R. SALHI,« Elaboration et caractérisation des nano composites  $Al_2O_3/SiO_2$  . » mémoire de master,l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Génie des Matériaux 2007.

**[68]** :M. Ahlam et B. EL Hachemi, « Caractérisations structurales et optiques des aérogels de boehmite pure et dopée erbium élaborés dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. » mémoire de master, Bejaia 2019.

## **Résumé**

Notre travail a pour objectif l'étude l'effet de recuit sur les propriétés structurales et optiques de l'alumine, mais comme on n'a pas eu du temps pour réaliser ce projet due au corona virus, on a fait une synthèse bibliographique des résultats expérimentaux obtenus sur l'étude des propriétés structurales et optique de l'oxyde de l'aluminium.

On a choisi le travail de M. Ahlam et B. EL Hachemi pour le présenter en détaille, ces auteurs ont étudié les propriétés structurales et optiques d'aérogel d'alumine élaboré par la méthode sol gel modifier. La poudre élaborée a été caractérisée par la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie infra-rouge (FTIR, spectrophotométrie UV-visible et la photoluminescence.

## **Abstract**

Our work was aimed at studing the effect of annealing on the structural and Optical proprieties of alumina, but as we did not have time to carry out this project due to the corona virus, we made a bibliographical synthesis of experimental results obtained on the study of the strusctural and optical properties of aluminum oxide.

we chose the work of M.ahlam et B.el hachemi to be presented in detail,these authors have studied the structural and optical properties of alumina airgels produced by the sol gel modifier methode.the powder produced has been characterized by X ray diffraction (DRX), infrared spectrometry (FTIR), visible uv spectrophotometry and photoluminiscence.