
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA



Faculté des sciences
Département de physique
Mémoire de fin d'étude Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique
Option : physique des matériaux

Thème :

Les grenats dopés terre rares ; Etudes structurales et optiques ; Application : $(\text{Gd}_x + \text{Lu}_{(1-x)})_3 \text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés Erbium

Présentée par :

Mehis Walid

Soutenu le 22 juin 2023 devant le jury composé de :

DERBAL MOURAD	Professeur	U. BLIDA1	Président
KEZZIM AMINA	MCB	U. BLIDA1	Examinatrice
REKIK BRAHIM	Professeur	U. BLIDA1	Promoteur
LANEZ IMANE	Doctorante	U. BLIDA1	Co-Promotrice

2022/2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

REMERCIEMENT

Le travail présente dans ce mémoire a été effectué au sein du Laboratoire "LPCMIA" du département de physique, de la Faculté des Sciences de l'Université de Blida 1.

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers **Dieu** le Tout-Puissant pour m'avoir donné l'opportunité de poursuivre mes études à l'Université de Blida 1.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon promoteur de mémoire Monsieur **B.REKIK**. Professeur à l'université Saad Dahleb, Je le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé, conseillé et sur tout pour sa patience et sa disponibilité.*

*Je remercie en particulier mademoiselle **I. LANEZ** doctorante chercheuse dans Laboratoire **LPCMIA** pour avoir eu la patience de répondre à mes innombrables questions.*

*Mes vifs remerciements vont également aux jury Monsieur **M. DERBAL**, Madame **A.KEZZIM**, Mlle **I. LANEZ** et Mr **B. REKIK** pour L'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*J'adresse aussi mes vifs remerciements à la directrice de laboratoire "**LPCMIA**"
Madame **F. BOUAMRA***

*Mes chaleureuses gratitudes vont aux membres du laboratoire "**LPCMIA**", notamment à Mme **S. OUIR**, Mr **B. BOUTAHRAOUI**, Mr **M. DERBAL**, Mme **ALIMESSAOUD**, Mme **K. M'HAMMEDI** et à tous les autres collègues, pour leur collaboration.*

*Un grand merci est également adressé à Monsieur **MOUZALI**, Chef du Département de Physique, pour son soutien et ses conseils avisés.*

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, ainsi qu'à ma famille et mes amis pour leur soutien et leurs encouragements.

DEDICACE

Je dédie mon travail à :

*A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur tendresse, leur soutien et
leurs prières tout au long de mes études,*

A mes chères sœurs

Lina, Hadia et Khadîdja

Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A tous mes amis, et particulièrement à

Abdou, Zouheir et Mohamed

Pour leur bonne compagnie au long de mon parcours.

A toute ma famille pour leur soutien,

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de
votre soutien infaillible,*

Merci d'être toujours là pour moi.

ملخص

تتمحور دراستنا حول تخليق وتوصيف الخواص الهيكلية والبصرية لمواد العقيق $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ، التي تستند على أساس الجادولينيوم واللوتيسيوم حيث $(\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Lu})$.

في الخطوة الأولى، تطرقنا الى تخليق العقيق $(\text{Gd/Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ في ظروف مختلفة مثل درجة الحرارة، مصدر الألومينيوم، عامل الترسيب. تمت عملية التخليق باستخدام طريقة الكيمياء البسيطة، تحديدا تقنية الترسيب المشترك.

خُصِّصت الخطوة الثانية لدراسة الخصائص الهيكلية والبصرية من خلال استخدام تقنيات تشمل إنعراج الأشعة السينية، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية والمطيافية الضوئية. حيث أظهرت النتائج أن درجة الحرارة وعامل الترسيب تلعبان دوراً مهماً في تكوين العقيق أحادي الطور على أساس الجادولينيوم واللوتيسيوم.

الكلمات المفتاحية: العقيق، نترات اللانثانيد، الترسيب المشترك، انحناء الأشعة السينية، الأشعة فوق البنفسجية - المرئية، المطيافية الضوئية.

Résumé

Notre étude est portait sur la synthèse et la caractérisation structurales et optiques des matériaux Grenat $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à base de Gadolinium (Gd^{3+}) et Lutécium (Lu^{3+}) tel que ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Lu}$).

Dans une première étape, nous avons procédé à la préparation de la synthèse du $(\text{Gd}_x, \text{Lu}_{(1-x)})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ non dopé et dopé avec 2% d'Erbium à différentes conditions, telles que la température, la source d'aluminium (nitrates et sulfates d'aluminium), la teneur en Lu et l'agent de précipitation. La synthèse a été réalisée par une méthode de la chimie douce, plus précisément la co-précipitation.

La deuxième étape de notre étude est consacrée à la caractérisation structurales et optiques des grenats à base de gadolinium $(\text{Gd}_x\text{Lu}_{(1-x)})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, où ($x= 0.7, 0.8$). Cette caractérisation a été réalisée en utilisant la diffraction des rayons X et la spectroscopie UV-VIS et la spectroscopie de la photoluminescence. Les résultats ont démontré que la température, l'agent de précipitation et le dopage à l'erbium jouent un rôle important dans la formation de grenats monophasés à base de gadolinium et de lutécium pur.

Mots clés : Grenat, Nitrates de lanthanide, Co-précipitation, Diffraction des rayons X, photoluminescence, UV-VIS.

Abstract

Our study focused on the synthesis and characterization of the structural and optical properties of Garnet materials based Gadolinium (Gd^{3+}) and Lutetium (Lu^{3+}), $Ln_3Al_5O_{12}$ ($Ln = Gd, Lu$).

In the first step, we synthesized both undoped and 2% Erbium-doped ($Gd_x, Lu_{(1-x)}$) $_3Al_5O_{12}$ under various conditions, including temperature, aluminum source (aluminum nitrates and sulfates), Lu content, and precipitation agent. The synthesis was carried out using a soft chemical method, specifically co-precipitation.

The second step of our study is dedicated to the analysis of the structural and optical properties of gadolinium-based garnets ($Gd_x, Lu_{(1-x)}$) $_3Al_5O_{12}$, where ($x=0.7, 0.8$). This analysis was conducted using X-ray diffraction, UV-VIS spectroscopy, and photoluminescence spectroscopy. The results have demonstrated the significant influence of temperature, precipitation agent, and erbium doping on the formation of single-phase gadolinium and lutetium-based garnets.

Keywords : Garnet, Lanthanide nitrates, Co-precipitation, X-ray diffraction, Photoluminescence, UV-VIS.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION :

I. CHAPITRE I : ETAT DE L'ART	15
I.1. Généralité sur les grenats de terre rare	16
I.1.1. Les grenats :.....	16
I.1.2. Les terres rares :.....	16
I.2 Les sesquioxydes et l'alumine:	18
I.2.1. Les oxydes de lanthanide Ln_2O_3 :.....	18
I.2.1.1. L'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 :	19
I.2.1.2. L'oxyde de lutécium Lu_2O_3 :.....	19
I.2.1.3. L'oxyde d'aluminium Al_2O_3 :.....	20
I.3. Diagrammes de phase du système $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$:	
I.3.1. La phase monoclinique $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$:.....	21
I.3.2. La phase pérovskite LnAlO_3 :.....	22
I.3.3. La phase grenat cubique $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:	23
I.4. L'ion terre rare Er^{3+} :	25
I.5. Les différentes méthodes d'élaboration :	26
I.5.1. La méthode de chimie douce :.....	26
I.5.1.1. Méthode Co-précipitation :.....	26
I.5.1.2. Méthode sol-gel :	30
I.5.2. La méthode de chimie solide :.....	32

II. CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION Error! Bookmark not defined.

II.1. Synthèse :.....	34
II.1.1. Les produits utilisés :	35
II.1.2. Matériel utilisé :	36
II.1.3. Préparation des composés Grenats :.....	41
II.1.3.1. La préparation de grenat $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{(0.3)})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec l'agent précipitant NH_4OH :	41
II.1.3.2. La préparation des grenats $(\text{Gd}_x\text{Lu}_{(1-x)})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec $(x=0.7-0.8)$ dopé Er et non dopé avec les deux agents NH_4OH et NH_4CO_3	42
II.2 Techniques de caractérisation :.....	46
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :.....	46
II.2.1.1. La loi de Bragg :	48

II.2.1.2. L'identification structurale (High Score Plus) :	48
II.2.2. La photoluminescence résolue en temps :	49
II.2.2.1. Principe de fonctionnement :	49
II.2.3. Spectroscopie UV-Visible :	52
II.2.3.1 Principe de fonctionnement :	52
III. CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	
III.1.1. Formation des phases :	55
III.1.2. Résultats par Analyse des spectres DRX :	55
III.1.2.1. L'effet de la température sur la phase $(Gd_{0.7} Lu_{0.3})_3 Al_5 O_{12}$:	55
III.1.2.1.1. Calcul des Paramètres de maille en fonction de la température pour Grenat :	56
III.1.2.2. L'effet de la solution solide sur la phase $(Gd_x, Lu_{(1-x)})_3 Al_5 O_{12}$:	58
III.1.2.3. L'effet de l'agent précipitant sur la phase $(Gd_{0.7} Lu_{0.3})_3 Al_5 O_{12}$:	59
III.1.2.4. L'effet de l'agent précipitant sur la phase $(Gd_{0.8} Lu_{0.2})_3 Al_5 O_{12}$ dopé 2% Er :	60
II.1.2.5. L'effet du dopage sur le composé $(Gd_{0.8} Lu_{0.2})_3 Al_5 O_{12}$:	61
III.2.1. La photoluminescence de (Gd, Lu) AG dopé Erbium :	63
III.2.1.1. Spectres d'absorption du composé $(Gd_{0.8} Lu_{0.2})_3 Al_5 O_{12}$ dopé 2% Er :	63
III.2.1.2. Spectre d'excitation du composé $(Gd_{0.8} Lu_{0.2})_3 Al_5 O_{12}$ dopé 2% Er :	64
III.2.1.3. Spectre d'émission du composé $(Gd_{0.8} Lu_{0.2})_3 Al_5 O_{12}$ dopé 2% Er :	66
CONCLUSION:	72
REFERANCES :	73

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES.

I. ETAT DE L'ART

Figure I. 1: les 14 lanthanides non radioactifs.	18
Figure I. 2: structure cubique de Ln_2O_3	19
Figure I. 3 : Structure hexagonale de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	20
Figure I. 4 : Diagramme binaire du système $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	21
Figure I. 6 : Une maille élémentaire de la structure monoclinique.	22
Figure I. 7: Schéma d'une maille cubique du LnAG	24
Figure I. 8: Procédé sol-gel.	31

II. SYNTHÈSE ET TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION

Figure II. 1: Balance de type Sertorius Basic.	36
Figure II. 2: Mortier et pilon en agate.	36
Figure II. 3: Creuset utilisé dans la synthèse.	37
Figure II. 4: Agitateurs magnétiques de type Labtech.	37
Figure II. 5: Étuve de type CARBOLITE PF 60.	38
Figure II. 6: Four cylindrique de type CARBOLITE.	38
Figure II. 7: Le pH mètre.	39
Figure II. 8: Epruvette.	
Figure II. 9: Spatule.	40
Figure II. 10: Bécher.	
Figure II. 11: Nacelle.	40
Figure II. 12: La masse des matières premières à l'aide d'une balance.	41
Figure II. 13: Solution des précurseurs avec de l'eau distillé.	42
Figure II. 14: Mélange d'agent précipitant (solution d'hydrogénocarbonate d'ammonium) + $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_3, \text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3, \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})]$	42
Figure II. 15: Les étapes de filtration, lavage et mesure de pH.	43
Figure II. 16: La poudre obtenue après 24H de séchage. Error! Bookmark not defined.	
Figure II. 17: Calcination avec un four cylindrique.	44
Figure II. 18: Graphe qui montre la calcination pendant 4h pour la préparation de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	44
Figure II. 19: Le diffractomètre modèle RIGAKU.	46
Figure II. 20: Le schéma représente la démonstration de la loi de Bragg.	48
Figure II. 21: Exemple d'un traitement du spectre DRX par logiciel High Scor Plus.	49
Figure II. 22: Schéma général du fonctionnement de la spectroscopie de photoluminescence.	50
Figure II. 23: model photoluminescence CARY ECLIPSE.	50
Figure II. 24: Schéma des optiques du Cary Eclipse.	51
Figure II. 25 : Spectrophotomètre UV Visible Agilent de type cary 5000 UV VIS NIR.	52
Figure II. 26: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.	53

III.RESULTATS ET DISCUSION

Figure III.1: Spectres de DRX, de $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3 Al_5O_{12}$ a différente température.	55
Figure III.2: Spectres de DRX, de $(Gd_x Lu_{(1-x)})_3 Al_5O_{12}$ a une température de $T=1300^{\circ}C$	58
Figure III. 3: Spectres de DRX, de $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3 Al_5O_{12}$ avec différents agents précipitant NH_4OH et NH_5CO_3	59
Figure III. 4: Spectres de DRX, de $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3 Al_5 O_{12}$ dopé 2% Er avec différent agent précipitant NH_4OH et NH_5CO_3	60
Figure III. 5: Spectres de DRX, de $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3 Al_5O_{12}$ dopé 2% Er et non dopé avec l'agent NH_5CO_3 a $1300^{\circ}C$	61
Figure III. 6: Spectres de photoluminescence d'absorption du composé $((Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{0.98}Er_{0.02})_3Al_5O_{12}$ avec agent NH_5CO_3 à $1300^{\circ}C$	63
Figure III 7: Spectres de photoluminescence d'excitation de $((Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{0.98} Er_{0.02})_3Al_5O_{12}$ avec agent NH_5CO_3 à $1300^{\circ}C$	64
Figure III. 8: Niveaux d'énergie schématiques de l'ion Er^{3+} et transfert d'énergie entre l'ion Gd^{3+} et l'ion Er^{3+} dans le Grenat cubique $((Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{0.98} Er_{0.02})_3Al_5O_{12}$	65
Figure III. 9: Spectres de photoluminescence d'émission de $((Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{0.98} Er_{0.02})_3Al_5O_{12}$ avec agent NH_5CO_3 à $1300^{\circ}C$	66
Figure III. 10 : Spectres d'émission de l'échantillon $(GdxLu_{1-x})_3 Al_5O_{12}$ dopé 2% Er ($x=0.8 - 0.7$) à différentes longueurs d'excitation.	66
Figure III. 11 : Spectre de photoluminescence d'émission de l'échantillon $(GdxLu_{1-x})_3 Al_5O_{12}$ dopé 2% Er ; $x=0.8$ avec différentes longueurs d'onde d'excitation.	67

LISTE DES ILLUSTRATIONS DES TABLEAUX

I.ETAT DE L'ART

Tableau I. 1: Configuration électronique des lanthanides et leurs ions trivalents.	17
Tableau I. 2: Positions atomiques du grenat cubique ($Ia3d$)	24
Tableau I. 3: rayon ionique de quelques terre rares.	25

II.SYNTHESE ET TECHNIQUE DE CARACTETISATION

Tableau II. 1: les produits utilisés pour la préparation des Grenats.	35
Tableau II. 2: La concentration et la masse molaire des matières premières.	41
Tableau II. 3: L'évolution de pH pendant le lavage.	43
Tableau II. 4 : Synthèse des grenats pour différentes paramètres.	48

III.RESULTATS ET DISCUSION

Tableau III.1: Paramètres de maille a en fonction de température pour grenat cubique :	57
--	----

LISTE DES ABREVIATION

Ln : Lanthanide

LnAM : Lanthanide Aluminium Monoclinique.

LnAP : Lanthanide Aluminium pérovskite.

LnAG : Lanthanide Aluminium Grenat.

YAG : yttrium aluminium Grenat.

DRX : Diffraction des Rayons X.

JCPDS : joint Committee on Powder Diffraction Standards.

Sol-gel : Solution gel.

d(hkl) : distance entre les plans réticulaires.

a : paramètre de maille de la structure Grenat.

G : La phase Grenat.

M : La phase Monoclinique.

P : La phase Pérovskite.

UV : Ultra-violet.

VIS : Visible.

PL : Photoluminescence.

INTRODUCTION

Les nanoparticules ont des propriétés physiques, chimiques et optiques fascinantes qui ont suscité un vif intérêt dans le domaine de la recherche scientifique. Leurs applications sont nombreuses et variées tel que l'imagerie médicale, les matériaux magnétiques ou la catalyse [1]. Les nanoparticules des grenats aluminates de terres rares ($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, LnAG) constituent une famille de matériaux multifonctionnels, parmi lesquels le YAG est peut-être le plus connu sous forme de poudre, ces derniers sont devenus des matériaux hôte très tolérant pour différents applications (laser, phosphorescence...) [2].

Cependant, la manipulation et l'utilisation des nanoparticules soulèvent également des questions en termes de toxicité et d'impact environnemental. Il est donc essentiel de mener des études approfondies pour évaluer leur innocuité et développer des mesures de sécurité adéquates.

Dans cette étude, nous nous intéressons aux propriétés structurales et optiques des nanoparticules, plus précisément les grenats aluminates de terres rares. En mettant l'accent sur leurs différentes méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation utilisées pour étudier leurs propriétés, ainsi que les domaines d'application prometteurs dans lesquels ces nanoparticules pourraient jouer un rôle crucial [3].

Le choix de ce composé ($\text{Gd}_x\text{Lu}_{(1-x)}\text{Al}_5\text{O}_{12}$) repose sur les propriétés de transfert d'énergie de Gd vers l'élément activateur pour les applications optiques laser, ils possèdent des variétés allotropiques en fonction de plusieurs paramètres, tel que la température, la taille ionique des cations, la méthode de synthèse, la source d'aluminium de composé et d'autres [2].

Ce travail est composé de trois chapitres fondamentaux, ainsi qu'une conclusion :

Dans le premier chapitre, nous allons présenter des généralités sur les grenats ainsi que sur les oxydes des terres rares. De plus, et les méthodes principales de la synthèse utilisées pour la formation des grenats.

Le deuxième chapitre, est consacré pour la méthode de synthèse (méthode de Co-précipitation) et varions sur quelques paramètres tel que la température, la teneur en Lu, la source d'aluminium et l'agent de précipitation pour voir ensuite l'influence de ces paramètres sur la formation des grenats. De plus, nous aborderons différentes techniques de caractérisation, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie photoluminescence (PLE) et la spectroscopie UV-VIS.

Le troisième chapitre présente les résultats des propriétés structurelles et optiques des matériaux de grenats synthétisés $(\text{Gd/Lu})_3 \text{Al}_5\text{O}_{12}$, dopés ou non-dopé. Dans cette section, une analyse approfondie sera menée en prenant en compte les différents paramètres mentionnés précédemment.

Pour finir, le mémoire se clôture par une conclusion générale.

| CHAPITRE I

ETAT DE L'ART

I.1. Généralité sur les grenats de terre rare

I.1.1. Les grenats :

Les grenats sont des composés cristallins appartenant à la famille des aluminates de terres rares, Ils se caractérisent par une structure cristalline cubique avec une formule générale : $A_3B_2C_3O_{12}$, où A, B et C sont des cations situés sur différents sites de symétrie [4]. Les grenats ont suscité un grand intérêt dans le domaine de la recherche scientifique en raison de leur large gamme d'applications potentielles, allant de l'électronique et de l'optique à la catalyse et à la médecine [5].

Les grenats peuvent contenir différents éléments métalliques dans leur structure, tels que l'aluminium, le fer, le calcium, le magnésium et le chrome, ainsi que des éléments de terres rares tels que lutécium, l'ytterbium, gadolinium ou le néodyme. Cette diversité d'éléments donne aux grenats une grande variété de couleurs, de propriétés physiques et de compositions chimiques [6].

I.1.2. Les terres rares :

Les terres rares sont un ensemble de 17 éléments chimiques de la classification périodique, plus précisément les quinze lanthanides, le scandium et l'yttrium. Le scandium et l'yttrium sont considérés comme des terres rares car ils ont tendance à se trouver dans les mêmes minerais que les lanthanides et présentent des propriétés chimiques similaires (voir **Tableau I.1**), ils sont désignés parfois par Ln. Les Terres rares sont appréciées pour leur propriété chimique, électrique, magnétique et optique. Ces propriétés s'expliquent par leur composition atomique [7].

Les terres rares sont largement utilisées comme dopants dans différents matériaux en raison de leurs propriétés luminescentes et magnétiques. En tant que dopants, les terres rares peuvent introduire des niveaux d'énergie spécifiques dans une structure cristalline, ce qui permet de modifier les propriétés optiques, électriques et magnétiques du matériau hôte. Par exemple, les terres rares dopées dans des matériaux phosphorescents peuvent produire des émissions de lumière de différentes couleurs, ce qui est utilisé dans les écrans d'affichage, l'éclairage LED et les lasers [8]. (Voir **Figure I.1**).

Tableau I. 1 : Configuration électronique des lanthanides et leurs ions trivalents [9].

Élément Ln	Numéro atomique	Symbole	Configuration électronique	Ln ³⁺	Rayon ionique ; covalence 8
Scandium	21	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	[Ar]	0.87
Yttrium	39	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]	0.019
Lanthane	57	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	1.16
Cérium	58	Ce	[Xe]4f ² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹	1.143
Praséodyme	59	Pr	[Xe] 4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ²	1.126
Néodyme	60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ³	1.109
Prométhium	61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	1.093
Samarium	62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	1.079
Europium	63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	1.066
Gadolinium	64	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	1.053
Terbium	65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	1.04
Dysprosium	66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	1.027
Holmium	67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	1.155
Erbium	68	Er	[Xe] 4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	1.004
Thulium	69	Th	[Xe] 4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	1.05
Ytterbium	70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	0.985
Lutécium	71	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	0.977



Figure I. 1 : *les 14 lanthanides non radioactifs.*

I.2 Les sesquioxyde et l'alumine :

I.2.1. Les oxydes de lanthanide Ln_2O_3 :

Les oxydes de lanthanide ont une structure cristalline qui varie en fonction du composé associé à l'oxygène et de son degré d'oxydation. Cette structure peut être soit moléculaire comme dans l'eau, soit cristalline avec une forte iconicité. La plupart des oxydes ont une structure cristalline, généralement cubique (**Figure I.2**) [10]. Tel que les ions de lanthanide forment une structure cubique à faces centrées et les ions oxygène occupent les sites tétraédriques. Cependant cette structure est déficitaire en ions oxygène car $\frac{1}{4}$ des sites d'oxygène sont vides. Cet oxyde peut se transformer en structure monoclinique sous l'effet de hautes pressions ou d'un broyage à haute énergie [11].

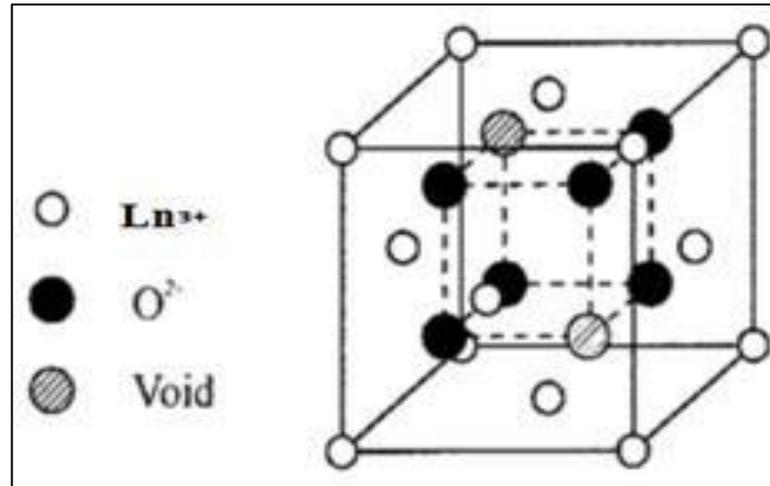


Figure I. 2 : structure cubique de Ln_2O_3 [12].

I.2.1.1. L'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 :

L'oxyde de gadolinium (III) est un composé inorganique de formule Gd_2O_3 . Possède principalement deux structures : La première est cubique, elle est constituée de deux types de sites de gadolinium, chacun ayant une coordination de 6 mais avec des géométries de coordination différentes. Et la seconde est monoclinique. Après la température de fusion de l'oxyde de gadolinium qui est égale à 2330 °C, la structure cristalline prédominante sera de type hexagonal. Le Gd_2O_3 est un oxyde transparent conducteur qui présente une large bande interdite (environ 4,9 eV), ce qui le rend transparent dans un domaine spectral allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Par conséquent, le Gd_2O_3 est considéré comme une matrice hôte appropriée pour mettre en évidence la luminescence d'ions terres rares [13].

I.2.1.2. L'oxyde de lutécium Lu_2O_3 :

L'oxyde de lutécium est un composé inorganique de formule Lu_2O_3 , appartenant à la famille des oxydes des terres rares. Il est généralement préparé par la réaction entre l'oxyde de lutécium (III) et l'oxygène à haute température. Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche ou jaune pâle, insoluble dans l'eau et les acides. Lu_2O_3 possède une structure cristalline cubique avec un réseau de symétrie de groupe Ia-3d. Il présente également des propriétés de luminescence intéressantes pour les applications dans les dispositifs optoélectroniques [14].

I.2.1.3. L'oxyde d'aluminium Al_2O_3 :

L'oxyde d'aluminium est un composé chimique de formule Al_2O_3 . Il s'agit d'un solide blanc inodore insoluble dans l'eau. Il en existe plusieurs polymorphes, le principal étant l'alumine α , rhomboédrique, qui existe dans le milieu naturel sous forme de corindon [15]. La forme la plus stable de l'oxyde d'aluminium est l'alumine α . Dans cette structure, les ions oxygène forment une structure hexagonale compacte et les ions aluminium occupent $2/3$ des sites octaédriques (Figure I.3) [12]. Il est un matériau réfractaire en raison de son point de fusion élevé, atteignant 2050 C° .

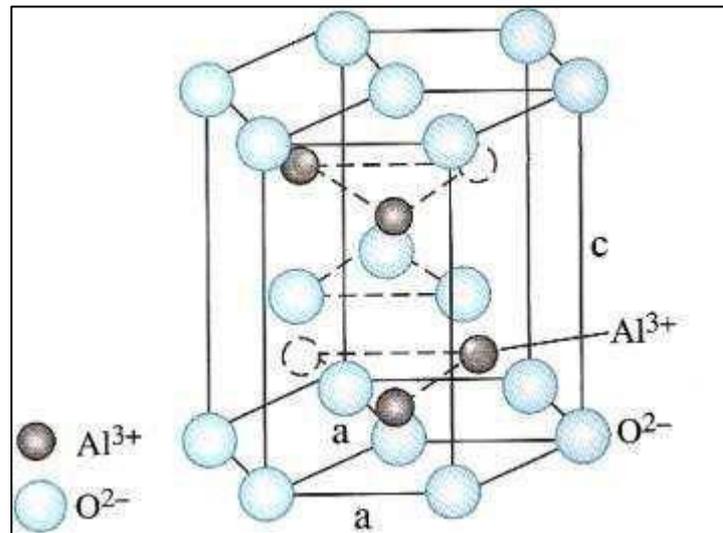


Figure I. 3 : Structure hexagonale de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [12].

I.3. Diagrammes de phase du système $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$:

Le système aluminium- Lanthanide présente deux phases oxydes stables, l'alumine Al_2O_3 et l'oxyde Lanthanide Ln_2O_3 , ainsi que trois phases intermédiaires :

- 1- le LnAM (Lanthanide Aluminium Monoclinique, $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$).
- 2- le LnAP (Lanthanide Aluminium Pérovskite, LnAlO_3).
- 3- le LnAG (Grenat, $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).

Les trois phases sont formées d'après les réactions suivantes [12] :

- Formation du **LnAM** : $2 \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ **Équation I. 1**
- Formation du **LnAP** : $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Ln Al O}_3$ **Équation I. 2**
- Formation du **LnAG** : $3 \text{Ln Al O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ln}_3 \text{ Al}_5 \text{ O}_{12}$ **Équation I. 3**

Le système $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ donne naissance à trois phases cristallines, dont l'une est la matrice $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LnAG), où Ln représente les éléments Gd, Lu. Les deux autres phases sont le LnAlO_3 (LnAP) et le $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (LnAM), comme représenté dans le diagramme de phases sur la (Figure I.8).

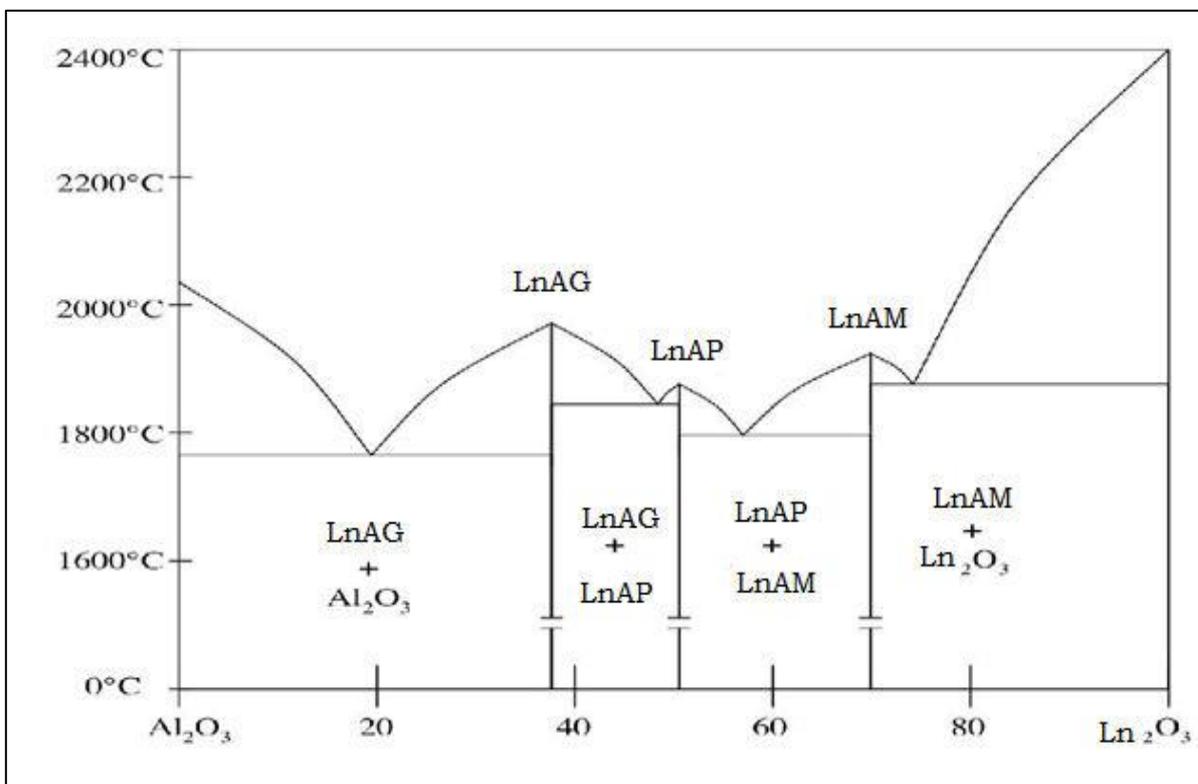


Figure I. 4 : Diagramme binaire du système $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16].

Ce diagramme de phase illustre le pourcentage d'oxydes de lanthane (Ln_2O_3) et d'aluminium (Al_2O_3) requis pour la formation de monoclinique, pérovskite et grenat. La partie droite représente 100% de Ln_2O_3 et diminue en allant vers la gauche, tandis que la partie gauche représente 100% de Al_2O_3 et diminue en allant vers la droite. La formation de la phase monoclinique nécessite 63% de Ln_2O_3 et 37% d' Al_2O_3 , tandis que la phase pérovskite se forme avec un ratio égal de 50% de chaque oxyde. Enfin, la phase grenat se forme lorsque le pourcentage d' Ln_2O_3 est de 37% et celui de Al_2O_3 de 63%. Ces ratios varient en fonction des conditions de température [16].

I.3.1. La phase monoclinique $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$:

Les cristaux de Grenats monoclinique $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (LnAM) se forment dans le système monoclinique (P21/c). [17] La maille cristalline contient 4 unités de formule et a des paramètres spécifiques : $a = 11.1\text{\AA}$, $b = 10.5\text{\AA}$, $c = 7.4\text{\AA}$ avec des angles $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 108,85^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. La densité de cette structure cristalline est de $4,39\text{ g/cm}^3$.

Dans cette structure, les ions Al^{3+} sont coordonnés avec quatre ions O^{2-} dans des sites tétraédriques. Ces sites sont reliés entre eux par paire en partageant un ion O^{2-} . Ces paires sont ensuite combinées avec les ions Ln^{3+} pour former une structure en couches [18]. (Figure I.4).

Le LnAM subit une transformation de phase thermique réversible, passant d'une phase monoclinique à basse température à une phase monoclinique à haute température à 1377°C [19].

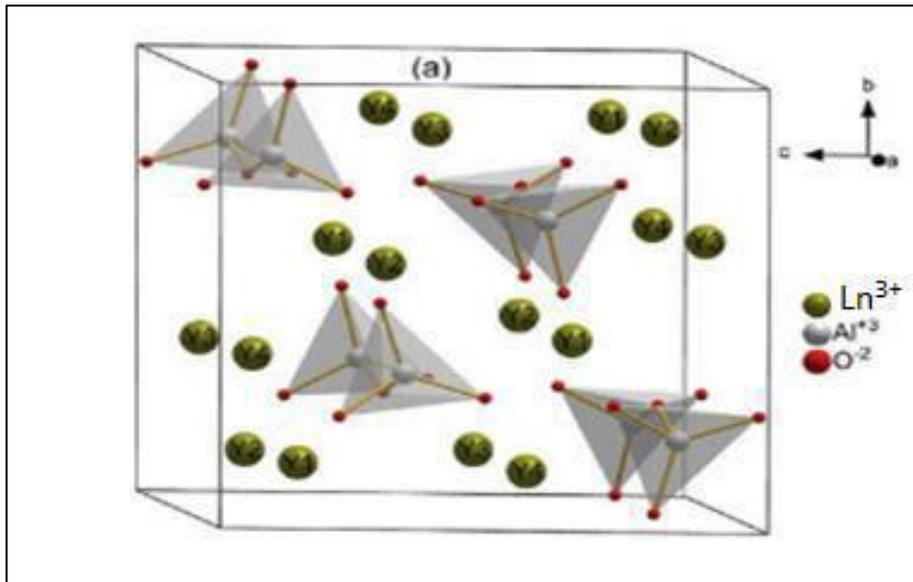


Figure I. 5 : Une maille élémentaire de la structure monoclinique [17].

I.3.2. La phase pérovskite LnAlO_3 :

Les grenats pérovskites LnAlO_3 (LnAP), également connus sous le nom de pérovskite d'aluminate [20], possèdent des paramètres physiques et spectroscopiques similaires à ceux des grenats LnAG. Cependant, ils ont des propriétés de symétrie différentes et sont anisotropes, ce qui conduit à des transitions électroniques polarisées [12].

La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus courantes. Par conséquent, un grand nombre d'oxydes mixtes sont désignés par le terme générique de pérovskite et sont représentés conventionnellement par la formule chimique ABO_3 . Voir (Figure I.5) [21].



Figure I. 6 : Schéma des compositions à l'étude [17].

- **A** : un cation de grand rayon ionique avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 12).
- **B** : un cation de rayon ionique plus faible, de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination 6).
- **O** : est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B) [22].

I.3.3. La phase grenat cubique ($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) :

LA matrice LnAG cristallise dans un système cubique avec un paramètre de maille de 12 Å et appartient au groupe d'espace Ia3d. Le LnAG est composé de 160 ions, dont 96 O^{2-} , 40 Al^{3+} et 24 Ln^{3+} . Les ions O^{2-} sont arrangés de manière à former trois types de sites interstitiels : les sites dodécaédriques qui contiennent les ions Ln^{3+} , les sites tétraédriques et les sites octaédriques qui renferment les ions Al^{3+} . La disposition de ces ions est représentée dans la **Figure I.7** [12].

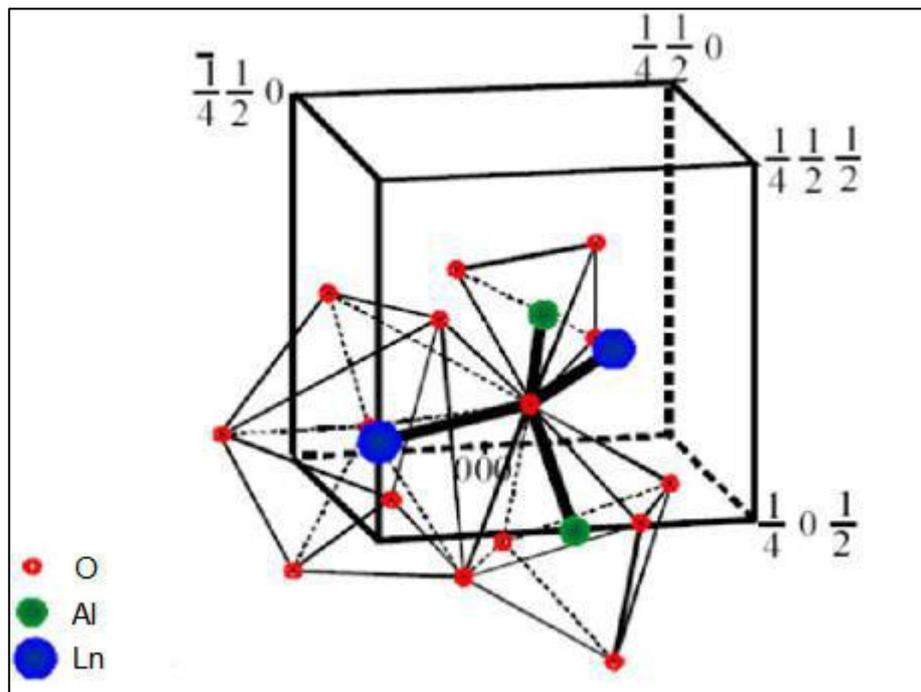


Figure I. 7 : Schéma d'une maille cubique du LnAG avec représentation des différents polyèdres de coordination : site octaédrique, Site dodécaédrique et site tétraédrique [16].

Le LnAG est un composé stable chimiquement, mécaniquement et physiquement, et il est optiquement isotrope avec une fenêtre de transparence. Il fond à une température de 1980°C [22]. En ce qui concerne la cristallographie du grenat cubique $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, les positions spéciales sont présentées dans le **Tableau I.2**.

Tableau I. 2 : Positions atomiques du grenat cubique ($Ia3d$) [23].

Site	Emplacement	Coordonner
A cation	24c	(1/8, 0, 1/4)
B (1) cation	16a	(0, 0, 0)
B (2) cation	24d	(3/8, 0, 1/4)
O anion	96h	(x, y, z)

La matrice LnAG peut également présenter des variations de sa structure cristalline, en fonction des éléments dopants ou des conditions de croissance. Ces variations peuvent conduire à des géométries de coordination différentes pour les atomes de terres rares, influençant ainsi les propriétés spécifiques de la matrice LnAG [24].

I.4. L'ion terre rare Er³⁺ :

L'ion erbium Er³⁺ (Z=68) fait partie de la famille des terres-rares, qui se caractérisent par une sous-couche électronique 4f incomplète tandis que leurs couches externes 5s et 5p sont complètes [25]. La quasi-insensibilité des niveaux d'énergie occupés par les électrons 4f par rapport au champ cristallin se traduit par des transitions électroniques entre des niveaux discrets, ce qui entraîne des absorptions ou des émissions de lumière hautement monochromatiques. Cette couche non saturée confère également aux terres-rares des propriétés magnétiques et optiques spécifiques, notamment des moments magnétiques très élevés (en particulier pour Tb, Dy, Ho et Er).[12] De plus, leurs rayons ioniques étant proches, cela leur permet de se substituer facilement entre eux sans pour autant changer la structure cristalline [25].

Le rayon ionique de l'erbium (1,004 Å) est très proche de celui de gadolinium (1.053 Å), il peut facilement se substituer à l'ion gadolinium dans la structure cristallographique du LnAG au cours de la synthèse. Tout comme l'ion gadolinium Gd³⁺, l'ion erbium Er³⁺ possède un état d'oxydation de 3.

Tableau I. 3 : *rayon ionique de quelques terre rares.*[12]

Ion	Numéro atomique	Rayon ionique
Lu ³⁺	71	0.977 Å
Er ³⁺	68	1,004 Å
Gd ³⁺	64	1.053 Å

Les ions trivalents des terres-rares Er³⁺ introduits en tant que dopants dans le cristal de LnAG, remplacent les ions Gd³⁺ dans les sites dodécaédriques de symétrie locale D₂. Chaque ion Er³⁺ est entouré par 8 ions oxygène O²⁻ dans la configuration dodécaédrique [26].

L'ion erbium Er³⁺ est employé pour les lasers à solide parce qu'il présente des bandes d'absorption autour de 500 et 800nm qui permettent l'utilisation de différentes sources de pompage. De plus, les ions Er³⁺ possèdent différentes bandes d'émission permettant une variété d'applications comme la bande autour de 1400nm [27, 28] utilisée dans le domaine des télécommunications ou la bande autour de 300 nm [29, 30] utilisée dans le domaine médical.

I.5. Les différentes méthodes d'élaboration :

I.5.1. La méthode de chimie douce :

Les méthodes de "chimie douce" ont été développées pour éviter les inconvénients associés aux méthodes de préparation de type "réaction solide-solide". Ces méthodes permettent d'obtenir le même matériau tout en contrôlant la morphologie, la taille des grains et la stœchiométrie en oxygène. De plus, l'utilisation de poudres constituées de grains de petite taille permet d'augmenter la réactivité et donc de réduire la température de réaction. L'homogénéité chimique des matériaux, nettement améliorée par la synthèse à basse température, est également un paramètre très important pour obtenir des propriétés reproductibles [23].

Ces méthodes consistent en un mélange minutieux à l'échelle moléculaire de différents cations via l'emploi de sels métalliques dissous à des températures très basses. Cette approche permet d'obtenir des phases plus homogènes, améliorant ainsi la reproductibilité des propriétés des matériaux synthétisés. Parmi les méthodes couramment utilisées, on retrouve la synthèse par co-précipitation et les procédés sol-gel [22].

I.5.1.1. Méthode Co-précipitation :

Cette méthode consiste à préparer une solution des différents précurseurs, qui sont généralement des nitrates puis à provoquer leur insolubilisation par l'ajout d'une base forte de type ammoniacale ou soude ou bien grâce à un composé de type urée qui conduisent à la formation d'hydroxydes ou de carbonates [31]. Il est possible de réaliser la méthode de Co-précipitation par deux voies différentes :

- **Par voie directe** : ajout d'une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques.
- **Par voie inverse** : ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant [17].

Le précipité peut également être formé en ajoutant goutte à goutte la solution des sels à la solution de précipitant. La précipitation inversée permet d'obtenir une plus grande homogénéité des cations impliqués dans la synthèse au sein de la matrice finale. Après l'étape de précipitation, le précipité est séparé du solvant par filtration [32] ou par centrifugation [33]. Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol, séché puis décomposé thermiquement en oxydes [34].

I.5.1.1.1. Les types de la méthode Co-précipitation :

La Co précipitation est l'entraînement des substances solubles lors de la précipitation, ces substances, en général, ne précipitent pas dans des conditions données avec le réactif utilisé [22]. On distingue deux types de Co-précipitation :

▪ Co-précipitation interne :

Les éléments précipitants ne se trouvent pas seulement à la surface, mais également dans les failles et les micro-capillaires en raison de l'adsorption interne. Les ions qui sont adsorbés à la surface des cristaux du précipité en train de croître et qui n'ont pas quitté la surface à temps sont séparés de la solution car de nouvelles couches de précipité se déposent, créant ainsi des failles et des micro-capillaires où les éléments précipitants peuvent être piégés [35].

▪ Co-précipitation isomorphe :

Ce type est caractérisé par la formation de cristaux mixtes par les éléments Co-précipitants et le précipité. Les cristaux mixtes sont des cristaux formés de deux ou plusieurs substances cristallisantes qui ont des structures cristallines similaires. Les corps capables de former des cristaux mixtes sont appelés isomorphes [35].

I.5.1.1.2. Les avantages de la méthode Co-précipitation :

- Homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation.
- Haute pureté du produit.
- Contrôle de la morphologie des produits.
- Obtention d'une surface spécifique de produits importante.
- Nécessitant pas de solvant organique.
- Faible traitement thermique.
- Faible coût [36].

I.5.1.1.3. Les inconvénients de la méthode Co-précipitation :

- Peu de produits chimiques nécessaires pour la régénération du matériau filtrant.
- Déchets liquides toxiques.
- Un réajustement du pH peut être nécessaire [37].
- Des traces d'impuretés peuvent également se précipiter avec le produit
- Cette méthode ne fonctionne pas bien si les réactifs ont des taux de précipitation très Différents [38].

I.5.1.1.4. Les paramètres de synthèse de la méthode Co-précipitation :

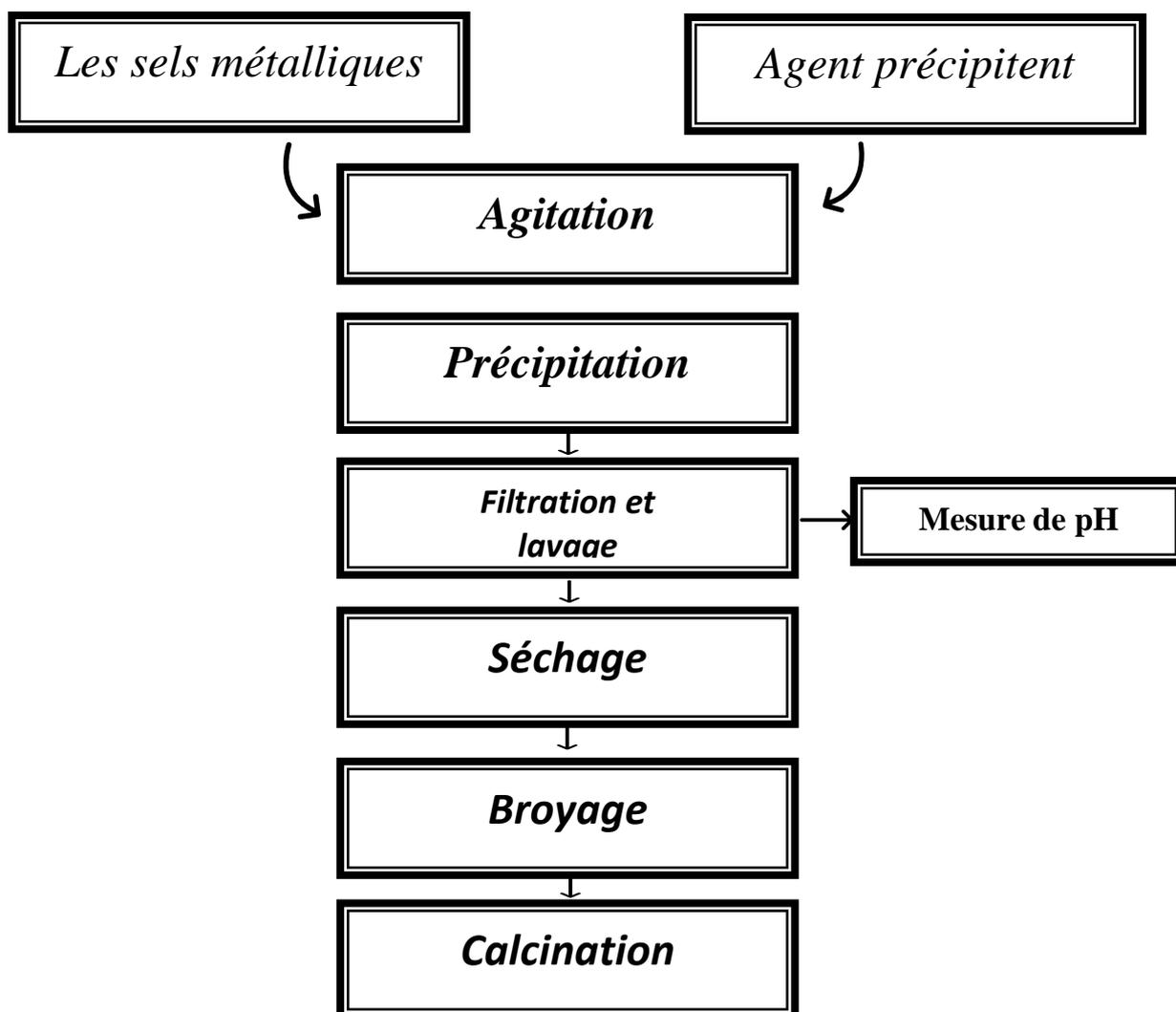
- La température ambiante égale à 25°C.

- Contrôle du pH.
- Temps d'agitation.
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique [22].

Pour la plupart des réactions de Co-précipitation, il est crucial de maintenir la température ambiante à 25°C et de contrôler le pH du milieu réactionnel, car ces deux paramètres influencent la nature et la stœchiométrie du précipité [39].

I.5.1.1.5. Les étapes de la synthèse Co-précipitation :

Le protocole de la synthèse Co précipitation et démontrer dans l'organigramme suivante :



Organigramme sur la synthèse Co-précipitation

a. Les sels métalliques :

Les poudres de Grenat LnAG peut être synthétisée directement par décomposition thermique d'un précurseur obtenu par précipitation de sels de nitrates évite la phase intermédiaire LnAP au cours de la décomposition du précurseur [22].

Dans leur étude, Palmero et al [40], ont découvert que la poudre de YAG peut être produite directement par décomposition thermique d'un précurseur obtenu à partir de sels de nitrates précipités. Cependant, l'utilisation de sels chlorure conduit à la formation d'une phase intermédiaire, YAP, lors de la décomposition du précurseur. Les observations faites par Chiang et al [40], sont similaires lors de la synthèse de YAG à partir de nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) et de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). En effet, lorsque des précurseurs nitrates sont utilisés, la phase YAG se forme directement lors de la calcination (à partir de 850 °C), alors que pour les précurseurs sulfates, la formation de YAG passe par la formation de phases intermédiaires, YAM et YAP, et ne se produit qu'à partir de 1000 °C. Afin d'obtenir du YAG sans phases secondaires, il est nécessaire d'introduire les sels métalliques dans des proportions stœchiométriques respectant le ratio $\text{Y} : \text{Al} = 3 : 5$.

b. Agent précipitant :

L'influence de la nature de l'agent précipitant sur l'aptitude des poudres synthétisées. Ils ont montré que du YAG synthétisé avec de l'hydrogencarbonate d'ammonium cristallise à 900 °C sans passer par une phase intermédiaire. En revanche, du YAG synthétisé avec de l'eau ammoniacale cristallise à 1000 °C en passant par la phase YAP. Les poudres synthétisées avec de l'hydrogencarbonate d'ammonium sont moins agglomérées (Forme géométrique régulière), et permettent d'obtenir des céramiques transparentes, ce qui n'est pas le cas des poudres synthétisées avec l'eau [41].

c. Filtration et lavage :

Après la première étape de précipitation, le précipité obtenu est récupéré et soumis à un processus de filtration suivi d'un lavage. La filtration ne joue aucun rôle dans l'agglomération ou la pureté des poudres synthétisées, elle est simplement utilisée pour séparer le liquide restant du précipité. Par contre, le lavage est essentiel pour éliminer les groupements résiduels faiblement liés aux précipités, tels que les ions carbonates, ammoniums, nitrates et hydroxydes. Cette étape est importante pour garantir la pureté de la poudre synthétisée et pour éviter la présence de contaminants qui pourraient affecter les propriétés physiques et chimiques du matériau final [2].

d. Séchage :

Le précipité obtenu après filtration et lavage est ensuite séché dans l'étuve pendant 24h à une température de 80°C

e. Calcination :

Les précipités ne sont souvent que des précurseurs de la phase oxyde recherchée et nécessitent d'être calcinés. La température et la durée de calcination jouent un rôle à la fois sur la nature des phases formées mais également sur l'agglomération des poudres. Une température minimale de calcination est nécessaire afin d'obtenir une poudre pure sans phases secondaires, cette température peut suivre la nature des sels métalliques et celle de l'agent précipitant. La calcination est généralement réalisée sous air ou on utilise un four, afin de permettre une homogénéisation en température de l'échantillon au cours du chauffage [17].

I.5.1.2. Méthode sol-gel :

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». On peut évoluer ce «sol» par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ». Le procédé par voie sol-gel, contrôle mieux l'homogénéité des grains de taille à échelle nanométrique [42].

Sol : est défini comme étant constitué de particules (métaux) solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant. Si une espèce est en solution dans un solvant et que la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal [43].

Gel : est défini comme étant une structure tridimensionnelle renfermant du solvant de sorte que, macroscopiquement, le milieu semble monophasé. Cet état résulte de l'agrégation des particules et ce phénomène est dû aux collisions de ces dernières à la suite de leur mouvement brownien. Les agrégats, alors formés, emprisonnent le solvant dans un réseau en trois dimensions et on parle alors de cage de solvant. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau est constitué de macromolécules, le gel est dit polymérique [43].

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont [44] :

- **Voie inorganique ou colloïdale :** obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

- **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

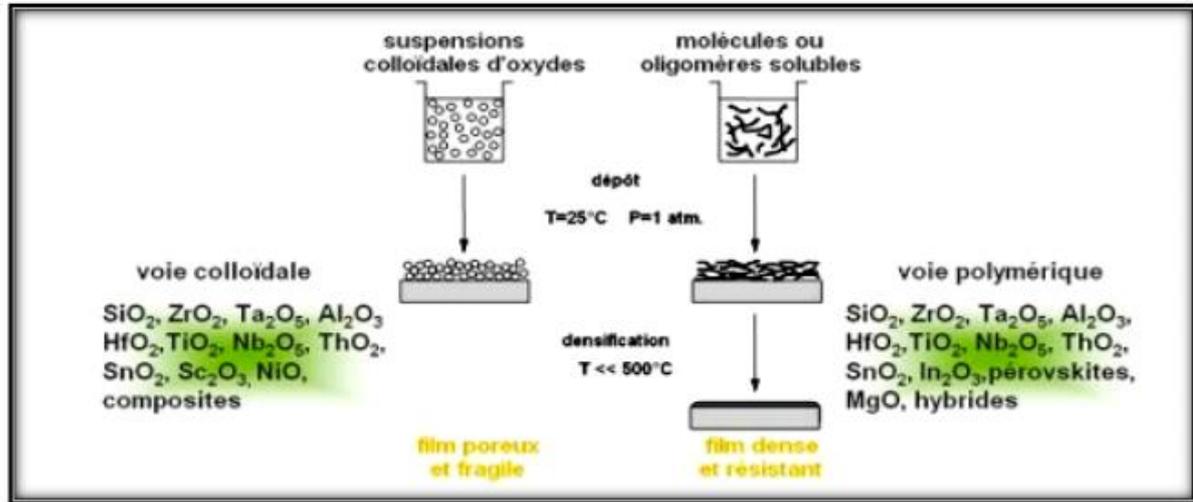


Figure I. 8 : Procédé sol-gel [44].

I.5.1.2.1 Les avantages du procédé sol-gel :

- L'équipement est simple et les matériaux sont faciles à utiliser. En effet la viscosité élevée du gel permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- Ajuster les performances du matériau en fonction des besoins d'utilisation, à travers un contrôle de la réaction de condensation.
- Le résultat est un matériau très pur, homogène et stœchiométrique.
- Les gels secs, sous forme de poudre, peuvent être frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie des poudres.
- Faible coût énergétique [2].

I.5.1.2.2 Les inconvénients de la méthode sol-gel :

- Le coût des précurseurs alcoxydes reste relativement élevé.
- Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses).
- La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte.
- Le mode opératoire est difficilement reproductible tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiante, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, etc.

- La densification du matériau est une étape délicate qui peut entraîner la formation de fissures. L'épaisseurs des films, la nature du séchage (thermique ou UV), la densité de puissance dans le cas de l'UV ou la rampe de température choisie pour la voie thermique, etc. sont des paramètres à étudier pour optimiser le procédé. Le retrait du matériau lors du séchage est également un paramètre compliqué à prendre en compte pour certaines applications [2].

I.5.2. La méthode de chimie solide :

C'est le mode de préparation la plus classique, Il consiste à effectuer un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. Cette voie peut être présentée par deux méthodes :

- La voie solide par calcination
- La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide).

En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients : [45]

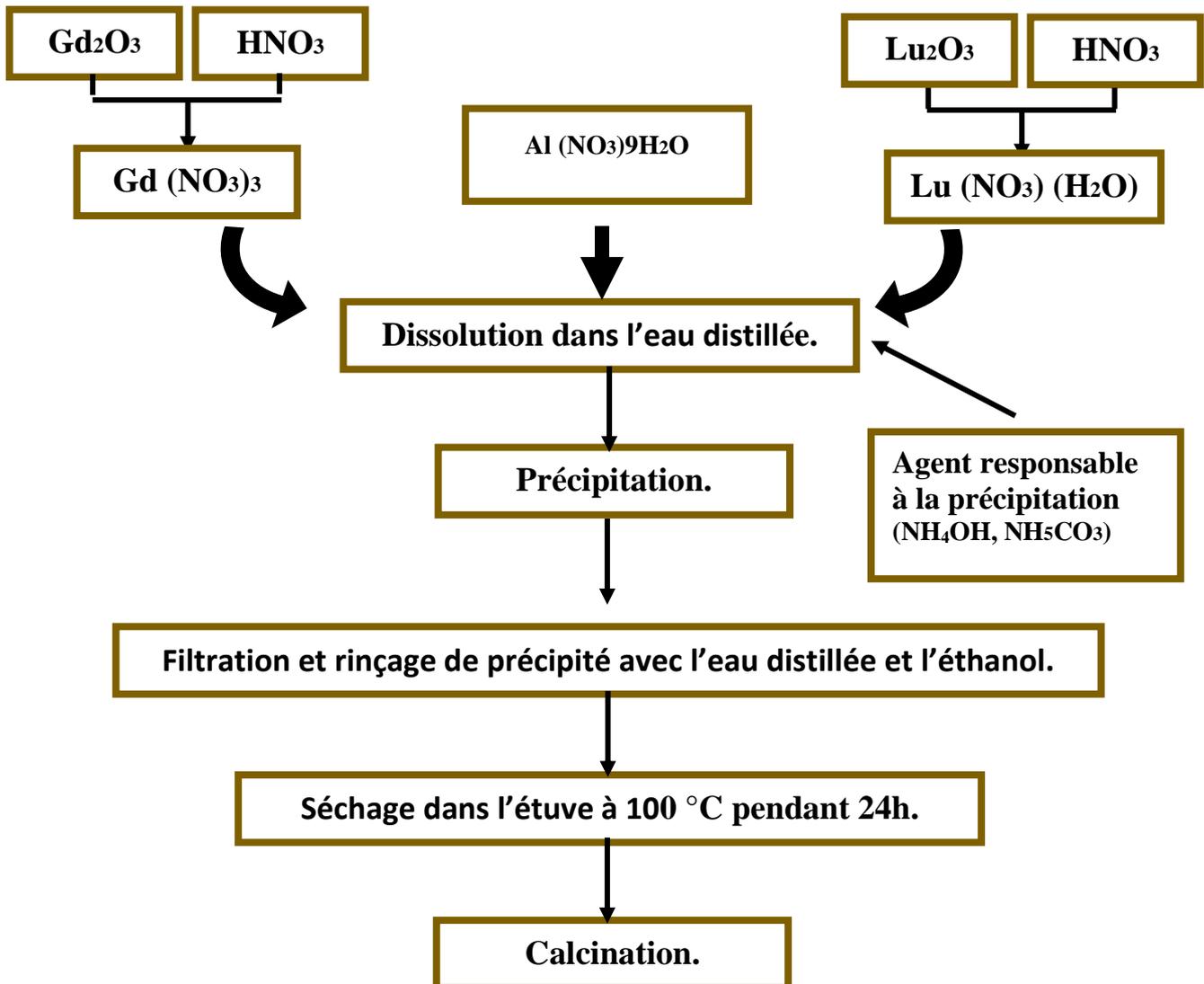
- Faible vitesse des réactions de diffusion à l'état solide qui dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- Mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- Hétérogénéité de composition dans le produit final.
- Nécessité de broyage.

| CHAPITRE II

SYNTHESE ET TECHNIQUE DE CARACTETISATION

II.1. Synthèse :

Nous allons présenter la synthés des matériaux par la préparation sous forme de poudres à partir des matières premières (les nitrates de gadolinium, les nitrates de lutécium et les nitrates d'aluminium) par la méthode de co-précipitation suivant ce schéma :



Organigramme de synthèse $(Gd Lu)_3 Al_5O_{12}$ par la méthode de Co précipitation.

II.1.1. Les produits utilisés :

Les produits chimiques utilisés dans la préparation des Grenat $(\text{Gd Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II. 1 : les produits utilisés pour la préparation des Grenats.

Produits	Formule Chimique	Source
Oxyde de gadolinium.	Gd_2O_3	(Philips, 99.99%).
Oxyde de lutécium.	Lu_2O_3	(Aldrich 99.99%).
Oxyde d'aluminium.	Al_2O_3	ILM Broyé du SAFFIR CRISTAL 99.999%
Acide nitrique.	HNO_3	69% (LOBA CHIMIE PVT.LTD (India)) LPCMIA
Nitrate de gadolinium.	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	Préparer au laboratoire LPCMIA
Nitrate de lutécium hydraté.	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$	Préparer au laboratoire LPCMIA
Nitrate d'aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Préparer au laboratoire Chimie de procédé.
Hydrogénocarbonate d'ammonium.	NH_5CO_3	98.5% (BIOCHEM Chemopharma (France)). LPCMIA
Hydroxyde d'ammonium.	NH_4OH	25% (BIOCHEM Chemopharma (France)). LPCMIA

II.1.2. Matériel utilisé :

a. Balance :

Pour peser les matières premières avec précision et rapidité, nous avons utilisé une balance électronique de précision 3 chiffres après la virgule de type Sartorius Basic, qui nous donne des résultats très précis et possède un temps de stabilisation très rapide.



Figure II. 1 : Balance de type Sartorius Basic.

b. Mortier :

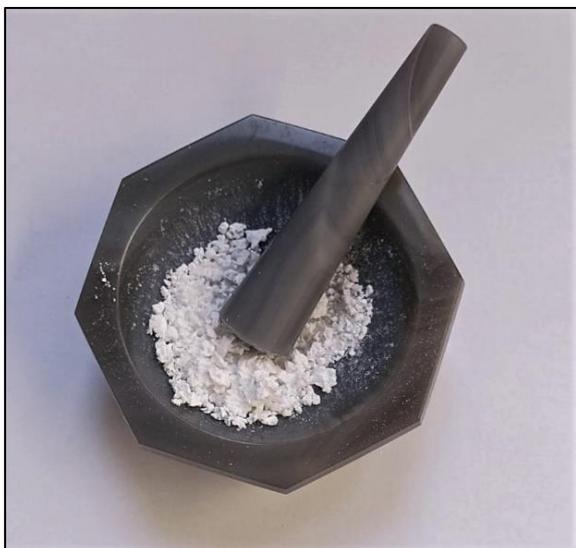


Figure II. 2 : Mortier et pilon en agate.

Le mortier et le pilon en agate sont utilisés pour réduire en petits morceaux les produits chimiques solides et broyer les solides. Ils se caractérisent par une surface lisse, dense et dure. Grâce à la structure très fine de l'agate (99,9% SiO_2), leur utilisation permet une action sans contamination.

c. Creuset :

Les creusets en alumine sont souvent utilisés dans les expériences de laboratoire qui exigent une excellente résistance à la chaleur élevée ainsi qu'une bonne protection contre la corrosion. Les récipients utilisés sont fabriqués à partir d'alumine pure de qualité supérieure, avec une teneur en alumine supérieure à 99,7%.



Figure II. 3 : *Creuset utilisé dans la synthèse.*

d. Agitateurs magnétiques :

Il s'agit d'un appareil polyvalent qui combine les fonctions d'un agitateur magnétique et d'un dispositif de chauffage simultanément. Il est capable de fonctionner à des vitesses allant de 60



à 1500 tours par minute et de maintenir une température maximale de 380°C.

Un agitateur est un composant essentiel d'une unité de procédé qui vise à assurer l'homogénéisation des solutions ou la dissolution de composés solides dans un solvant approprié. L'agitation est réalisée grâce à une tige aimantée placée à l'intérieur du récipient contenant le liquide à homogénéiser.

Figure II. 4 : *Agitateurs magnétiques de type Labtch.*

e. L'étuve :

L'étuve de laboratoire est généralement un dispositif de chauffage qui fonctionne à la pression atmosphérique, bien qu'elle puisse parfois être utilisée sous vide ou sous gaz neutre. Son rôle est de réaliser différents traitements thermiques à une température constante. Les laboratoires d'analyse ou de recherche sont souvent équipés de ce type d'étuve. Dans ce cas précis, l'étuve utilisée est une étuve de type CARBOLITE PF 60 munie d'un régulateur Eurotherm 301 PID R38.



Figure II. 5 : *Étuve de type CARBOLITE PF 60.*

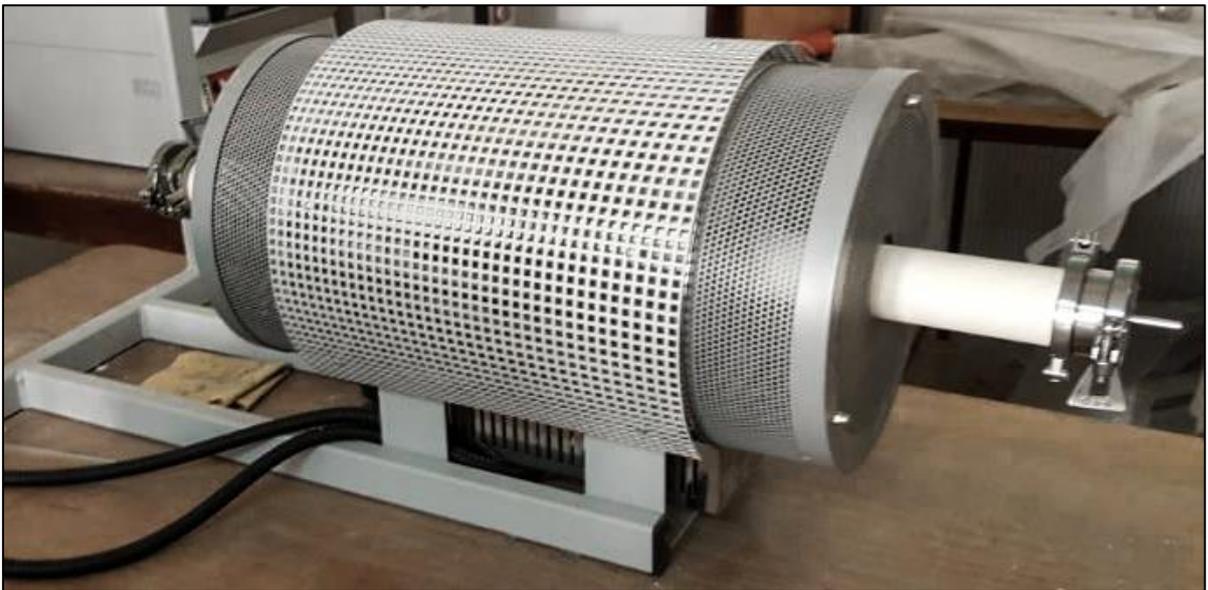
f. Four cylindrique :

Figure II. 6 : *Four cylindrique de type CARBOLITE.*

Le four utilisé est un modèle de four tubulaire résistif fabriqué par CARBOLITE. Il se compose de deux parties distinctes :

1. Un système d'alimentation et de commande de type Eurotherm.

2. Un corps de four comprenant une zone chauffante résistive munie d'une chambre tubulaire. Cette chambre est fermée par des bouchons en alumine qui permettent le passage d'un gaz pendant la synthèse.

La température maximale que le four peut atteindre est de 1500°C. Il est équipé d'un régulateur de la gamme Eurotherm 3216 PID (Proportionnelle Intégrale Dérivée) avec une fonction de rampe simple pour atteindre la consigne, ainsi qu'un minuteur. Grâce au régulateur PID, il est possible d'effectuer jusqu'à 8 programmes successifs.

i. Le pH mètre :

Un pH-mètre est composé d'un boîtier électronique affichant la valeur numérique du pH, ainsi que d'une sonde de pH qui comprend une électrode en verre pour la mesure et une électrode de référence. Son fonctionnement repose sur la corrélation entre la concentration en ions H_3O^+ (définition du pH) et la différence de potentiel électrochimique qui se produit dans le pH-mètre lorsqu'il est immergé dans la solution à étudier.



Figure II. 7 : *Le pH mètre.*

Ce pH-mètre se compose de deux types d'électrodes : une électrode de référence, dont le potentiel est constant et connu, et une électrode de verre dont le potentiel varie en fonction du pH. Ces deux électrodes peuvent être combinées ou séparées.

j. Autre matériel :**Figure II. 8 :** *Eprouvette.***Figure II. 9 :** *Spatule.***Figure II. 10 :** *Bécher.***Figure II. 11 :** *Nacelle.*

II.1.3. Préparation des composés Grenats :

Tableau II. 2 : La concentration et la masse molaire des matières premières.

Composé	La Masse molaire (g/mol)	Concentration(mol/l)
Gd (NO ₃) ₃	343.260	0.075
Lu (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃	415.026	0.075
Al (NO ₃) ₃ 9(H ₂ O)	375.117	0.125
NH ₄ Al (SO ₄) 12H ₂ O	453.3286	0.125
NH ₄ OH	35.040	2
NH ₅ CO ₃	79.0553	2

II.1.3.1. La préparation de grenat (Gd_{0.7} Lu_{0.3})₃ Al₅ O₁₂ avec l'agent précipitant NH₄OH :

a. La 1ère étape : préparation des matières premières.

En utilisant une balance et du papier aluminium, on pèse les poudres : Gd (NO₃)₃, Lu (NO₃)₃ (H₂O)₃ et Al (NO₃)₃9(H₂O).

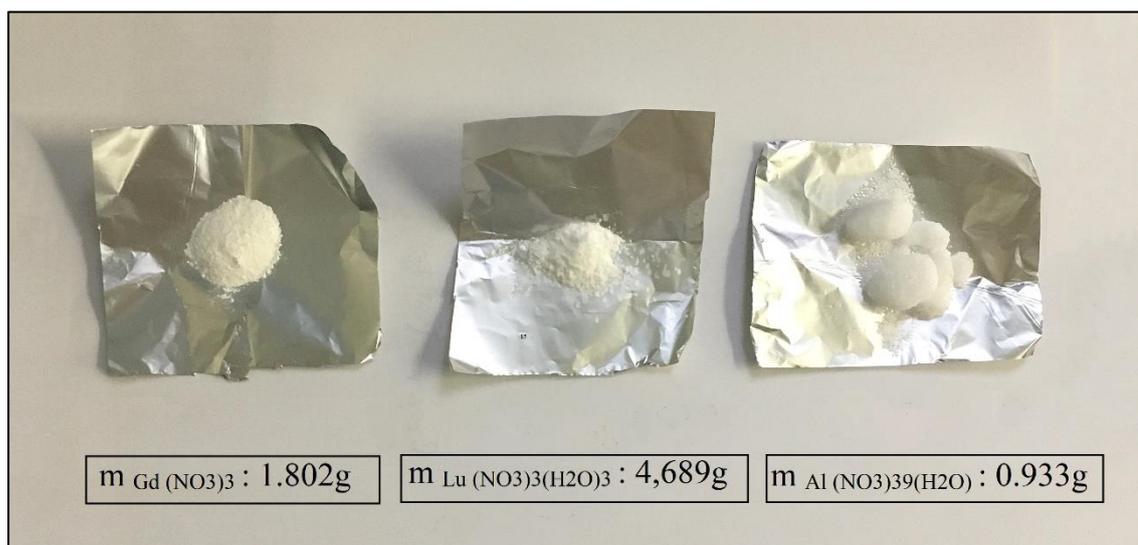


Figure II. 12 : La masse des matières premières à l'aide d'une balance.

D'abord, dans un bécher on mélange les précurseurs $Gd(NO_3)_3$, $Lu(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_3$ et $Al(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$, avec un volume $V=100$ ml de l'eau distillé et on les met sous une agitation pendant quelques minutes pour l'homogénéité des précurseurs.



Figure II. 13 : *Solution des précurseurs avec de l'eau distillé.*

b. La 2ème étape : mélanger les précurseurs avec solution d'agent précipitant.



Figure II. 14 : *Mélange d'agent précipitant (solution d'hydroxyde d'ammonium) + $[Gd(NO_3)_3, Lu(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_3, Al(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)]$.*

En utilise une éprouvette pour verser la solution d'hydroxyde d'ammonium doucement sur le bécher qui contient la solution des précurseurs en contrôlant le pH, on observe une formation des bulles c'est-à-dire il y'a un dégagement de gaz. On laisse ce mélange sous l'agitation à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 30 min.

c. La 3^{ème} étape : filtration et lavage.



Figure II. 15 : Les étapes de filtration, lavage et mesure de pH.

Le mélange obtenu après l'agitation sera filtré à l'aide du papier filtre pour séparer du solvant. Après la filtration on fait le lavage quatre fois avec de l'eau distillé et dans chaque lavage on mesure le pH. A la fin on fait le rinçage avec l'éthanol pour éliminer les impuretés.

Tableau II. 3 : L'évolution de pH pendant le lavage.

États	PH mesuré
Le mélange avant filtration	9.02
Lavage 1	8.91
Lavage 2	8.88
Lavage 3	8.81
Lavage 4	8.60

d. La 4^{ème} étape : séchage.

Le précipité obtenu à la fin de filtration et lavage est séché dans l'étuve à $T=80^{\circ}\text{C}$ pendant

24H. la poudre séchée à l'étuve est plus agglomérée et moins fine de couleur blanche, ensuite on la met dans un mortier pour bien broyer, après on fait la pesé ($m=5\text{g}$).



Figure II. 16 : La poudre obtenue après 24H de séchage.

e. La 5ème étape : calcination.

Pour cette étape on a varié la température donc on a fait 2 calcinations avec les températures suivantes : 1150°C et 1300°C. on a fixé la rampe sur 3°/min et la durée de calcination est 4 heures.

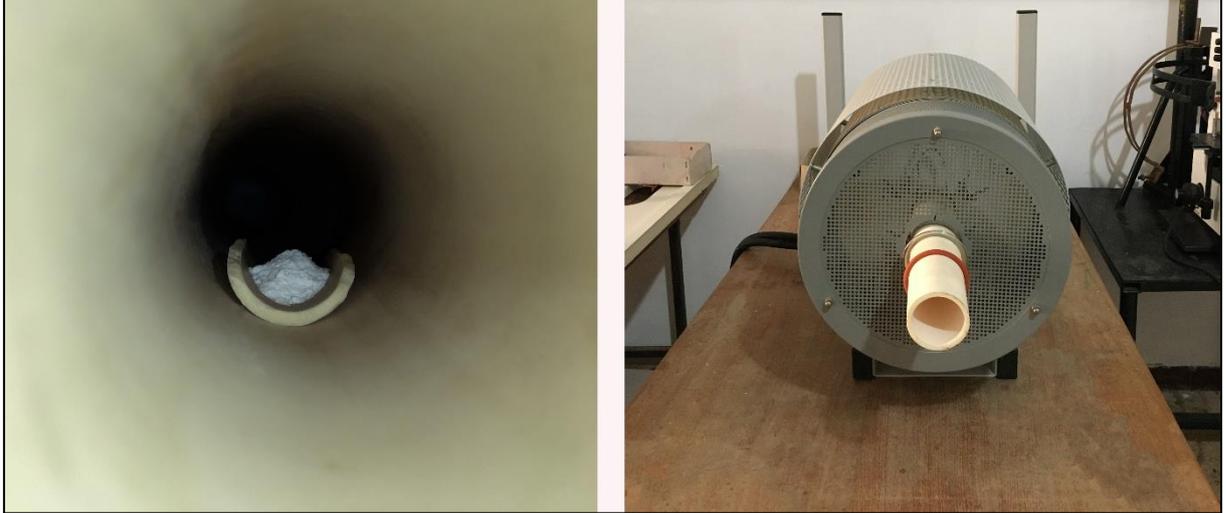


Figure II. 17 : *Calcination avec un four cylindrique.*

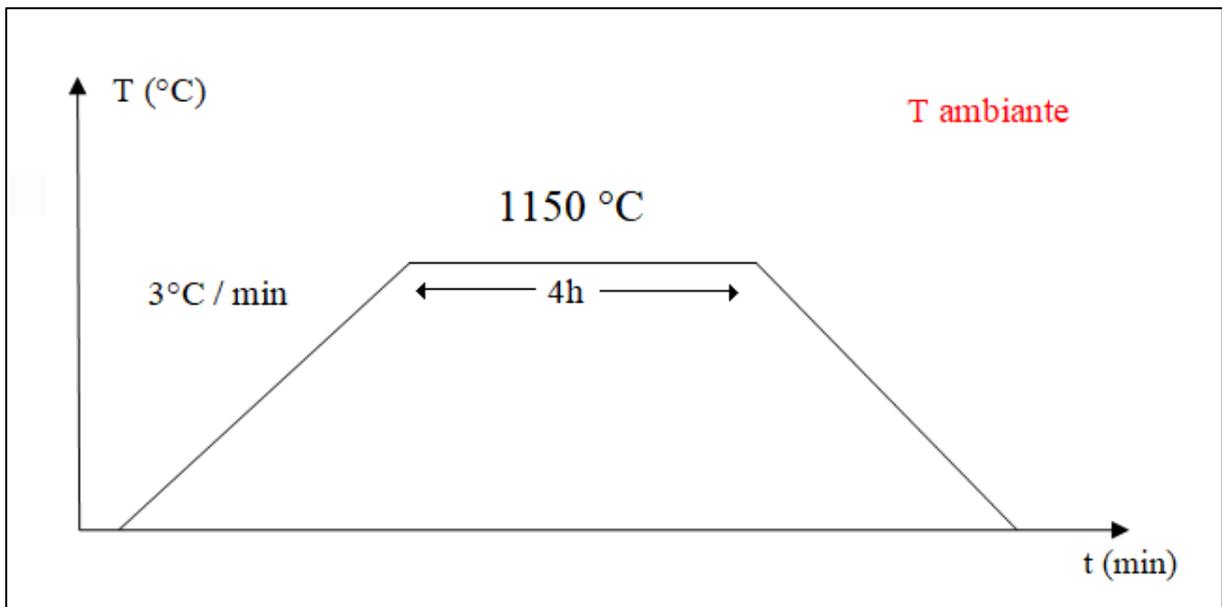


Figure II. 18 : *Graphe qui montre la calcination pendant 4h pour la préparation de $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$.*

Après la calcination on prend les échantillons qui contiennent les poudres, on les broie à l'aide d'un mortier et les pèse, et on termine par la caractérisation de DRX pour ces 2 échantillons.

II.1.3.2. La préparation des grenats $(Gd_x Lu_{(1-x)})_3 Al_5 O_{12}$ avec $(x=0.7-0.8)$ dopé Er et non dopé avec les deux agents NH_4OH et NH_5CO_3

Pour les autres synthèses on a changé les paramètres suivants : l'agent précipitant, la solution solide, et la température. Ils sont synthétisés par la même méthode (Co précipitation) tous ces expériences sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II. 4 : Synthèse des grenats pour différents paramètres.

Composé	Solution solide	Agent précipitant	Source d'aluminium	Température de calcination
$(Gd_x Lu_{(1-x)})_3 Al_5 O_{12}$	X=0.7	NH_5CO_3	Nitrate d'aluminium $Al(NO_3) 9H_2O$	1300°C 1150°C 1000°C
$(Gd_x Lu_{(1-x)})_3 Al_5 O_{12}$	X=0.7	NH_4OH	Nitrate d'aluminium $Al(NO_3) 9H_2O$	1300°C 1150°C
$(Gd_x Lu_{(1-x)})_3 Al_5 O_{12}$	X=0.8	NH_5CO_3	Nitrate d'aluminium $Al(NO_3) 9H_2O$	1300°C
$((Gd_x Lu_{(1-x)})_{0,98} Er_{0,2})_3 Al_5 O_{12}$	X=0.8	NH_5CO_3	Sulfate d'aluminium $NH_4 Al(SO_4)_2 12H_2O$	1300°C
$((Gd_x Lu_{(1-x)})_{0,98} Er_{0,2})_3 Al_5 O_{12}$	X=0.8	NH_4OH	Sulfate d'aluminium $NH_4 Al(SO_4)_2 12H_2O$	1300°C 1150°C

II.2 Techniques de caractérisation :

L'objectif des techniques d'analyse est de déterminer la composition d'un échantillon ainsi que ses propriétés structurales et optiques. Cette section expose les principes des différentes méthodes d'analyse disponibles.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la nature et la structure cristalline des matériaux, quel que soit sous forme de masses, de poudres ou de couches minces.

Cette technique présente un intérêt particulier pour l'étude de l'état solide, car les radiations électromagnétiques utilisées ont des longueurs d'onde de l'ordre de l'Angstrom, ce qui correspond à l'échelle des distances interatomiques dans la matière à l'état condensé.

Le principe de cette méthode repose sur la préparation de l'échantillon sous forme d'une poudre (polycristalline), à partir de matières premières constituées d'oxydes de haute pureté. L'échantillon est ensuite exposé à un faisceau de rayons X monochromatique, qui agit comme une source de rayonnements diffractés. Ces rayonnements sont ensuite captés par un détecteur sous forme d'intensités [46].



Figure II. 19 : Le diffractomètre modèle RIGAKU.

Cette méthode est utilisée pour deux objectifs principaux : identifier des structures cristallines déjà connues et, parfois, détecter et caractériser de nouvelles structures qui peuvent être liées à des propriétés catalytiques [47].

Grâce à cette méthode, il est possible d'obtenir des informations telles que les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) et même une image tridimensionnelle de la densité électronique à l'intérieur de la maille.

La Diffraction des Rayons X est une méthode de choix pour l'identification des structures cristallines connues ou parfois nouvelles, à l'aide de la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda. \quad \dots\dots\dots\text{Équation II. 4}$$

Tel que :

d_{hkl} —→ la distance inter réticulaire du réseau cristallin.

λ —→ la longueur d'onde du faisceau incident. ($\lambda=1.54\text{Å}$).

n —→ un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

θ —→ l'angle de Bragg.

La distance interarticulaire d'un système cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \dots\dots\dots\text{Équation II. 5}$$

Tel que :

a —→ paramètre de maille.

(hkl) —→ plan réticulaire.

II.2.1.1. La loi de Bragg :

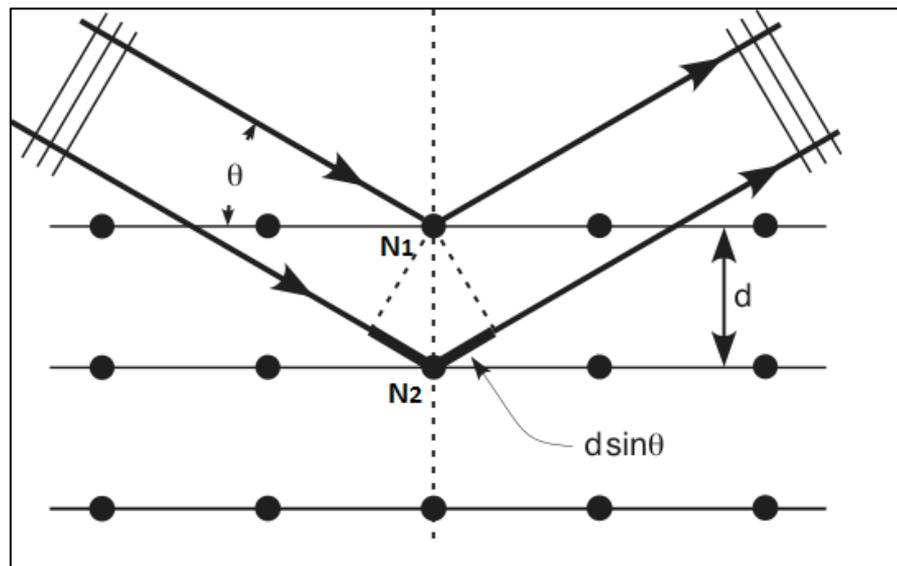


Figure II. 20 : Le schéma représente la démonstration de la loi de Bragg [47].

Le réseau est représenté par une séquence de plans réticulaires parallèles et équidistants. Pour les nœuds d'un plan donné, il y a un accord de phase entre les rayons diffractés si le faisceau diffracté obéit aux lois de Snell-Descartes. Les angles d'incidence et de diffraction sont égaux.

De plus, il est nécessaire qu'il y ait un accord de phase entre les ondes provenant des différents plans. Entre les nœuds N1 et N2, la différence de parcours optique, qui est égale à $2d \sin \theta$, doit être un multiple entier de la longueur d'onde λ , avec n étant un nombre entier.

Si la condition de Bragg est satisfaite, il y a une réflexion du rayon incident sur les plans réticulaires selon les lois de Descartes [47].

II.2.1.2. L'identification structurale (High Score Plus) :

L'application la plus courante de la méthode des poudres consiste à identifier l'espèce cristalline étudiée. L'analyse des pics de diffraction est automatisée à l'aide d'un logiciel (High Score Plus) qui utilise les données stockées dans l'ordinateur connecté au diffractomètre. Ce logiciel lisse le spectre, élimine le fond continu et soustrait également la contribution de la radiation $K\alpha_2$ ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$), sauf si celle-ci a déjà été éliminée par le monochromateur. Ainsi, la position des pics d'intensité maximale est corrigée.

En utilisant les pics de diffraction les plus intenses, le logiciel High Score Plus identifie le composé concerné en le comparant à une base de données contenant des fiches JCPDS. Cette base de données répertorie tous les composés connus avec leurs caractéristiques. En général, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue, et parfois nous avons connaissance du réseau cristallin. Dans de tels cas, on peut guider le logiciel en lui fournissant les éléments ou les informations structurales déjà connus. La **Figure II.21** présente un diagramme expérimental de diffraction de rayons X (DRX) traité par le logiciel High Score Plus afin d'identifier la structure et de la comparer à la base de données JCPDS [48].

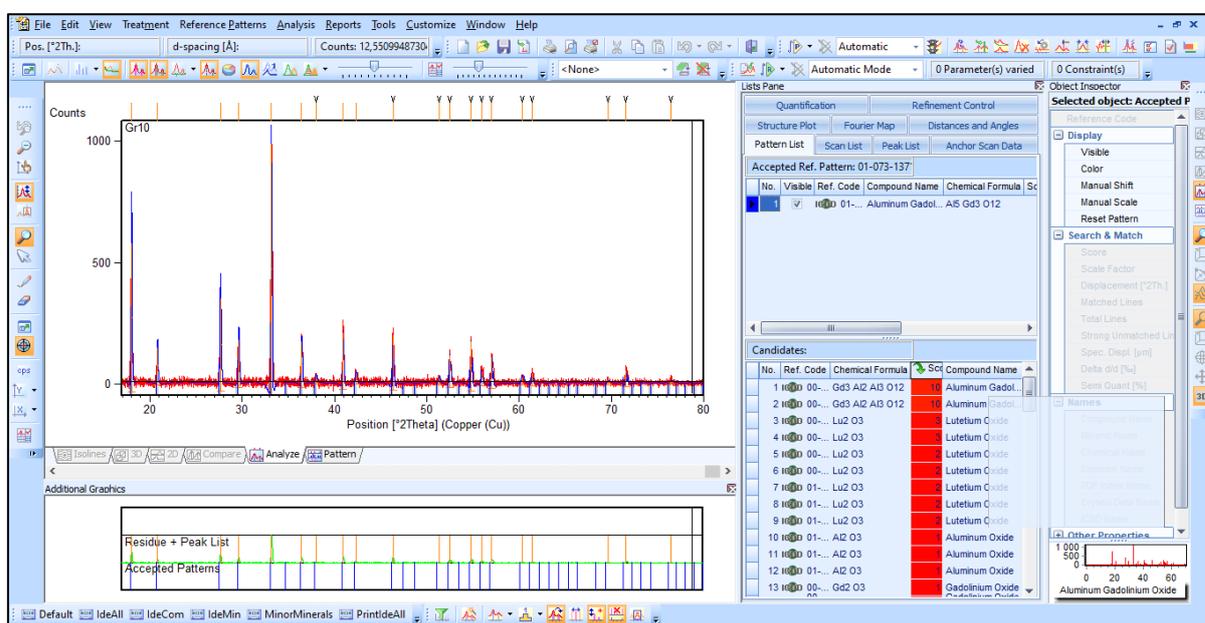


Figure II. 21 : Exemple d'un traitement de spectre DRX par logiciel High Score Plus.

II.2.2. La photoluminescence résolue en temps :

II.2.2.1. Principe de fonctionnement :

La spectroscopie de photoluminescence (PLE) est basée sur l'étude de l'émission de photons provenant d'un échantillon après son excitation par une radiation. Les ions luminescents présents dans l'échantillon sont excités après l'absorption de photons d'une longueur d'onde spécifique. Ensuite, ils se désexcitent de manière radiative ou non radiative. Le rayonnement radiatif correspond à la fluorescence. La spectroscopie d'émission, également appelée photoluminescence résolue en temps, est particulièrement utile lorsque l'on souhaite distinguer des éléments luminescents présents dans une même matrice, mais ayant des durées de vie différentes.

Le principe de fonctionnement est illustré dans la Figure II.22 Un film mince présentant une densité N de centres optiquement actifs et une section efficace d'absorption σ est soumis à un flux continu de photons d'une longueur d'onde λ_{exc} , ce qui les excite. Par la suite, ces centres optiquement actifs se désexcitent avec un temps caractéristique τ en émettant des photons d'une longueur d'onde λ . L'intensité de la lumière émise par l'échantillon est ensuite collectée par un système de détection de photons. Dans le cadre de la PLE continue, l'intensité de photoluminescence est mesurée en fonction de la longueur d'onde des photons émis. De plus, la puissance de la source excitatrice peut être ajustée en tant que paramètre expérimental [17].

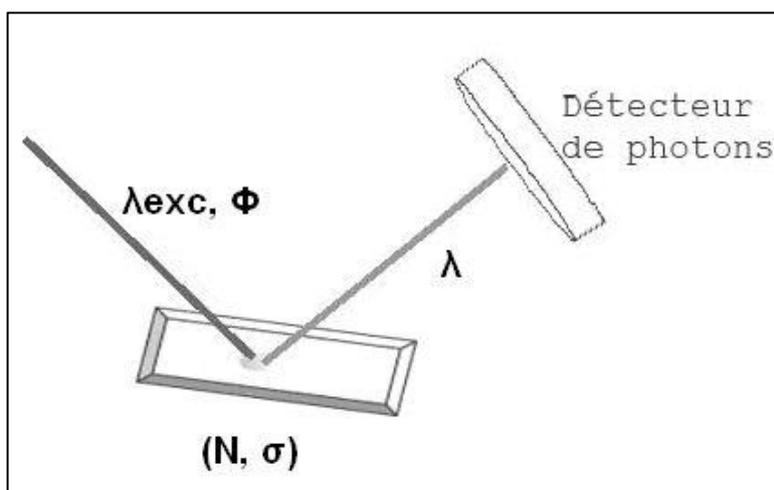


Figure II. 22 : Schéma général du fonctionnement de la spectroscopie de photoluminescence [17].

Le dispositif de luminescence résolue en temps utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est un modèle de type (Cary Eclipse) utilisé au laboratoire LPCMIA :



Figure II. 23 : model photoluminescence CARY ECLIPSE.

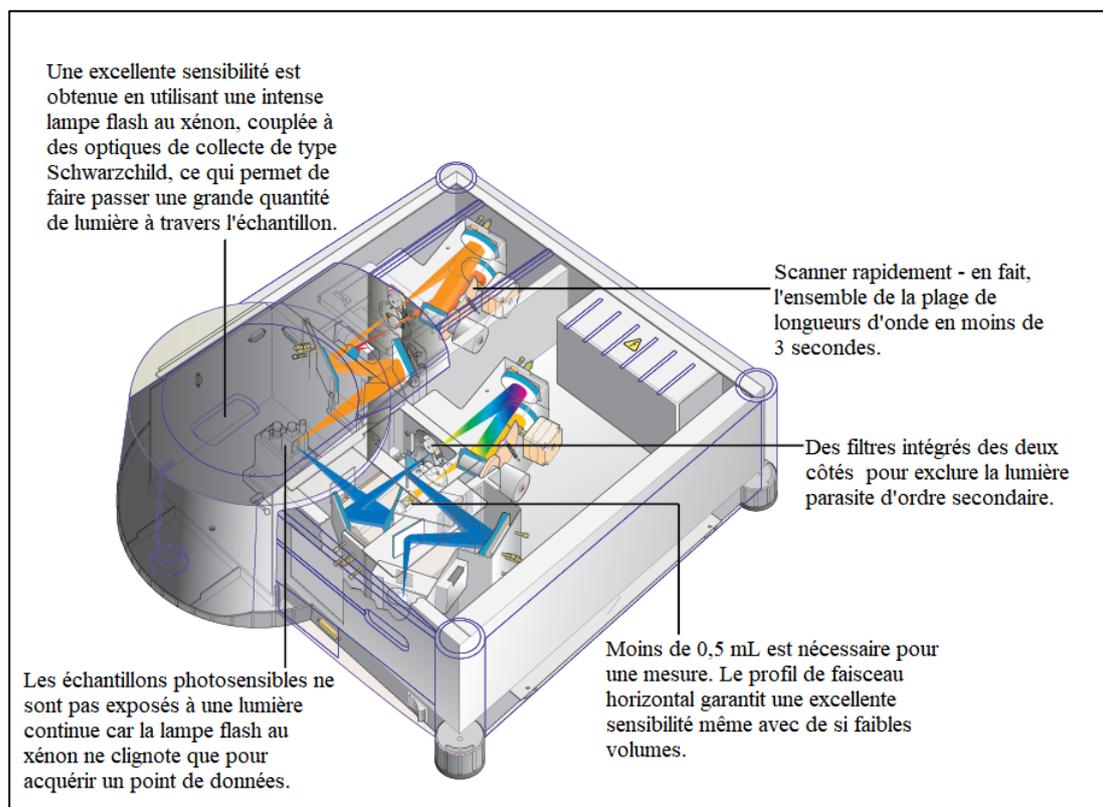


Figure II. 24 : Schéma des optiques du Cary Eclipse [49].

Le spectrophotomètre de fluorescence Cary Eclipse est idéal pour les travaux de laboratoire de routine et offre des performances élevées ainsi que des fonctionnalités de conception avancées. L'instrument est composé de deux monochromateurs Czerny-Turner (excitation et émission), d'une source de lumière au xénon, d'une gamme de fentes sélectionnables de largeur fixe, de filtres sélectionnables, d'atténuateurs et de deux tubes photomultiplicateurs en tant que détecteurs [49].

D'autres caractéristiques de conception comprennent :

- Un compartiment d'échantillon spacieux
- Un revêtement en quartz pour protéger les optiques
- Une empreinte réduite pour économiser de l'espace sur la paillasse
- Des optiques de collecte de type Schwarzschild
- Un faisceau horizontal permettant des mesures dans une seule cuvette avec un volume d'échantillon inférieur à 0,5 mL.

II.2.3. Spectroscopie UV-Visible :

Les différentes gammes de longueurs d'ondes utilisées en spectroscopie permettent de catégoriser cette méthode d'analyse. Les gammes les plus courantes sont l'ultraviolet-visible, l'infrarouge et les micro-ondes. Dans notre étude, nous avons employé un spectrophotomètre à double faisceaux qui nous a permis d'obtenir des courbes de transmission dans le domaine UV-visible et proche de l'infrarouge (200-800 nm). L'analyse de ces courbes nous a permis d'estimer l'épaisseur du film ainsi que ses caractéristiques optiques, telles que le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [50].

Le spectrophotomètre UV Vis utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est un modèle Agilent de type « Cary 5000 UV VIS NIR », de laboratoire LPCMIA de l'université de Blida 1 faculté des sciences, département de physique.



Figure II. 25 : *Spectrophotomètre UV Visible Agilent de type Cary 5000 UV VIS NIR.*

II.2.3.1 Principe de fonctionnement :

Le spectrophotomètre UV-visible est basé sur l'absorption de la lumière par une espèce chimique dans un milieu homogène d'épaisseur d . Le principe de fonctionnement implique l'utilisation d'une source lumineuse à double lampe pour produire un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Le monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'onde pour effectuer un balayage spectral. Le faisceau de photons est réfléchi par un miroir synchronisé avec le mouvement du monochromateur et traverse

l'échantillon et la référence avant d'être détecté par un amplificateur qui compare l'intensité transmise à l'intensité d'émission. Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmission T (%) en fonction de la longueur d'onde en (nm) [51].

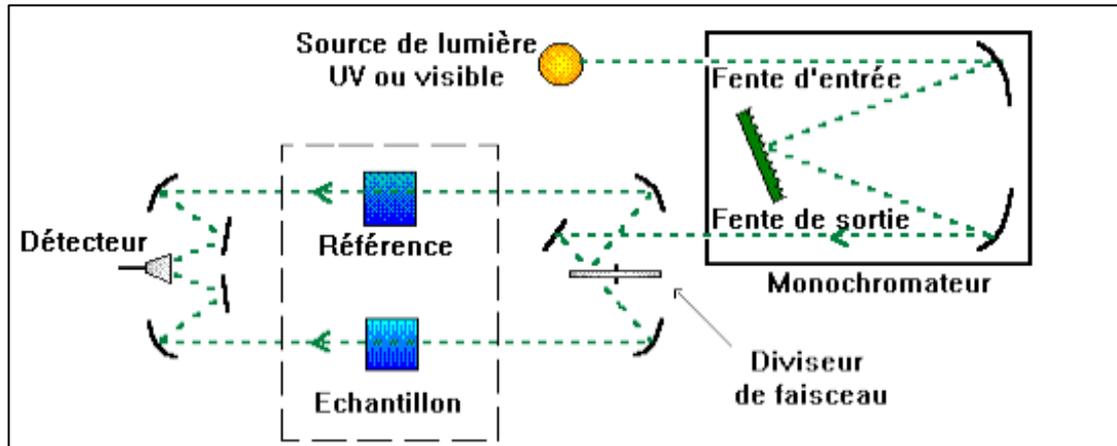


Figure II. 26 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau. [51].

| CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSION

III.1. Formation des phases :

Afin d'identifier les phases, nous avons comparé nos spectres avec les références disponibles dans le programme X'Pert High Score Plus. Cette analyse comparative nous a permis de déterminer la phase correspondante et d'observer les éventuels changements polymorphiques ainsi que les différentes variétés allotropiques des structures en utilisant les paramètres structuraux de diffraction des rayons X.

III.2. Résultats par Analyse des spectres DRX :

III.2.1. L'effet de la température sur la phase $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:

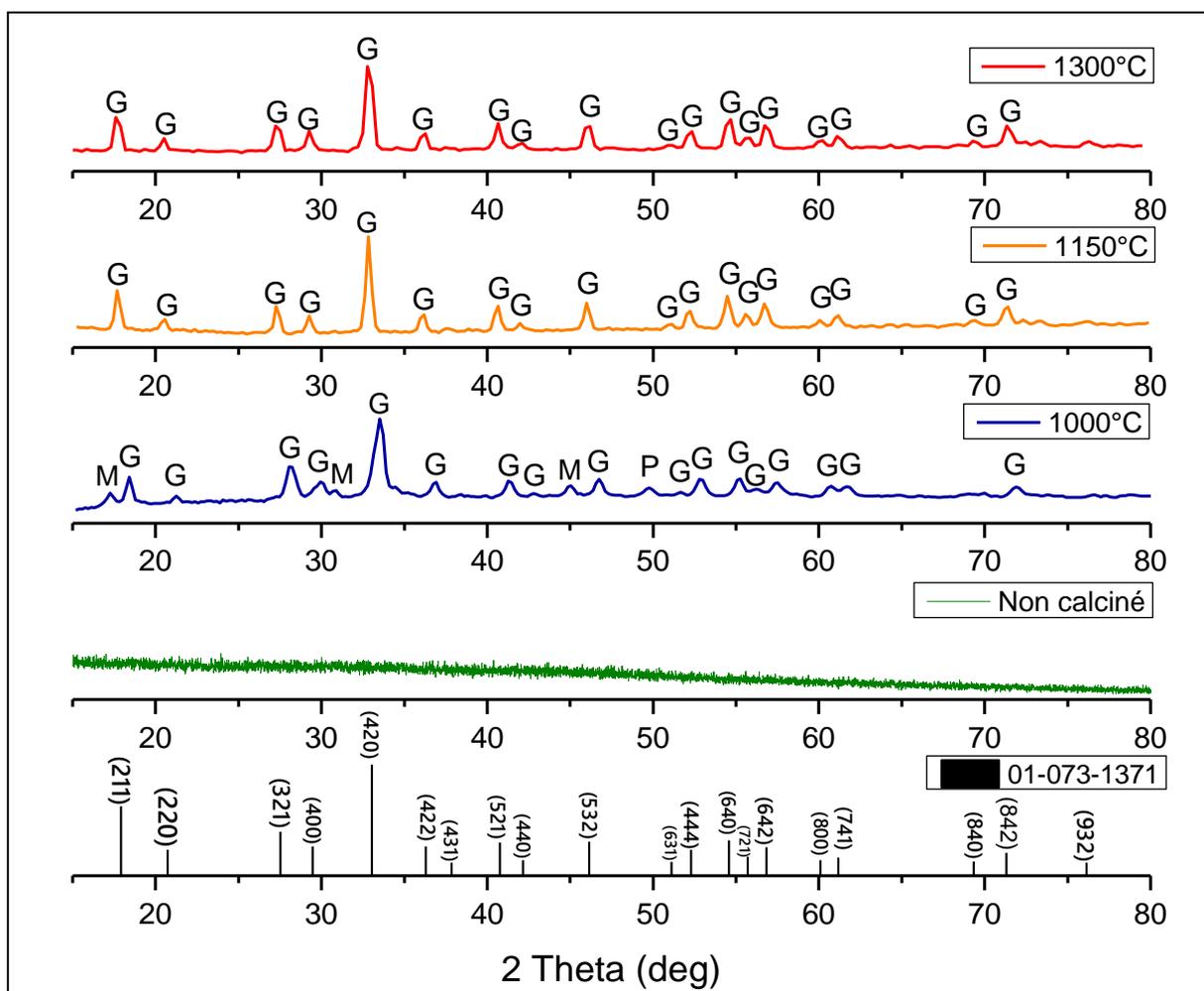


Figure III.1: Spectres de DRX, de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à différentes températures.

La **Figure-III-1** montre les spectres de diffraction des rayons X (DRX) du système $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ après une synthèse par la méthode de Co-précipitation en utilisant une solution de NH_5CO_3 comme agent responsable de la précipitation. Les spectres présentent une

tendance vers la phase Grenat en fonction de la température pour une durée de synthèse de 4 heures. L'indexation des spectres DRX de ce composé a été réalisée à l'aide du logiciel X'pert High Score Report, qui montre que la température de synthèse a la capacité de former la phase Grenat.

À partir de 1000°C, nous avons identifié la présence de composés à plusieurs phases (polyphasée), majoritairement des grenats (G) et notamment des sesquioxydes de monoclinique (M) de $2\theta=17.24^\circ$, $2\theta=30.78^\circ$, $2\theta=44.97^\circ$ et une phase Pérovskite (P) de $2\theta=49.73^\circ$.

À partir de 1150°C jusqu'à 1300°C, la phase majoritaire est celle du grenat qui veut dire que le composé est (monophasée).

En peut dire que les deux spectres DRX à $T=1150^\circ\text{C}$ et $T=1300^\circ\text{C}$ n'ont pas une différence de point de vue des phases apparaître sauf pour les intensités, et on peut dire encore que l'augmentation de la température jusqu'à 1300°C nous a montré des évolutions sur la formation de la phase Grenat produite par les nitrates $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}$, à partir de 1150°C.

L'utilisation de différentes températures pendant l'étude donne des résultats bien et exacte par rapport à une seule température, donc on peut dire que la température joue un rôle très important dans la détermination des phases de Grenat.

III.2.1.1. Calcul des Paramètres de maille en fonction de la température pour Grenat :

Sur la base des résultats précédents de DRX et en utilisant le logiciel X'pert High score, nous avons calculons le paramètre de maille a. **Tableau-III-1**

Le paramètres de maille a (longueur de l'arête du cube), peuvent être calculés à l'aide de l'expression de la distance inter réticulaire en fonction des indices de Miller (hkl) et de la loi de Bragg **équation II.1**, **équation II.2**.

Exemple de calcul de paramètre de maille pour le Grenat (cas spectre $T=1150^\circ\text{C}$ pendant 4h) :

En prend le plan (211) correspond au pic Grenat de $2\theta=18,0113^\circ$, le plan (532) correspond au pic de $2\theta=46,3698^\circ$, on fait une application numérique à **l'équation II.1** et

L'équation II.2.

Suivant le plan (211), $2\theta = 40.768^\circ$:

$$\theta = 18,0113^\circ, \quad n=1, \quad \lambda = 1.54 \text{ \AA}$$

$$d_{hkl} = \frac{1 \cdot 1.54}{2 \sin 0.1575} = 4,9080171$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \rightarrow a = d_{hkl} * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \rightarrow a = 12,02213754 \text{ \AA}$$

Suivant le plan (532), $2\theta = 46,3698^\circ$:

$$d_{hkl} = \frac{1 \cdot 1.54}{2 \sin 0.4057} = 1,95163412$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \rightarrow a = d_{hkl} * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \rightarrow a = 12,03068068 \text{ \AA}$$

Tableau III.1 : Paramètres de maille a en fonction de température pour grenat cubique :

La matrice	Paramètres de maille (Å)	Températures(C°) et duré (h)
(Gd _{0,7} Lu _{0,3}) ₃ Al ₅ O ₁₂	12,0277713	1150° pendant 4h
(Gd _{0,7} Lu _{0,3}) ₃ Al ₅ O ₁₂	12,0615354	1300° pendant 4h
(Gd _{0,8} Lu _{0,2}) ₃ Al ₅ O ₁₂	12,0843511	1300° pendant 4h
((Gd _{0,8} Lu _{0,2}) _{0,98} Er _{0,2}) ₃ Al ₅ O ₁₂	12,10622	1300° pendant 4h
((Gd _{0,8} Lu _{0,2}) _{0,98} Er _{0,2}) ₃ Al ₅ O ₁₂	12,0970506	1300° pendant 4h
((Gd _{0,8} Lu _{0,2}) _{0,98} Er _{0,2}) ₃ Al ₅ O ₁₂	12,0631405	1150° pendant 4h
(Gd _{0,7} Lu _{0,3}) ₃ Al ₅ O ₁₂	12,1498747	1300° pendant 4h
(Gd _{0,7} Lu _{0,3}) ₃ Al ₅ O ₁₂	12,0167751	1150° pendant 4h
(Gd _{0,7} Lu _{0,3}) ₃ Al ₅ O ₁₂	12,0652394	1300° pendant 4h

$(\text{Gd}_{0,7}\text{Lu}_{0,3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	12,1731867	1150° pendant 4h
$(\text{Gd}_{0,7}\text{Lu}_{0,3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	12.06027118	1000° pendant 4h

On remarque le paramètre de maille(a) grandit en fonction de la température.

III.2.2. L'effet de la solution solide sur la phase $(\text{Gd}_x, \text{Lu}_{(1-x)})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:

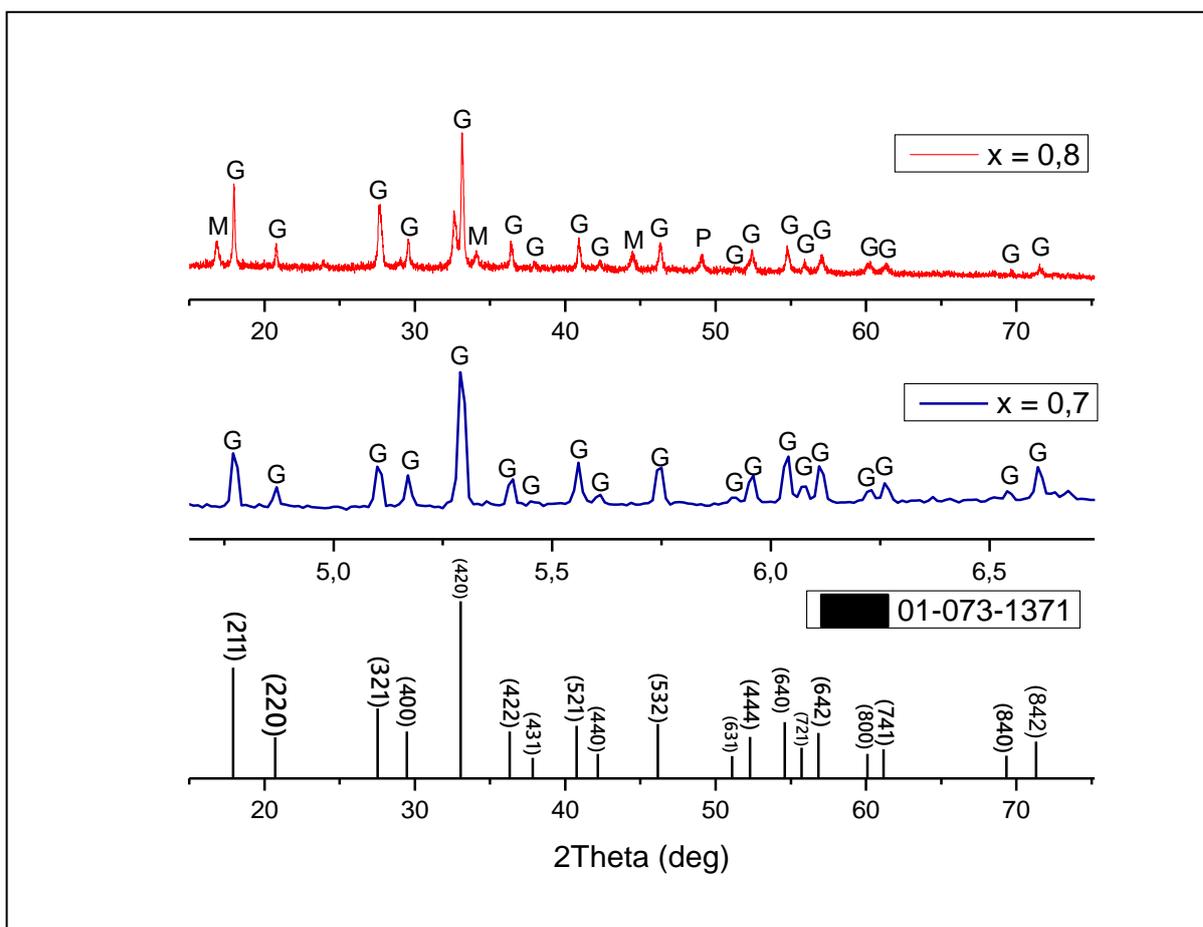


Figure III.2 : Spectres de DRX de $(\text{Gd}_x \text{Lu}_{(1-x)})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$ avec l'agent NH_5CO_3 a $T=1300^\circ\text{C}$.

La **Figure III.2** illustre les spectres de diffraction des rayons X (XRD) des précurseurs calcinés à une température $T=1300^\circ\text{C}$. La teneur en Gd correspondante (la valeur x) est indiquée dans la figure, quant à la teneur de Lu correspondante (la valeur $(1-x)$). Les lettres G, P et M représentent respectivement les phases de grenat LnAG, de pérovskite LnAP et de monoclinique LnAM. Ln correspond à Gd et Lu pour ces deux échantillons.

Le premier échantillon (ou $x=0.8$) a produit un mélange multi-phasé de sesquioxyde de $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (LnAM), de LnAlO_3 (LnAP) et de $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LnAG), tandis que le deuxième

échantillon (ou $x=0.7$) était majoritaire de la phase grenat. Ces résultats indiquent que l'augmentation de teneur en Gd a tendance à élever la température de formation de grenat cubique (LnAG) pure.

Cela indique donc clairement que la présence de Lu peut effectivement stabiliser la structure grenat de GdAG, et une teneur de 20 % en Lu n'a pas été suffisante à une température de 1300°C, contrairement à 30%.

III.2.3. L'effet de l'agent précipitant sur la phase $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$:

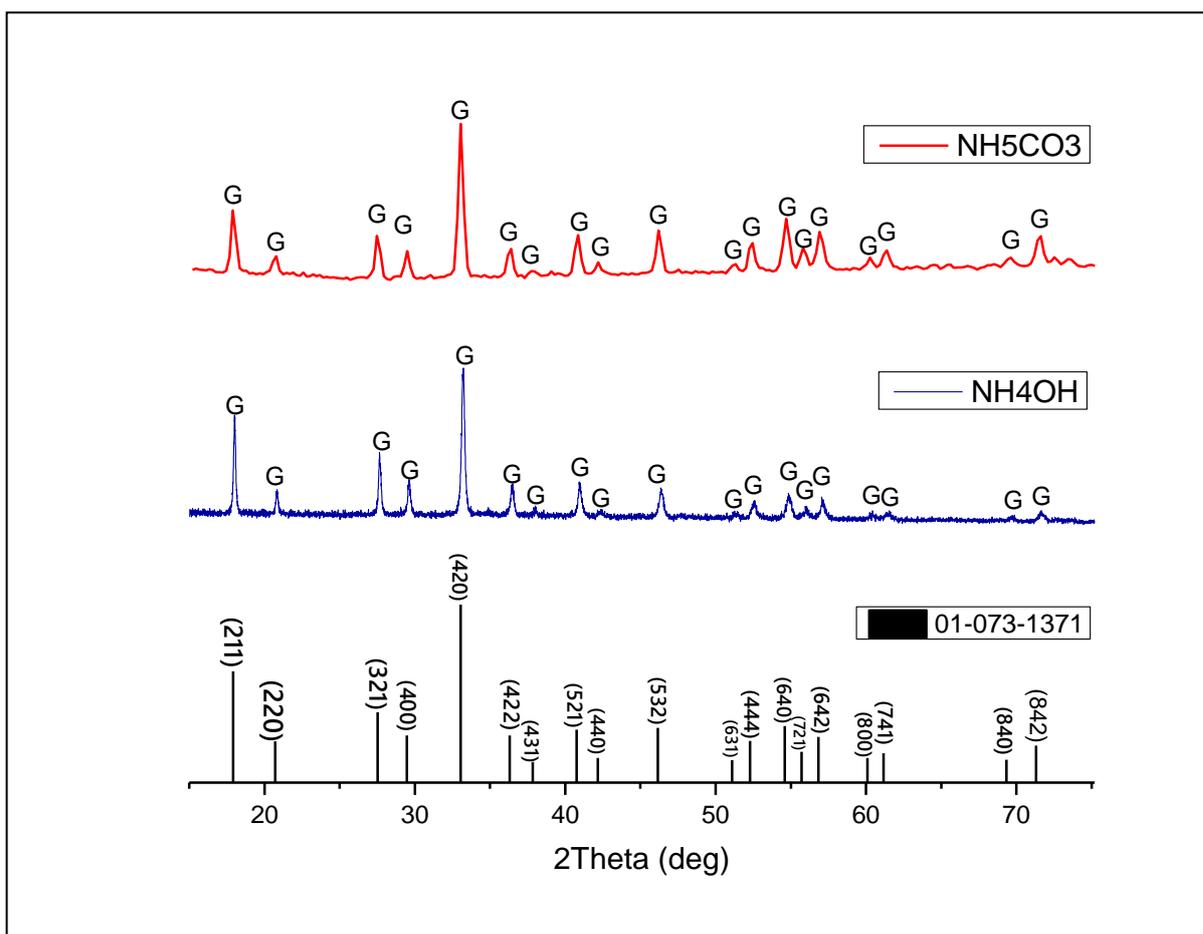


Figure III. 3 : Spectres de DRX, de $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ avec différents agents précipitant NH_4OH et NH_5CO_3 .

Nous effectuons une étude comparative entre les expériences précédentes, entre le composé $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ avec l'agent NH_5CO_3 et le composé $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ avec l'agent NH_4OH , à une température identique $T=1150^\circ C$.

Nous avons pu constater que la phase de grenat cubique a été formée pour les deux agents à partir de 1150°C et que le NH_5CO_3 a un effet plus favorable sur la formation de la phase à basse température qui donne une taille cristallite ($D=230.1\text{nm}$) par rapport à celle de NH_4OH ($D=135.9\text{nm}$).

III.2.4. L'effet de l'agent précipitant sur la phase $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 2% Er :

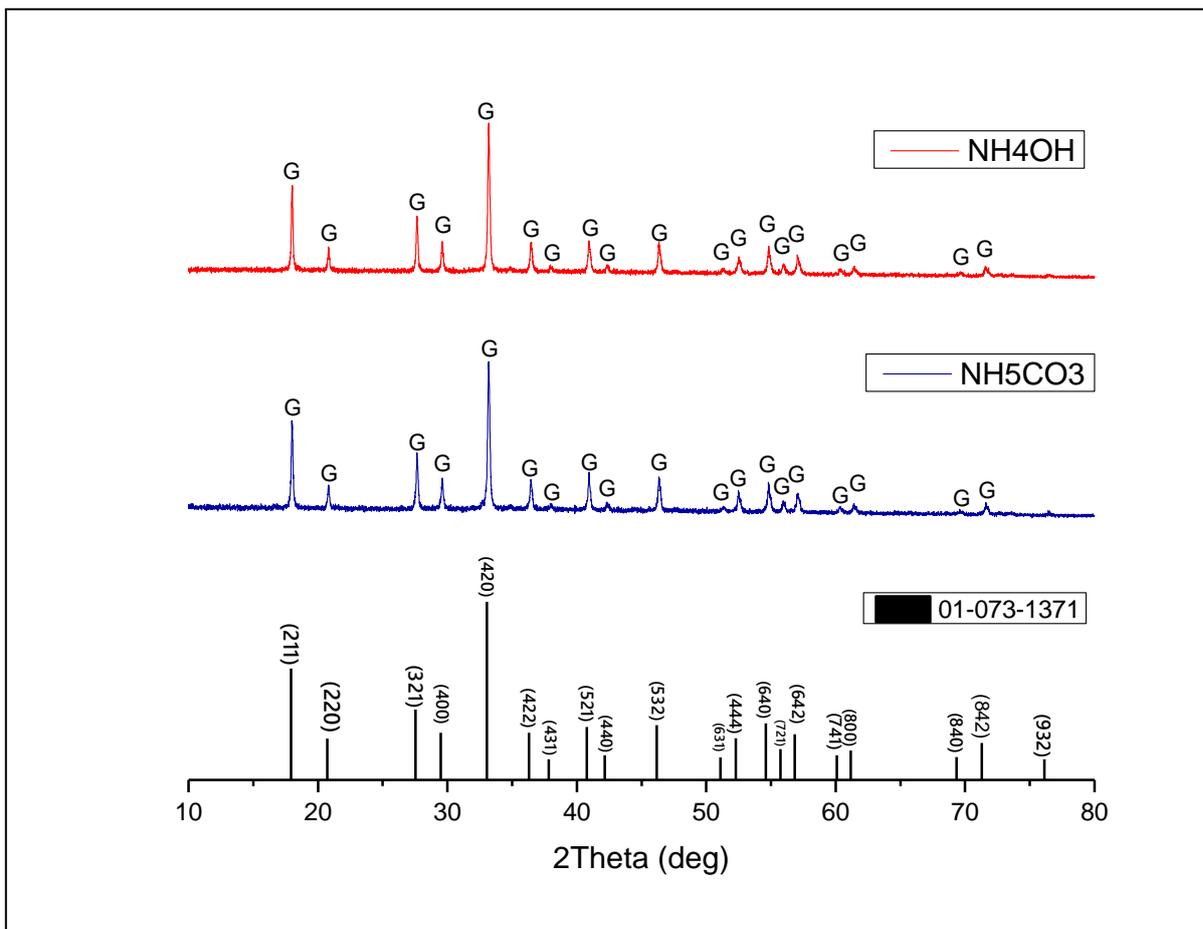


Figure III. 4 : Spectres de DRX, de $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 2% Er avec différent agent précipitant NH_4OH et NH_5CO_3 .

En utilisant les mêmes composés précédents mais avec un dopage d'erbium de 2%, les spectres de diffraction des rayons X donnent des résultats identiques à la fiche JCPDS 01-073-1371. Cela peut s'expliquer par la présence de l'erbium en tant que deuxième stabilisateur, où sa structure sera bien définie et dépassera l'effet de l'agent précipitant.

II.2.5. L'effet du dopage sur le composé $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$:

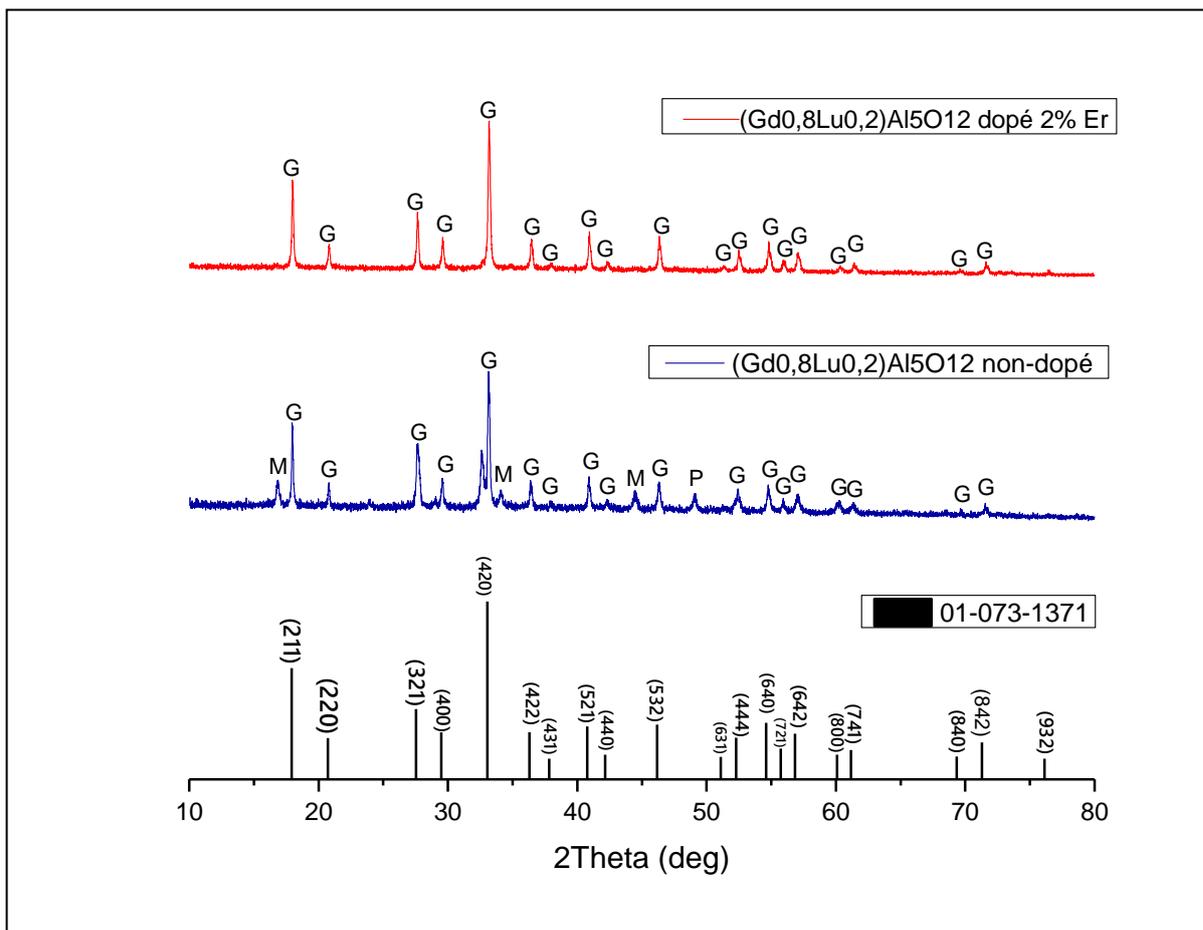


Figure III. 5 : Spectres de DRX de $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ dopé 2% Er et non dopé avec l'agent NH_5CO_3 a $1300^\circ C$.

Nous effectuons une étude comparative entre le composé précédant $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ avec le composé $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ dopé 2% Erbium. Les résultats des spectres de diffraction des rayons X (XRD) des précurseurs calcinés à une températures $T=1300^\circ C$ montre que le premier échantillon est polyphasé qui contient un mélange de phases (LnAM), (LnAP) et (LnAG) et la phase Grenat pure a été formé après le dopage de second composé par 2% d'erbium.

Donc on voit clairement que le dopage du composé $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ avec 2% de Er peut effectivement reprendre la formation de la phase malgré que la teneur de Gd soit à (80%) avec une température de $1300^\circ C$, cela est revenu à la compensation de l'excès de Gadolinium Gd^{3+} qui a un rayon ionique fort $R=1.053\text{\AA}$ par l'Erbium Er^{3+} de rayon ionique de $R=1.004\text{\AA}$

Les résultats ci-dessus indiquent donc clairement que le dopage abaisse la température de formation du grenat pure et la stabilité thermodynamique de la structure grenat dépend fortement de l'ion plus petit que Gd^{3+} .

III.2.5.1. Calcul de la taille ionique moyenne (AVERAGE SIZE) :

On a: $AS = C_X * r_X + C_Y * r_Y + C_Z * r_Z$

□ Pour le composé (Gd_{0.8} Lu_{0.2})₃Al₅O₁₂ dopé 2% Er :

$$AS = C_{Gd} * r_{Gd} + C_{Lu} * r_{Lu} + C_{Er} * r_{Er}$$

$$AS = (0.8 * 1.053 + 0.2 * 0.977) * 0.98 + 0.02 * 1.004$$

$$AS = 1,2178 \text{ \AA}$$

□ Pour le composé (Gd_{0.8} Lu_{0.2})₃Al₅O₁₂ non dopé :

$$AS = C_{Gd} * r_{Gd} + C_{Lu} * r_{Lu}$$

$$AS = 0.8 * 1.053 + 0.2 * 0.977$$

$$AS = 1,0378 \text{ \AA}$$

III.3. La photoluminescence de $(\text{Gd}, \text{Lu})_3 \text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé Erbium :

III.3.1. Spectres d'absorption du composé $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3 \text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 2%Er :

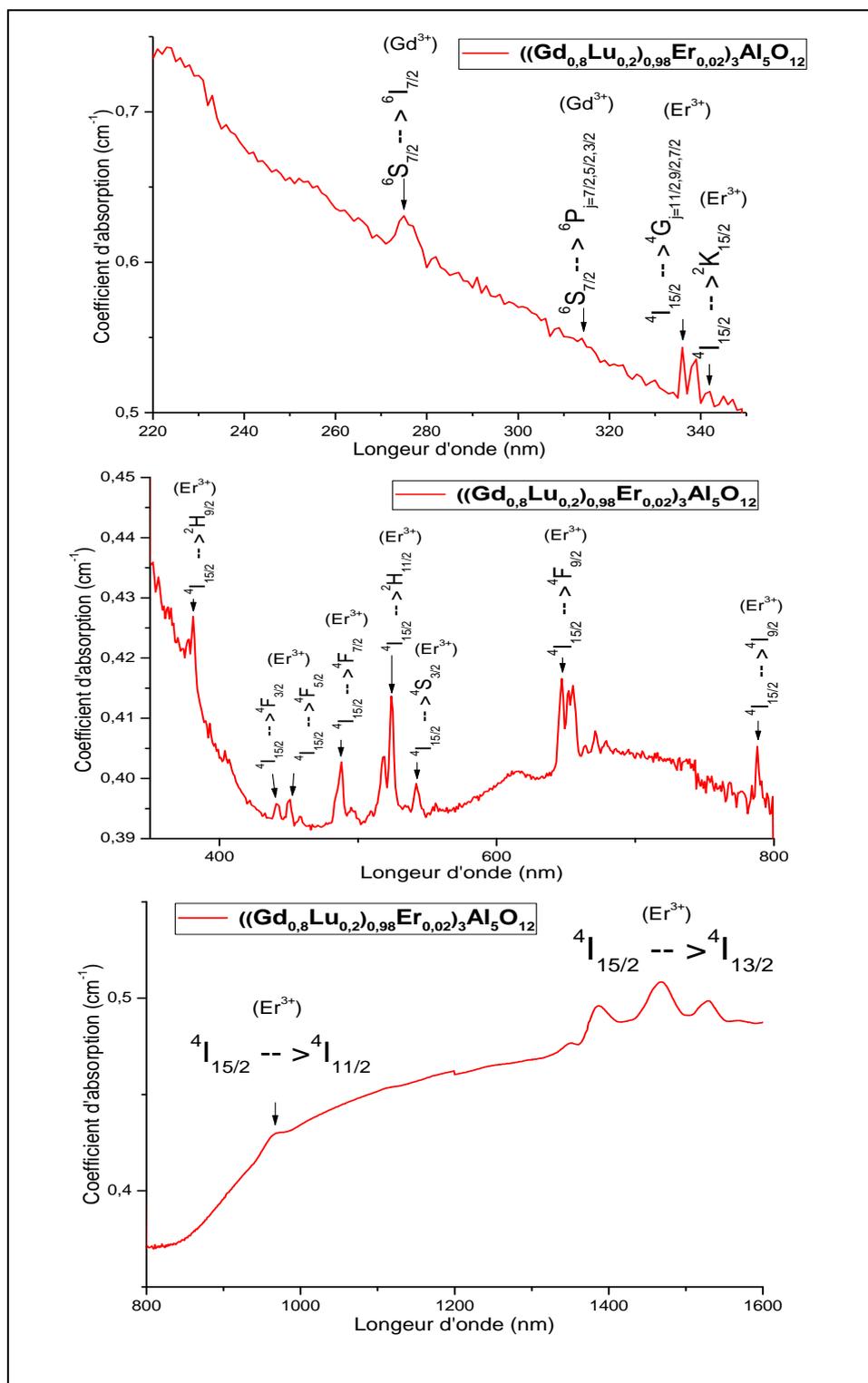


Figure III. 6 : Spectres de photoluminescence d'absorption du composé $((\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_{0.98}\text{Er}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec agent NH_5CO_3 à 1300 °C.

La **figure III.6** montre les spectres d'absorption du cristal Er:(Gd/Lu) AG dans la plage de longueur d'onde de 200 à 1500 nm à température ambiante. Les bandes d'absorption sont attribuées aux transitions de l'état fondamental $^4I_{15/2}$ vers les 14 états excités des ions Er^{3+} et aux transitions de Gd^{3+} .

On observe des bandes d'absorption intenses situées à 275 nm, 337nm, 343nm, 345nm et 347nm correspondant aux transitions $^6S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} et $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2K_{15/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ de l'ion Er^{3+} . Il est visible sur le spectre que les bandes d'absorption liées aux transitions $^6S_{7/2} \rightarrow ^6P_j$, $j = (3/2, 5/2, 7/2)$ de Gd^{3+} . Et les bandes d'absorption liées aux transitions $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_j$, $j = (3/2, 5/2, 7/2)$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ et $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ de Er^{3+} sont moins intenses. Il est à noter que la transition $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, caractérisée par des bandes d'absorption larges et d'une valeur élevée de section efficace d'absorption, sont situées dans la plage de 1365 à 1465 nm. Ces larges pics d'absorption impliquent une séparation des niveaux d'énergie entre les états fondamental et excités. Sous l'influence du champ cristallin dans la matrice $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3 Al_5O_{12}$ dopé Er^{3+} , les niveaux d'énergie peuvent se diviser en plusieurs niveaux d'énergie Stark qui influencent la transition radiative.

III.3.2. Spectre d'excitation du composé $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3 Al_5O_{12}$ dopé 2%Er :

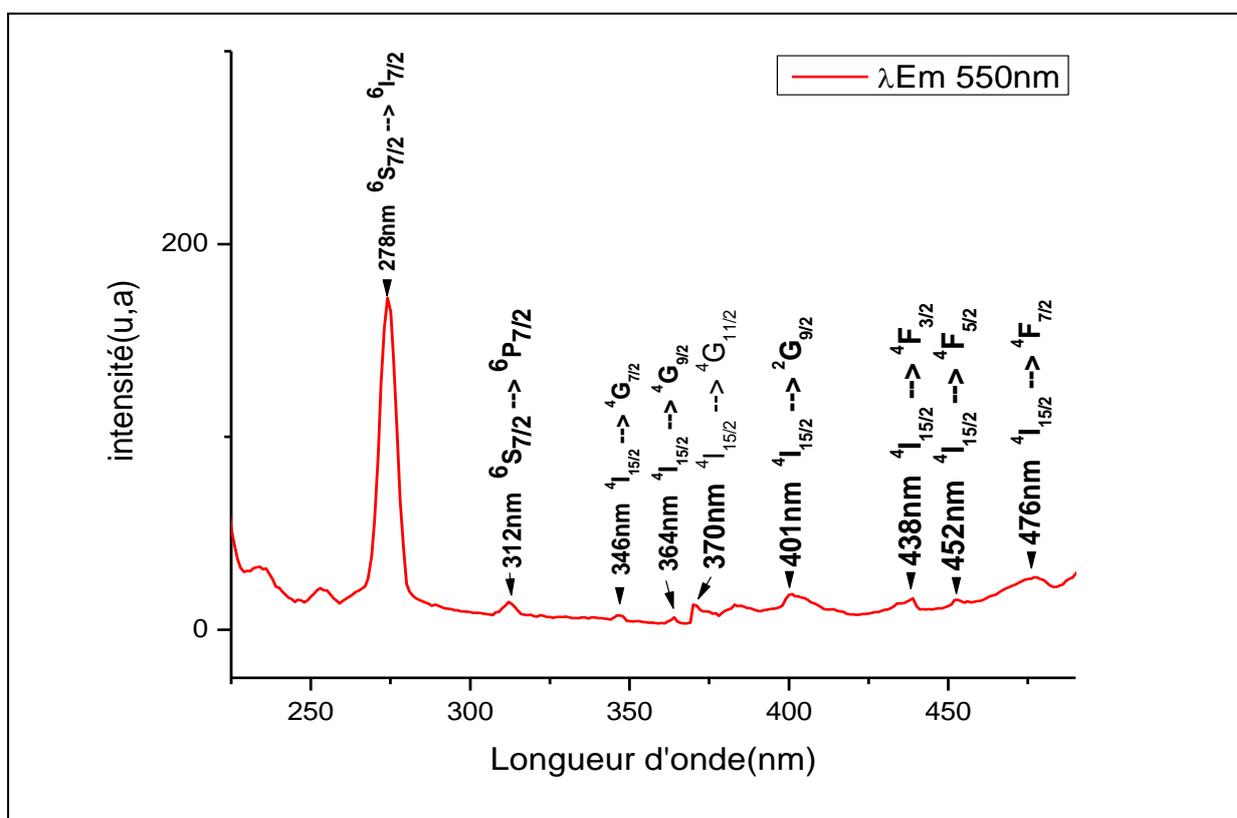


Figure III. 7. : Spectres de photoluminescence d'excitation de $((Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{0.98} Er_{0.02})_3 Al_5O_{12}$ avec agent NH_5CO_3 à $1300\text{ }^\circ C$.

Le spectre d'excitation photoluminescente de l'échantillon $((\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_{0.98}\text{Er}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a été soumise à une longueur d'onde d'émission de 550 nm dans la plage de 200 à 500 nm, comme indiqué dans la **figure III.7** Le profil d'excitation photoluminescente est composé de bandes d'excitation dues aux ions Gd^{3+} et Er^{3+} . Les bandes observées à 278 nm (la plus intense) et 312 nm (bande très faible) sont analogues aux transitions ${}^6\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_7$ et ${}^6\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ respectivement, qui sont dues à l'ion Gd^{3+} . Le spectre d'excitation révèle des bandes dues à l'ion Er^{3+} . Ces bandes sont perçues à 346, 364, 370, 401, 438, 452 et 476 nm avec les transitions ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{G}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$ et ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$ respectivement. Dans le spectre d'excitation photoluminescente, la bande observée à 278 nm due à l'ion Gd^{3+} est très intense par rapport aux autres bandes observées dues à l'ion Er^{3+} , ce qui indique un transfert d'énergie efficace entre les ions Gd^{3+} et Er^{3+} . Voir **Figure III.8**.

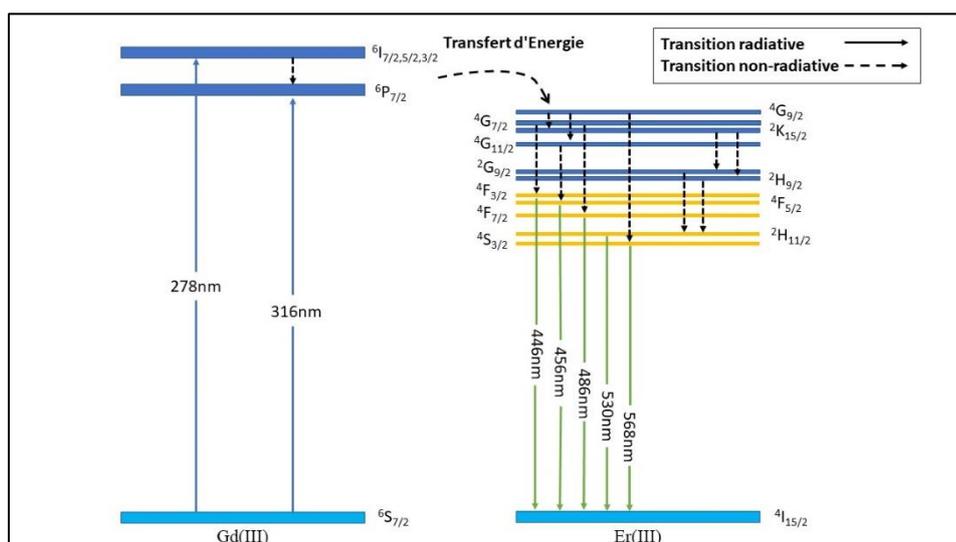


Figure III. 8 : Niveaux d'énergie schématiques de l'ion Er^{3+} et transfert d'énergie entre l'ion Gd^{3+} et l'ion Er^{3+} dans le Grenat cubique $((\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_{0.98}\text{Er}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

La représentation graphique des états d'énergie des ions Gd^{3+} et Er^{3+} aide à comprendre les phénomènes de transfert d'énergie entre ces ions, comme illustré dans la **figure III.8** Lors de l'excitation, les ions Gd^{3+} sont excités vers l'état ${}^6\text{I}_7$, puis subissent une relaxation non radiative vers l'état ${}^6\text{P}_{7/2}$. Un transfert d'énergie se produit de l'état ${}^6\text{P}_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} vers l'état ${}^4\text{G}_{9/2}$ de l'ion Er^{3+} . L'état excité supérieur ${}^4\text{G}_{9/2}$ se relaxe de manière non radiative vers les états excités les plus bas de l'ion Er^{3+} . L'ion d'erbium trivalent présente une relaxation radiative des états ${}^4\text{F}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ et ${}^2\text{H}_{11/2}$ vers l'état fondamental ${}^4\text{I}_{15/2}$. Comme illustré dans la **figure III.9**.

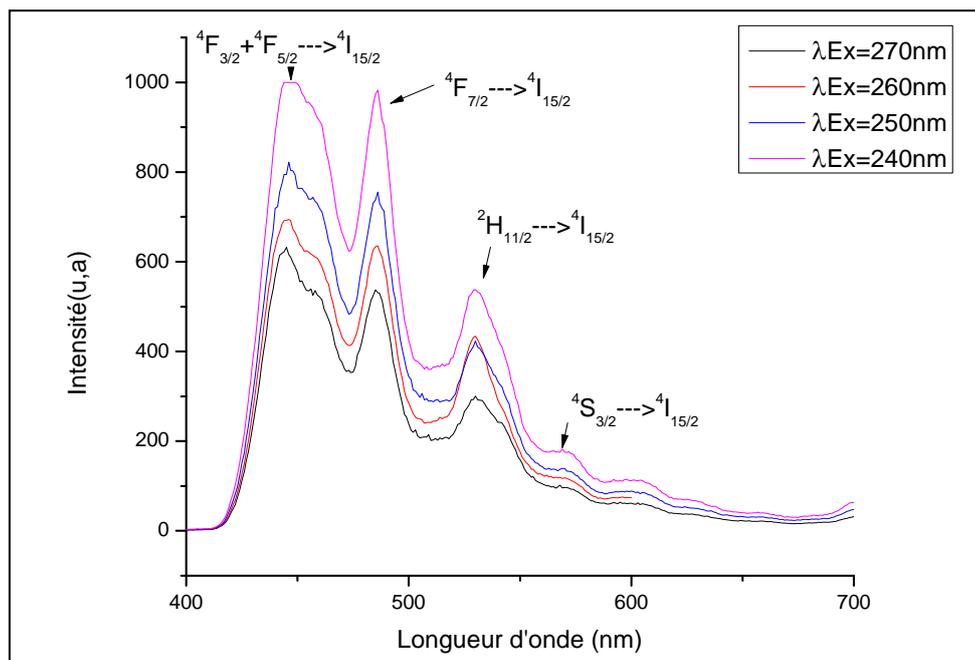


Figure III. 9 : Spectres de photoluminescence d'émission de $((Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{0.98}Er_{0.02})_3Al_5O_{12}$ avec agent NH_5CO_3 à $1300\text{ }^\circ C$.

III.3.3. Spectre d'émission du composé $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3 Al_5O_{12}$ dopé 2% Er :

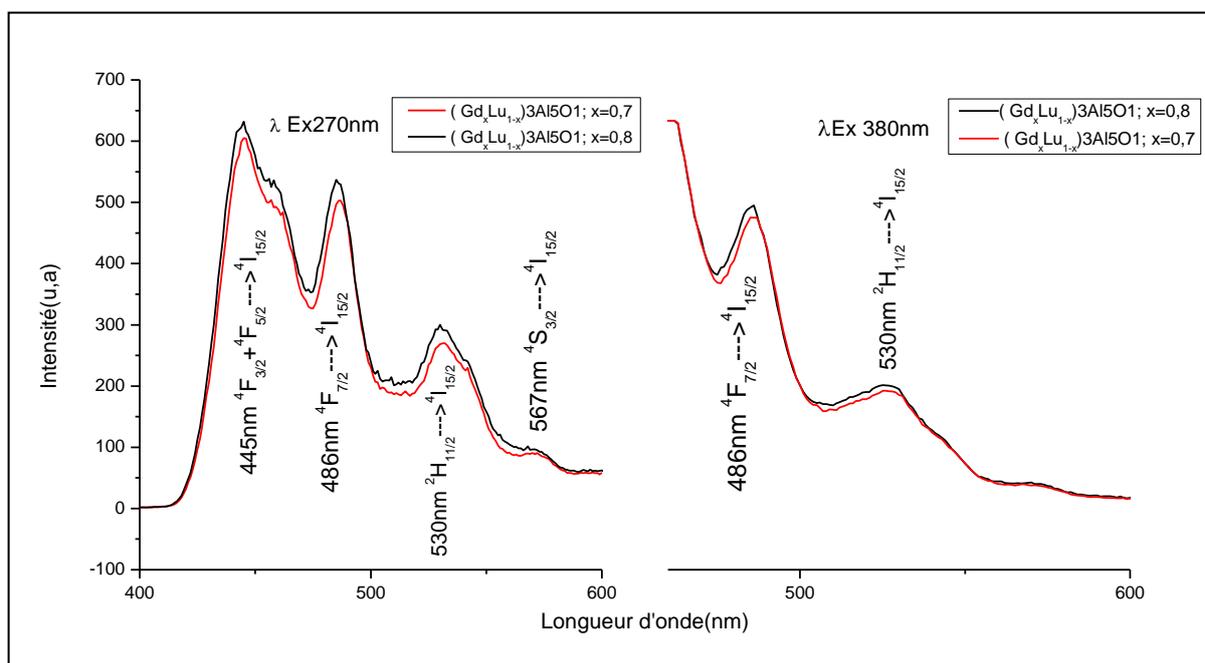


Figure III. 10 : Spectres d'émission de l'échantillon $(Gd_xLu_{1-x})_3 Al_5O_{12}$ dopé 2% Er ($x=0.8-0.7$) à différentes longueurs d'excitation.

Les deux spectres présentent respectivement les spectres d'émission à température ambiante des composés $(Gd_xLu_{1-x})_3 Al_5O_{12} : Er^{3+}$ ($x = 0.7, 0.8$) enregistrés lors des excitations à 270 nm et 380 nm. Dans les deux premiers spectres, on observe des pics d'émission à des longueurs d'onde

de 445 nm, 486 nm, 530 nm et 567 nm, correspondant aux transitions ${}^4F_{3/2}+{}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ respectivement. Les seconds spectres montrent des pics d'émission à 486 nm et 530 nm, correspondant aux transitions ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Il est intéressant de noter que l'intensité d'émission préférentielle est observée dans le composé $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3 Al_5O_{12}$ parmi les deux graphes.

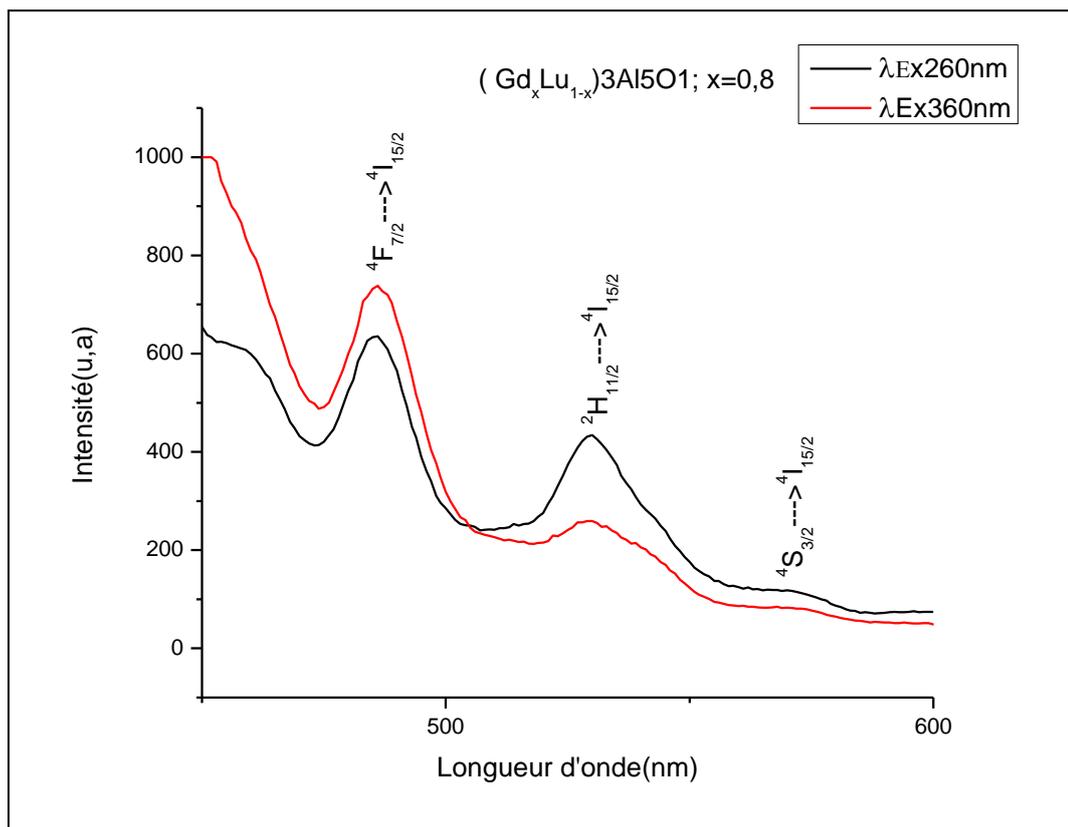


Figure III. 11 : Spectre de photoluminescence d'émission de l'échantillon $(Gd_xLu_{1-x})_3 Al_5O_{12}$ dopé 2% Er ; $x=0.8$ avec différentes longueurs d'onde d'excitation.

La **Figure III.11** illustre les spectres d'émission de l'échantillon $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3 Al_5O_{12}$ sous différentes excitations $\lambda = 260$ et 360 nm, suggèrent que l'intensité d'émission de la longueur d'onde d'excitation de 360 nm était plus élevée dans la plage de 400 nm à 500 nm par rapport à la longueur d'onde ultérieure de 260 nm. En revanche, dans la plage de 500 nm à 600 nm, l'intensité d'émission était la plus élevée lorsque λ_{ex} était égal à 260 nm. Cela démontre que les niveaux ${}^2H_{11/2}$ et ${}^4S_{3/2}$ sont peuplés par des relaxations non radiatives provenant du niveau ${}^4G_{9/2}$ de l'erbium, qui lui-même est peuplé par le transfert d'énergie provenant du niveau ${}^6P_{3/2}$ du gadolinium, (excité par une longueur d'onde de 260 nm). De plus, le niveau ${}^4F_{7/2}$ est peuplé par des relaxations non radiatives provenant du niveau ${}^4G_{9/2}$ de l'erbium, (qui est excité par une longueur d'onde de 360 nm).

CONCLUSION

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objectif principal l'étude des propriétés structurales et optiques des composés suivants :

Les Grenats $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $((\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_{0.98}\text{Er}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Cette étude a été réalisée au laboratoire de recherche LPCMIA au département de physique de l'université Saad Dahleb Blida 1.

La caractérisation structurale a été effectuée par la technique Diffraction des Rayons X, qui a montré que les poudres synthétisées de $(\text{Gd}/\text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, cristallisent dans une structure cubique de groupe d'espace $\text{La}3d$ de paramètres de maille $a = 12,06153538 \text{ \AA}$ à température

1150°C .

L'agent NH_5CO_3 est favorable dans la préparation du le composé $(\text{Gd Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ par rapport à l'agent NH_4OH

La température de cristallisation et la teneur de Lu^{3+} jouent un rôle important dans la formation pure monophasée de Grenat.

La méthode de chimie douce (Co précipitation) présentée, permet d'obtenir des poudres à-partir d'une température de calcination (1150°C) et des puretés convenantes par rapport à les méthodes de chimie solide.

Dans le spectre d'excitation photoluminescente, la bande observée à 275 nm due à l'ion Gd^{3+} est très intense par rapport aux autres bandes observées dues à l'ion Er^{3+} , ce qui indique un transfert d'énergie efficace entre les ions Gd^{3+} et Er^{3+} .

L'étude de la spectroscopie de la photoluminescence a montré que l'utilisation de l'élément de l'erbium (Er^{3+}) comme élément de dopage dans nos matériaux à une grande importance sur les applications optiques dans le domaine des phosphores, Les particules $\text{LnAG} : \text{Er}$ présente de fortes émissions à 445 , 486 et 530 nm lors de l'excitation dans la bande de transfert de charge à environ 270 nm .

Les matériaux développés dans ce travail pourraient potentiellement trouver de larges applications dans les domaines de la luminescence et de la scintillation.

REFERENCES

- [1]. M.A. WILLARD, L.K. KURIHARA, E.E. CARPENTER, S. CALVIN, V.G. HARRIS, INT. MATER. REV. 49 (2004) 125.
- [2]. BOUDJEMLINE IHSEN, ELABORATION DES GRENATS A BASE DE GADOLINIUM PAR LA METHODE DE CO PRECIPITATION SOUS L'EFFET D'UNE SOURCE D'ALUMINIUM, UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA. (2021)
- [3]. YOHEI KOTSUCHIBASHI, MITSUHIRO EBARA, IN BIOMATERIALS NANOARCHITECTONICS, 2016
- [4]. ALEXANDRA CANTARANO, NANOCRISTAUX DE GRENAT POUR L'ECLAIRAGE BLANC PAR LED ET POUR LA NANOTHERMOMETRIE, THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, (2020).
- [5]. S. M. A. KAZIM, A. R. TAOHEED, AND N. A. F. KHALIL, "REVIEW ON STRUCTURAL, OPTICAL, AND MAGNETIC PROPERTIES OF RARE-EARTH-BASED GARNET MATERIALS," JOURNAL OF NANOMATERIALS, VOL. 2016
- [6]. KLEIN, C., & PHILPOTTS, A. MATERIAUX TERRESTRES : INTRODUCTION A LA MINERALOGIE ET A LA PETROLOGIE. LA PRESSE DE L'UNIVERSITÉ DE CAMBRIDGE. (2017).
- [7]. GLOSSARY OF TERMS USED IN PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY. PURE APPL, 1994.
- [8]. JHA, A., JHA, P., & RAMANAN, A. (2017). RARE EARTH DOPED NANOMATERIALS FOR BIOPHOTONICS AND IMAGING. IN RARE EARTH-BASED CORROSION INHIBITORS (PP. 113-137). ELSEVIER.
- [9]. B. KAHOUADJI, L. GUERBOUS, A. BOUKERIKA, SLOBODAN D. DOLIC, DRAGANA J. JOVANOVIC, MIROSLAV D. DRAMICANIN, INTRA- AND INTER-CONFIGURATIONAL LUMINESCENCE SPECTROSCOPY OF PR³⁺-DOPED YPO₄ NANOPHOSPHORS, CURRENT APPLIED PHYSICS 18 (2018) 437-446.
- [10]. GSCHNEIDNER JR, KA, & EYRING, L. (2012). MANUEL SUR LA PHYSIQUE ET LA CHIMIE DES TERRES RARES : Y COMPRIS LES ACTINIDES, VOLUME 41. ELSEVIER
- [11]. J. ALKEBRO, MULTIPHASE OXIDE CERAMICS IN THE ALUMINA-YTTRIA SYSTEM, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, 2002.
- [12]. CAROLINE MARLOT, ELABORATION DE CERAMIQUES TRANSPARENTES ER : YAG : SYNTHÈSE DE POUDDRE PAR CO-PRECIPITATION ET FRITTAGE SPS, THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE DE BOURGOGNE
- [13]. "LUMINESCENCE DES IONS DE TERRES RARES DANS LES OXYDES" PAR X. PORTIER ET C. PEDRINI, DANS LA REVUE CHIMIE NOUVELLE, N°94, DECEMBRE 2010.

-
- [14]. J. ALKEBRO, MULTIPHASE OXIDE CERAMICS IN THE ALUMINA-YTTRIA SYSTEM, INSTITUT NATIONAL
- [15]. H.H.S. OLIVEIRA, M.A. CEBIM, A.A. DA SILVA, M.R. DAVOLOS, J. ALLOYS COMPD. 488 (2009) 619.
- [16]. BOUKERIKI ALLAOUA, ELABORATION PAR VOIE SOL-GEL ET CARACTERISATION DES MATERIAUX INORGANIQUES DE TYPE GRENATS (Y, LU) $3\text{AL}_5\text{O}_{12}$ ACTIVES AUX IONS CERIUM, THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE DE JIJEL,
- [17]. DRAIMANEL, LES GRENATS DOPEES TERRE RARES, ETUDES STRUCTURALES ET OPTIQUES APPLICATION : (GDXLU1-X) $3\text{AL}_5\text{O}_{12}$ DOPES EUROPIUM, MEMOIRE DE MASTER, UNIVERSITE BLIDA 1.
- [18]. J. ALKEBRO, MULTIPHASE OXIDE CERAMICS IN THE ALUMINA-YTTRIA SYSTEM, INSTITUTE NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, 2002.
- [19]. AROA MORÁN-RUIZA, KARMELE VIDALA, AITOR LARRAÑAGAA, MARÍA ISABEL ARRIORTUA, CHARACTERIZATION OF LN $4\text{AL}_2\text{O}_9$ (LN=Y, SM, EU, GD, TB) RARE-EARTH ALUMINATES AS NOVEL HIGH-TEMPERATURE BARRIER MATERIALS, (2018).
- [20]. JINKAI LI, JI-GUANGLI, JINGLI, SHAOHONGLIU, XIAODONGLI, XUDONGSUN, YOSHIOAKKA, DEVELOPMENT OF EU $^{3+}$ ACTIVATED MONOCLINIC, PEROVSKITE, AND GARNET COMPOUNDS IN THE GD 2O_3 -AL 2O_3 PHASE DIAGRAM AS EFFICIENT RED-EMITTING PHOSPHORS.
- [21]. ABDELHEDI AYDI, ELABORATION ET CARACTERISATIONS DIELECTRIQUES DE CERAMIQUES FERROELECTRIQUES ET/OU RELAXEUR DE FORMULE MSNO 3 -NANBO 3 (M BA, CA), THESE DOCTORAT, UNIVERSITE DE LIMOGES-FRANCE, (2005).
- [22]. CHABANE LYDIA, SYNTHÈSE PAR LA METHODE CO PRECIPITATION ET CARACTERISATION DE GRENAT A BASE DE GADOLINIUM ET LUTECIUM. UNIVERSITÉ BLIDA 1.
- [23]. MARK R. LEVY, CRYSTAL STRUCTURE AND DEFECT PROPERTY PREDICTIONS IN CERAMIC MATERIALS, JANUARY 2005
- [24]. M. BETTINELLI AND A. SPEGHINI, "STRUCTURE AND LUMINESCENCE OF RARE EARTH-ACTIVATED GARNETS," IN RARE EARTHS: SCIENCE, TECHNOLOGY, PRODUCTION AND USE, PP. 59-108, ELSEVIER, 2016.
- [25]. P. MAESTRO, A. LEVEQUE, TERRES RARES, TECHNIQUES DE L'INGENIEUR.
- [26]. SZACHOWICZ, REALISATION ET ETUDES SPECTROSCOPIQUES DE GUIDES D'ONDES MONOCRISTALLINS DE Y $3\text{AL}_5\text{O}_{12}$ ET YALO 3 DOPES TERRES RARES POUR LA CONVERSION DE FREQUENCE, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I, 2006.
- [27]. H. STANGE, K. PETERMANN, G. HUBER, E. DUCZYNSKI, CONTINUOUS WAVE 1,6 μM LASER ACTION IN ER DOPED GARNETS AT ROOM TEMPERATURE, APPLIED PHYSICS B 49 (1989) 269.

-
- [28]. S. PAYNE, L. CHASE, L. SMITH, W. KWAY, W. KRUPKE, INFRARED CROSS-SECTION MEASUREMENTS FOR CRYSTALS DOPED WITH ER₃₊, TM₃₊ AND HO₃₊, IEEE J. QUANTUM ELECTRON. 28 (1992) 2619.
- [29]. A. KAMINSKII, A. PETROSYAN, G. DENISENKO, T. BUTAEVA, V. FEDOROV, S. SARIKOV, SPECTROSCOPIC PROPERTIES AND 3μM STIMULATED EMISSION OF ER₃₊ IONS IN THE Y_{3-x}ER_xAL₅O₁₂ AND LU_{3-x}ER_xAL₅O₁₂ GARNET CRYSTAL SYSTEMS, PHYS. STAT. SOL. (A) 71 (1982) 291.
- [30]. S. POLLACK, D. CHANG, M. BIRNBAUM, M. KOTKA, UPCONVERSION PUMPED 2,8-2,9μM LASING OF ER₃₊ IN GARNETS, J. APPL. PHYS 70 (1991) 7227.
- [31]. W. LINXIANG, Y. MIN, G. CHANGXIN, Z. WEIPING, SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF CE₃₊ DOPED LUAG NANO-SIZED POWDERS BY MIXED SOLVO-THERMAL METHOD, J. RARE. EARTH. 28 (2010) 16.
- [32]. S.A. HASSANZADEH-TABRIZI, SYNTHESIS AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF YAG: CE NANOPOWDER PREPARED BY THE PECHINI METHOD, ADV. POWDER. TECHNOL. 23 (2012) 324–327.
- [33]. D. BOYER, B-C. GENEVIEVE, R. MAHIOU, STRUCTURAL AND OPTICAL CHARACTERIZATIONS OF YAG:EU₃₊ ELABORATED BY THE SOL–GEL PROCESS, OPT. MATER. 26 (2004) 101–105.
- [34]. Z-H. CHEN, Y. YANG, Z-G. HU, J-T. LI, S-L. HE, SYNTHESIS OF HIGHLY SINTERABLE YAG NANOPOWDERS BY A MODIFIED COPRECIPITATION METHOD, J. ALLOYS COMPD. 433 (2007) 328–331.
- [35]. BAHMANI ABDELLAH, SYNTHÈSE, CARACTERISATION ET PROPRIETES ELECTRIQUES D’OXYDES MIXTES DANS LES SYSTEMES SR-CA-BI-O ET SR-SN-TI-O. (2016)
- [36]. G.B. JUNG, T.J. HUANG, M.H. HUANG, C.L. CHANG, J. MATER. SCI. 36, 5839, (2001)
- [37]. TAIMUR ATHAR, IN EMERGING NANOTECHNOLOGIES FOR MANUFACTURING (SECOND EDITION), SMART PRECURSORS FOR SMART NANOPARTICLES.
- [38]. AJAY VASUDEO RANE, SABU THOMAS, IN SYNTHESIS OF INORGANIC NANOMATERIALS; METHODS FOR SYNTHESIS OF NANOPARTICLES AND FABRICATION OF NANOCOMPOSITES, 2018.
- [39]. NADIA MADOU, SYNTHÈSE ET CARACTERISATION D’OXYDES PAR PRECIPITATION DES SELS PRECURSEURS, THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER – BISKRA 2017.

-
- [40]. P. PALMERO, S. DI NUNZIO, L. MONTANARO, YAG WET-CHEMICAL SYNTHESIS FROM CHLORIDES AND NITRATES PRECURSORS: EFFECT ON PHASE EVOLUTION AND POWDER SINTERABILITY INTERNATIONAL JOURNAL OF MATERIALS AND PRODUCT TECHNOLOGY 35 (2009).
- [41]. JI-GUANG, TAKAYASU IKEGAMI, JONG-HEUN LEE, TOSHIYUKI MORI, YOSHIYUKI YAJIMA, CO-PRECIPITATION SYNTHESIS AND SINTERING OF YTTRIUM ALUMINUM GARNET (YAG) POWDERS: THE EFFECT OF PRECIPITANT.
- [42]. M. PARASHAR, V. K. SHUKLA, R. SINGH, METAL OXIDES NANOPARTICLES VIA SOL-GEL METHOD: A REVIEW ON SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS: (27 JANUARY 2020).
- [43]. C. VIAZZI, THESE, ELABORATION PAR LE PROCEDE SOL-GEL DE REVETEMENTS DE ZIRCON YTTRIEE SUR SUBSTRATS METALLIQUES POUR L'APPLICATION BARRIERE THERMIQUE, L'UNIVERSITE DE TOULOUSE, (19 SEPTEMBRE 2007).
- [44]. DOSSIER TECHNIQUE : LE PROCEDE SOL-GEL, RESCOLL'BLOG, 2009
- [45]. MOHAMED BENCHIKHI LE 20 NOVEMBRE 2012 TITRE : ELABORATION PAR CHIMIE DOUCE ET CARACTERISATIONS DE SEMI-CONDUCTEURS NANOMETRIQUES A BASE DE SULFURES (DE TYPE CUINS₂) ET D'OXYDES (DE TYPE CUMOO₄)
- [46]. S. KIM, G. S. LEE, T. R. SHROUT ET AL, FABRICATION OF FINE-GRAIN PIEZOELECTRIC CERAMICS USING REACTIVE CALCINATIONS. J. MATER. SCI., VOL. 26, P 4411-4415, (1991)
- [47] : LAURENT PACCOU, DEVELOPPEMENT D'ENVIRONNEMENT AUTOMATISE POUR DES APPLICATIONS DANS LE DOMAINE DE L'OTIQUE, L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIES DE LILLE.
- [48]. CHAIB AMIR. ETUDE DE L'EFFET DE LA TAILLE IONIQUE DE TERRE RARE SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES DES GRENATS PEROVSKITE, UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA.
- [49]. AGILENT CARY ECLIPSE HELP.
- [50]. M. MAACHE « DEPOT ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES DE ZNO PAR SPRAY PYROLYSE », UNIVERSITE DE BISKRA, (2005).
- [51]. M. BOURAHLA, « ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES D'OXYDES TRANSPARENTS CONDUCTEURS NON DOPEES ET DOPEES

PAR VOIE SOL-GEL. », MEMOIRE DE MASTER, UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES, (2017).

