

Mémoire de Master

Présenté par :

- **BOUDRIES El Hachemi**

- **MESBAH Ahlam**

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

Spécialité : Chimie Analytique

Thème :

Caractérisations structurales et optiques des aérogels de boehmite pure et dopée erbium élaborés dans les conditions supercritiques de l'isopropanol

Soutenu le :01/07/2019

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mr CHELOUCHE Azzeddine	Physique	Président
Mme AIT AHMED Nadia	Chimie	Examinatrice
Mme MEDDOURI Melaaz	Chimie	Encadreur
Mr DJOUADI Djamel	Technologie	Co-Encadreur



REMERCIEMENTS

C'est avec gratitude que nous reconnaissons ce que nous devons :

Nous commençons par remercier et rendre grâce à Dieu le Tout Puissant qui nous a donné santé, courage et ouverture d'esprit, de mener à bon terme ce travail.

Notre cher promotrice, **Mme MEDDOURI Melaaaz**, malgré ses occupations diverses et les sollicitations de plus en plus nombreuses qu'elle rencontre au quotidien, a pu nous épauler dans notre travail, nous raffermir par sa patience et ses encouragements. Nous vous remercions vivement.

Nos sincères remerciements s'adressent également à notre co-promoteur **Mr DJOUADI Djamel** qui nous a accompagnés durant tout ce travail.

Nos vifs remerciements aux membres de jury **Mr CHELOUCHE Azzeddine, Mme AIT AHMED Nadia** d'avoir accepté de juger notre travail et de consacrer leurs temps à la lecture et à la correction de ce mémoire.

Enfin nous tenons à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin, dans la réalisation de ce travail, sans oublier ceux qui ont contribué à notre formation.

MESBAH Ahlam – BOUDRIES El Hachemi

Dédicaces



Dédicaces

Je remercie Dieu de m'avoir aidé a 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 mère, ma très chère, MESBAH Razekia, qui m'a de tout temps prodigué amour et tendresse, et dont je lui serais toujours redevable, du moins je le souhaite et l'espère ardemment. Tous ses sacrifices, soins et affection, n'ont pas été vain. J'espère qu'elles set fière de ce qu'est devenue sa fille maintenant.

Mon très cher père, MESBAH Djamel, qui a été toujours près de moi, pour son soutien moral et ses encouragements durant toutes mes années d'étude.

Mon frère Sofiane et sa femme Leila ainsi qu'à leurs deux enfants Djamel et Maxen.

Ma grand sœur Sabrina et son époux Yacine ainsi qu'à leurs enfants Yanis, Salas et Mirena.

Mes sœurs Randa et Dalia ainsi qu'à leurs maris Messaoud et sofiane.

Toutes mes copines Souad, Hanane, Linda, Lydia, Nadjet, Sabiha, Siham et sara.

Mon binôme El Hachemi pour sa compréhension et ces encouragement et a toutes sa famille.

Enfin à tous les étudiants de ma promotion.

MESBAH Ahlam



JE DÉDIE CE MÉMOIRE

À l'être le plus cher à mon cœur, à cette source de tendresse, de patience et de générosité, ma très chère maman, qui a toujours cru en moi.

À mon très cher père qui m'a toujours encouragé et soutenu durant tout mon cursus et à la réalisation de ce travail.

À mes chers frères Fares Yacine et mon chère petit frère Tarek

À mes grands parents Slimane et Djamila, que dieu vous garde pour moi

À mes défunts grands parents

À mes oncles et tantes et leurs enfants.

À mes cousins: Halim .Massinissa .Housseem .Imad .Adem

et ma cousine Kenza

*À ma future femme, qui m'a soutenu dans les moments difficiles et qui ma
Toujours encourager, merci infiniment et bon courage.*

*À ma binôme, je te remercie infiniment pour ta patience et ta compréhension
Ainsi à toute ta famille*

*À tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer...A tous ce qui
me sont chers et que j'ai omis de citer*

BOUDRIES EL HACHEMI

Tableau 1.1 : Tableau récapitulatif des structures des polymorphes de l'alumine.....	7
Tableau 1.2 : Propriétés de l'alumine.....	9
Tableau 1.3 : Propriétés physico-chimique d'erbium.....	12
Tableau 1.4 : Valeur du point critique C (Tc, Pc) du solvant.....	20
Tableau 2.1 : Propriétés physico-chimiques des produits utilisés.....	23
Tableau 3.1 : Valeurs des paramètres de maille a et c , la taille des cristallites D, volume V	38
Tableau 3.2 : Les écarts types des valeurs d'absorbance ainsi que les types de liaison.....	40

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).....	4
Figure 1.2: Maille élémentaire de l'alumine- α . Hydroxydes.....	4
Figure 1.3: Empilement d'octaèdres AlO_6 dans l'alumine- α	4
Figure 1.4 : Maille élémentaire de l'alumine- γ	5
Figure 1.5: Empilement d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdres AlO_4 dans l'alumine- γ	5
Figure 1.6: Maille élémentaire de l'alumine- θ	6
Figure 1.7 : Empilement d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdres AlO_4 dans l'alumine- θ	6
Figure 1.8 : Maille élémentaire de l'alumine- κ	7
Figure 1.9 : Empilement d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdres AlO_4 dans l'alumine- κ	7
Figure 1.10 : 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.....	8
Figure 1.11 : Structure des empilements de boehmite.....	8
Figure 1.12 : Structure de la bande directe d'alumine.....	9
Figure 1.13 : Erbium (III) nitrate pentahydrate structure.....	11
Figure 1.14: Schéma général de la synthèse sol-gel.....	15
Figure 1.15 : Exemple d'une réaction d'alcoxolation.....	17
Figure 1.16 : Exemple d'oxolation.....	17
Figure 1.17 : Evolution avec le temps, de la viscosité et de la constante élastique du gel.....	18
Figure 1.18 : Séchage supercritique et séchage conventionnel.....	19
Figure 1.19 : Diagramme de phase d'un composé pur.....	20
Figure 1.20 : schématisation de la structure interne d'un aérogel.....	21

Figure 2.1 : Image d'agitateur utilisée.....	24
Figure 2.2 : Image d'autoclave utilisé.....	25
Figure 2.3 : Poudre récupérée.....	26
Figure 2.4: Courbe $P= f(t)$	27
Figure 2.5: Courbe $T= f(t)$	27
Figure 2.6: Courbe $P= f(T)$	28
Figure 2.7 : DRX par une famille de plans réticulaires espacés de distance d	29
Figure 2.8: Image de l'appareille DRX.....	29
Figure 2.9 : Représentation schématique d'une raie de diffraction (loi de Scherrer).....	30
Figure 2.10: Principe de fonctionnement de la spectroscopie FT-IR.....	32
Figure 2.11 : le spectromètre FTIR utilisé.....	32
Figure 2.12 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau.....	33
Figure 2.13 : Image de spectrophotomètre utilisé.....	33
Figure 2.14 : Le montage expérimental de la photoluminescence.....	34
Figure 2.15: Spectrophotomètre de luminescence utilisé.....	35
Figure 3.1 : Diffractogramme des rayons X de la boehmite ($AlOOH$) pure	37
Figure 3.2 : Diffractogrammes des rayons X de la boehmite dopée Er.....	38
Figure 3.3: Spectres ATR des poudres de la Boehmite pure et dopée Er.....	39
Figure 3.4: Spectres d'absorption optique de la boehmite pure et dopée.....	41
Figure 3.5: Spectres de photoluminescence de la boehmite pure et dopée ($\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$)	43
Figure 3.6. Spectres de photoluminescence de la boehmite pure et dopée ($\lambda_{ex} = 240 \text{ nm}$)	44

Table de matière

Table de matière

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

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

1.1. Introduction.....	3
1.2. Propriétés structurales.....	3
1.2.1. Phase alpha	4
1.2.2. Phase gamma	4
1.2.3. Phases éta, delta et thêta	5
1.2.4. Phase kappa	6
1.2.5. La boehmite (γ -ALOOH).....	7
1.3. Propriétés électroniques	8
1.4. Propriétés optiques	9
1.5. Défauts de structure dans les alumines	10
1.6. Domaine d'application d'alumine (Al_2O_3).....	10
1.7. Dopage d'alumine (Al_2O_3).....	11
1.8. Erbium.....	11
1.9. Méthode d'élaboration	12
1.9.1. Méthode de mécano-synthèse	12
1.9.2. Méthode hydrothermale.....	12
1.9.3. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	12
1.9.4. Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	12
1.9.5. Méthode de combustion.....	12
1.9.6. Méthode sol-gel.....	13

Table de matière

1.10. Procédé sol-gel.....	13
1.10.1. Historique et définitions.....	13
1.10.2. Les Etapes du sol-gel	14
1.10.3. Mécanismes réactionnels dans le procédé sol-gel	15
1.10.3.1. Hydrolyse	15
1.10.3.2. Condensation	15
1.10.4. Transition sol-gel.....	17
1.10.5. Séchage	18
1.10.5.1. Séchage conventionnel	18
1.10.5.2. Séchage supercritique	19
1.10.6. Matériau final	20
1.10.7. Avantages et inconvénients du sol-gel	21
1.10.7.1. Avantages du sol-gel.....	21
1.10.7.2. Inconvénients du sol-gel.....	22

Chapitre 2 : Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation

2.1. Procédures expérimentales.....	23
2.1.1. Les produits chimiques utilisés	23
2.1.2. Matériels utilisés	24
2.2. Elaboration des aérogels	25
2.2.1. Préparation de la Boehmite pure.....	25
2.2.1. Préparation de la Boehmite dopée.....	26
2.3. Variation des paramètres P et T dans l'autoclave	27
2.4. Technique de caractérisation	28
2.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)	28

Table de matière

2.4.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (FT-IR)	31
2.4.3. Spectrophotomètre UV-Visible	33
2.4.4. Photoluminescence.....	34

Chapitre 3 : Résultats et discussion

3.1. Propriétés structurales.....	36
3.2. Propriétés vibrationnelles (ATR ou FTIR).....	39
3.3. Propriétés optiques	41
3.3.1. Spectrophotomètre UV-Visible.....	41
3.3.2. Photoluminescence (PL).....	42
Conclusion générale	45

Introduction générale

Introduction générale

Durant ces dernières années un intérêt grandissant a été donné pour la synthèse et l'étude des nanostructures grâce à leurs propriétés physico-chimiques très variées et leurs applications technologiques potentielles et diversifiées. Les nanostructures 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].

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des hydroxydes d'aluminium parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et le dépôt physique en phase vapeur (PVD). Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et des conditions de travail très particulières. Ce pendant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment on citera la méthode sol-gel.

Le procédé sol-gel offre de nombreuses méthodes atouts 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 de la boehmite pure et dopée avec des atomes d'erbium. Les aérogels obtenus ont été élaborés par un procédé sol-gel suivi d'un

Introduction générale

séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol que nous avons utilisé comme solvant.

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

Le premier chapitre décrit les généralités sur l'alumine, ses propriétés et son domaine d'application. Nous présentons ensuite quelques méthodes d'élaboration de l'alumine et l'accent sera mis sur le procédé sol-gel modifié, méthode que nous avons utilisée pour l'élaboration nos échantillons.

Le deuxième chapitre décrit en détail la procédure expérimentale suivie pour la préparation des poudres d'aérogel de boehmite pure et dopée Erbium ainsi que les conditions expérimentales de préparation des échantillons. Les différentes techniques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la photoluminescence (PL) et la spectrophotométrie UV-visible sont aussi présentées.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenues (caractérisations structurale et optique).

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

Chapitre 1

Propriétés et synthèse de l'oxyde d'aluminium

1.1 Introduction

L'aluminium (Al) est l'un des éléments les plus abondants (8%) sur l'épaisseur de la croûte terrestre. Il est placé derrière l'oxygène (47%) et le silicium (28%) et devant le fer (5%). Étant très réducteur, il ne se présente jamais dans la nature sous forme métallique, mais sous des formes plus complexes: hydroxydes, oxy-hydroxydes, oxydes mixtes,....

L'alumine (Al_2O_3) est un matériau céramique intéressant pour ses propriétés intrinsèques de dureté, de stabilité thermique et d'isolation électrique [9]. 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 [10]. Les hydroxydes d'alumines cristallisés diffèrent entre eux, notamment par leur structure atomique et par leurs teneurs en eau [10].

1. 2. Propriétés structurales

L'alumine (Al_2O_3) cristallise sous différentes formes stables (α - Al_2O_3) de structure corindon, métastables (γ -, δ -, θ -, κ -, ϵ -, η -, χ - Al_2O_3) et amorphes [11]. 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 α , γ , δ , θ et κ sont observables sous forme d'alumine pur, tandis que les autres (ϵ , η , χ) ne le sont uniquement qu'en présence d'ajouts tels que le zircon (ZrO₂), des silicates (SiO₄) et des alcalins [11]. Ainsi, durant la déshydratation des hydroxydes d'aluminium, hormis dans le cas de la diaspore α – AlOOH , nous pouvons voir une succession de polymorphes, comme illustré sur la figure 1.1.

Chapitre 1

Propriétés et synthèse de l'oxyde d'aluminium

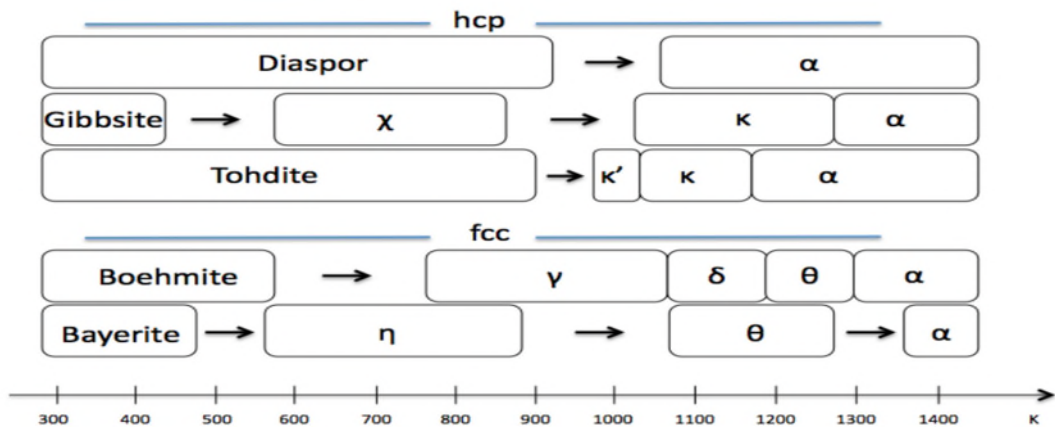


Figure 1.1: Séquence de déshydratation et transformation des aluminates à partir des hydroxydes d'aluminium [12, 13]. Les notations hcp et fcc se réfèrent à la structure du sous-réseau d'oxygène).

1.2.1 Phase alpha (α -Al₂O₃)

α -Al₂O₃ a une structure rhomboédrique. Les ions O²⁻ forment un empilement hexagonal compact et les cations Al³⁺ occupent 2/3 des sites octaédriques AlO₆, 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 [11].

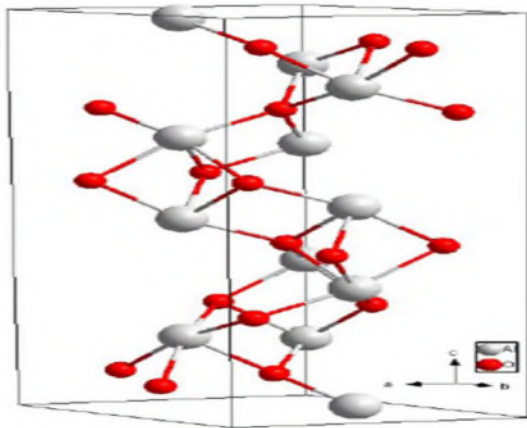


Figure 1.2: Maille élémentaire de l'alumine- α [14].

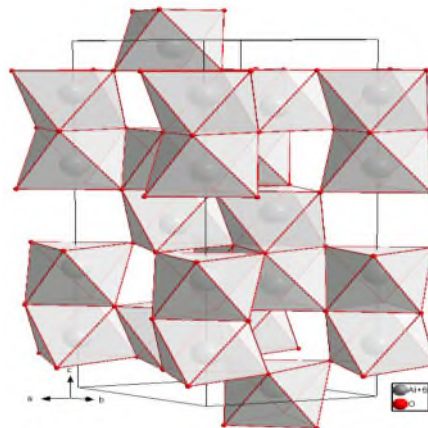


Figure 1.3: Empilement d'octaèdres AlO₆ dans l'alumine- α [14].

1.2.2. Phase gamma (γ -Al₂O₃)

Malgré les études effectuées depuis de nombreuses années, la phase "gamma" n'est pas complètement déterminée et plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature [15, 16, 17,

18, 19]. 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 stœchiométrie 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 [18] 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 $\beta = 90,59^\circ$ [17].

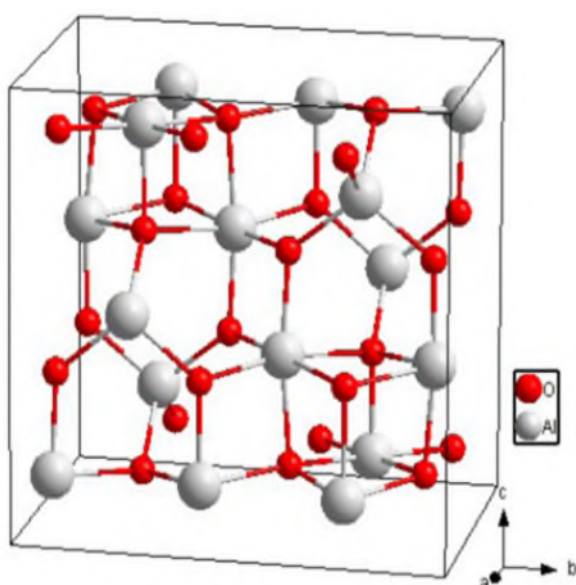


Figure 1.4 : Maille élémentaire de l'alumine- γ [14].

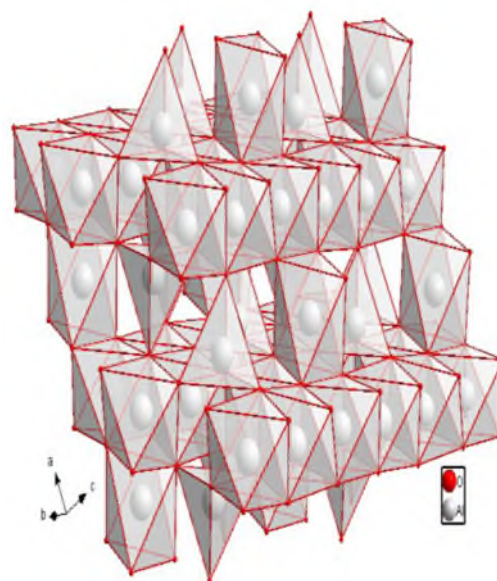


Figure 1.5: Empilement d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdres AlO_4 dans l'alumine- γ [14].

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 (η - Al_2O_3), delta (δ - Al_2O_3) et thêta (θ - Al_2O_3)

Ces phases sont aussi composées d'un sous-réseau d'oxygène en empilement cubique compact, avec des distributions différentes d'une phase à l'autre des ions Al^{3+} dans les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques, qui s'ordonnent progressivement avant d'évoluer

vers la phase α . La phase θ cristallise dans le système monoclinique et repose sur quatre paramètres cristallins a , b , c et β qui sont: $a = 11,85 \text{ \AA}$, $b = 2,904 \text{ \AA}$, $c = 5,622 \text{ \AA}$ et $\beta = 103,8^\circ$ [20]. La maille élémentaire de la phase $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ est représentée sur la figure 1.6.

La figure 1.7 présente l'empilement de polyèdres dans l'alumine- θ . La maille allongée suivant la direction $\langle 100 \rangle$ est constituée d'un empilement suivant la direction $\langle 101 \rangle$ de couches de polyèdres, successivement composées soit d'octaèdres soit de tétraèdres. Les octaèdres d'une même couche s'ordonnent en rangées par deux, alignées selon la direction $\langle 010 \rangle$. Ils partagent entre eux quatre arêtes et sont connectés avec les tétraèdres des autres couches par leurs sommets. Les tétraèdres partagent leurs quatre sommets à la fois avec des octaèdres et des tétraèdres.

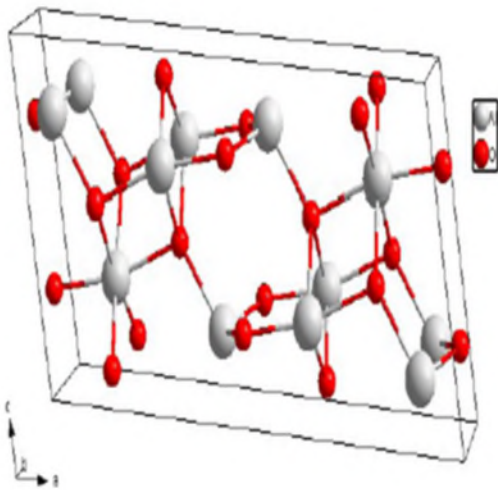


Figure 1.6: Maille élémentaire de l'alumine- θ [14].

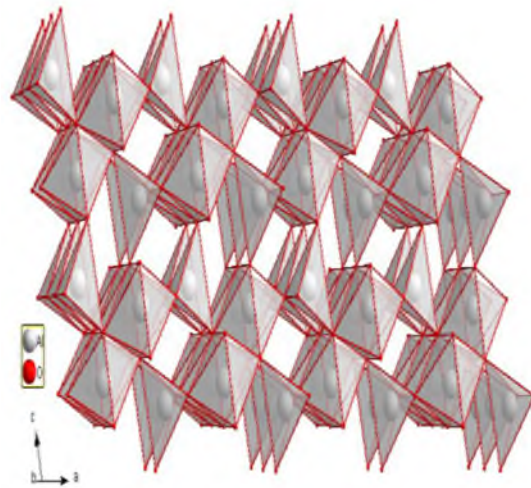


Figure 1.7 : Empilement d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdres AlO_4 dans l'alumine- θ [14].

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

L'alumine κ cristallise dans le système orthorhombique. La structure a été complètement définie par Ollivier et al. [21] 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 1.8, les atomes d'aluminium occupent trois sites octaédriques pour un site tétraédrique.

Dans cette structure (figure 1.9), nous voyons que l'empilement des polyèdres de coordination composés de tétraèdres et d'octaèdres s'ordonne en couches successives [21].

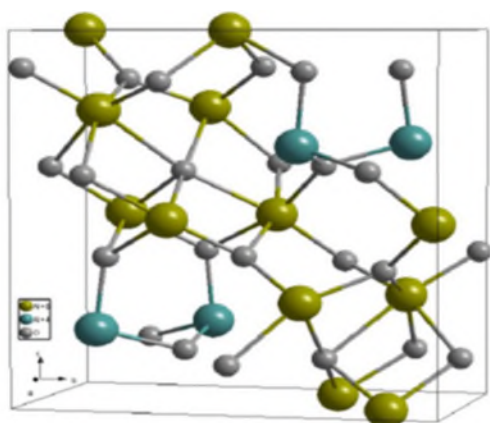


Figure 1.8 : Maille élémentaire de l'alumine-κ [14].

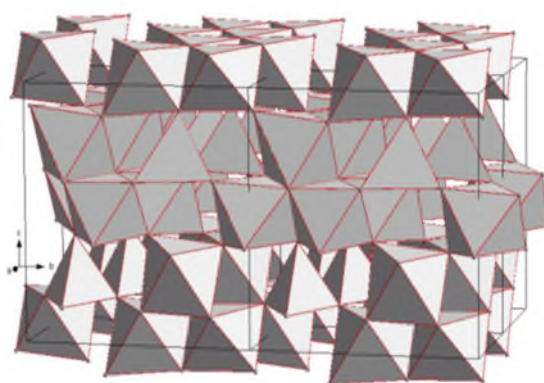


Figure 1.9 : Empilement d'octaèdres AlO₆ et de tétraèdres AlO₄ dans l'alumine-κ [14].

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	Coordinance oxygène	Site Cristallographique	Octa: Tétra
α-Al ₂ O ₃	Hexagonal	R $\bar{3}c$	30	hcp	4	O : 1 ; Al : 1	1 : 0
θ-Al ₂ O ₃	Monoclinique	C2/m	20	cfc	3 et 4	O : 3 ; Al : 2	1 : 1
γ-Al ₂ O ₃	Monoclinique	P21/m	40	cfc	3 et 4	O : 8 ; Al : 6	2 : 1
κ-Al ₂ O ₃	Orthorhombique	Pna21	40	hcp	3, 4 et 5	O : 6 ; Al : 4	3 : 1

1.2.5. La boehmite (γ -AlOOH)

Le nom de Boehmite a été donné par J. De Lapparent à ce monohydrate, en l'honneur du chimiste allemand Boehme qui l'avait obtenu au laboratoire. De Lapparent a observé le minéral en question dans de nombreux matériaux [22]. La boehmite cristallise dans la phase orthorhombique (γ-AlOOH) dont les paramètres de maille sont $a = 3,69 \text{ \AA}$, $b = 12,20 \text{ \AA}$, $c = 2,87 \text{ \AA}$). La structure de la boehmite contient des atomes d'aluminium situés dans les sites octaédriques (forment des couches très complexes figures 1.10 et 1.11). 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 (CC) [23].

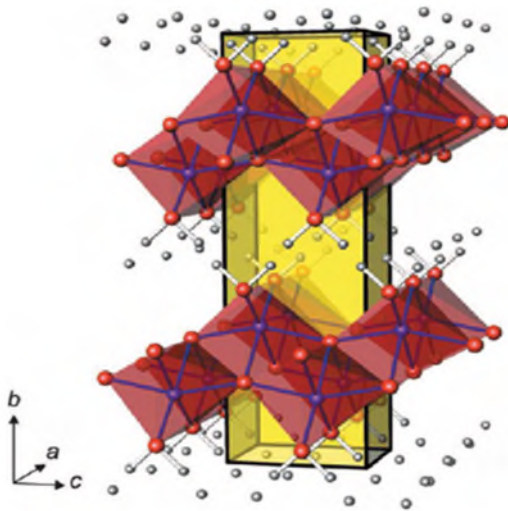


Figure 1.10 : Structure cristallographique de la boehmite (les atomes rouges, bleus et gris correspondent à l'oxygène, l'aluminium et l'hydrogène respectivement). Le parallélépipède jaune représentant la maille élémentaire [24].

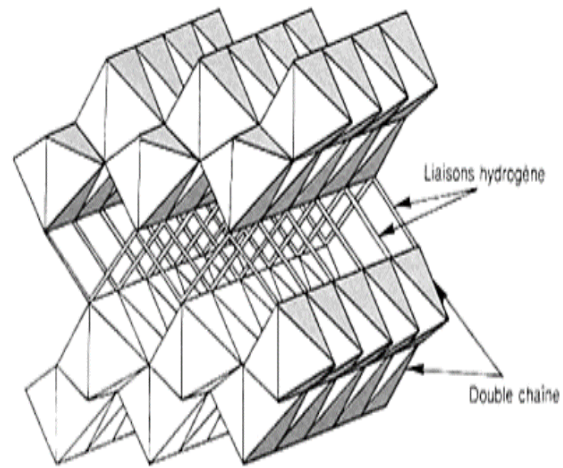


Figure 1.11 : Structure des empilements de boehmite.

1.3. Propriétés électroniques

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



L'alumine fait partie du groupe des oxydes métalliques isolants possédant une bande interdite (gap) large et directe de 5,99 eV [25]. Pour l'alumine- α la structure la plus stable donne un gap direct de 8,8 eV [26]. Pour γ - Al_2O_3 c'est entre 7 et 8,7 eV [27,28] et pour l'amorphe, elle est entre 5,1 et 7,1 eV [28]. L'alumine de transition (θ) montre une bande interdite indirecte de 4.64 eV [29]. 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 (Al_2O_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 [30, 31,32].

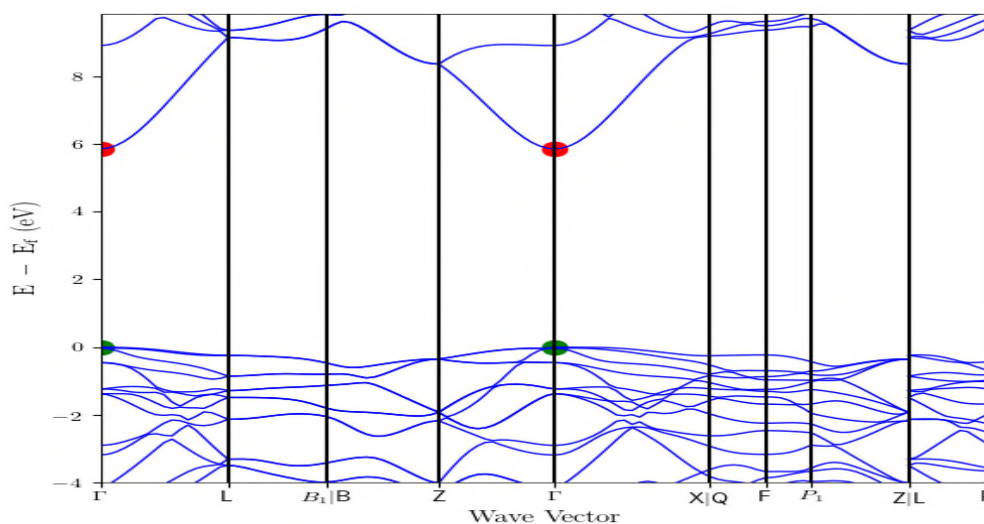


Figure 1.12 : Structure de la bande directe d'alumine [33].

1.4. Propriétés optiques

La largeur de la bande interdite fait que, l' Al_2O_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 α 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 [34].

Tableau 1.2 : Propriétés de l'alumine [29].

Propriétés chimiques	
Formule brute	Al_2O_3 [Isomères]
Masse molaire	$101,9613 \pm 0,0009 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Al 52,93 %, O 47,07 %,
Energie de gap	5.99 eV
Propriétés physiques	
T° fusion	2 054 °C
T° ébullition	3 000 °C
Masse volumique	$3,97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Conductivité thermique	$10,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (500 °C) ; $6,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

	(1000 °C)
Densité	3.98 g/cm ³
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 ⁻¹

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 créés 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 [35-36]. Il existe aussi des défauts ionisés comme les lacunes d'aluminium et d'oxygène [37]. 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 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

- **Chimique** : les films denses d'alumine sont utilisés comme couches anticorrosion (barrière à l'environnement chimique du substrat métallique) [38] et peuvent aussi servir comme capteur d'humidité [39].
- **Mécanique** : un outil de coupe revêtu d'un film d'alumine permet de multiplier par 10 sa durée de fonctionnement [40].

- **Electronique** : l'utilisation de films denses d'alumine comme couche isolante permet la réalisation de dispositifs électronique plus performants [41].
- **Thermique** : les films minces sont utilisés comme isolant thermique [42].
- **Optique** : les films d'alumine permettent la réalisation de guide d'onde optique dans le visible et l'infrarouge [43] et permettent aussi de protéger des capteurs solaires [44].

1.7. Dopage d'alumine

L'alumine possède de nombreuses propriétés favorables mais il est difficile de le rendre transparent en raison de sa structure cristalline anisotrope (propriétés différentes d'une direction à l'autre). Des études ont montré que le dopage par un élément de terre rare (TR) conduit à des changements drastiques des propriétés structurale et optique de l'alumine. L'erbium (Er) est une terre rare très intéressante pour le dopage de l'alumine pour obtenir des matériaux susceptibles d'être utilisés dans diverses applications spécifiques [45].

1.8. Erbium

L'erbium (Z=68) fait partie de la famille des lanthanides. Les éléments de cette famille d'atomes (Z=57-71) ont joué un rôle crucial dans le développement de la technologie de télécommunication optique notamment dans l'amplification des signaux lumineux [46]. L'élément Er existe sous forme de sels comme le nitrate d'erbium comme il est illustré sur la figure 1.13. Les principales caractéristiques de l'erbium sont présentées dans le tableau 1.3.

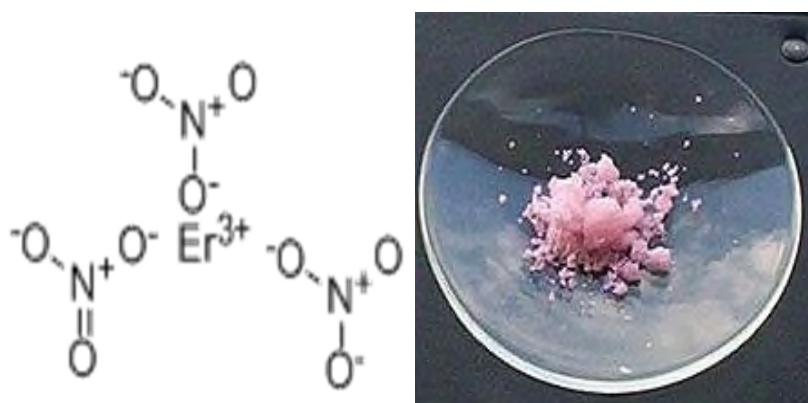


Figure 1.13 : Erbium(III) nitrate pentahydrate structure [47].

Tableau 1.3 : Propriétés physico-chimique d'erbium [48].

Informations générales	
Symbole	Er
Numéro atomique	68
Famille	Lanthanide
Période	6
Bloc	f
Masse volumique	9,066 g.cm ⁻³
Couleur	blanche
Propriétés atomiques	
Masse atomique	167,259 uma
Rayon atomique	175 pm
Configuration électronique	[Xe] 6s ² 4f ¹²
Propriétés physiques	
État ordinaire	Solide
Point de fusion	1529 °C
Point d'ébullition	2868 °C
Conductivité électrique	1,17×10 ⁶ S.m ⁻¹

1.9. 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 :

1.9.1. 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.

1.9.2. 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.

1.9.3. 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.

1.9.4. 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 fibres.

1.9.5. Méthode de combustion

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

1.9.6. 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 et, par conséquent, ce procédé sera décrit en détail dans la suite de ce chapitre.

1.10. Procédé Sol-gel :

Le sol-gel est le meilleur procédé qui permet d'élaborer toutes sortes de matériaux tels que les verres, les céramiques et les composés hybrides organiques-inorganiques sous différentes formes (films minces, fibres, monolithes, poudres, ...) à des températures proches de l'ambiante, contrairement aux autres méthodes qui nécessitent des températures élevées. Cette méthode nous permet de contrôler la pureté et la taille de nos échantillons. Le sol-gel est un processus flexible, c'est-à-dire, qu'on peut élaborer des matériaux à partir des produits chimiques pour aboutir à des matériaux de formes et propriétés contrôlables, ce qui est difficile à faire avec les autres méthodes d'élaboration.

1.10.1. Historique et définitions :

Le procédé sol-gel a été décrit pour la première fois par J. J. Ebelmen (1845) en mettant en évidence la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide [49]. Le premier brevet a été déposé en 1939 par la société allemande Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs [49]. Pour l'élaboration de matériaux le procédé sol-gel est

particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes avec des performances excellentes [50].

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 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 [51, 52, 53, 54].

1.10.2. Les étapes du sol-gel :

Les étapes principales dans une synthèse sol-gel sont :

- ❖ Préparation de la solution de dépôt.
- ❖ L'étape de dépôt où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme le gel.
- ❖ L'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental. A ce stade se forme les monolithes d'aérogels.
- ❖ L'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances finales de matériaux.

Les étapes du sol-gel sont regroupées sur la figure **1.14**.

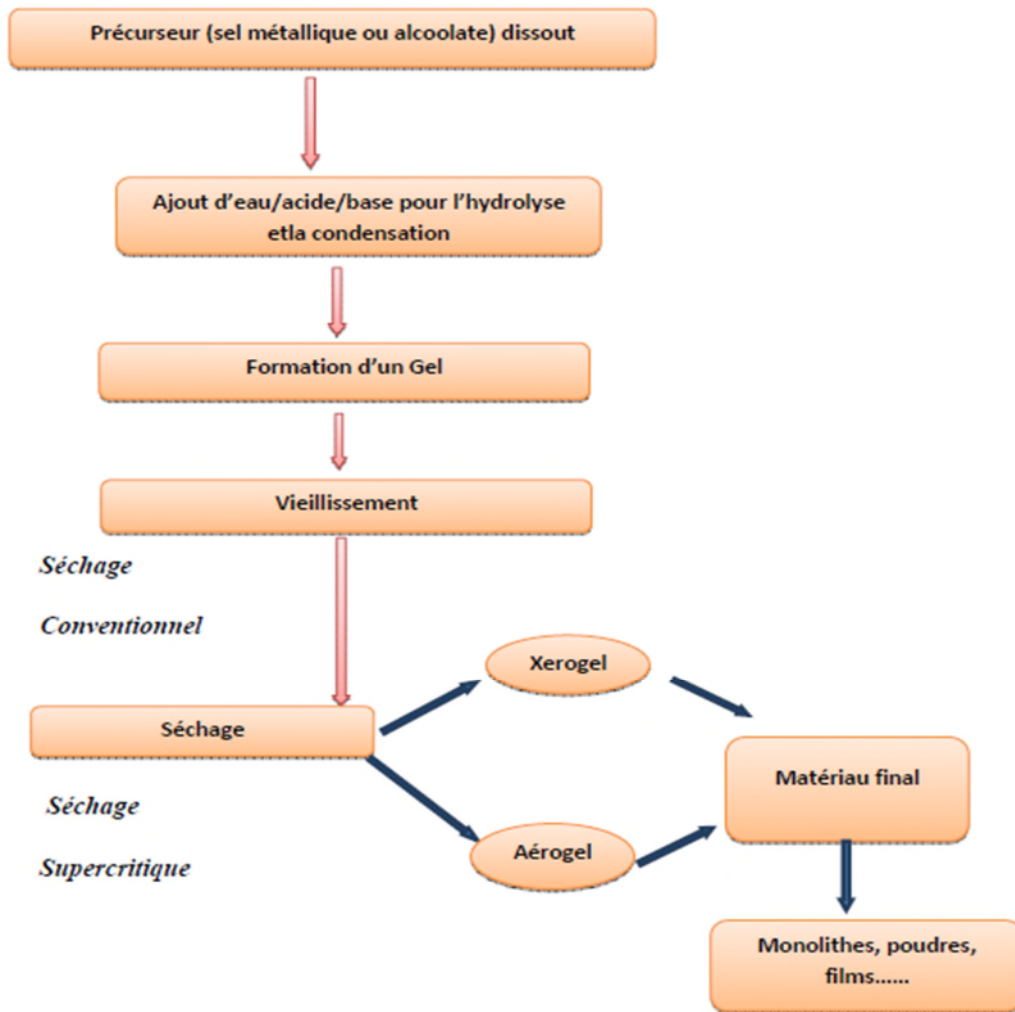


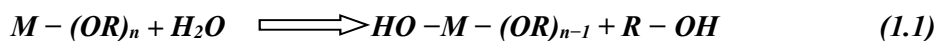
Figure 1.14: Schéma général de la synthèse sol-gel [55].

1.10.3. 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 :

1.10.3.1. 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.

1.10.3.2. 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 [56, 57].

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 :

- **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 1.15 d'une alcoxolation qui se produit entre un alcoxyde hydrolysé de type $M(OR)_3(OH)$ et un autre non hydrolysé de type $M(OR)_4$:

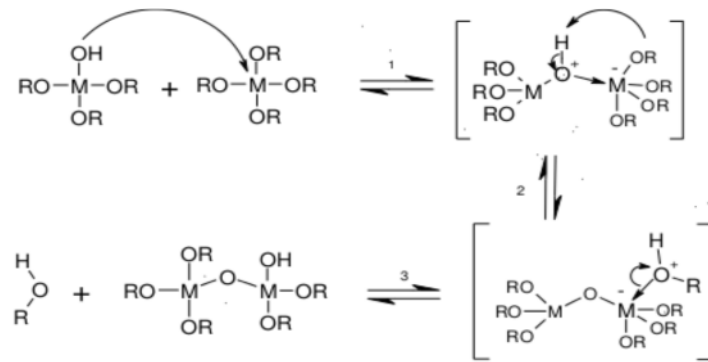
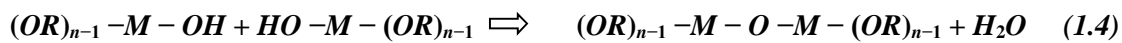


Figure 1.15 : Exemple d'une réaction d'alcoxolation.

- **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 1.16, ci-après.

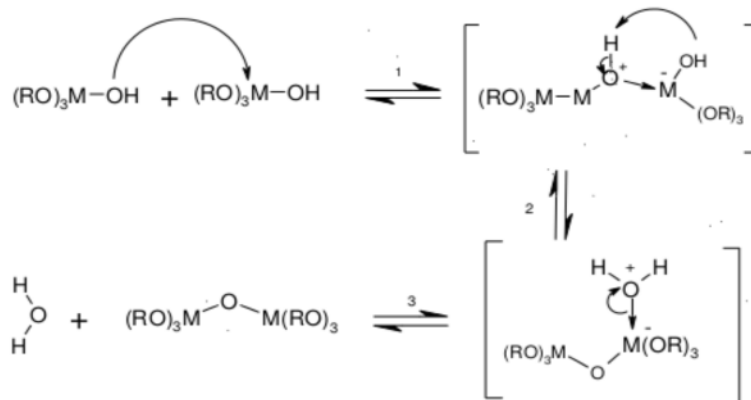


Figure 1.16 : Exemple d'oxolation.

1.10.4. Transition sol-gel

La transition sol-gel est définie par la croissance de la taille des amas polymériques avec le temps. L'amas infini est qualifié de fraction gel. Ce fragment continue de grossir par incorporation d'autres groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. Macroscopiquement, durant cette transition, la solution est caractérisée par sa viscosité η et le gel est caractérisé par son module de Coulomb G [58].

Les évolutions, avec le temps, de la viscosité η et du module de Coulomb G sont présentées schématiquement sur la figure 1.17. A la fin de la transition, formation complète

du gel, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur maximale. L'amas solide ainsi formé peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure à 3 dimensions, solide et désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées et leurs éliminations se fait par évaporation [59]

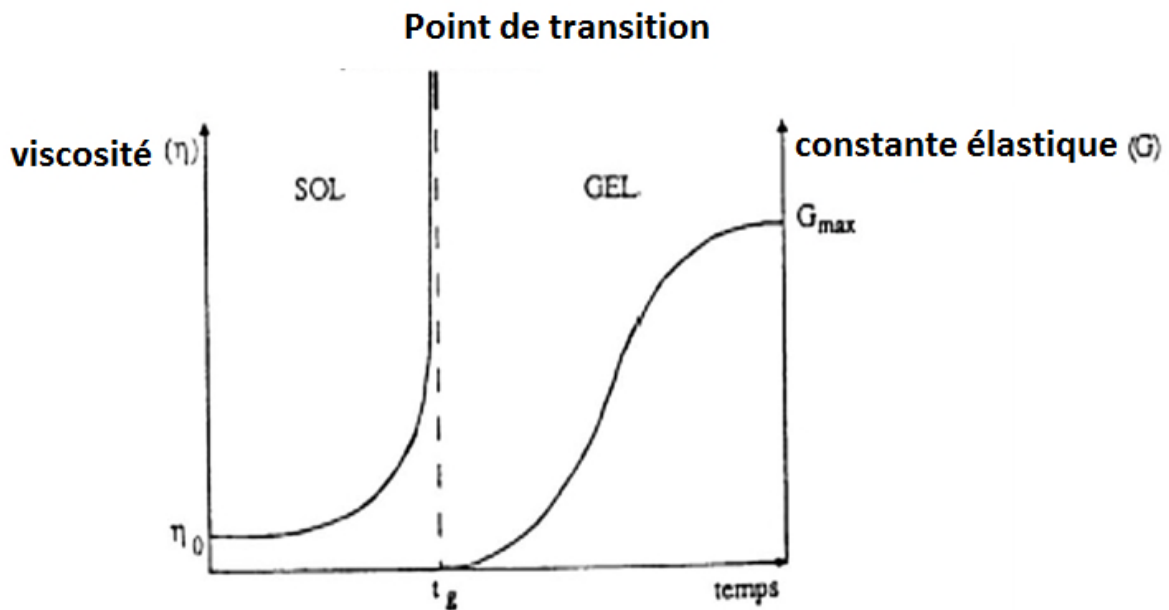


Figure 1.17 : Evolution avec le temps, de la viscosité et de la constante élastique du gel.

Le point t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. La figure traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de coulomb G (constante élastique) en fonction du temps [58].

1.10.5. Séchage

Le séchage consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de la remplacer par de l'air en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau formé. Lors du séchage des gels il y a deux facteurs qui rendent cette étape délicate :

- La présence de pores de dimensions nanométriques ;

- La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques des gels très faibles.

Les principaux types de séchages (Figure 1.18) sont :

- Séchage conventionnel qui donne un xérogel ;
- Séchage supercritique qui donne un aérogel.

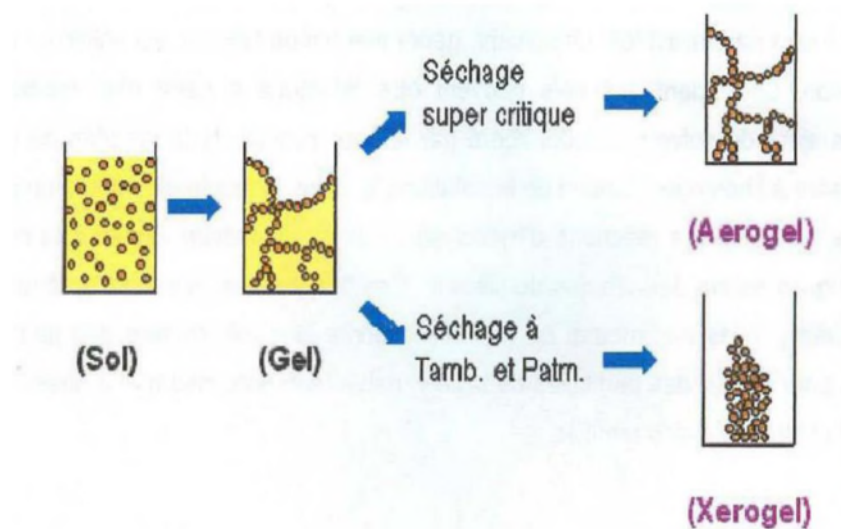


Figure 1.18 : Séchage supercritique et séchage conventionnel [60].

1.10.5.1. 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 [61].

1.10.5.2. Séchage supercritique :

Le principe de cette méthode est d'évacuer, dans un autoclave, le solvant contenu dans la porosité du gel en condition de pression et de température (au-delà du point critique) pour lesquelles il n'existe qu'une seule phase homogène de tension superficielle nulle. Le séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume, l'évacuation du solvant conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. De point de vue densité, le xérogel est plus dense que l'aérogel.

Tableau 1.4 : Valeur du point critique C (T_c , P_c) du solvant utilisé.

Solvant	Température critique (°C)	Pression critique (Bar)
isopropanol	264	53

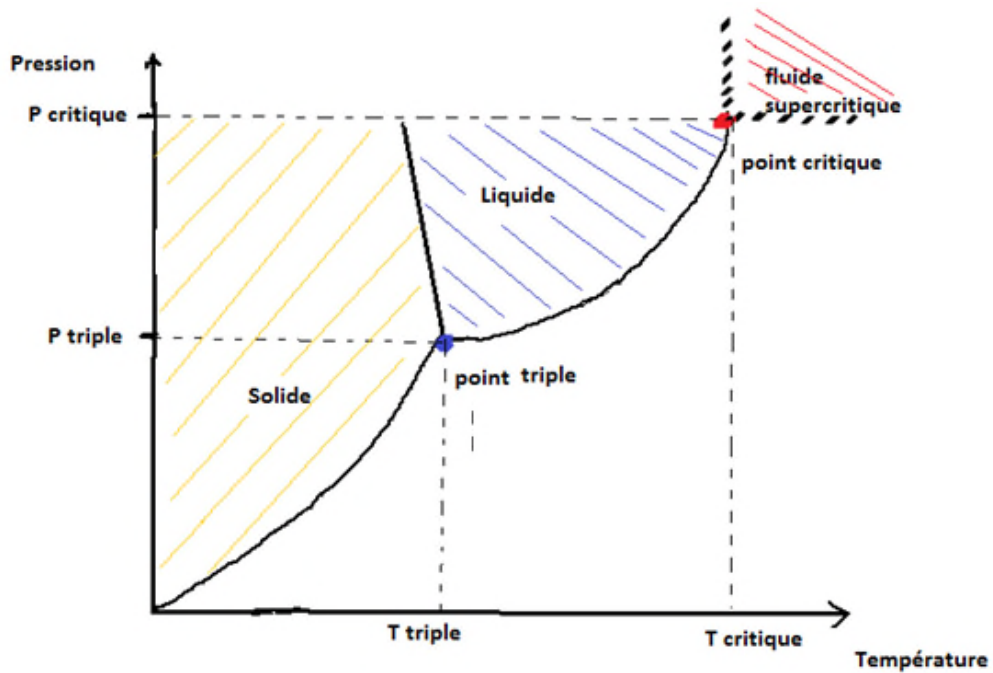


Figure 1.19 : Diagramme de phase d'un composé pur [62].

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.

1.10.6. Matériau final :

Le procédé sol-gel permet de réaliser soit des films, des monolithes ou des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux massifs poreux après séchage sous conditions normales (xérogels). Le séchage supercritique par évacuation du solvant à température et pression élevée conduit à une contraction du gel appelé aérogel. Selon les conditions de mise en œuvre et de traitement, des formes et des structures très variées peuvent être obtenues [55]. L'aérogel est un gel translucide dont le composant liquide est remplacé par du gaz, c'est le solide le plus léger. Sa structure poreuse (inférieure au dixième de micron) inhibe les flux de chaleur, de lumière, de son et d'humidité à travers le matériau, faisant de lui un isolant thermique et acoustique exceptionnel. Avec une conductivité thermique de 0,012 W/m.K, l'aérogel est 39 fois plus isolant que la meilleure laine de verre. Totalement sécuritaire pour l'humain et la nature, il aide à améliorer les coûts et l'efficacité énergétique des constructions et à réduire des émissions de CO_2 de façon appréciable [63]. La structure d'un aérogel est schématisée sur la figure 1.20. La texture (solide et poreuse) des aérogels peut être définie à travers les différentes caractéristiques comme la densité, la porosité et la surface spécifique [55].

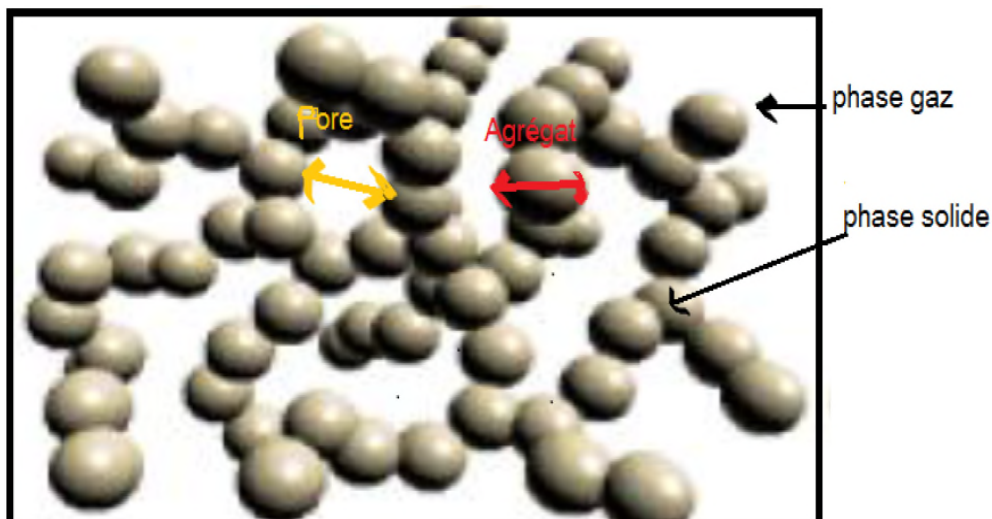


Figure 1.20 : Schématisation de la structure interne d'un aérogel [63].

1.10.7 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 [64,65] :

1.10.7.1. Avantages du sol-gel :

- L'élaboration du matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.
- Les nombreux paramètres de synthèse sur lesquels il est possible d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité).
- La voie sol-gel appartient à la chimie moléculaire basée sur la connaissance des chemins réactionnels. Elle rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi-composants de grande pureté et homogénéité inaccessibles par d'autre voie.
 - Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couche mince, fibres, poudre fines et matériaux massifs ...
 - Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
 - Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau élaboré.

1.10.7.2. Inconvénients du sol-gel :

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé ;
- Maitrise 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....

Chapitre 2

Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation

Chapitre 2

Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre nous allons décrire les étapes d'élaboration des poudres d'aérogels de la boehmite et l'appareillage employé lors du séchage supercritique. De même, les différentes techniques utilisées pour caractériser les aérogels élaborés y seront aussi exposées.

2.1. Procédures expérimentales



2.1.1. Les produits chimiques utilisés

Les produits utilisés au cours de notre travail pour l'obtention des aérogels de la boehmite pure et dopée avec des atomes d'erbium sont :

- Nitrate d'aluminium ($\text{AlN}_3\text{O}_9, 9\text{H}_2\text{O}$) utilisé comme précurseur.
- L'isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) utilisé comme solvant et liquide supercritique.
- Nitrate d'Erbium ($\text{ErN}_3\text{O}_9, 5\text{H}_2\text{O}$) utilisé comme source de dopage.

Les différentes caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés sont données dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Propriétés physico-chimiques des produits utilisés.

Produit chimique	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)	Point ébullition (°C)	Densité (g/cm ³)	Apparence	Formule chimique	Formule semi développée et représentation en 3D
Nitrate d'aluminium	212,996	73	135	1,72	Solide blanc	$\text{AlN}_3\text{O}_9, 9\text{H}_2\text{O}$	
Isopropanol	60,095	-88,5	82,5	786	Liquide incolore	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	
Nitrate d'erbium	443,35	Aucune information disponible	Non déterminé	/	Solide rose	$\text{ErN}_3\text{O}_9, 5\text{H}_2\text{O}$	

2.1.2. Matériels utilisés :

- **Agitateur thermique :**

La dissolution des précurseurs est réalisée sous agitation magnétique constante à la température ambiante. L'agitateur utilisé est représenté sur la figure 2.1



Figure 2.1 : Image d'agitateur utilisée.

- **Autoclave**

Les aérogels de la boehmite pure et dopée avec des atomes d'erbium élaborés par le procédé sol-gel nécessitent un séchage supercritique. Cette étape est réalisée dans un autoclave de type 4848 Reactor ayant une capacité de 1L et qui supporte une pression de 140 bars à une température voisine de 300°C, Le chauffage de l'autoclave est assuré par un four électrique extérieur coaxial commandé par un programmeur de température à 2 vitesses de chauffage. La pression dans l'autoclave est mesurée par un manomètre. Le gel sec (aérogel) est récupéré de l'autoclave après évacuation du solvant supercritique à l'état gazeux. Le système expérimental est représenté sur la figure 2.2.

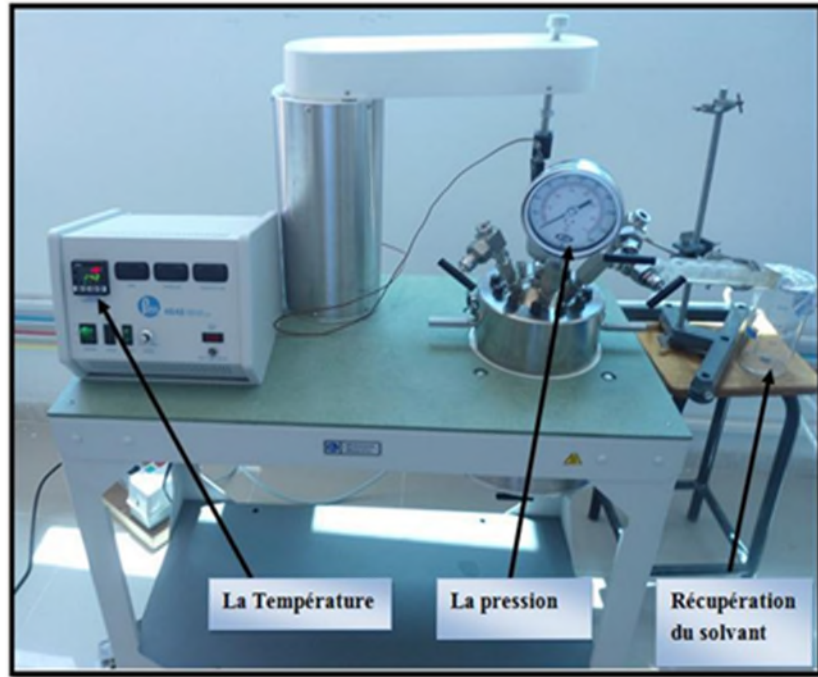


Figure 2.2 : Image d'autoclave utilisé.

2.2. Elaboration des aérogels

Dans ce travail, nous avons élaboré des poudres d'aérogels de la boehmite pure et dopée avec des atomes d'erbium par le procédé sol-gel associé à un séchage supercritique dans l'isopropanol.

2.2.1. Préparation de la boehmite pure

D'une manière générale, pour la synthèse de l'aérogel nanométrique de la boehmite nous avons procédé de la manière suivante : on fait 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 comme le montre la figure 2.3.

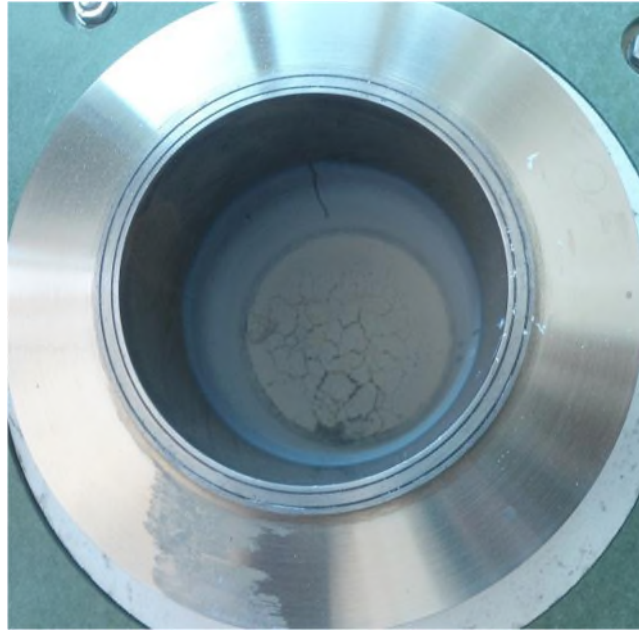


Figure 2.3 : Poudre récupérée.

2.2.2. Préparation de la boehmite dopée Er

La poudre de l'aérogel de la boehmite dopée erbium a été obtenue en mélangeant 28g de nitrate d'aluminium 9-hydraté ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et 0,331g de nitrate d'Erbium 5-hydraté ($\text{ErN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), dans 112ml du solvant isopropanol sous agitation magnétique pendant 20 minutes à température ambiante. Le rapport atomique ($\frac{[\text{Er}]}{[\text{Al}]}$) est de 0,01 (1%). La solution homogène obtenue est diluée avec 274ml d'isopropanol puis versée dans l'autoclave pour subir un séchage dans les conditions supercritiques de l'isopropanol. Une poudre a été obtenue après refroidissement de l'autoclave.

Les poudres de la boehmite pure et dopée ont été caractérisées sans aucun traitement chimique ou thermique.

2.3. Variation des paramètres P et T dans l'autoclave :

Pour voir comment varie la pression et la température dans l'autoclave en fonction de temps, on représente sur les figures 2.4 et 2.5 les courbes des fonctions $P= f(t)$ et $T= f(t)$ obtenue pour la boehmite. De même, on représente sur la figure 2.6, la variation de la pression en fonction de la température $P= f(T)$ dans l'autoclave toujours pour la boehmite. Les mêmes allures ont été obtenues pour le dopé.

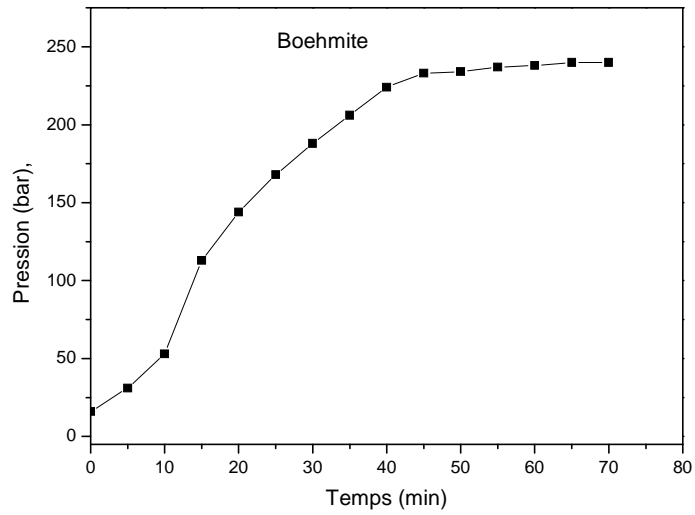


Figure 2.4: Courbe $P = f(t)$.

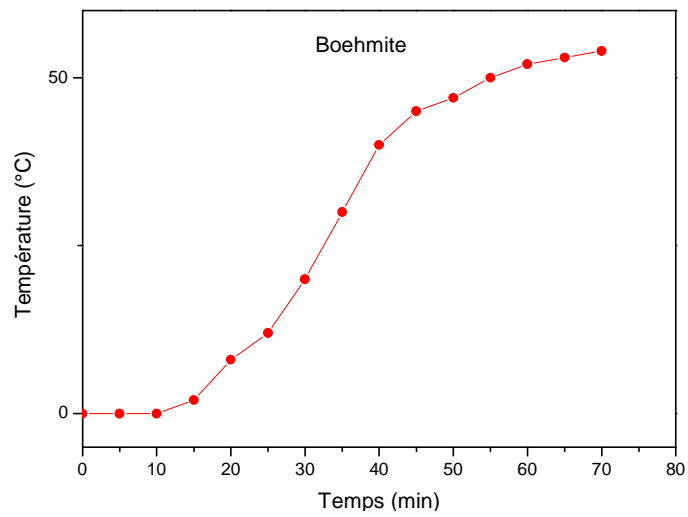


Figure 2.5: Courbe $T = f(t)$.

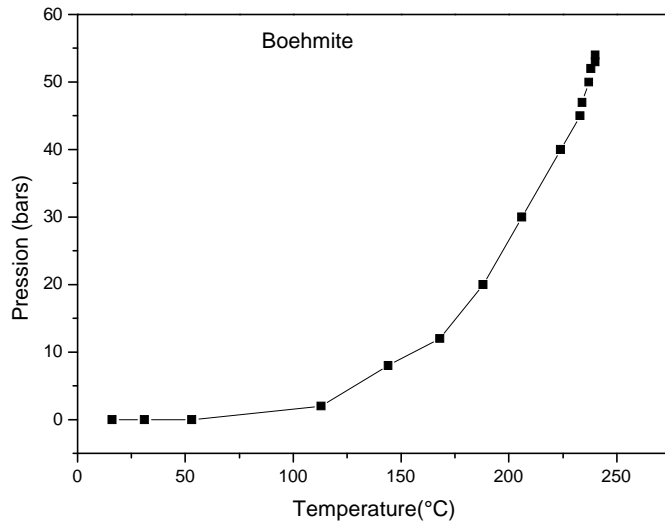


Figure 2.6: Courbe $P=f(T)$.

2.4. Technique de caractérisation

Nous présenterons dans cette partie les différentes techniques d'investigation que nous avons utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. Nous étudierons en particulier les caractéristiques structurales et optiques des échantillons élaborés.

2.4.1. 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 [66].

La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée (Figure 2.7) :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda(2.1)$$

Où :

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

θ : Angle de diffraction des rayons X sur la surface du matériau étudié

n : Ordre de la réfraction ($n = 1$).

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X.

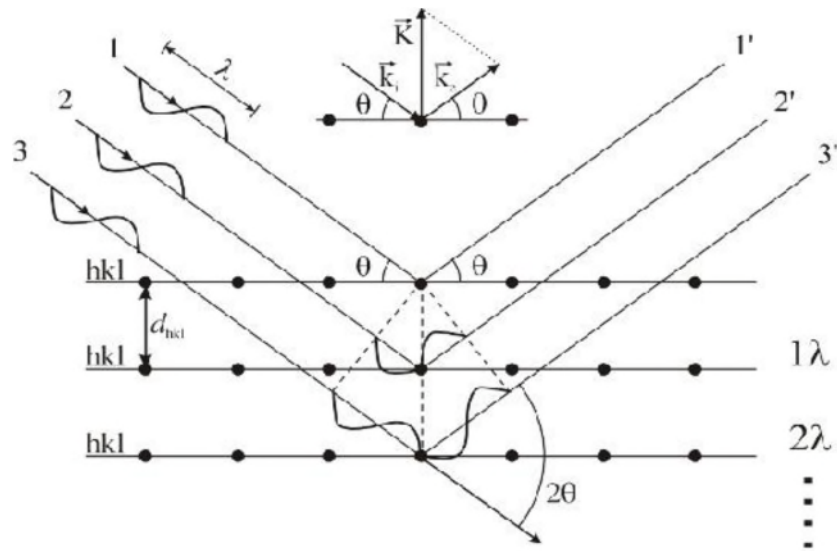


Figure 2.7 : DRX par une famille de plans réticulaires espacés de distance d .

Dans notre cas le diffractomètre utilisé est de type Rigaku (MiniFlex) dont les rayons X sont produits par une cathode de cuivre (radiation CuK de longueur d'onde $\lambda=1,54\text{\AA}$ dont l'image est donnée sur la figure 2.8.



Figure 2.8: Image de l'appareille DRX.

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.

$$D = 0.89 \lambda / \beta \cos \theta \quad (2.2)$$

où :

D : taille moyenne des cristallites

λ : Longueur d'onde des RX (1.54 Å)

θ : angle de diffraction au sommet du pic (pic à 2θ)

β : Largeur à mi- hauteur en radians (Figure 2.9).

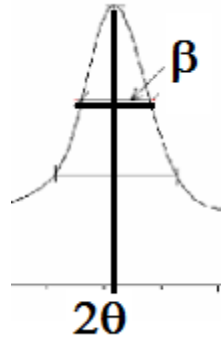


Figure 2.9: Représentation schématique d'une raie de diffraction (loi de Scherrer).

- **Détermination des paramètres de maille**

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 [67] :

- 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:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.3)$$

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

Du pic (171) on a :

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

Du pic (031) on a :

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

Du pic (002) on a :

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

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

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.3)$$

Les pics de diffraction principaux observés sont (120), (031), (200) et (002).

Du pic (200) on a :

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

Du pic (120) on a :

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

Du pic (002) on a :

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

Le volume élémentaire de la maille V est donné par :

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

2.4.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (FT-IR) :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des liaisons chimiques présentes dans le matériau .Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux à analyser. Sous l'effet du rayonnement IR (λ entre 2,5 μm et 15 μm), les molécules de l'échantillon à analyser vont subir des changements d'état vibrationnelle à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Les spectromètres mesurent les nombres d'ondes en cm^{-1} et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur

concentration. Le principe de fonctionnement est illustré sur la figure 2.10. Spectromètre infrarouge utilisé dans notre travail Agilent Technologies Cary 630 FTIR dont l'image est illustrée sur la figure 2.11.

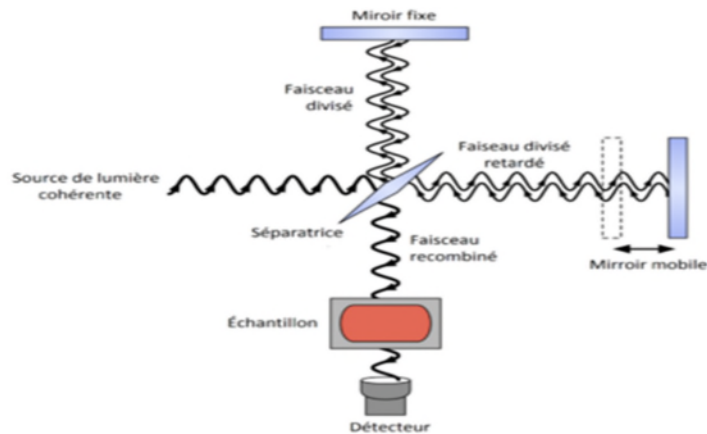


Figure 2.10: Principe de fonctionnement de la spectroscopie FT-IR.



Figure 2.11: le spectromètre FTIR utilisé.

2.4.3. 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 2.12 illustre le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.

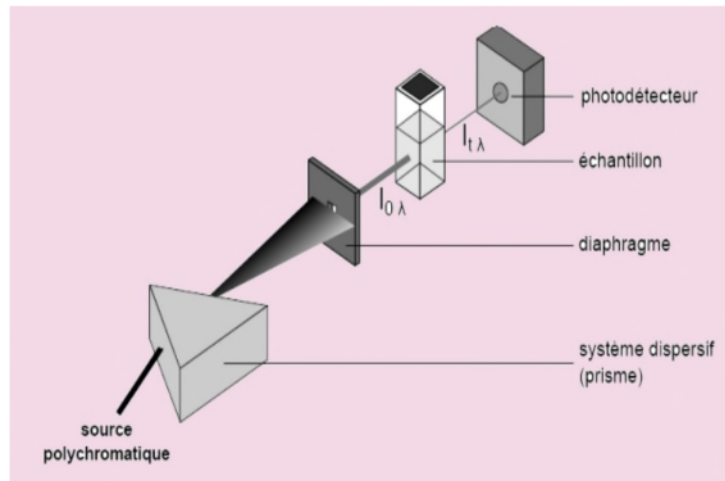


Figure 2.12 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau.

Le spectrophotomètre utilisé dans notre travail est de type Thermo-Scientific Evolution 201 et dont l'image est illustrée sur la figure 2.13.



Figure 2.13 : Image de spectrophotomètre utilisé.

2.4.4. Photoluminescence :

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.

C'est une méthode d'analyse non destructive qui sert à examiner la structure électronique des matériaux semi-conducteurs et isolants. Lorsque la lumière passe à travers le matériau une partie est absorbée et cédera son énergie au matériau, l'énergie du matériau augmentera et on dit alors que le matériau est excité. L'état excité est un état métastable, le matériau doit retourner dans son état d'équilibre en émettant de l'énergie sous forme de photon ($h\nu$) ou de chaleur (Phonons ou vibration du réseau). Une façon de dissiper cette énergie est par l'émission d'un photon ou luminescence. Dans le cas de la photo-excitation, cette luminescence est appelée photoluminescence. La photo- excitation induit la transition des électrons dans le matériau de l'état d'équilibre vers des états excités permises. Quand ces électrons retrouvent leur état d'équilibre, l'excès d'énergie est émis soit sous forme de lumière (processus radiatif) soit sous forme de chaleur (non radiatif) ou émission de phonon optique. L'énergie du photon émis est proportionnelle à la différence en énergie entre les deux niveaux impliqués dans la transition. L'intensité de la lumière émise est proportionnelle à la contribution relative des processus radiative. Les excitons de défaut lié (defect-bound excitons) possèdent également une faible énergie d'émission. En effet, si les excitons sont liés par un niveau profond créé par un défaut localisé, on peut alors observer une émission d'un niveau créé dans de la bande interdite. La photoluminescence est très sensible aux états des niveaux profonds [68]. La photoluminescence est une mesure directe d'importantes propriétés du matériau. Les éléments de base d'un montage expérimental de spectroscopie de PL (figure 2.14) consistent en une source optique d'excitation, un spectromètre et un détecteur.

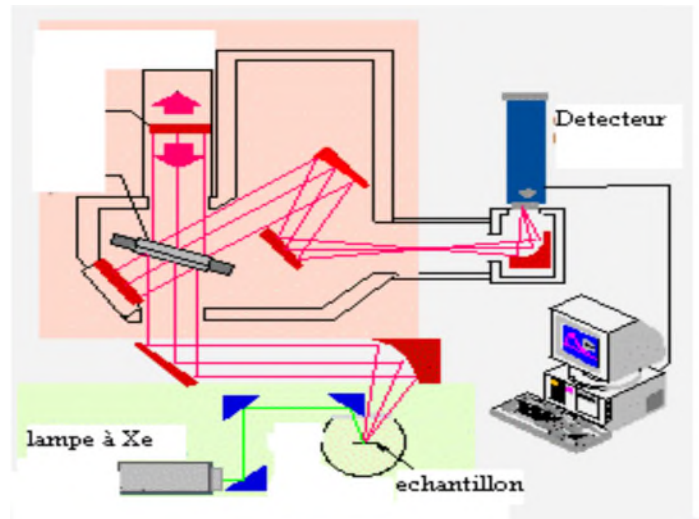


Figure 2.14 : Le montage expérimental de la photoluminescence.

Le spectrophotomètre de luminescence utilisé dans notre travail est de type Shimadzu RF-6000 dont l'image est illustrée sur la figure 2.15.



Figure 2.15: Spectrophotomètre de luminescence utilisé.

Chapitre 3

Résultats et discussion

Chapitre 3

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les diverses techniques utilisées pour caractériser les échantillons élaborés telles que la diffraction de rayons X (DRX) qui permet de déterminer la structure cristalline, l'absorption UV-visible et la spectroscopie de luminescence pour l'étude des propriétés optiques ainsi que la spectroscopie infrarouge pour examiner les différentes liaisons chimiques présentes dans les échantillons élaborés.

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 (Fiche N°00-021-1307, $a = 3,70 \text{ \AA}$, $b = 12,22 \text{ \AA}$, $c = 2,86 \text{ \AA}$ (voir annexe)). Les pics sont larges et moins intenses. L'élargissement de ces pics implique la taille nanométrique des cristallites élaborées de la boehmite.

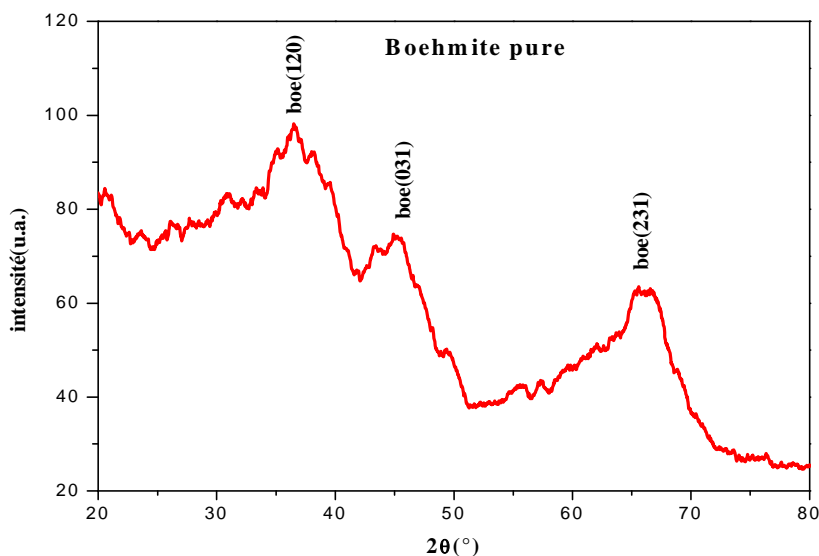


Figure 3.1 : Diffractogramme des rayons X de la boehmite (AlOOH) pure.

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre d'aérogel Al_2O_3 dopé Er obtenue est représenté sur la figure 3.2. Les pics de diffraction sont bien définis et se trouvent aux positions angulaires $2\theta = 38,08 ; 43,58 ; 64,97 ; 27,70 ; 49,27 ; 72^\circ$, correspondent respectivement aux plans (031), (131), (002), (120), (200) et (251) de la structure orthorhombique de la boehmite polycristalline AlOOH. (Fiche N°00-021-1307, $a = 3,70 \text{ \AA}$, $b = 12,22 \text{ \AA}$, $c = 2,86 \text{ \AA}$ (voir annexe)). Les pics sont intenses et moins larges comparés à ceux de la boehmite pure. Ceci montre que les cristallites des aérogels de la boehmite dopée avec des atomes d'erbium sont plus grandes et avec une meilleure qualité cristalline. Aucune phase cristalline due à l'erbium et à ses oxydes n'a été observée dans le diffractogramme. Donc, les ions d'erbium introduits dans le réseau de la boehmite ont occupé les sites réservés aux ions Al^{3+} . D'autre part, un léger décalage des positions des pics vers les petits angles entre les aérogels pur et dopé a été constaté. Ceci indiquant l'augmentation des paramètres de maille de la boehmite dopée. Là aussi, on peut affirmer que les ions Er^{3+} de rayon ionique de 89 pm substituent les ions Al^{3+} de rayon 39 pm.

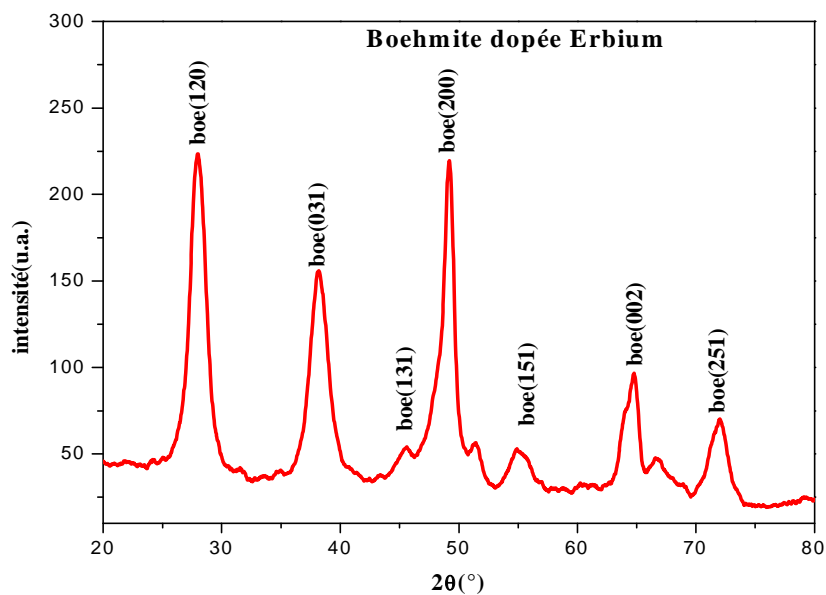


Figure 3.2 : Diffractogrammes des rayons X de la boehmite dopée Er.

L'analyse des diffractogrammes permet de révéler une quantité d'informations importante sur les propriétés structurales des aérogels élaborés 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 ³)
Boehmite pure	16	3.50	12.35	2.85	124
Boehmite dopée	17	3.63	12.24	2.86	130

D'après ces données, on constate que l'introduction de l'erbium n'a pas vraiment d'influence sur la taille des cristallites (elle passe de 16 à 17 nm après le dopage). En plus, les valeurs obtenues des paramètres de maille des aérogels élaborés sont légèrement différentes de celles de la boehmite standard. 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.

3.2. Propriétés vibrationnelles (ATR ou FTIR)

Les spectres ATR des aérogels de la boehmite pure et dopée sont représentés sur la figure 3.3. On constate que les spectres ont, en général, la même allure avec quelques caractéristiques spécifiques à l'aérogel de la boehmite dopée.

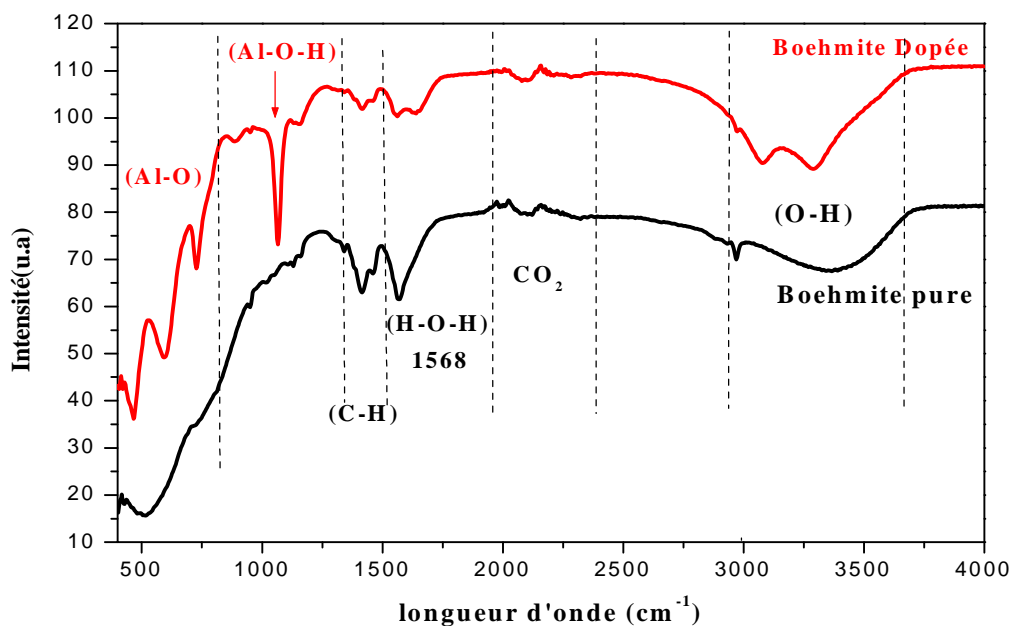


Figure 3.3: Spectres ATR des poudres de la Boehmite pure et dopée Er.

La bande d'absorption large située entre 3000 et 3500 cm^{-1} et la bande à 1568 cm^{-1} observées dans les 2 spectres sont dues aux molécules d'eau (O-H) [34]. Une bande de faible intensité à 1416 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison (C-H) est présente aussi dans les 2 spectres. La bande à 1066 cm^{-1} et un épaulement à 1166 cm^{-1} sont assignés aux modes δ_s (Al – O – H) et δ_{as} (Al – O – H) de la boehmite [35]. Les trois bandes situées à 726, 596 et 465 cm^{-1} qui apparaissent uniquement dans le spectre de la boehmite dopée sont dues au mode de vibration d'AlO₆ (Al-O) [36]. Leur absence dans le spectre de la boehmite pure peut être due à l'effet des ions d'erbium, étant donné que Er^{3+} remplacent ceux de l'aluminium dans le réseau. La bande de faible intensité située aux alentours de 2300 cm^{-1} correspond au CO_2 atmosphérique. En général, l'effet des atomes d'erbium est de faire apparaître clairement certaines bandes qui sont, soit très petites, soit diluées dans l'allure du spectre. En particulier les bands d'absorption IR des liaisons Al-O et Al-O-H.

Les différentes bandes d'absorption infrarouge des liaisons chimiques présentes dans la boehmite sont résumées dans le tableau 3.2 avec références bibliographiques.

Tableau 3.2 : Les écarts types des valeurs d'absorbance ainsi que les types de liaison.

Type de liaison	Nombre d'onde cm^{-1}	Intensité	Référence
$\delta_s(\text{Al}\equiv\text{O}-\text{H})$	1066	Bande	[34]
$\delta_{as}(\text{Al}\equiv\text{O}-\text{H})$	1168	moyenne	
H-O-H	3450,4	//	[34]
	1633,4	//	
Al-O	742	//	[36]
	618	//	
	480	//	
C-H	2 190	Forte	
	1 380	Faible	
	2 870	très faible	
	2 100	Faible	
	1 260	moyenne à forte	
O-H	3 610	//	[34]
	3 200	Large	
	3 500	Large	
	3 000	Forte	
	1 560	faible à	
	>3 000	moyenne	
	2 400	multiples bandes larges	
CO ₂	2093	//	[12]
	2415	//	

3.3. Propriétés optiques

3.3.1. Spectrophotomètre UV-Visible

Les spectres d'absorption optique des aérogels de la boehmite pure et dopée élaborés dans l'isopropanol supercritique sont représentés sur la figure 3.4. Les deux spectres présentent la même allure. L'intensité du spectre de la boehmite pure est plus importante que celle de la boehmite dopée. 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. 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.

Après l'introduction des atomes d'erbium dans les aérogels, l'absorption optique a diminué tout le long du spectre. Ceci peut s'expliquer par l'occupation des atomes d'erbium des sites de Al^{3+} et conduit ainsi à la diminution de la concentration des défauts intrinsèques dans les aérogels. Le spectre de la boehmite pure présente des bandes excitoniques à 355, 393 et 426 nm, ce qui explique le caractère discret des niveaux énergétiques dans la bande interdite.

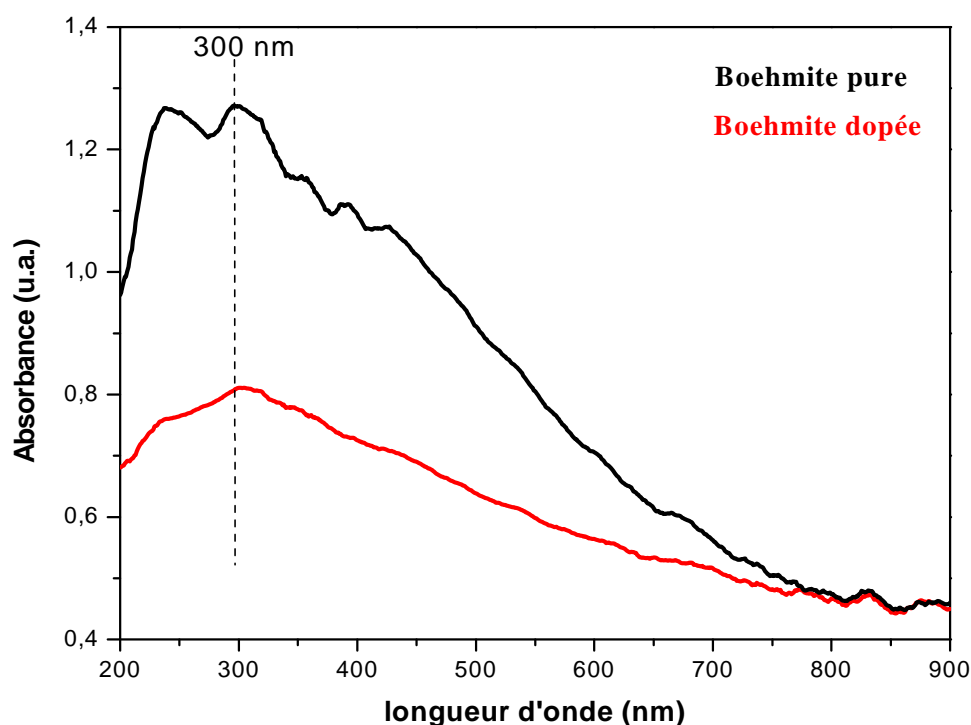


Figure 3.4: Spectres d'absorption optique de la boehmite pure et dopée.

3.3.2. La photoluminescence (PL) :

Les spectres de photoluminescence (PL) des deux aérogels élaborés sont représentés sur les figures 3.5 et 3.6 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.

Les spectres de photoluminescence des aérogels de la boehmite pure et dopée obtenus avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm (énergie inférieure au gap) sont représentés sur la figure 3.5. On constate que le spectre de la boehmite pure est plus intense et il est très étendu pour recouvrir tout le spectre. L'absence de la PL dans l'aérogel dopé peut s'expliquer par la nature non radiative des recombinaisons des électrons après l'introduction des atomes d'erbium.

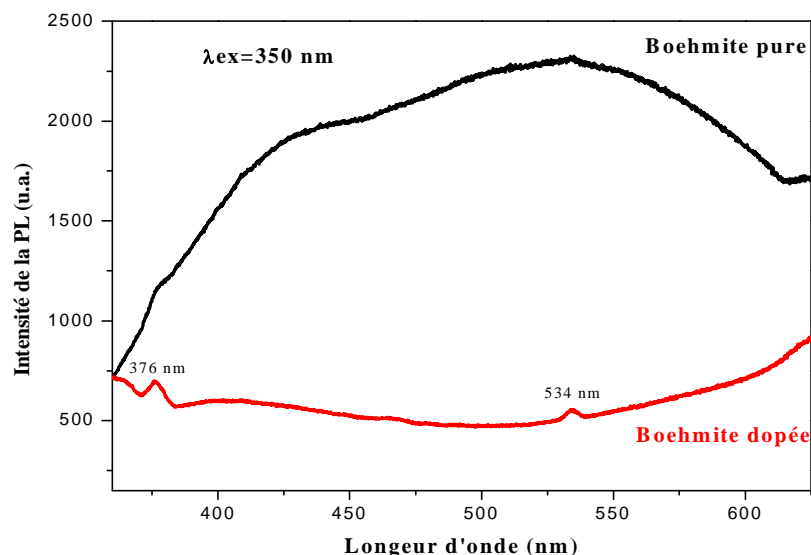


Figure 3.5: Spectres de photoluminescence de la boehmite pure et dopée ($\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$).

Le spectre large et intense de la boehmite pure 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 Al^{3+} en position interstitielle. La faible intensité du spectre de l'aérogel dopé confirme la diminution

de la concentration des défauts intrinsèques après le dopage, ce qui confirme les résultats de l'absorption optique. Les deux bandes d'émission présentes même après le dopage sont situées à 376 nm et 534 nm. Ces bandes sont dues aux défauts intrinsèques majoritaires présents dans les aérogels en particulier les lacunes d'oxygène [69, 70].

Pour pouvoir observer l'émission au voisinage du gap optique, deux autres spectres ont été enregistrés avec une longueur d'onde d'excitation égale à 240 nm (supérieure à l'énergie du gap) et qui sont représentés sur la figure 3.6. 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 pure une bande d'émission à 369 nm et une autre large mais moins intense à 396 nm. La bande à 369 nm est observée à 364 nm après le dopage. 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 constate aussi que la longueur d'onde d'excitation peut influencer considérablement les spectres d'émission des échantillons.

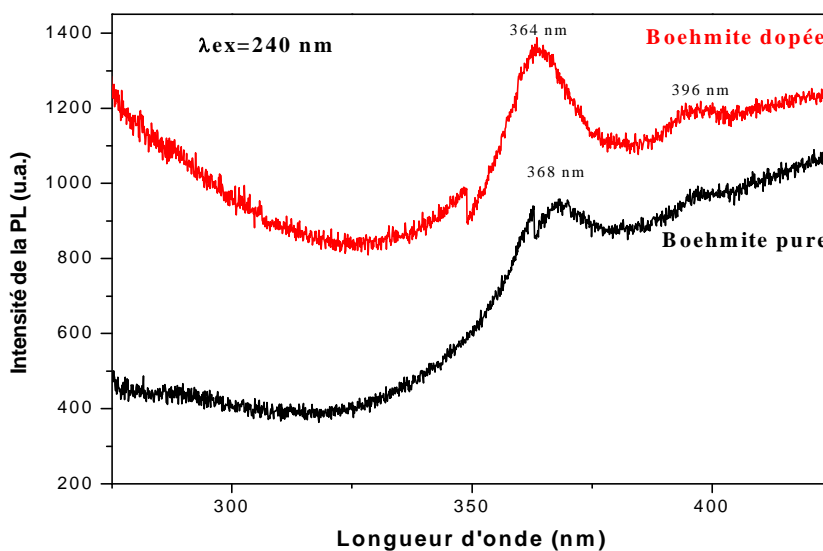


Figure 3.6. Spectres de photoluminescence de la boehmite pure et dopée ($\lambda_{ex} = 240 \text{ nm}$).

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail réalisé dans ce mémoire est consacré à l'élaboration des aérogels de la boehmite pure et dopée avec des atomes d'erbium (1%) par le procédé sol-gel suivi par un séchage supercritique dans l'isopropanol (240 °C, 53 bars), ainsi que leurs caractérisations structurales et optiques.

Les produits pur et dopé ont fait l'objet de caractérisations par diffractions des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (ATR), la spectrophotométrie UV-Visible et par la photoluminescence.

Les résultats DRX ont montré que les poudres synthétisées sont formées de cristallites de la boehmite AlOOH de structure orthorhombique. Les pics DRX ont montré une amélioration de la qualité cristalline de la boehmite après le dopage. Cette amélioration est justifiée par les pics très nets et intenses. Les paramètres de maille restent presque constants après l'introduction des ions Er^{3+} .

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. Ces bandes sont plus intenses dans l'aérogel dopé. Suite à l'amélioration de la qualité cristalline des cristallites après l'introduction des atomes de la terre rare.

La caractérisation des poudres élaborées par spectrophotométrie UV-Visible a montré que les cristallites de la boehmite absorbent fortement à 300 nm. 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). Après l'introduction des atomes d'erbium dans les aérogels, l'absorption optique a diminué tout le long du spectre. Ceci peut s'expliquer par l'occupation des atomes d'erbium des sites d' Al^{3+} et conduit ainsi à la diminution de la concentration des défauts intrinsèques dans les aérogels.

Les résultats des spectres de la PL sont obtenus avec longueurs d'onde d'excitation (350 et 240 nm). Avec une excitation de 350 nm, on constate que le spectre de la boehmite pure est plus intense et il est très étendu pour recouvrir 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 pure indique qu'il est composé d'une superposition de bandes d'émission créées par les impuretés intrinsèques. La faible intensité du spectre de l'aérogel dopé confirme la diminution de la concentration des défauts intrinsèques après le dopage.

Conclusion générale

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 pure présente une bande d'émission à 369 nm et une autre large mais moins intense à 396 nm. La bande à 369 nm est déplacée à 364 nm après le dopage. Les excitations engendrent des bandes à différentes positions spectrales impliquant une diversité dans la nature des défauts créés dans la boehmite.

Liste des références

- [1]: S. Mäder, T. Haas, U. Kunze, 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, C. J. Dias. et al. "Charge storage behavior of nanostructured based on Si Genanocrystal samedded in Al₂O₃ matrix." *Eur. Phys. J.B.*, 86:336, 2013.
- [4]: L. Curkovic, M. F. Jelaca, et al. "Corrosion behavior of alumina in aqueous HCl and H₂SO₄ solutions. " *Corrosion Science*, 50 :872, 2008.
- [5]: X. Jiang, A. Ishizumi, et al. " Vertically-orientecjugated polymer arrays in mesoporous alumina via simple drop-casting and appearanceof anisotropic photliminecence. " *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 tunneljunctions. " *Science*, 286(5439) :507, 1999.
- [7]: L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, et al. "Structure andmorphology 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] : Thibaut HAURE. "Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique" Thèse de doctorat, Limoges 2003.
- [10]: Erhart. H. " Itinéraires géochimi ques et cycle géologique de l'aluminium », DOIN, Ed, S. A. (1973), P. 11-16.
- [11]: M.M. ŞOVAR, " Du tri-isopropoxyde aux oxyde d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : Procédé composition et propriété des revêtements obtenus ". Thèse doctorat, institut nationnal polytechnique de Toulouse.
- [12]: S. J. Wilson. "Phase transformations ans development of microstrutcure in boehmite-derived transition aluminas. " *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 28 :281, 1979.

- [13]: 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.
- [14]: 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".
- [15]: G. Paglia, C. E. Buckley, et al. "Tetragonal structure model for boehmite-derived - alumina. " *Phys. Rev. B*, 68 :144110, 2003.
- [16]: E. Menéndez-Proupin and G. Gutiérrez. "Electronic properties of bulk γ -Al₂O₃. *Phys. Rev. B*, 72 :035116, 2005.
- [17]: M. Digne, P. Sautet, et al. "Use of DFT to achieve rational understanding of acid–basic properties of γ -alumina surfaces. " *J. Catal*, 226(1) :54, 2004.
- [18]: X. Krokidis, P. Raybuaud, et al. "Touloat. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ -alumina. " *J. Phys. Chem. B*, 105 :5121–5130, 2001.
- [19]: G. Paglia, A. L. Rohl, et al. "Determination of the structure of γ -alumina from interatomic potential and first-principles calculations : The requirement of significant numbers of nonspinel positions to achieve an accurate structural model. " *Phys. Rev. B*, 71:224115, 2005.
- [20]: R-S. Zhou and R. L. Snyder. "Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. " *Acta Cryst.*, B47 :617, 1991.
- [21]: B. Ollivier, R. Retoux, et al. "Crystal structure of κ -alumina : an X-ray powder diffraction, TEM and NMR study. " *J. Mater. Chem.*, 7(6) :1049, 1997.
- [22]: Erhart. H. " Itinéraires géochimiques et cycle géologique de l'aluminium ", DOIN, Ed, S. A. (1973), P. 11-16.
- [23]: 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.
- [24]: N. Lock, P. Hald, et al. "Continuous flow supercriticalwater synthesis and crystallographic characterization of anisotropic boehmite nanoparticles. " *J. Appl. Crystallogr.*, 2010, 43, pp858-866.
- [25]: Roger H. French, Harald Muellejans, et al "Optical properties of Aluminum oxide: Determined from vacuum ultraviolet and Electron energy-loss spectroscopies", 1998.
- [26]: R. H. French. "Electronic band structure of Al₂O₃, with comparison to AlON and AlN. " *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(3):477–489, 1990.

- [27]: Ealet, B.; Elyakhloufi, M. H, et al. "Electronic and Crystallographic Structure of γ -alumina Thin Films. " *Thin Solid Films* 1994, 250, 92–100.
- [28]: Toyoda, S.; Shinohara, T. et al. "Significant Increase in Conduction Band Discontinuity due to Solid Phase Epitaxy of Al_2O_3 Gate Insulator Films on GaN Semiconductor. " *Appl. Phys. Lett.* 2012, 101, 231607
- [29]: S.-D. Mo and W. Y. Ching. "Electronic and optical properties of θ - Al_2O_3 and comparison to α - Al_2O_3 . " *Phys. Rev. B*, 57(24) :15219
- [30]: S. Aryal, P. Rulis, et al. "Structure and properties of the low-density phase α - Al_2O_3 from first principles. " *Phys. Rev. B*, 84 :174123, 2011.
- [31]: E. Menéndez-Proupin and G. Gutiérrez. "Electronic properties of bulk γ - Al_2O_3 . " *Phys. Rev. B*, 72 :035116, 2005.
- [32]: T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko, et al. "Electronic structure of aluminium oxide : Ab initio simulations of α and γ phases and comparison with experiment for amorphous films. " *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 52 :30501, 2010.
- [33]: Persson, Kristin. "Materials Data on Al_2O_3 (SG:167) by Materials Project", 2014.
- [34]: François HILD. "DE LA RUPTURE DES MATERIAUX A COMPORTEMENT FRAGILE. " Thèse de doctorat, Université Paris 6. (1992).
- [35]: C.R.A. Caltow, R. James, W.C. Mackrodt, R.F. Stewart, *Phys. Rev. B*, 1982, 25(2), 1006-26.
- [36]: T.J. Turner, J.H. Crawford Jr, *Solide State Commun.*, 1975, 17, 167-9.
- [37]: Pierre BURTIN. "Transformation des alumines transition en alumine alpha. Influence d'éléments étrangers sur la stabilité des alumines. " Thèse doctorat St-Etienne.
- [38] : H. D. Van Corbach, V. A. C. Haanappel, et al. *Ceram. Proc.*, 54(1995) 41.
- [39] : J. M. Martinez-Duart, G. Garcia-Ayuso, et al, *Ceram. Proc* 255 (1995) 12.
- [40]: B. Lux, C. Colombier, et al; *Thin solid films*, 138 (1986) 49.
- [41]: N. D. Hoivik, J. W. Elam, et al *Phys.* 103 (2003) 100.
- [42]: I. Stark, M. Stordeur, et al. *Phys* 226 (1993) 185.
- [43]: A. H. Bailey, D. A. Darbyshire, et al. *Phys* 36 (1986) 139.
- [44]: C. E. Kennedy, R. V. Smilgys, et al. *Phys* 304 (1997)303.
- [45]: Carli A Moorehead, Victoria L Blair, Krista R Limmer, et al, "Orientation préférée de Rare Earth (RE) - dopées par Alumina cristallites un champ magnétique". 2015-2016.

- [46]: Mouloua Rafik. "Etude d'une liaison de télécommunication à base d'une fibre optique dopée en erbium." "Mémoire de fin d'étude.
- [47]: Graebner EJ, Conrad GH, Duliere SF (1966). "Crystallographic data for solvated rare earth chlorides". *Acta Crystallographica*. 21: 1012–1013
- [48]: Generalic, Eni. "Erbium." *EniG. Tableau périodique des éléments*. KTF-Split, 13 Jan. 2019. Web. 2 June 2019
- [49]: J. Livage. " les procedes sol-gel " ; *Institut Du Verre-Prover* 5 (6) 2000.
- [50]: J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem*. 18 (1988) 259-341.
- [51]: C. J. Brinker, G. W. Sherer; *Sol-gel science*, San Diego Press (1990) 908.
- [52]: G. W. Sherere; *J. Non. Cryst. Solids*, 87 (1986)199.
- [53]: A. Roy; *Ceramics by sol-gel routes Sciences* 238 (1987) 69.
- [54]: L. C. Klein; *New Jersey : NOYES Publication* (1988) 407
- [55]: B. Benidiri ; S. Alilat «Effet du recuit sur les propriétés structurales et morphologiques des aérogels de TiO₂ élaborés dans l'éthanol supercritiques » *Mémoire de master université de Bejaia chimie des matériaux* 2016.
- [56]: Suito K., Kawai N. and Masuda Y., *Mat. Res. Bull.* 10, 677 (1975).
- [57]: L. Kaplan, A. Ben-Shalom, R. L. Boxman, S. Goldsmith, U. Rosenberg, and M. Nathan, *Thin Solid Films* 253, 1 (1994)
- [68]: T. GACOIN, L. MALIER, J.P. BOILOT, *J. Mater. Chem.* 7, (1997), 859
- [59]: C.J. BRINKER, A.J HURD, et al, *Japan*, 99, (1991), 862
- [60]: K. Mouhli et K. Taraft " Elaboration des couche minces de ZnO : Al par le procédé sol gel" *mémoire DEUA, université de Bejaia* (2010).
- [61]: K.T. RamaKrisha Reddy, T.B.S. Reddy, Forbes et R.W.Miles-*In vitro* mechanistic differences in benzo pyrene-DNA adduct formation using fish liver and mussel digestive gland microsomal activating systems. *Surface and Coatings Technology*, 160 (2002), 151
- [62]: R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The properties of gases and liquids*, Fourth edition, McGraw-Hill, 1987, 656-732.
- [63]: *Aerogel-par-skydome-la-nouvelle-reference-en-matiere-d-eclairage-naturel-isolation-thermique-et-acoustique-2012-05-22-17895*
- [64]: J.D. Mackenzie. *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 48, p. 1-10, 1982.

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

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

[67]: S. Venkatachalam, Y. Kanno, Current Applied Physics 1232–1236, 9 (2009)

[68]: G.D. Gilliland. "Photoluminescence Spectroscopy of crystalline semiconductors, Material Science and Engineering R: Reports." Elsevier Science S.A. (1997).

[69]: BrajeshNandan ,B. Venugopal ,et al. "Effect of Pd ion doping in the band gap of SnO₂ nanoparticles: structural and optical studies, " J Nanopart Res (2013) 15:1999

[70]: Brovelli S, Chiodini N, et al. "Ultraviolet free-exciton light emission in Er-passivatedSnO₂ nanocrystals in silica. " Appl Phys Lett 89:153126(2006)

X'Pert HighScore	X'Pert HighScore Report	date: 07/07/19
PANalytical		for internal use only

Fantastic report on Document1



Distribution:

Name	Function	0.1	0.5	1.0
N.N.-999	Mastering Group Manager (MGM)	✓		
N.N.-998	Product Ontwikkelt Manager (POM)	✓		
N.N.-1	(AS)			✓
N.N.-2	(DS)			✓
N.N.-3	(BS)			✓
T.P.	Supervisor All Coding			✓

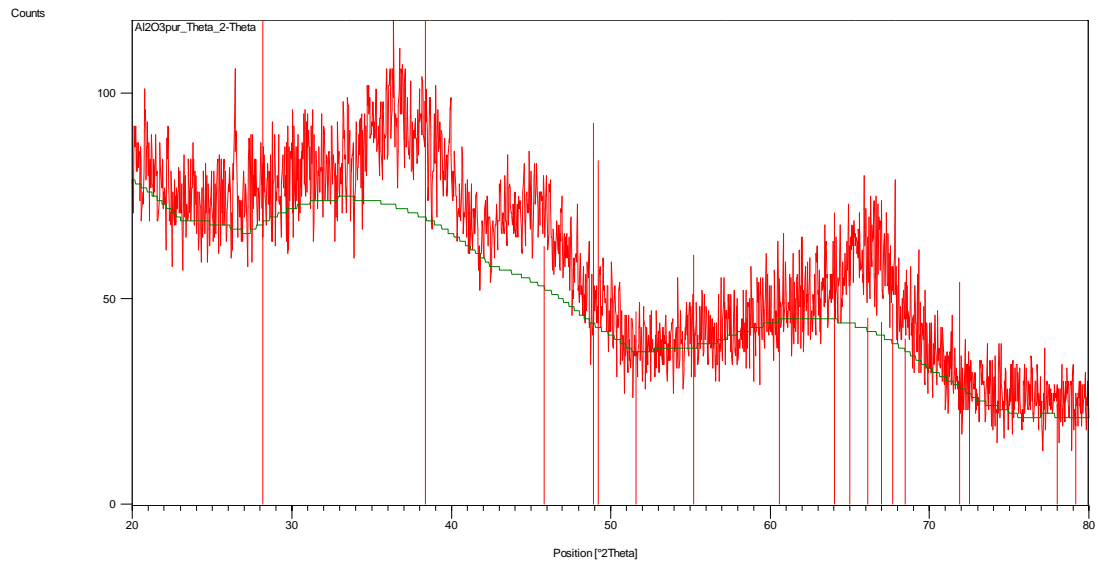
Last saved by pc	Draft	file: annex pur	rev: 1
© 2019 PANalytical B.V. All Rights Reserved		No. of pages: 1/9	

Table of Contents:

TABLE OF CONTENTS:	2
ANCHOR SCAN PARAMETERS: (BOOKMARK1).....	3
GRAPHICS: (BOOKMARK2).....	4
PEAK LIST: (BOOKMARK 3).....	5
IDENTIFIED PATTERNS LIST: (BOOKMARK4).....	6
PLOT OF IDENTIFIED PHASES: (BOOKMARK 5)	6
DOCUMENT HISTORY: (BOOKMARK 6).....	7

Anchor Scan Parameters: (Bookmark1)

Dataset Name	Al2O3pur_Theta_2-Theta
File name	G:\Al2O3pur_Theta_2-Theta.XRDML
Measurement Date / Time	11/06/2019 13:05:05
Operator	HP-15
Raw Data Origin	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis	Gonio
Start Position [$^{\circ}$ 2Th.]	20,0000
End Position [$^{\circ}$ 2Th.]	80,0000
Step Size [$^{\circ}$ 2Th.]	0,0300
Scan Step Time [s]	1,0000
Scan Type	Pre-set time
Offset [$^{\circ}$ 2Th.]	0,0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [$^{\circ}$]	1,0000
Specimen Length [mm]	10,00
Receiving Slit Size [mm]	0,1000
Measurement Temperature [$^{\circ}$ C]	25,00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [\AA]	1,54060
K-Alpha2 [\AA]	1,54443
K-Beta [\AA]	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0,50000
Generator Settings	0 mA, 0 kV
Diffractionmeter Number	0
Goniometer Radius [mm]	240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91,00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

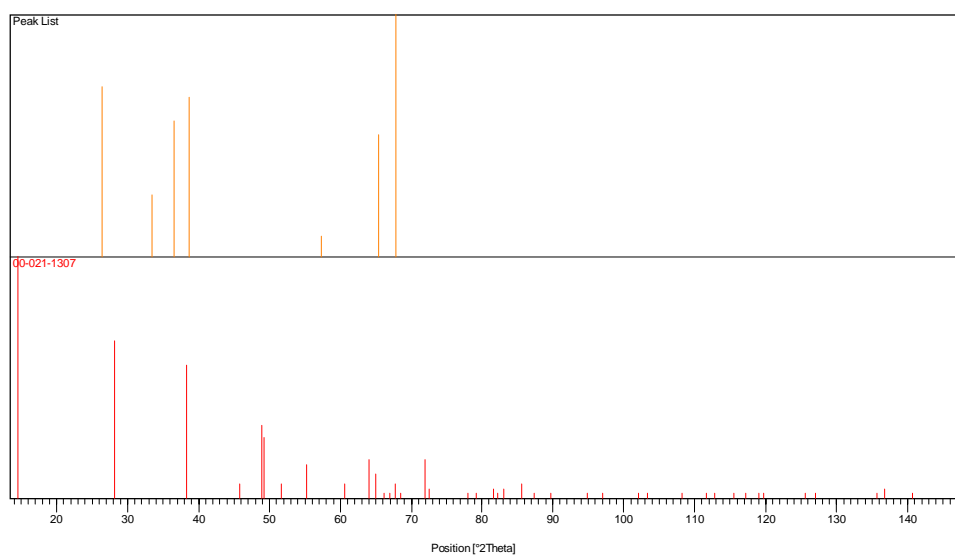
Graphics: (Bookmark2)

Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]	Matched by
26,4260	28,47	0,1771	3,37285	70,11	0,2125	
33,4347	10,38	0,5904	2,68012	25,57	0,7085	
36,5265	22,71	0,9446	2,46004	55,92	1,1336	
38,6413	26,67	0,0886	2,33014	65,69	0,1063	00-021- 1307
57,2933	3,42	0,5904	1,60811	8,43	0,7085	
65,3411	20,44	0,5904	1,42817	50,34	0,7085	00-021- 1307
67,8468	40,61	0,1440	1,38026	100,00	0,1728	00-021- 1307

Identified Patterns List: (Bookmark4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-021-1307	8	B\PIohmite, syn	0,000	1,378	Al O (O H)

Plot of Identified Phases: (Bookmark 5)

Document History: (Bookmark 6)

Insert Measurement:

- File name = "Al2O3pur_Theta_2-Theta.XRDML"
- Modification time = "11/06/2019 17:39:20"
- Modification editor = "pc"

Default properties:

- Sample identification = ""
- Measurement step axis = "None"
- Internal wavelengths used from anode material: Copper (Cu)
- Original K-Alpha1 wavelength = "1.54060"
- Used K-Alpha1 wavelength = "1.54060"
- Original K-Alpha2 wavelength = "1.54443"
- Used K-Alpha2 wavelength = "1.54443"
- Original K-Beta wavelength = "1.39225"
- Used K-Beta wavelength = "1.39225"
- Tube tension = "0.00000"
- Tube current = "0.00000"
- Incident beam monochromator = "No"
- Dist. focus to div. slit = "91.00000"
- Irradiated length = "10.00000"
- Spinner used = "No"
- Linear detector mode = "None"
- Length linear detector = "2"
- Diffractometer = ""
- Step axis value = "0.00000"
- Offset = "0.00000"
- Sample length = "10.00000"
- Modification time = "11/06/2019 17:39:20"
- Modification editor = "pc"

Determine Background:

- Correction method = "Automatic"
- Bending factor = "5"
- Use smoothed input data = "Yes"
- Granularity = "22"
- Add to net scan = "Nothing"
- Modification time = "11/06/2019 17:39:43"
- Modification editor = "pc"

Search Peaks:

- Minimum significance = "1,00"
- Minimum tip width = "0,01"
- Maximum tip width = "1,00"
- Peak base width = "2,00"
- Method = "Minimum 2nd derivative"
- Modification time = "11/06/2019 17:40:04"
- Modification editor = "pc"

Search & Match:

- Data source = "Profile and peak list"
- Restriction = "Restriction set"
- Description = "Minerals subfile only"

- All of: elements = ""
- At least one of: elements = ""
- None of: elements = ""
- Maximum no. of elements = "105"
- Skip marked as deleted by ICDD = "No"
- Skip marked as deleted by a user = "No"
- Skip non ambient pressure = "No"
- Skip non ambient temperature = "No"
- Quality marks set = ""
- Subfiles = "Mineral"
- Scoring schema = "Multi phase"
- Auto residue = "Yes"
- Match intensity = "Yes"
- Demote unmatched strong = "No"
- Allow pattern shift = "No"
- Two theta shift = "0"
- Identify = "No"
- Modification time = "11/01/2001 10:27:07"
- Modification editor = "PANalytical"

Search Peaks:

- Minimum significance = "0,50"
- Minimum tip width = "0,01"
- Maximum tip width = "1,00"
- Peak base width = "2,00"
- Method = "Minimum 2nd derivative"
- Modification time = "11/06/2019 17:42:00"
- Modification editor = "pc"

Search & Match:

- Data source = "Profile and peak list"
- Restriction = "Restriction set"
- Description = "Default - All ref. patterns possible"
- All of: elements = "H, O, Al"
- At least one of: elements = ""
- None of: elements = "He, Li, Be, B, C, N, F, Ne, Na, Mg, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr, D, T"
- Maximum no. of elements = "3"
- Skip marked as deleted by ICDD = "No"
- Skip marked as deleted by a user = "No"
- Skip non ambient pressure = "No"
- Skip non ambient temperature = "No"
- Quality marks set = ""
- Subfiles = ""
- Scoring schema = "Multi phase"
- Auto residue = "Yes"
- Match intensity = "Yes"
- Demote unmatched strong = "Yes"
- Allow pattern shift = "No"
- Two theta shift = "0"
- Identify = "Yes"
- Max. no. of accepted patterns = "5"

- Minimum score = "50"
- Search depth = "10"
- Min. new lines / total lines = "60"
- Minimum new lines = "5"
- Minimum scale factor = "0,1"
- Modification time = "11/06/2019 17:45:20"
- Modification editor = "pc"

X'Pert HighScore	X'Pert HighScore Report	date: 07/07/19
PANalytical		for internal use only

Fantastic report on al2o3er



Distribution:

Name	Function	0.1	0.5	1.0
N.N.-999	Mastering Group Manager (MGM)	✓		
N.N.-998	Product Ontwikkelt Manager (POM)	✓		
N.N.-1	(AS)			✓
N.N.-2	(DS)			✓
N.N.-3	(BS)			✓
T.P.	Supervisor All Coding			✓

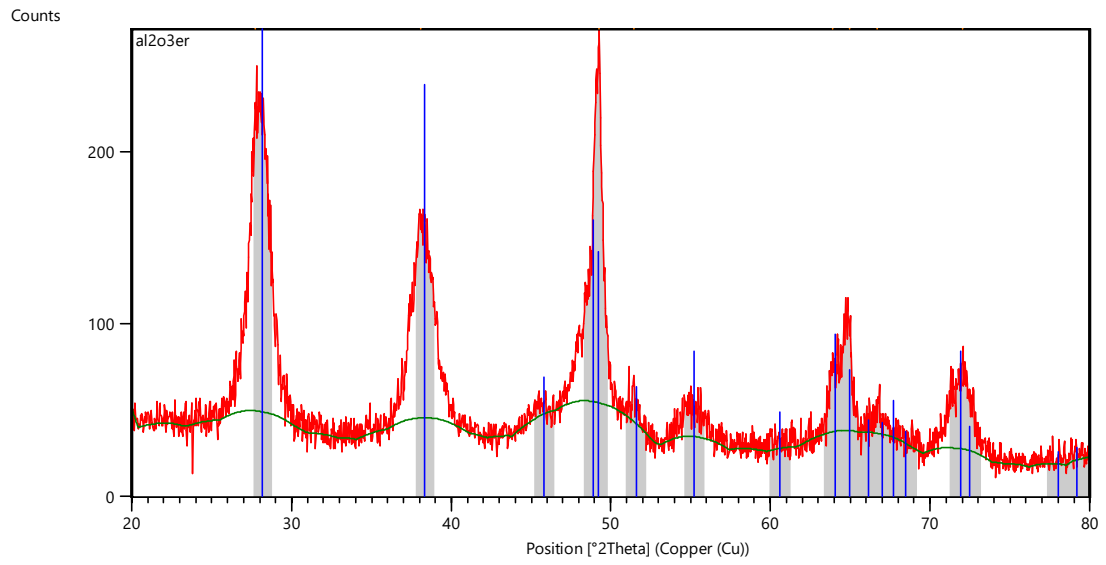
Last saved by pc	Draft	file: annex dopé	rev: 1
© 2019 PANalytical B.V. All Rights Reserved		No. of pages: 1/8	

Table of Contents:

TABLE OF CONTENTS:	2
ANCHOR SCAN PARAMETERS: (BOOKMARK1).....	3
GRAPHICS: (BOOKMARK2).....	4
PEAK LIST: (BOOKMARK 3).....	5
IDENTIFIED PATTERNS LIST: (BOOKMARK4).....	6
PLOT OF IDENTIFIED PHASES: (BOOKMARK 5)	6
DOCUMENT HISTORY: (BOOKMARK 6).....	7

Anchor Scan Parameters: (Bookmark1)

Dataset Name	al2o3er
File name	C:\Users\HP-15\Desktop\djouadi\al2o3er.raw
Raw Data Origin	Rigaku-binary (.RAW)
Scan Axis	Gonio
Start Position [$^{\circ}2\text{Th.}$]	20,0000
End Position [$^{\circ}2\text{Th.}$]	80,0000
Step Size [$^{\circ}2\text{Th.}$]	0,0300
Scan Step Time [s]	1,0000
Scan Type	Pre-set time
Offset [$^{\circ}2\text{Th.}$]	0,0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [$^{\circ}$]	1,0000
Specimen Length [mm]	10,00
Receiving Slit Size [mm]	0,1000
Measurement Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	25,00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [\AA]	1,54060
K-Alpha2 [\AA]	1,54443
K-Beta [\AA]	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0,50000
Generator Settings	0 mA, 0 kV
Diffraction Number	0
Goniometer Radius [mm]	240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91,00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

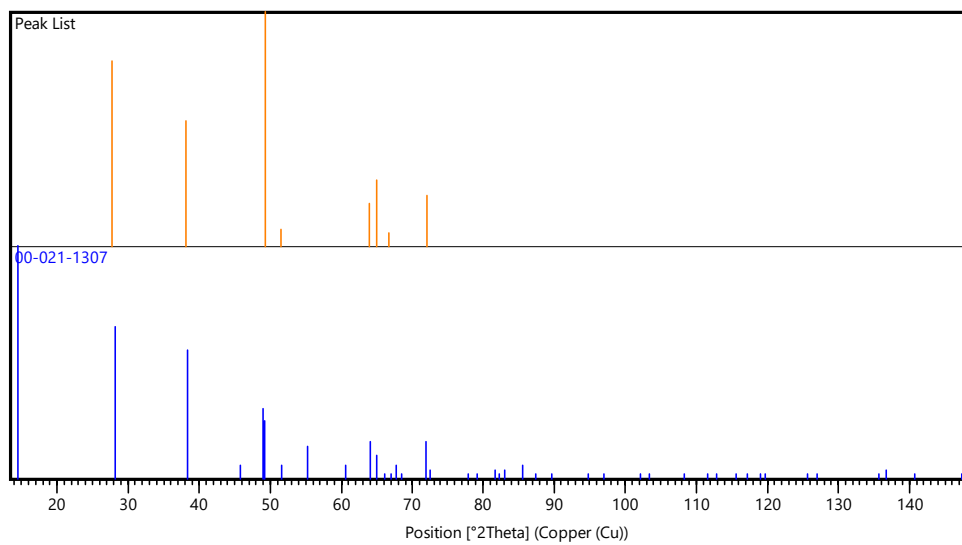
Graphics: (Bookmark2)

Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip Width	Matched by
27,7034	168,78	0,4723	3,22016	79,09	0,5668	00-021-1307
38,0801	114,27	0,7085	2,36318	53,55	0,8502	00-021-1307
49,2777	213,40	0,4133	1,84922	100,00	0,4959	00-021-1307
51,4867	15,24	0,7085	1,77496	7,14	0,8502	00-021-1307
63,8779	38,61	0,3542	1,45731	18,09	0,4251	00-021-1307
64,9723	60,33	0,4133	1,43538	28,27	0,4959	00-021-1307
66,6824	12,21	0,7085	1,40266	5,72	0,8502	00-021-1307
72,0069	45,97	0,5904	1,31149	21,54	0,7085	00-021-1307

Identified Patterns List: (Bookmark4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-021-1307	44	Aluminum Oxide Hydroxide	0,000	1,149	Al O (O H)

Plot of Identified Phases: (Bookmark 5)

Document History: (Bookmark 6)

Insert Measurement:

- File name = al2o3er.raw
- Modification time = "11/06/2019 12:22:02"
- Modification editor = "HP-15"

Determine Background:

- Add to net scan = "Nothing"
- User defined intensity = "-5"
- Correction method = "Automatic"
- Bending factor = "10"
- Minimum significance = "0,7"
- Minimum tip width = "0"
- Maximum tip width = "1"
- Peak base width = "2"
- Use smoothed input data = "Yes"
- Granularity = "20"
- Modification time = "11/06/2019 12:22:16"
- Modification editor = "HP-15"

Search Peaks:

- Minimum significance = "1"
- Minimum tip width = "0,01"
- Maximum tip width = "1"
- Peak base width = "2"
- Method = "Minimum 2nd derivative"
- Modification time = "11/06/2019 12:23:24"
- Modification editor = "HP-15"

Search & Match:

- Allow pattern shift = "No"
- Auto residue = "Yes"
- Data source = "Profile and peak list"
- Demote unmatched strong = "Yes"
- Multi phase = "No"
- Restriction set = "Default"
- Restriction = "None"
- Subset name = ""
- Match intensity = "Yes"
- Two theta shift = "0"
- Identify = "Yes"
- Max. no. of accepted patterns = "5"
- Minimum score = "50"
- Min. new lines / total lines = "60"
- Search depth = "10"
- Minimum new lines = "5"
- Minimum scale factor = "0,1"
- Intensity threshold = "0"
- Use line clustering = "Yes"
- Line cluster range = "1,5"
- Search sensitivity = "1,8"
- Use adaptive smoothing = "Yes"
- Smoothing range = "1,5"

- Threshold factor = "3"
- Modification time = "11/06/2019 12:24:32"
- Modification editor = "HP-15"

REMERCIEMENTS

Annexe