

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 :

*Elaboration des grenats à base de gadolinium par la méthode de Co  
précipitation sous l'effet d'une source d'aluminium.*

Présentée par :

**BOUDJEMLINE IHSEN**

Préparé en collaboration de laboratoire : **LASICOM**

**Soutenu devant le jury composé de :**

DERBAL MOURAD	Professeur	U. BLIDA1	président
KEZZIM AMINA	MCB	U. BLIDA1	Examinatrice
REKIK BRAHIM	Professeur	U. BLIDA1	Promoteur

**2020-2021**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
السلام عليكم ورحمة الله وبركاته

## Remerciement

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire des surfaces interfaces et Couches Minces (**LASICOM**) de l'Université **Saad Dahleb de Blida 1** Faculté des Sciences

En préambule à ce mémoire je remercie **ALLAH** qui m'aide et ma donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur **REKIK BRAHIM** professeur à l'université de **Saad Dahleb Blida 1** de m'avoir fait l'honneur d'être mon encadreur et je tien a le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée, sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion et amélioré mes connaissances.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury de ce mémoire : Monsieur le Professeur **M. DERBAL**, qui a bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire, ainsi qu'au Madame **A. KEZZIM** d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Mes remerciements vont aussi à toute l'équipe pédagogique du master option « physique des matériaux » Monsieur : **R. BELAL, A. BOUMEDIENE, A. BENHAFAF, Z. MELIANI** et Madame, **F. BOUAMRA, S. OUIR, I. LANEZ** et tous les enseignants qui m'enseignent pour tout leur soutien et conseils pendant ces deux années d'études.

Je tiens à remercier **ma famille** pour leur soutien moral et financier et pour leur sacrifice.

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble du personnel du Département de Physique et du Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (**LASICOM**) de l'Université Saad Dahleb de Blida 1 pour leurs participations ainsi que

toutes les personnes qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

*MERCI à tous...*

**IHSSEN.BOU DJEMLINE**

## Dédicace

*Je dédie mon travail à :*

*À mes chers parents, pour*

*Tous leur amour, leurs sacrifices, leurs prières et*

*Leur soutien tout au long de mon parcours universitaire, Que ce travail  
soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de*

*Votre soutien infallible.*

*À mon frère Atnes et ma chère sœur Meriem,*

*À mon oncle Islem*

*À mes chères amies*

*Hanane, Soumia, Nadia, Hadjer, Lydia, Amira et Wissam*

*Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.*

## ملخص

يعتمد هذا العمل على تطوير وتشكيل مواد العقيق  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ، (Ln = Gd Lu) باستخدام مصادر مختلفة من الألومنيوم من أجل تكوين هذا المركب.

في الخطوة الأولى، قمنا بتشكيل  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ، مُطعم 2% Er ومُطعم مضاعف 20% Yb و 2% Er في ظروف مختلفة: مثل درجة الحرارة، ومصدر الألومنيوم (نيترات الألومنيوم وفوسفات الألومنيوم)، و نوع التفريغ بين المواد الأولية، والمادة المسؤولة عن الترسيب؛ - كربونات هيدروجين الأمونيوم - (AHC) يتم إجراء هذا التركيب بطريقة الكيمياء اللينة، وهي طريقة الترسيب المشترك.

تم تخصيص الخطوة الثانية لدراسة الخصائص الهيكلية من خلال تحليل حيود الأشعة السينية الذي أظهر أن درجة الحرارة ومصدر الألومنيوم ونوع التفريغ (عادي أو عكسي)، تلعب دورًا مهمًا في تكوين العقيق أحادي الطور على أساس الجادولينيوم واللوتسيوم.

**الكلمات المفتاحية:** العقيق، الترسيب، الأشعة السينية.

## **Abstract**

This work is based on the elaboration and characterization of  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (Ln=Gd, Lu) garnet materials using the different sources of Aluminum in order to form this compound.

In a first step, we have synthesized the undoped  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , doped 2% Er and Co doped 20% Yb and 2% Er at different conditions: as temperature, aluminum source, stoichiometry, and type of streak between precursors and the agent responsible for the precipitation; ammonium hydrogen carbonate (AHC). This synthesis is carried out by a method of soft chemistry; it is the Co-precipitation method.

The second step is devoted to the structural properties by the X-ray diffraction analysis which showed that the temperature, the source of aluminum, and the type of Streak (Normal or reverse), play an important role on the formation of single-phase garnet based on Gadolinium and Lutecium.

**Key words:** Garnet, Co precipitation, X-ray diffraction

## Résumer

Ce travail est basé sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux Grenat  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  à base de Gadolinium et Lutécium ( $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Lu}$ ) en utilisant différentes sources d'Aluminium pour former ce composé.

Dans une première étape nous avons synthétisé le  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  non dopé, dopé 2% Er et Co dopé 20% Yb et 2% Er à différentes conditions : température, source d'aluminium (Nitrates et Sulfates d'Aluminium), la composition stœchiométrie et type de versement entre les précurseurs et l'agent responsable de la précipitation ; l'hydrogénocarbonate d'ammonium (AHC). La synthèse est réalisée par une méthode chimique douce ; c'est la synthèse par Co précipitation.

La deuxième étape est consacrée sur les propriétés structurales des Grenat à base de Gadolinium  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  par l'analyse de diffraction des rayons X qui a montré que la température, la source d'aluminium avec le type de versement, jouent un rôle important sur la formation de Grenat monophasée à base de Gadolinium et Lutécium pure.

**Mots clés :** Grenat, Co précipitation, Diffraction des rayons X

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>I.1 Présentation des grenats et les pérovskites :</b> .....	<b>3</b>
I.1.1 Les Grenats :.....	3
I.1.1.1 Les grenats cubique « LnAG » : .....	3
I.1.1.2 Les grenats monoclinique « LnAM » : .....	6
I.1.2 Les pérovskites :.....	7
<b>I.2 _ Le composé <math>Gd_3Al_5O_{12}</math> :</b> .....	<b>9</b>
I.2.1 définition : .....	9
I.2.2 Les avantages de l'élément Gd sur la structure aluminatée de grenats :.....	9
I.2.3 Les propriétés optiques de $Gd_3Al_5O_{12}$ :.....	10
I.2.4 La différence entre le YAG et le GAG : .....	10
<b>I.3 les méthodes de synthèse des grenats :</b> .....	<b>14</b>
I.3.1 La méthode de chimie douce :.....	14
I.3.1.1 Le procédé sol gel : .....	14
I.3.1.2 La méthode Co précipitation :.....	17
I.3.2 La méthode de chimie solide :.....	20
<b>I.4 Techniques de caractérisation des matériaux :</b> .....	<b>21</b>
I.4.1 La diffraction des rayons X :.....	21
I.4.2 La loi de Bragg :.....	23
I.4.3 Logiciel d'acquisition et de traitement des données :.....	23
<b>I.5 La croissance cristalline :</b> .....	<b>24</b>
I.4.1 Croissance cristalline par la technique $\mu$ -PD (micro- Pulling Down).....	24
I.4.2 Méthode $\mu$ -PD avec chauffage RF utilisant un creuset en Pt et Ir .....	25
I.4.3 Méthode $\mu$ -PD de contrôle précis de l'atmosphère pour les fluorures .....	26

I.4.4 Méthode $\mu$ -PD avec chauffage RF utilisant un creuset Re : .....	26
<b>II.1 Les étapes de la synthèse Co précipitation : .....</b>	<b>29</b>
<b>II.2 Le matériel utilisé dans la synthèse : .....</b>	<b>30</b>
<b>II.3 Les produits utilisés dans la synthèse : .....</b>	<b>33</b>
<b>II.4 Synthèse des grenats : .....</b>	<b>36</b>
<b>III.1 formation des phases : .....</b>	<b>44</b>
III.1.1. La composition stœchiométrie : .....	44
III.1.2. Le composé $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ sous l'effet de la source d'aluminium : .....	45
III.1.3 l'effet de mode de versement de l'agent précipité $NH_5CO_3$ dans le précurseur sur la formation de la phase $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ : .....	48
III.1.4. L'effet de la température sur la phase $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ : .....	50
III.1.5. L'effet de volume sur la phase $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ : .....	52
III.1.6. Le composé $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ dopé 2% Er et Co dopé 2% Er 20% YB : .....	53
III.1.6.1 Le composé $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ dopé 2% Er : .....	53
III.1.6.2 Le composé $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ Co dopé 2% Er et 20% Yb: .....	54
<b>III.2 Calcul des Paramètres de maille en fonction de la température pour Grenat : .....</b>	<b>56</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>59</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>61</b>

## LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES.

### **Chapitre I : tat de l'art.**

<b>Figure I. 1:</b> une illustration schématique de la structure cristalline de LnAG, ou Aloct et Altet représentent les atomes d'Al prenant des sites de réseau octaédrique et tétraédrique respectivement [11].	3
<b>Figure I. 2:</b> diagramme de phases du système $Al_2O_3-Ln_2O_3$ [13].	4
<b>Figure I. 3:</b> la structure hexagonale de la structure d'oxyde d'aluminium stable $\alpha-Al_2O_3$ [14].	4
<b>Figure I. 4:</b> Arrangement des ions $Al^{3+}$ , $Y^{3+}$ et $O^{2-}$ dans une maille élémentaire de la structure pérovskite [19].	5
<b>Figure I. 5:</b> Arrangement des ions $Al^{3+}$ , $Y^{3+}$ et $O^{2-}$ dans les sites dodécaédriques, tétraédriques et octaédriques de la structure grenat [21].	5
<b>Figure I. 6:</b> présente l'évolution de la phase YAM en fonction de la température qui montre qu'au-delà de $900^\circ C$ ou cette phase commence à former [23].	7
<b>Figure I. 7:</b> représentation de la structure pérovskites par deux façons [23].	8
<b>Figure I. 8:</b> Spectres XRD des précurseurs calcinés à différentes températures, avec (a) $800^\circ C$ , (b) $900^\circ C$ , (c) $1000^\circ C$ , (d) $1150^\circ C$ , (e) $1300^\circ C$ , et (f) $1500^\circ C$ . La teneur en Lu correspondante (la valeur x) est indiquée sur la figure. Les lettres G, P, M, et R représente le grenat LnAG, la perovskite LnAP, LnAM monoclinique, et $Ln_2O_3$ , respectivement. Ln = Gd pour l'échantillon x = 0 et Ln = Gd et Lu pour les autres. Tous les pics non marqués appartiennent à la phase LnAG. [52].	11
<b>Figure I. 9:</b> Spectres DRX du précurseur YAG:Ce calciné à différentes températures pour : (a) NSYAGs, (b) RSYAGs, (c) RSYAGn et (d) NSYAGs à (A) $800^\circ C$ , (B) $850^\circ C$ , (C) $900^\circ C$ , (D) $1000^\circ C$ et (E) $1100^\circ C$ [55].	13
<b>Figure I. 10:</b> schéma qui montre les voies de la méthode sol-gel.	16
<b>Figure I. 11:</b> Variation du ratio Y:Al du précipité dans le cas d'une synthèse par voie directe (a) et par voie inverse (b) [78].	19
<b>Figure I. 12:</b> Schéma de montage d'un diffractomètre à rayons X pour une géométrie 8-28.	22
<b>Figure I. 13:</b> Diffractogrammes des rayons X aux faibles angles pour les quatre supports siliciques mésoporeux SBA-15C0h $35^\circ C$ , SBA-15C24h $100^\circ C$ , SBA-15C24h $130^\circ C$ et SBA-15C72h $100^\circ C$ .	22
<b>Figure I. 14:</b> Schéma du système $\mu$ -PD avec chauffage résistif.	25

<b>Figure I. 15:</b> Schéma du système $\mu$ -PD avec chauffage RF.....	25
---	----

## **Chapitre II : Partie expérimentale.**

<b>Figure II. 1:</b> Balance électronique de type Sartorius Basic.....	30
<b>Figure II. 2:</b> Mortier et pilon en agate.....	30
<b>Figure II. 3:</b> Agitateur magnétique de type Labtch.....	31
<b>Figure II. 4:</b> pH mètre. ....	32
<b>Figure II. 5:</b> Etuve de type CARBOLITE PF 60. ....	32
<b>Figure II. 6:</b> Four cylindrique de type CARBOLITE. ....	33
<b>Figure II. 7:</b> Nitrate de gadolinium Gd (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . ....	34
<b>Figure II. 8:</b> Nitrate de lutécium Lu (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	34
<b>Figure II. 9:</b> Sulfate d'ammonium et d'aluminium.....	35
<b>Figure II. 10:</b> Bicarbonate d'ammonium NH <sub>5</sub> CO <sub>3</sub> . ....	35
<b>Figure II. 11:</b> Le nitrate d'erbium (III) pentahydrate.....	36
<b>Figure II. 12:</b> Les poudres de : Gd (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Lu (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Al (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 12(H <sub>2</sub> O) et NH <sub>5</sub> CO <sub>3</sub> .....	37
<b>Figure II. 13:</b> La masse des matières premières à l'aide d'une balance. ....	38
<b>Figure II. 14:</b> Solution des précurseurs avec de l'eau distillé. ....	38
<b>Figure II. 15:</b> Solution d'agent précipitant sous l'agitation. ....	39
<b>Figure II. 16:</b> Mélange d'agent précipitant (solution d'hydrogénocarbonate d'ammonium) + [Gd NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Lu (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> Al (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 12H <sub>2</sub> O].....	39
<b>Figure II. 17:</b> Les étapes de filtration, lavage et mesure de pH. ....	40
<b>Figure II. 18:</b> La poudre obtenue après 24H de séchage.....	41
<b>Figure II. 19:</b> Broyage et pesage de la poudre. ....	41
<b>Figure II. 20:</b> L'étape de calcination.....	42

## **Chapitre III : Résultats et discussions.**

<b>Figure III. 1:</b> spectre de DRX de (Gd Lu) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> entre des composés non stœchiométrique et stœchiométrique à différentes températures.....	45
--	----

<b>Figure III. 2 :</b> le composé $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec deux différentes sources d'aluminium. .....	46
<b>Figure III. 3:</b> le composé $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec deux différentes sources d'aluminium dans deux températures différentes. ....	47
<b>Figure III. 4:</b> Spectre de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec une source de nitrate d'aluminium par voie directe et inverse.....	48
<b>Figure III. 5:</b> Spectre de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ou les sulfates est une source d'aluminium par voie directe et inverse.....	49
<b>Figure III. 6:</b> le composé $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ source de sulfate d'aluminium dans différentes températures. ....	50
<b>Figure III. 7:</b> le composé $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ source de nitrate d'aluminium dans différentes températures. ....	51
<b>Figure III. 8:</b> le composé $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ pour deux volumes d'agent précipitant. ....	52
<b>Figure III. 9:</b> le composé $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 2% Er.....	53
<b>Figure III. 10:</b> Le composé $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Co dopé 2%Er et 20% Yb. ....	54
<b>Figure III. 11:</b> le composé $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ non dopé, dopé et co dopé avec les même températures, source d'aluminium et type de versement.....	55

## **LISTE DES ILLUSTRATIONS DES TABLEAUX.**

### **Chapitre I : Etat de l'art.**

<b>Tableau I. 1:</b> un résumé des principales propriétés optiques, thermique et mécanique du YAG [22]. .....	6
<b>Tableau I. 2:</b> les pérovskites et leurs domaines de fabrication .....	8
<b>Tableau I. 3:</b> Produits des procédés de précipitation utilisés. ....	12

### **Chapitre II : Partie expérimentale.**

<b>Tableau II. 1:</b> La concentration et la masse molaire des matières premières .....	36
<b>Tableau II. 2:</b> L'évolution de pH pendant le lavage. ....	40
<b>Tableau II. 3:</b> synthèse des grenats pour différentes paramètres. ....	43

### **Chapitre III : Résultats et discussions.**

<b>Tableau III. 1:</b> paramètre de maille et la taille atomique moyenne pour le composé $(Gd_{0.7} Lu_{0.3})_3 Al_5 O_{12}$ . ....	50
<b>Tableau III. 2:</b> paramètres de maille et la taille atomique moyenne de $(Gd_{0.7} Lu_{0.3})_3 Al_5 O_{12}$ dopé 2%Er, Co dopé 2% Er 20% Yb et non dopé. ....	56
<b>Tableau III. 3:</b> les paramètres de maille des composés synthétiser. ....	57

## LISTE DES ABREVIATION

**Ln** : Lanthanide

**LnAM** : Lanthanide Aluminium Monoclinique.

**LnAP** : Lanthanide Aluminium pérovskite.

**LnAG** : Lanthanide Aluminium Grenat.

**YAG** : yttrium aluminium Grenat.

**YAM** : yttrium aluminium monoclinique.

**DRX** : Diffraction des Rayons X.

**JCPDS** : joint Committee on Powder Diffraction Standards.

**Oh** : octaédrique

**T** : Température

**Sol-gel** : Solution gel.

**d(hkl)** : distance entre les plans réticulaires.

**a** : paramètre de maille de la structure Grenat.

**R** : les oxydes de lanthanide.

**G** : La phase Grenat.

**M** : La phase Monoclinique.

**P** : La phase Pérovskite.

**NS** : Normal strick.

**RS** : Rivers Strick.

## Introduction générale

Depuis les années 90, les nanoparticules sont utilisées dans de nombreux domaines : cosmétique, applications pharmaceutiques, chimie, aéronautique, textile .... etc. Les nanoparticules sont le produit final d'une grande variété de processus physiques, chimique, biologique [1]. Dans ce mémoire on va essayer d'élaborer un matériau de type grenat en utilisant des procédés chimiques, c'est le procédé de « Co précipitation » qui appartient aux méthodes d'élaboration de chimie douce.

Le principe de cette méthode repose sur la formation d'une phase solide au sein d'une solution liquide [2]. La synthèse par Co précipitation permet la production des oxydes de composition chimique uniforme et pour laquelle la calcination sert à contrôler la taille des particules [3].

Les 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, le YAG est devenu un matériau hôte très tolérant pour différentes applications (laser, phosphorescence...). Le choix de ce composé ( $\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3}$ ) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  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.

Ce travail contient trois chapitres essentiels et une conclusion :

Dans le premier chapitre, nous allons vous présenter quelques généralités sur les grenats, ainsi les principales méthodes de synthèse des grenats. Nous avons aussi exposé les méthodes d'analyse et caractérisation de nos matériaux ainsi que la technique expérimentale la DRX. À la fin nous avons terminé le chapitre par les techniques de la croissance cristalline.

Dans le deuxième chapitre, nous expliquerons la méthode de synthèse utiliser dans ce mémoire « la méthode de Co précipitation », on jouant les paramètres suivants : la température, le rayon atomique de Ln, la composition stœchiométrique, la source d'aluminium, le type de versement (entre les précurseurs et l'agent précipité AHC) et le volume AHC pour voir l'influence de ces paramètres sur la formation des grenats.

Le troisième chapitre comporte les résultats des propriétés structurelles des matériaux synthétisés  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  non dopé, dopé et Co dopé, avec une discussion en tenant compte des différents paramètres cités au-dessus.

Enfin le mémoire se termine par une conclusion générale.

## Chapitre I : Etat de l'art

Nous avons commencé ce chapitre par une présentation générale sur les grenats avec ses changements allotropiques à base de gadolinium et lutécium dopé et non dopé. Ensuite on va voir une description générale sur les méthodes de synthèse des grenats à travers une recherche bibliographique.

### I.1 Présentation des grenats et les pérovskites :

#### I.1.1 Les Grenats :

##### I.1.1.1 Les grenats cubique « LnAG » :

###### a. La structure cristalline des grenats cubique :

Grenat désigne une famille de minéraux du groupe des nésosilicates cristallisant dans le système cristallin cubique, est une classe des matériaux multifonctionnel, parmi lesquels le YAG est utilisé dans les applications optiques, mécaniques et laser solide [5] [6]. En outre la structure cristalline cubique de LnAG permet de densifier le matériau par frittage jusqu'à un état totalement transparent. Les céramiques transparentes en LnAG peuvent être utilisées dans l'industrie de la construction et pourraient trouver d'importantes applications dans les scintillateurs avancés pour la détection médicale des rayons X [7] [8].

Les grenats d'aluminate de terre rare, dont la formule chimique générale  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (LnAG), cristallisent dans une structure bcc (body centered cubic), sont groupe de symétrie est :  $Ia\bar{3}d$  avec les atomes de Ln résidant dans dodécaédriques formés par les polyèdres Al-O[9.10].

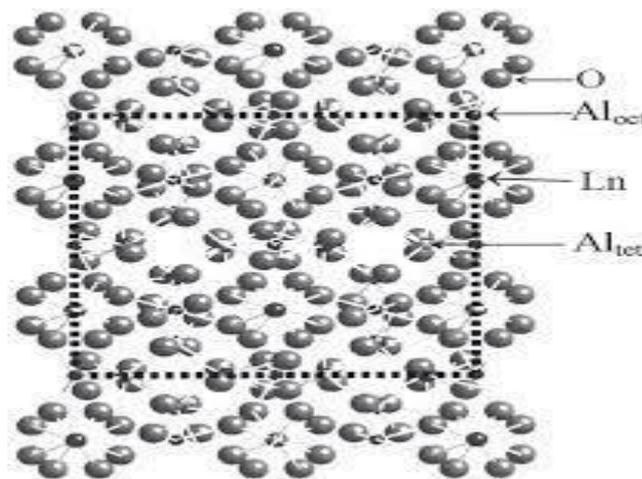


Figure I. 1:une illustration schématique de la structure cristalline de LnAG, ou Al<sub>oct</sub> et Al<sub>tet</sub> représentent les atomes d'Al prenant des sites de réseau octaédrique et tétraédrique respectivement [11].

## Chapitre I : Etat de l'art

### b. La Matrice des grenats $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ :

Le système alumine-yttrium a deux phases d'oxydes stables, l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et l'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et trois phases intermédiaires : [12]

- Le YAM : Yttrium Aluminium Monoclinique  $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
- Le YAP : Yttrium Aluminium Pérovskites  $\text{LnAlO}_3$
- Le YAG: Yttrium Aluminium Grenat  $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

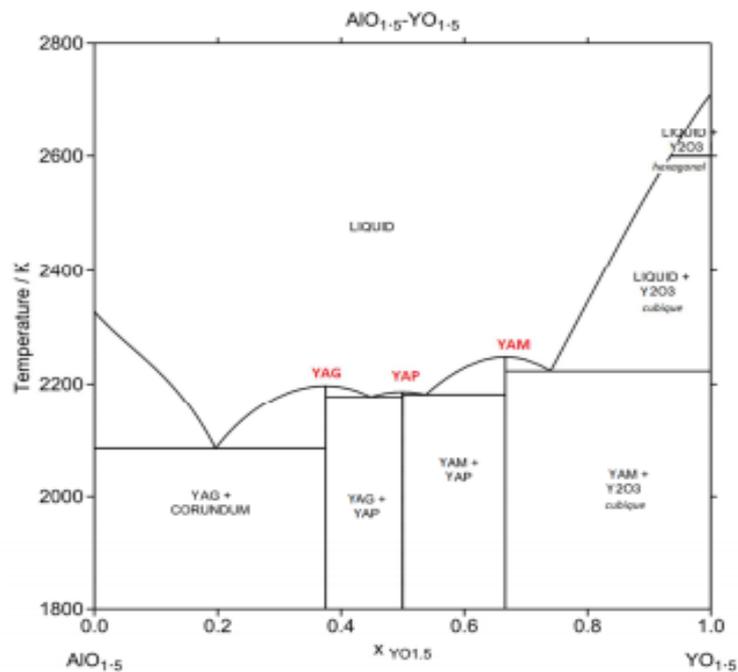


Figure I. 2:diagramme de phases du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  [13].

La structure la plus stable de l'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est l'alumine  $\alpha$ , dans laquelle les ions d'oxygène forment une structure hexagonale compact et les ions aluminium occupent 2/3 des sites octaédriques (La figure I.3).

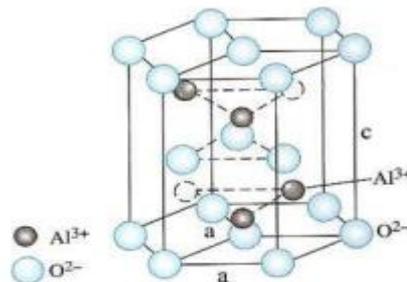


Figure I. 3: la structure hexagonale de la structure d'oxyde d'aluminium stable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [14].

## Chapitre I : Etat de l'art

**Le YAM :** dans la littérature il existe peu d'étude sur la structure monoclinique. Structurellement dans le cristal les ions  $\text{Al}^{3+}$  se coordonnent avec quatre ions  $\text{O}^{2-}$  à la position tétraédrique. Ces sites sont liés par paires en partageant un ion  $\text{O}^{2-}$ . Ensuite ces paires sont combinées avec des ions  $\text{Ln}^{3+}$  pour former une structure en couches [15].

**Le YAP :** est l'une des trois phases du système binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$  en équilibre. Le pérovskite d'yttrium et d'aluminium sous la forme d'un monocristal, dopé avec des ions de terres rares ou de métaux de transition, présente d'excellentes propriétés optiques. Elle est actuellement utilisée dans un dopage appliqué. Il a été utilisé avec succès comme matériau hôte pour les laser à l'état solide [16] et les scintillateurs [17-18].

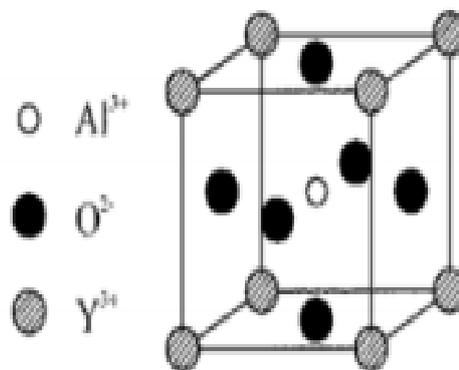


Figure I. 4: Arrangement des ions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$  dans une maille élémentaire de la structure pérovskite [19].

Le YAG est composé de 160 ions : 96  $\text{O}^{2-}$ , 40  $\text{Al}^{3+}$ , 24  $\text{Y}^{3+}$ . Les ions  $\text{O}^{2-}$  sont arrangés d'une façon qu'ils forment trois sites interstitiels : les sites dodécaédriques qui contiennent les ions  $\text{Y}^{3+}$ , les sites tétraédriques et les octaédriques qui renferment les ions  $\text{Al}^{3+}$  [20].

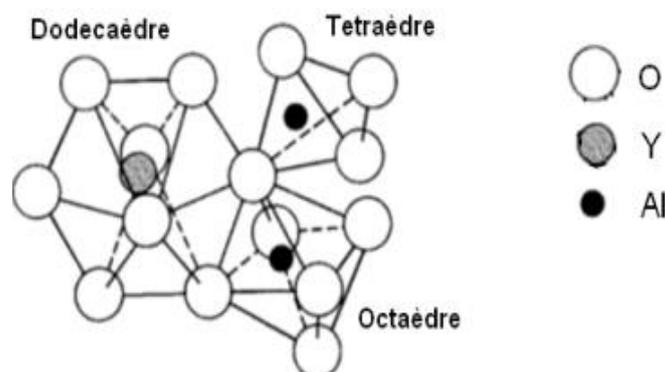
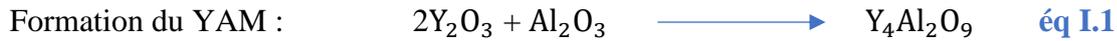


Figure I. 5: Arrangement des ions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$  dans les sites dodécaédriques, tétraédriques et octaédriques de la structure grenat [21].

## Chapitre I : Etat de l'art

D'après le diagramme de phase (Figure I.2) les 3 phases sont formées par les réactions suivantes :



### **c. Les propriétés optiques, mécanique et thermiques du YAG :**

La famille des cristaux de grenat est l'un des cristaux d'oxyde les plus couramment utilisés pour accueillir l'ion laser dans les lasers à solide. Le YAG présente des propriétés optiques, thermiques et mécaniques qui en font des hôtes appropriés pour les matériaux laser, comme le montre le tableau suivant :

Tableau I. 1:un résumé des principales propriétés optiques, thermique et mécanique du YAG [22].

Propriétés	YAG ' $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ '
Indice de réfraction	$n=1.8347$ à $682 \text{ nm}$
Absorption de l'UV	$7.3 \cdot 10^{-6} \cong 380 \text{ nm}$
Structure cristalline	cubique $12.01 \text{ \AA}$ constante de réseau
Température de croissance ( $^{\circ}\text{C}^{-}$ )	1950_1970
Densité ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$4.46 \pm 0.04$
La dureté (Moh)	8.5
La chaleur spécifique ( $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	0.59

#### I.1.1.2 Les grenats monoclinique « LnAM » :

Sesquioxyde, à  $900^{\circ}\text{C}$  seules les diffractions caractéristiques correspondant à la structure monoclinique  $\text{Gd}_4 \text{Al}_2 \text{O}_9$  (GdAM, JCPDS :46-396, groupe spatial : Pnam) a été observée à  $1000^{\circ}\text{C}$  ou plus, ce qui conduit à une cristallisation complète. Les résultats ci-dessus indiquent que le LnAM a été formé par une réaction directe des composants  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  selon la formule :  $2\text{Ln}_2 \text{O}_3 + \text{Al}_2 \text{O}_3 \longrightarrow \text{Ln}_4 \text{Al}_2 \text{O}_9$ .

## Chapitre I : Etat de l'art

La cristallisation du précurseur amorphe de  $(Gd_{0,95}Eu_{0,05}) AlO_3$  (LnAP) à  $900^\circ C$  a donné un mélange de monoclinaux LnAM et de monoclinaux  $Al_2 O_3$  [23].

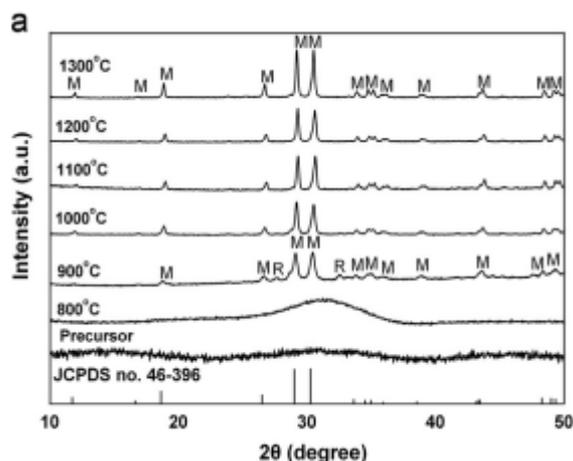


Figure I. 6: présente l'évolution de la phase YAM en fonction de la température qui montre qu'au-delà de  $900^\circ C$  ou cette phase commence à former [23].

$Ln_4 Al_{12} O_9$  (LnAM) cristallise dans le système monoclinique (P21c), dans lequel chaque  $Al^{3+}$  est coordonné à quatre  $O_2$  et les atomes de Ln sont moitié 6 fois, moitié 7 fois coordonnés (symétrie de site C1) [24]

Selon des études antérieures, YAM présente une transformation de phase thermique réversible, d'une phase monoclinique à basse température à une phase monoclinique à haute température, à  $1377^\circ C$ . Ici, nous rapportons la synthèse et la caractérisation de nouveaux oxydes basés sur des aluminates RE,  $Ln_4 Al_2 O_9$  ( $Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb$ ). La méthode de combustion a été utilisée pour préparer des analogues de YAM pour étudier leur microstructure, leur stabilité structurale, leur diffusivité thermique et leur comportement d'expansion thermique [25].

### I.1.2 Les pérovskites :

#### a. Description de la structure pérovskite :

Les pérovskites sont parmi les principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom est dérivé de minéral  $CaTiO_3$  avec une structure cristalline similaire, sa maille typique à une symétrie cubique, elles ont des structures plus ou moins proche. Les oxydes à structure pérovskites sont généralement composé d'un cation alcalino-terreux (A) un cation de transition tétravalent (B) et des anions oxydes [26].

## Chapitre I : Etat de l'art

### **b. La structure pérovskite idéale :**

La pérovskite idéale  $ABO_3$  à une structure cubique, elle est décrite dans le groupe spatial  $Pm\bar{3}m$ . c'est une structure tridimensionnelle dans laquelle se trouve le plus petit cation B dans l'environnement octaèdre, les octaèdres sont reliés par des sommets, le cation A situé au centre de polyèdre de 12 oxygènes, reliés entre eux par des faces carrées. Cette structure peut aussi être représentée par les trois cotés a décalés de  $a/2$  les axes X, Y et Z ce qui permet à l'atome B d'être au sommet de la cellule (**La figure I.7**).

Selon le choix de l'origine, il existe deux manières de décrire la structure. A se trouve à l'origine dans (**La figure I.7 « a »**) de position  $(0,0,0)$ , B est au centre du cube dans la position  $(1/2,1/2,1/2)$ , et l'oxygène est au milieu de chaque face, en position  $(0,1/2,1/2)$ . Dans (**La figure I.7 « b »**), l'origine est déplacée d'un vecteur  $(1/2,1/2,1/2)$  qui amenant A à occuper la position  $(1/2,1/2,1/2)$ , B à occuper la position  $(0,0,0)$ , l'oxygène est situé au milieu de chaque arête dans la position  $(0,0,1/2)$  [27].

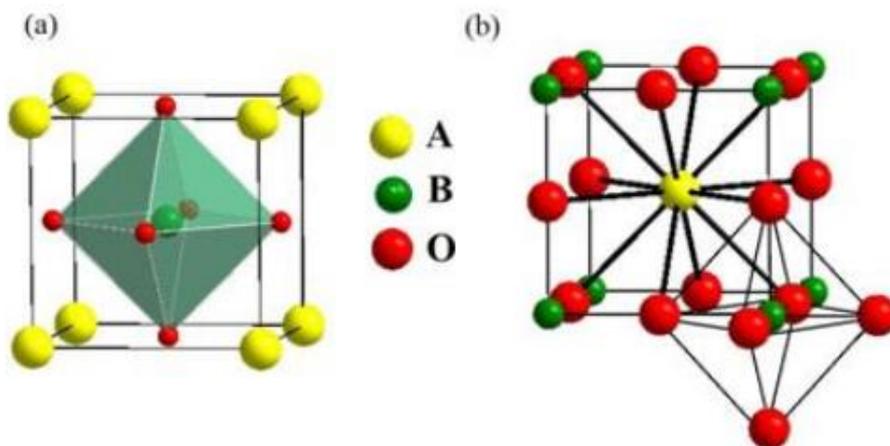


Figure I. 7: représentation de la structure pérovskites par deux façons [23].  
(a): le sommet du cube au est occupé par A , (b) : le sommet du cube est occupé par B

### **c. Les propriétés physico-chimiques des pérovskites :**

En raison de la diversité des propriétés physico-chimique les pérovskites sont des caméléons inorganiques (**Tableau I.2**) ils sont comme des catalyseurs, semi-conducteur, conducteur, photo catalyseur, ferroélectrique ou piézoélectrique.

Tableau I. 2: les pérovskites et leurs domaines de fabrication

## Chapitre I : Etat de l'art

<b>Pérovskite</b>	<b>Application</b>
AMnO <sub>3</sub> (A=Y, Sc ou Bi) [28].	Ferroélectrique
Pb (Zr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> ) O <sub>3</sub> , PbTiO <sub>3</sub> [29].	Piézoélectrique
SrTiO <sub>3</sub> [30].	Semi-conducteur
AGaO <sub>3</sub> (A=La, Pr ou Nd) [31].	Supraconducteur
SrCeO <sub>3</sub> [32].	Conducteur photonique
RMnO <sub>3</sub> (R=Y, Lu, Ho,...) [33].	Magnéto-résistance-géante (MRC)
La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> [34].	Catalytique
BaNiO <sub>3</sub> , LaFeO <sub>3</sub> [35] [36].	Photo-catalytique
SrVO <sub>3</sub> [37].	Optique, Magnétique

### I.2 \_ Le composé Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> :

#### I.2.1 définition :

Les grenats aluminates de terres rares RE<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (RE ¼ élément de terre rare) constituent une famille de composés inorganiques qui ont été largement étudiés au cours de dernières années en raison de leurs excellentes propriétés chimiques et physiques. Qui sont favorables à une large gamme d'applications technologiques. La structure des grenats cubiques multi composants à base de gadolinium (GAG) dopé ou non dopé stabilisé par un lanthanide comme le lutécium qui a un faible rayon ionique, a récemment attiré beaucoup d'attention pour obtenir les phases thermodynamiques. Le GdAG est métastable qui se décompose facilement en pérovskite GdAlO<sub>3</sub> et en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, plus stables du point de vue thermodynamique [38].

#### I.2.2 Les avantages de l'élément Gd sur la structure aluminat de grenats :

Le système à base de Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> a été choisi pour être étudié dans ce travail pour les deux raisons principales suivantes :

- Dans les domaines de luminophore, le Gd<sup>3+</sup> peut sensibiliser les émissions de Eu<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>....etc. et ainsi de suite, grâce à un transfert d'énergie efficace de Gd<sup>3+</sup> vers les ions activateurs [39.40], améliorant ainsi l'intensité de l'émission.
- Pour les applications de scintillation, le matériau doit avoir une densité théorique élevée pour assurer un haut pouvoir d'arrêt des rayons X.

A cet égard, le GdAG est plus souhaitable que le YAG comme réseau hôte, puisque le Gd (157) a un poids atomique beaucoup plus élevé que Y (89). Par conséquent, les

## Chapitre I : Etat de l'art

céramiques transparentes à base de GdAG pourraient potentiellement constituer un nouveau type de matériau de scintillation [41].

### I.2.3.les propriétés optiques de $Gd_3Al_5O_{12}$ :

Le Gd est la limite pour la formation du LnAG, mais le GdAG (abrégé en GAG) est métastable et se décompose en  $Al_2O_3$  et  $GdAlO_3$  ( $Gd_3Al_5O_{12} \rightarrow Al_2O_3 + 3GdAlO_3$ ) lorsque la température est supérieure à  $\sim 1300$  °C [42,43]. Le GAG peut être stabilisé par le biais de deux stratégies, à savoir le dopage du site Gd avec un lanthanide plus petit pour réduire la taille ionique moyenne de ce site afin que les ions  $Ln^{3+}$  puissent entrer dans les dodécaèdres ou modifier le site Al avec un ion trivalent suffisamment grand (tel que  $Ga^{3+}$ ) [44] pour élargir les interstices afin que les ions  $Gd^{3+}$  puissent s'y loger. Nous avons précédemment démontré que le remplacement de  $Gd^{3+}$  par  $\sim 10\%$  de  $Lu^{3+}$   $22\%$  de  $Y^{3+}$  ou  $50\%$  de  $Tb^{3+}$  peut donner des solutions solides de grenat thermodynamiquement stables, dont l'énergie de la bande interdite et les propriétés optiques peuvent être accordées par la concentration de dopants [43,45].

### I.2.4.la différence entre le YAG et le GAG :

Comparé au YAG, le GAG peut présenter un certain nombre d'avantages pour les applications optiques :

- Le GAG présente une densité théorique nettement plus élevée ( $\sim 5,97$  g/cm<sup>3</sup>) que le YAG ( $\sim 4,55$  g/cm<sup>3</sup>) et le poids atomique du Gd ( $\sim 157$ , proche du 175 du Lu) est beaucoup plus élevé que celui du Y ( $\sim 89$ ), ainsi ce GAG est plus recherché pour la scintillation. Les scintillateurs à base de GAG qui présentent un rendement lumineux supérieur et une décroissance rapide de l'émission ont été récemment signalés [46,47].
- L'électronégativité plus faible de  $Gd^{3+}$  ( $\chi=1.20$ ) que de  $Y^{3+}$  ( $\chi=1.22$ ) peut produire de nouvelles caractéristiques et une meilleure intensité d'émission. Par exemple, le luminophore rouge (Gd,Lu)AG:Eu présente une meilleure émission que YAG:Eu dans une synthèse de poudre identique [48,49] et le luminophore jaune (Gd,Lu)AG:Ce a une composante rouge plus importante que le YAG:Ce dans son spectre d'émission, en raison de l'amélioration de la séparation du champ cristallin du niveau d'énergie  $Ce^{3+} 5d$ , [50] qui est nécessaire pour l'éclairage LED blanc chaud.
- La caractéristique intrinsèque  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_7$  intra- $4f_7$  de  $Gd^{3+}$  ( $\sim 275$  nm) peut être utilisée comme une source d'excitation efficace pour certains activateurs, et une luminescence

## Chapitre I : Etat de l'art

grandement améliorée peut être obtenue avec le transfert d'énergie de  $Gd^{3+}$  vers les activateurs [51].

- L'effet de la température sur la formation de la phase grenat :

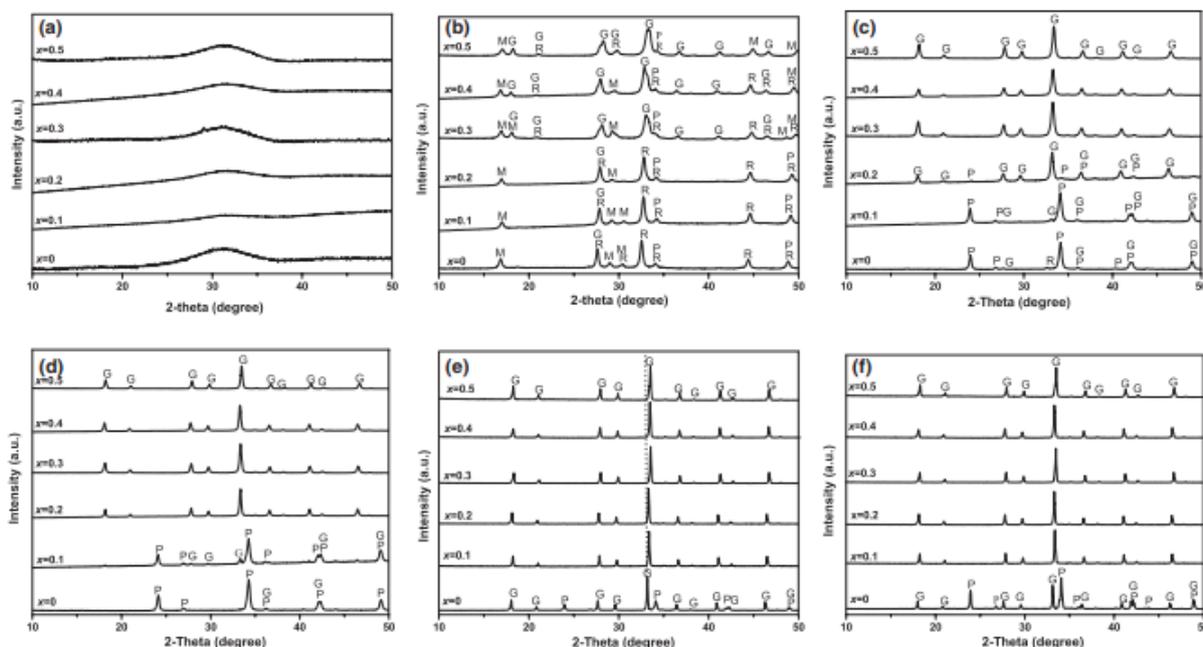


Figure I. 8: Spectres XRD des précurseurs calcinés à différentes températures, avec (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) 1150°C, (e) 1300°C, et (f) 1500°C. La teneur en Lu correspondante (la valeur x) est indiquée sur la figure. Les lettres G, P, M, et R représente le grenat LnAG, la perovskite LnAP, LnAM monoclinique, et  $Ln_2O_3$ , respectivement. Ln = Gd pour l'échantillon  $x = 0$  et Ln = Gd et Lu pour les autres. Tous les pics non marqués appartiennent à la phase LnAG. [52].

D'après les résultats expérimentaux :

L'analyse DRX indique que les poudres calcinées à 800°C sont toutes essentiellement amorphes (**La figure I.8 (a)**). La cristallisation des poudres a commencé à ~900°C, point auquel les phases  $Ln_2O_3$ , LnAM, LnAP, et LnAG ont émergé ensemble. (**La figure I.8 (b)**). Une observation plus approfondie a révélé que la phase LnAG présente davantage de pics de diffraction vers une teneur en  $Lu^{3+}$  plus élevée. Ce qui implique que le dopage au  $Lu^{3+}$  tend à abaisser la température de cristallisation de la phase LnAG. Ceci a été confirmé par analyse XRD des poudres calcinées à des températures plus élevées de 1000-1300°C (**La figure I.7 (c)-(e)**). Il est clair que les trois échantillons fortement dopés de  $x = 0.3, 0.4,$  et  $0.5$  ont tous cristallisé sous forme de LnAG pur à une température relativement basse de 1000°C (**La figure I.8(c)-(e)**). L'échantillon  $x = 0,2$  s'est complètement transformé en LnAG à 1150°C (**La figure I.8 (d)**), et l'échantillon le moins dopé au Lu de  $x = 0,1$  est devenu du LnAG pur à une encore plus élevée de 1300°C (**La figure**

## Chapitre I : Etat de l'art

**I.8 (e).** La séquence du développement de la phase est connue pour dépendre fortement des caractéristiques, et en particulier, de l'homogénéité des cations, du précurseur d'un composé multicaténaire. Une température de cristallisation et des voies de réaction plus simples ont été observées pour le YAG à des homogénéités de cation améliorées [53]. Les évolutions de phase en fonction de la température montrées dans les (**La figures I.8 (a)-(d)**) suggèrent que, dans ce travail, la phase-pureté de l'oxyde d'aluminium n'a pas été modifiée que le grenat LnAG pur cristallise en phase en suivant la procédure :



- **L'effet de la source d'aluminium sur la formation de la phase grenat :**

Dans cette étude, deux processus de précipitation différents ont été utilisés : l'un est le processus normal de versement normal (NS) et l'autre est le processus de versement inverse (RS), avec deux sources d'aluminium différentes de :  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  et  $\text{NH}_4\text{AlSO}_4$ . Les produits obtenus ont été déterminés par diffraction des rayons X pour la formation de la phase [54].

Tableau I. 3: Produits des procédés de précipitation utilisés.

	Processus de précipitation	Source d'aluminium
NSYAGs	Voie normale	$\text{NH}_4\text{AlSO}_4$
NSYAGn	Voie normale	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
RSYAGs	Voie inverse	$\text{NH}_4\text{AlSO}_4$
RSYAGn	Voie inverse	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

## Chapitre I : Etat de l'art

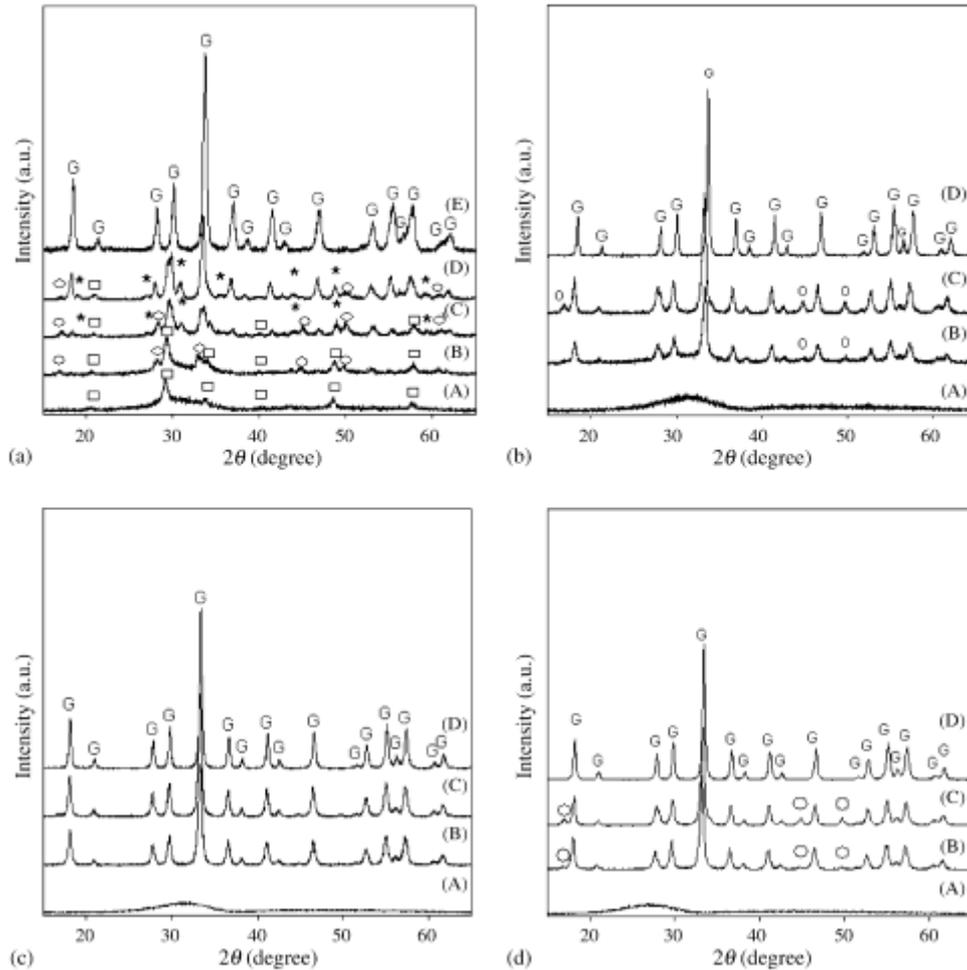


Figure I. 9: Spectres DRX du précurseur YAG:Ce calciné à différentes températures pour : (a) NSYAGs, (b) RSYAGs, (c) RSYAGn et (d) NSYAGs à (A) 800 °C, (B) 850 °C, (C) 900 °C, (D) 1000 °C et (E) 1100 °C [55].

**La figure I.9** montre le diagramme DRX des produits, qui ont été calcinés à différentes températures. Le diagramme DRX du précurseur de NSYAGs (Normal strick source de sulfate d'aluminium) calciné à 800-1100°C est montré dans (**La figure I.9 (a)**). Le site poudres de NSYAGs chauffées à 800°C sont presque amorphes, avec une petite quantité de  $Y_2O_3$  cubique. Lorsque le précurseur est calciné à 850-900 °C, les phases intermédiaires apparaissent qui sont identifiées comme YAP ( $YAlO_3$ ) et YAM ( $Y_4Al_2O_9$ ). Le précurseur se convertit presque en phase YAG mais a toujours quelques pics intermédiaires lors de la calcination à 1000°C. La poudre de phase YAG pure est obtenue lorsque la température de calcination dépasse 1100°C, comme la montre (**La figure I.9(a)**). Les échantillons de RSYAGs (**La figure I.9(b)**), NSYAGn (**La figure I.9(c)**) et RSYAGn (**figure I.9(d)**) sont amorphes lorsqu'ils sont chauffés à des températures inférieures à 850 °C. Les précurseurs des RSYAGs (Rivers Strick source de sulfate d'aluminium) et RSYAGn (Rivers Strick source de nitrate d'aluminium) sont presque convertis en phase YAG pure lorsque la température de chauffage est augmentée jusqu'à 850°C,

## Chapitre I : Etat de l'art

mais il reste encore une petite quantité de phase YAP. L'échantillon de NSYAGn (Normal strick source de sulfate d'aluminium) a une structure de phase YAG plus complète que les autres lorsqu'il est calciné à 850°C [55].

### I.3 les méthodes de synthèse des grenats :

#### I.3.1 la méthode de chimie douce :

Le développement de la méthode de chimie douce a pour but d'éviter les inconvénients liés au type des anciennes méthode de la réaction solide-solide. Grâce aux méthodes de la chimie douce on peut obtenir le même matériau tout en contrôlant la morphologie, la taille des grains et la stœchiométrie en oxygène. Aussi, l'utilisation de poudres constituées de grains de faible taille permet d'augmenter la réactivité et donc d'abaisser la température de frittage des céramiques. L'homogénéité chimique des matériaux, nettement améliorée par la synthèse à basse température, est également un paramètre très important pour obtenir des propriétés reproductibles. L'influence de la qualité des poudres initiales, notamment sur les propriétés électriques de céramiques constituées de manganites à structure spinelle, a été démontrée. Par ailleurs, la morphologie des poudres aciculaires peut présenter une exaltation de leurs propriétés magnétiques, liée à une anisotropie de forme [56].

Il existe deux méthodes qui appartient à la chimie douce :

- Le procédé sol-gel.
- La méthode de Co précipitation.

##### I.3.1.1 : le procédé sol gel :

###### Définition :

La méthode sol-gel est connu depuis plus de 150 ans, cette méthode est développée au cours des trois décennies. Elle est très proche de la méthode solide la différence entre les deux méthodes est dans l'étape de dissolution de procureurs. Elle est composée d'une réaction de polymérisation inorganique en phase aqueuse à partir de composés moléculaires ou ionique [57].

La dissolution des précurseurs (acétate ou nitrate) se fait dans un solvant l'eau distillé ou l'acide acétique [58], après ils sont évaporés et calcinés à une température proche de la méthode solide. Cette méthode à des avantages par rapport aux voies de synthèse classique de type voie solide. Le principe du procédé sol-gel, repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus

## Chapitre I : Etat de l'art

de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, ... L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications.

Le procédé sol gel permet de synthétiser de nombreux types de grenats dont les matrices YAG : Tb<sup>3+</sup> et YAG : Ce<sup>3+</sup> Sur lesquels notre choix s'est porté. Un Protocol de synthèse a été développé pour produire ces matrices pures sous forme de poudres ou des films. L'effet de l'ajout de modificateur chimique (acétylacétone) à chaque étape de synthèse sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques, dans le but de mieux comprendre le mécanisme du processus sol-gel qui contrôle les propriétés physiques, chimiques et optiques des matériaux fins [59].

**Les voies de la méthodes sol-gel :**

Il y'a deux voies de la synthèse sol-gel :

**Voie inorganique ou colloïdale :** obtenue à partir de sels métalliques comme les nitrates, les sulfates, les chlorures, ou encore les dissout dans une solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pourquoi qu'elle est encore très peu utilisée.

**Voie métallo-organique ou polymérique :** obtenue à partir d'alcoxydes métalliques (ou alcoolate métallique) dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [60].

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

## Chapitre I : Etat de l'art

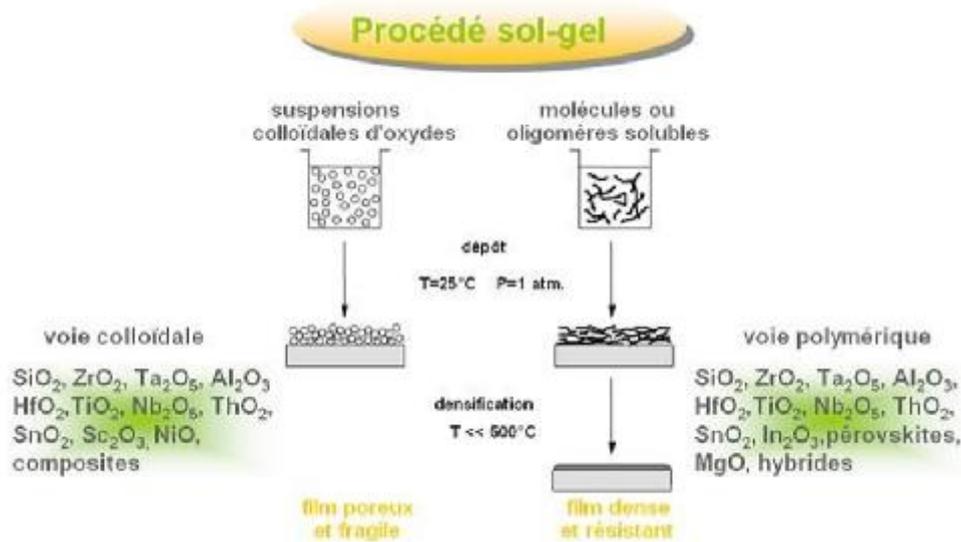


Figure I. 10: schéma qui montre les voies de la méthode sol-gel.

Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel :

Les principaux avantages et inconvénients de sol-gel sont : [61]

### Les avantages du procédé sol-gel :

- L'équipement est simple et les matériaux sont facile 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 cout énergétique.

### Les inconvénients de la méthode sol-gel :

- Le cout des précurseurs alcoxydes reste relativement élevé.
- Le procédé peut être relativement long si l'en 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.
- 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.

## Chapitre I : Etat de l'art

- 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.

### I.3.1.2 la méthode Co précipitation :

#### Définition :

La synthèse par « co précipitation » est une synthèse de chimie douce classique et couramment développée dans l'industrie chimique. La synthèse par coprecipitation permet d'obtenir des oxydes dont la composition chimique est homogène et pour laquelle l'étape de calcination permet de contrôler la taille des particules [76].

Tout processus de Co précipitation est, en général, très sensible au pH, et se limite aux cations ayant le produit de solubilité similaire. Ce processus peut éviter des étapes complexes de la préparation du précurseur tel que le long chauffage sous l'agitation, ayant pour résultat moins de consommation de temps comparée à d'autres techniques [77].

#### Les voies de la synthèse par la méthode Co précipitation :

Il y'a deux voies pour mélanger la solution des précurseurs avec l'agent précipitant :

- **Voie directe** : l'ajout d'une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques.
- **Voie inverse** : l'ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant.

#### Les types de la méthode Co précipitation :

On distingue deux types de la méthode Co précipitations sont : la Co précipitation interne et la Co précipitation isomorphe.

- **La Co précipitation interne** : Les éléments précipitant se trouvent non seulement à la surface mais aussi dans les failles et le micro capillaire (adsorption interne) dont le mécanisme est le suivant : Les ions absorbés à la surface se trouvent séparées de la solution par suite de dépôt de nouvelles couches de précipité [77].

## Chapitre I : Etat de l'art

- **La Co précipitation isomorphe** : Dans ce type, les éléments Co précipitants forment avec le précipité des cristaux mixtes ; c'est-à-dire des cristaux formés de deux ou plusieurs substances cristallisantes sous la forme cristalline. Les corps capables de former des cristaux mixtes sont appelés isomorphes [77].

### Le principe de Co précipitation :

Le principe de la méthode se base sur le mélange des produits de départ, généralement des sels, dans l'eau. Les précurseurs sont ensuite précipités à un pH étudié sous forme, classiquement, d'oxalate et/ou d'hydroxydes. Après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité subit un broyage destiné à casser les agglomérats. La poudre d'oxyde est obtenue ultérieurement par décomposition thermique du précipité. Les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physiques (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes. Les paramètres suivants ont une grande importance : [77]

- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution du précipitant.
- Temps d'agitation.
- Mesure de pH.

### Paramètre de synthèse par Co précipitation :

Il s'agit de répertorier dans cette partie les principaux paramètres de synthèse permettant l'obtention d'une poudre de YAG pure et peu agglomérée. A la lumière des éléments de la bibliographie, certains paramètres pourront être d'emblée fixés, d'autres feront l'objet d'une étude plus approfondie.

#### ➤ Préparation des solutions :

Concernant les cations d'yttrium et d'aluminium, Palmero et al ont mis en évidence qu'une poudre de YAG peut être synthétisée directement par décomposition thermique d'un précurseur obtenu par précipitation de sels de nitrates tandis que l'utilisation de sels chlorures conduit à la formation de la phase intermédiaire YAP au cours de la décomposition du précurseur. En effet, lors de l'utilisation de précurseurs nitrates, la phase YAG est directement formée au cours de la calcination (à partir de 850 °C) tandis que pour des précurseurs sulfates, la formation de YAG passe par la formation de phases intermédiaires, YAM et YAP, et n'a lieu qu'à partir de 1000 °C. Quelle que soit la nature des sels métalliques utilisés, leur pureté est au minimum de 99,9 % pour les cations d'yttrium et 98 % pour les cations d'aluminium. Afin d'obtenir du YAG sans phases secondaires, les sels métalliques doivent être introduits dans les proportions stœchiométriques en respectant le ratio  $Y:Al = 3:5$ .

## Chapitre I : Etat de l'art

De la même manière, le choix de l'agent précipitant est déterminant. Li et al ont étudié l'influence de la nature de l'agent précipitant sur l'aptitude au frittage des poudres synthétisées. Ils ont montré que du YAG synthétisé avec de l'AHC cristallise à 900 °C sans passer par une phase intermédiaire. En revanche, du YAG synthétisé avec de l'AW cristallise à 1000 °C en passant par la phase YAP. Les poudres synthétisées avec de l'AHC sont moins agglomérées et permettent d'obtenir des céramiques transparentes après frittage (densité 99,8 %), ce qui n'est pas le cas des poudres synthétisées avec AW (densité 81,2 %) ; la formation d'un gel lors de la précipitation avec de l'AW entraîne une plus forte agglomération des poudres et réduit leur frittabilité [78].

### ➤ Co précipitation :

La Co précipitation peut être réalisée par voie directe ou par voie inverse. Sang et al. [89] ont comparé, pour une synthèse à partir de sels nitrates et d'AHC, l'influence du choix de la méthode sur le ratio Y:Al obtenu dans le précipité (**figure II.1**) [78].

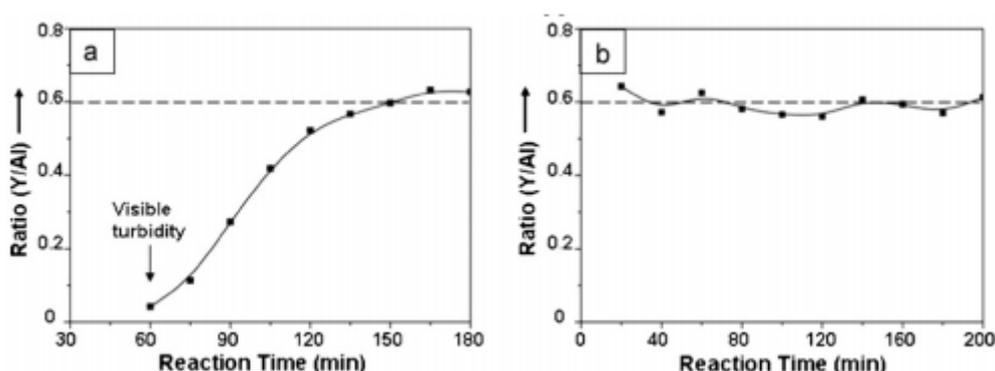


Figure I. 11: Variation du ratio Y:Al du précipité dans le cas d'une synthèse par voie directe (a) et par voie inverse (b) [78].

Ces travaux montrent que dans le cas d'une précipitation directe, il y a d'abord formation du précurseur d'aluminium puis du précurseur d'yttrium, ce dernier apparaissant à la surface du précurseur d'aluminium suite au phénomène de précipitation différentielle. Le ratio Y:Al = 0,6 correspondant à la phase YAG n'est obtenu qu'après 150 min de réaction alors que dans le cas d'une précipitation inverse, ce ratio Y:Al est atteint dès le début en raison de la formation simultanée des précurseurs d'yttrium et d'aluminium [78].

## Chapitre I : Etat de l'art

### ➤ **Maturation :**

Après l'étape de la Co précipitation à proprement parler, une phase de maturation peut suivre. La maturation permet une homogénéisation de la distribution de taille des particules en suspension par murissement d'Ostwald. D'après la littérature, le temps de maturation peut varier entre 0 min, 30 min, 20 h et 24 h. Dans certains cas, l'agitation magnétique est maintenue au cours de la maturation [78].

### ➤ **Filtration et lavage :**

Le précipité obtenu lors de la première étape de précipitation est ensuite séparé du solvant puis lavé. La filtration n'a aucun rôle sur l'agglomération ou la pureté des poudres après synthèse, elle permet simplement de séparer le surnageant du précipité. Le lavage, quant à lui, permet l'élimination des groupements résiduels faiblement liés aux précipités tels que les ions carbonates, ammoniums, nitrates, ou encore les ions hydroxydes [78].

### ➤ **Séchage :**

Le précipité obtenu après filtration et lavage est ensuite séché dans l'étuve pendant 24h à une température de 100°C [78].

### ➤ **Calcination :**

Les précipités ne sont souvent que des précurseurs de la phase oxyde recherchée et nécessitent donc 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 de YAG pur sans phases secondaires ; cette température peut varier entre 900 °C et 1300 °C suivant la nature des sels métalliques et celle de l'agent précipitant. La calcination est généralement réalisée sous air ou sous flux d'oxygène avec une rampe de montée en température relativement lente (3 °C/min [100], 5 °C/min et 10 °C/min) afin de permettre une homogénéisation en température de l'échantillon au cours du chauffage [78].

### **I.3.2 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

## Chapitre I : Etat de l'art

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 : [62]

- 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

### I.4 Techniques de caractérisation des matériaux :

Les caractérisations ont été faites sur les matériaux calcinés, débarrassés de la matière organique du tensioactif. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour caractériser ce type de matériaux. La caractérisation de ce type de matériaux méso poreux exige l'utilisation de trois techniques de façon croisée : la microscopie électronique en transmission (MET), la diffraction des rayons X (DRX) et l'adsorption-désorption d'azote (BET). [63]

Dans cette recherche nous avons utilisés la diffraction des rayons X (DRX).

#### I.4.1 La diffraction des rayons X :

La Diffraction de Rayons X (DRX) sur poudre est une technique communément utilisée pour l'identification de phases cristallines dans un matériau. Les raies de diffraction du composé, propres à chaque structure cristalline, indiquent la nature des phases dans le composé. Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Focus avec un tube de rayons X à anticathode de cuivre  $\lambda_K = 1.5406 \text{ \AA}$  et  $\lambda_K = 1.5445 \text{ \AA}$ . La géométrie est de type Bragg- a l az Brentano, et un montage 8-28 est utilisé : dans cette configuration, le faisceau incident fait un angle 8 avec la surface de l'échantillon et le détecteur est en position 28 par rapport au faisceau incident, comme indiqué sur la Figure [64] :

## Chapitre I : Etat de l'art

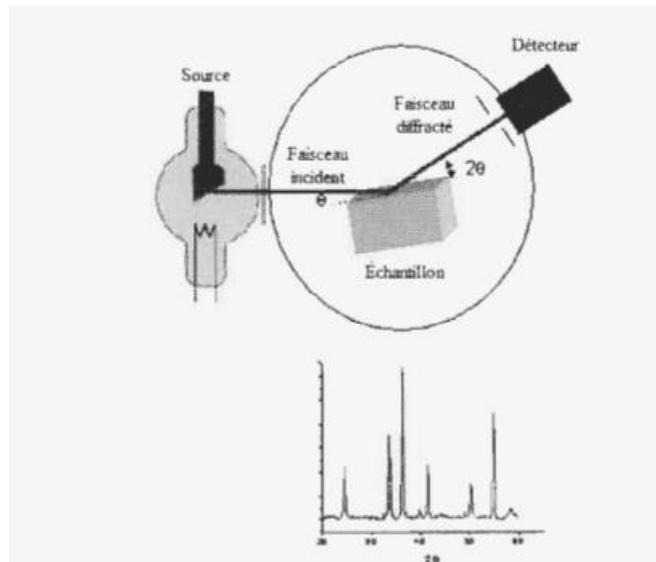


Figure I. 12: Schéma de montage d'un diffractomètre à rayons X pour une géométrie 8-2θ [64]

La diffraction des rayons X aux faibles angles ( $0,5^\circ \leq 2\theta \leq 5^\circ$ ) nous a permis de confirmer l'organisation en réseau hexagonal à deux dimensions et de remonter à la valeur du paramètre de maille  $a$ .

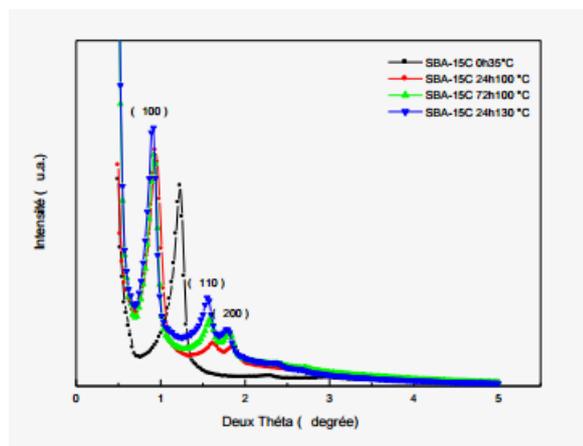


Figure I. 13: Diffractogrammes des rayons X aux faibles angles pour les quatre supports siliciques mésoporeux SBA-15C0h35°C, SBA-15C24h100°C, SBA-15C24h130°C et SBA-15C72h100°C [63].

Cette figure présente des diffractogrammes typiques de phases hexagonales. Il y a une bande de Bragg très intense associée à deux bandes de plus faible intensité ont été obtenues. Ces bandes peuvent être indexées comme les plans d'indices de Miller  $hkl$  : (100), (110) et (200) [63].

L'enregistrement de ces diffractogrammes n'a nécessité que 5 min, et les diffractogrammes observés sont intenses et bien résolus. Sur la figure I.12 les distances inter-plans correspondants aux plans indexés (210) et (300) sont détectables sur les diffractogrammes des

## Chapitre I : Etat de l'art

trois supports SBA-15C24h100°C, SBA-15C24h130°C et SBA-15C72h100°C, et même deux plans Supplémentaires indexés (220) et (310) sont observés pour certains échantillons, ce qui indique une bonne organisation [63].

Dans le cas de notre diffractomètre, le détecteur et l'échantillon sont mobiles et la source est immobile. Le diagramme expérimental Intensité vs  $2\theta$  fait apparaître des raies de diffraction lorsque les plans satisfont à la loi de Bragg [64].

### I.4.2 La loi de Bragg :

La loi de Bragg porte le nom de « SIR WILLIAM HENRY BRAGG » (1862-1942) et de son fils « SIR WILLIAM » (1890-1971), ils ont obtenu leurs Prix Nobel de physique en 1915 pour leurs découvertes des structures cristallines.

Cette loi est importante dans la DRX, elle nous permet de calculer les directions de diffraction des rayons X par les cristaux et l'interprète des processus de la diffraction des radiations sur un cristal. Le principe de la loi de Bragg considère que l'agencement des atomes dans les cristaux s'effectue suivant une série de plans équidistants, elle exprime la condition permettant d'observer la diffraction par un réseau cristallin d'une onde électromagnétique incidente de longueur d'onde  $\lambda$  [65].

$$2d_{hkl} \times \sin\theta_{hkl} = n \lambda$$

$d_{hkl}$  : la distance interréticulaire.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$\theta_{hkl}$  : l'angle de Bragg.

$n$  : l'ordre de diffraction.

$\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X.

$a$  : paramètre de maille.

La relation précédente c'est la relation de Bragg, elle permet de déterminer les phases présentes de façon qualitative on calcule d'abord la valeur de  $d_{hkl}$  après on les compare avec une base de données. On peut observer des petites phases, mais la limite de détection de cette technique d'analyse est de l'ordre de 5% massique pour les matériaux dans les conditions expérimentales du diffractomètre Bruker D8 Advance [64].

### I.4.3 Logiciel d'acquisition et de traitement des données :

D'abord l'acquisition des données est faite à l'aide du logiciel X'pert Industry de PANalytical, version 2.1a (2008). Pour traiter les données et faire l'affinement de Rietveld sont produits à

## Chapitre I : Etat de l'art

l'aide du logiciel X'pert HighScore Plus de PANalytical, version 2.2d (2008) qui lisse le spectre [66].

### I.5 La croissance cristalline :

#### I.4.1 Croissance cristalline par la technique $\mu$ -PD (micro- Pulling Down)

La méthode  $\mu$ -PD a été proposée par le **Dr. Ohnishi** du Laboratoire Electrotechnique de Tsukuba au Japon et établie au laboratoire Fukuda, Institut de recherche sur les matériaux, Université de Tohoku à Sendai, Japon [67-68]. Cette méthode permet de synthétiser des fibres cristallines à partir du matériau en fusion. [69]

Le schéma de l'appareil  $\mu$ -PD avec chauffage résistif est donné à (**La figure I.14**) [67,68]. L'énergie électrique est appliquée directement au récipient du creuset fait de feuilles et de tuyaux en platine ou en platine/rhodium et d'un tube. Le creuset est chauffé par le chauffage résistif du matériau du creuset. Les cristaux sont normalement cultivés sous atmosphère d'air avec un de 0,1 à 1,0 mm/min. La position et la taille/forme de l'interface solide/liquide sont ajustées manuellement par la sélection d'une magnitude appropriée des courants électriques circulant dans le creuset et le post-chauffeur. Le taux de tirage est une variable supplémentaire permettant de contrôler et de corriger de la taille/forme et de la qualité des cristaux.

Le rapport cristal/diamètre de la buse peut être ajusté dans la plage de 0,2 à 1,0 pour le système illustré à (**La figure I.14**). Après la procédure de croissance, le cristal est séparé de la zone fondue, tiré vers le bas à une vitesse correspondant à la vitesse de refroidissement d'environ 10-50 C/min, et retiré du support. Contrairement aux cristaux en vrac, un refroidissement très lent des matériaux en fibre après la croissance n'est généralement pas nécessaire, car les matériaux en fibre ne peuvent pas être refroidis nécessaire car la différence entre les températures du cœur et de la périphérie de la fibre est faible en raison de son petit diamètre. Le chauffage des graines avant la croissance est également effectué à un taux relativement élevé [70].

## Chapitre I : Etat de l'art

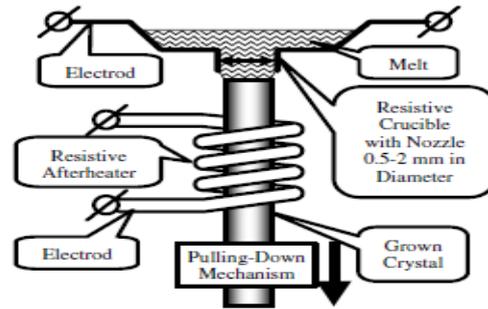


Figure I. 14: Schéma du système  $\mu$ -PD avec chauffage résistif.

### I.4.2 Méthode $\mu$ -PD avec chauffage RF utilisant un creuset en Pt et Ir

Présentation schématique du creuset  $\mu$ -PD et de la croissance procédure de croissance pour le système avec chauffage par radiofréquence (RF) est donnée dans (La figure I. 15). Le creuset est placé sur un piédestal en alumine dans un tube de quartz vertical et est chauffé par un générateur RF. Un orifice calibré d'environ 0,3-1,0 mm de diamètre est pratiqué au fond du creuset pour permettre à la matière fondue de s'écouler dans la direction de l'interface solide/liquide. La température du creuset est contrôlée par la puissance de la bobine RF.

Les creusets ont été chargés jusqu'à 100 % en volume pour ce qui concerne la poudre de matières premières ou d'environ 5 à 20 % en volume par rapport à la masse fondue. Une céramique d'alumine de haute densité et de haute pureté (99,7 %) a été utilisée pour entourer le creuset pour les essais thermiques [71].

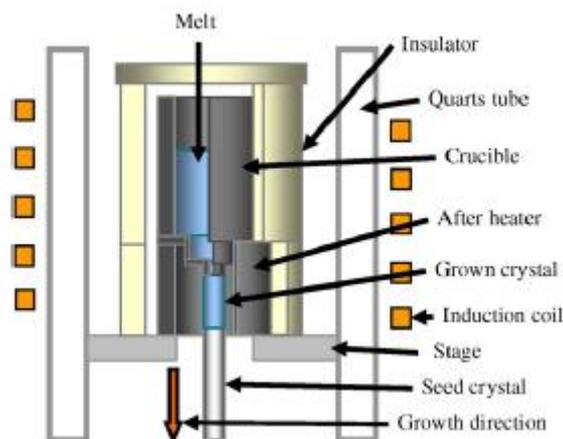


Figure I. 15: Schéma du système  $\mu$ -PD avec chauffage RF.

## Chapitre I : Etat de l'art

### I.4.3 Méthode $\mu$ -PD de contrôle précis de l'atmosphère pour les fluorures

Les matériaux fluorés font l'objet de recherches systématiques, car ils ont trouvé des applications dans divers domaines, tels que l'hôte laser, matériaux optiques pour les régions VUV et IR, matériaux de fenêtre résistants pour les lasers excimères, etc. Récemment, nous avons récemment commencé à étudier les cristaux de fluorure en vue de leur utilisation dans les détecteurs à scintillation. Nous nous rendons également compte de la nécessité d'une nouvelle méthode de préparation pour faciliter remarquablement le criblage des treillis hôtes de fluorure, la concentration de dopant et l'optimisation des paramètres de croissance pour de nouveaux matériaux cristallins. La méthode I-PD introduit un concept innovant de croissance monocristalline et de criblage des matériaux [70].

En ce qui concerne la croissance des cristaux de fluorure, deux articles ont été présentés en même temps [72,73]. La chambre, qui peut être évacuée jusqu'à 105 Torr par des pompes rotatives et à diffusion a été proposée afin d'éliminer toutes les sources possibles d'oxygène [72]. Elle était équipée d'une fenêtre en  $\text{CaF}_2$  pour l'observation visuelle de la région du ménisque, de l'interface solide/liquide à l'aide d'une caméra CCD et d'un moniteur. Du carbone ou le platine ont été utilisés comme matériau de creuset. Les creusets étaient entourés de carbone réfractaire et chauffés par induction à l'aide d'un générateur RF.

Les matériaux de départ ont été préparés à partir d'un mélange stœchiométrique de produits chimiques de haute pureté. Ils ont été soigneusement mélangés et placés dans le creuset. La chambre a été sous vide jusqu'à 104 Torr. Ensuite, le creuset a été chauffé jusqu'à 600 C et maintenu environ 1 h à cette température afin d'éliminer les traces d'oxygène causées par l'humidité des matières premières et des adsorbats sur la surface de la chambre. Pendant cette procédure de cuisson, la chambre a été évacuée à 105 Torr. Après la cuisson, le récipient a été rempli d'Ar de haute pureté (99,999%) jusqu'à la pression ambiante. Le creuset a été chauffé jusqu'à la température de fusion [72 ,74].

### I.4.4 Méthode $\mu$ -PD avec chauffage RF utilisant un creuset Re :

Pour les matériaux à ultra-haute température de fusion tels que les sesquioxides de terres rares ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ), le rhénium (Re) est utilisé comme creuset. Comme la température est trop élevée, rien ne peut être utilisé comme isolant et, par conséquent, un espace est nécessaire entre le creuset en Re et la céramique en zircone. L'atmosphère est un mélange d'Ar et de 1-5% de  $\text{H}_2$ . Le rôle  $\text{H}_2$  est de supprimer l'oxydation du Re [75]. En ce qui concerne le germe Lors de l'expérience initiale, la plupart des métaux ne peuvent pas être utilisés en raison de leur

## Chapitre I : Etat de l'art

température de fusion élevée de ces oxydes (plus de 2400 C). Seul le fil de Re ou de Re/W peut être utilisé à cette fin, et après avoir obtenu un cristal, il peut être utilisé comme une graine.

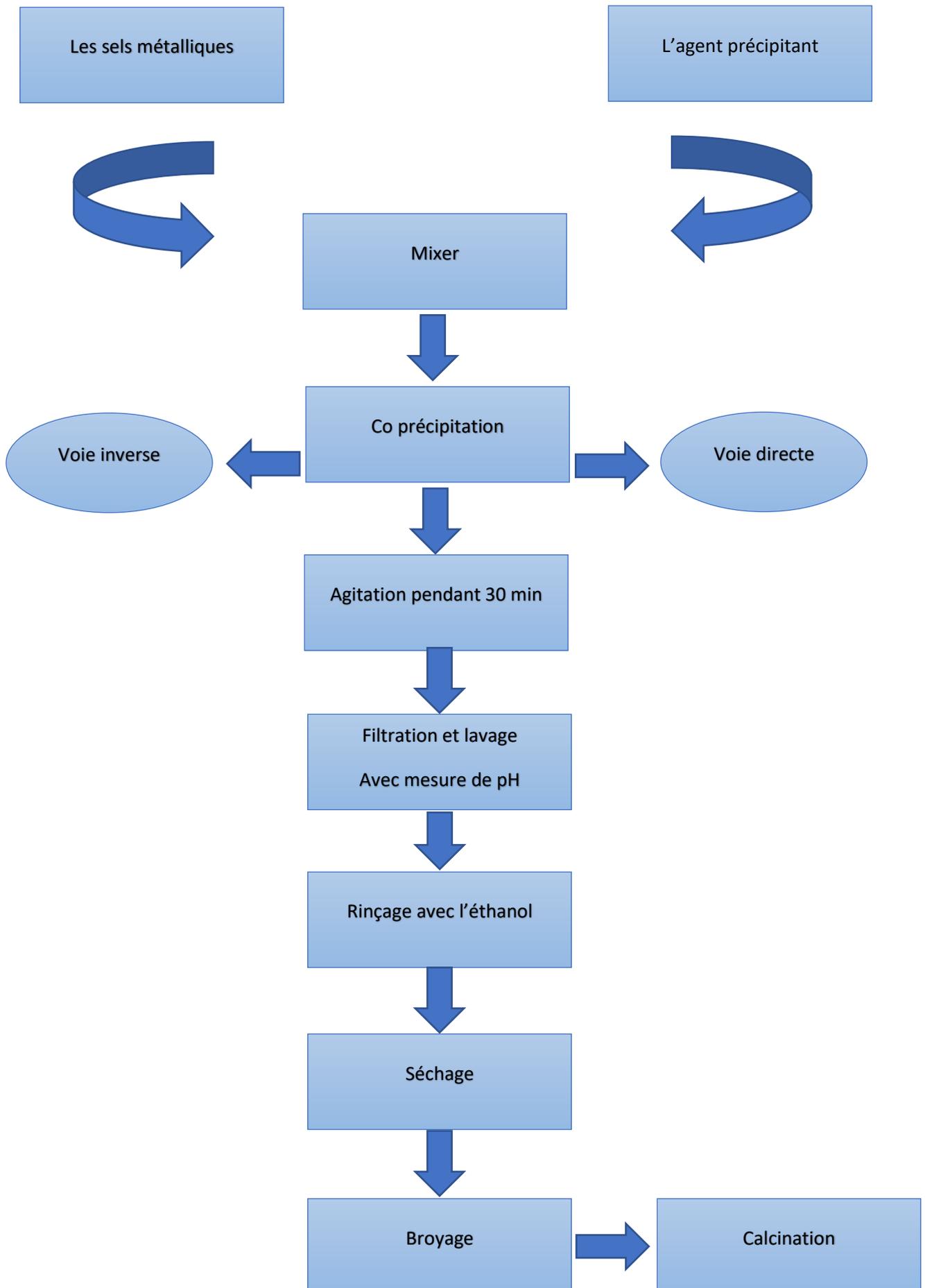
## Chapitre II : Partie expérimentale

### **Synthèse de grenat par la méthode Co précipitation**

Dans ce chapitre on va d'abord présenter la méthode de Co précipitation pour la préparation du composé  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  dopé et non dopé, après on a lancé la synthèse de ce matériau en changeant les paramètres suivants : la composition stœchiométrie, la température, la source d'aluminium utilisé et type de versement.

## Chapitre II : Partie expérimentale

### II.1 Les étapes de la synthèse Co précipitation :



## Chapitre II : Partie expérimentale

### II.2 Le matériel utilisé dans la synthèse :

#### a) La balance :

C'est une balance électronique, elle est utilisée pour peser les matières premières, elle nous donne des résultats très précis avec un temp de stabilisation très rapide.



Figure II. 1: Balance électronique de type Sartorius Basic.

#### b) Mortier :

Le mortier est un récipient permettant de broyer des matières que l'on veut transformer en pâte ou en poudre grâce à l'action d'un pilon. Mortier et pilon sont souvent fabriqués en pierre, en bois, en céramique ou porcelaine, en métal ou en verre.



Figure II. 2: Mortier et pilon en agate.

## Chapitre II : Partie expérimentale

### c) L'agitateur magnétique :

Appareil de base pour homogénéiser des solutions ou dissoudre des éléments solides dans un solvant approprié. L'agitation est assurée par un barreau aimanté placé à l'intérieur du récipient contenant le liquide à homogénéiser.



Figure II. 3: Agitateur magnétique de type Labtch.

### d) Le pH mètre :

Le pH-mètre est généralement constitué d'un boîtier électronique permettant l'affichage de la valeur numérique du pH et d'une sonde de pH constituée d'une électrode de verre permettant la mesure et d'une électrode de référence. Son fonctionnement est basé sur le rapport qui existe entre la concentration en ions  $H_3O^+$  (définition du pH) et la différence de potentiel électrochimique qui s'établit dans le pH-mètre une fois plongé dans la solution étudiée.

Celui-ci est constitué de deux électrodes, l'une standard dont le potentiel est constant et connu (appelée électrode de référence), l'autre à potentiel variable (fonction du pH, appelée électrode de verre). Ces deux électrodes peuvent être combinées ou séparées.

## Chapitre II : Partie expérimentale



Figure II. 4: pH mètre.

### e) L'étuve :

Une étuve de laboratoire est un appareil de chauffage fonctionnant le plus souvent à la pression atmosphérique (parfois sous vide ou sous gaz neutre) et permettant d'effectuer divers traitements thermiques à température régulée. Les laboratoires d'analyse ou de recherche en sont souvent pourvus.



Figure II. 5: Etuve de type CARBOLITE PF 60.

### f) Four cylindrique de type CARBOLITE :

## Chapitre II : Partie expérimentale

- Température de travail maximum 1200°C.
- Diamètre interne des tubes de travail 65, 75 et 100 mm.
- Longueur de chauffage 550, 700, et 900 mm.
- Ces modèles sont équipés d'éléments chauffants (fil à résistance) disposés tout autour du tube de travail assurant une grande uniformité thermique.
- Montée en température rapide.
- Adaptation possible pour des atmosphères particulières ou du vide, en ajoutant un autre tube de travail et des bouchons adéquats.



Figure II. 6: Four cylindrique de type CARBOLITE.

### II.3 Les produits utilisés dans la synthèse :

#### a Nitrate de gadolinium Gd (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> :

## Chapitre II : Partie expérimentale

Le nitrate de gadolinium (III) est un composé inorganique du gadolinium. Ce sel est utilisé comme poison neutronique hydrosoluble dans les réacteurs nucléaires. Le nitrate de gadolinium, comme tous les sels de nitrate, est un agent oxydant.



Figure II. 7: Nitrate de gadolinium  $Gd(NO_3)_3$ .

### **b Nitrate de lutécium $Lu(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_3$ :**

Le nitrate de lutécium hydraté est une source de lutécium très soluble dans l'eau pour des utilisations compatibles avec les nitrates. Les composés nitrés sont généralement solubles dans l'eau. Les matières nitrées sont également des agents oxydants. Lorsqu'ils sont mélangés à des hydrocarbures, les composés nitrés peuvent former un mélange inflammable. Les nitrates sont d'excellents précurseurs pour la production de composés de très haute pureté et de certains matériaux catalytiques et nanométriques (nanoparticules et nanopoudres).

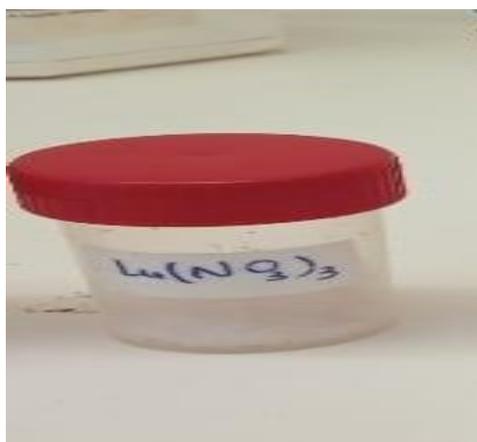


Figure II. 8: Nitrate de lutécium  $Lu(NO_3)_3$ .

### **c Sulfate d'ammonium et d'aluminium :**

## Chapitre II : Partie expérimentale

Le sulfate d'ammonium et d'aluminium est un sulfate double cristallin blanc que l'on rencontre généralement sous forme de dodécahydrate, de formule  $\text{NH}_4 \text{Al} (\text{SO}_4)_2 12\text{H}_2\text{O}$ . Il est utilisé en petites quantités dans une variété d'applications de niche.

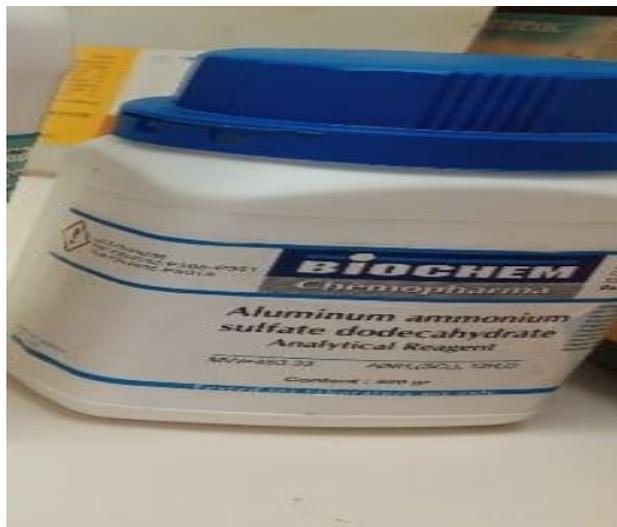


Figure II. 9: Sulfate d'ammonium et d'aluminium.

### **d Bicarbonate d'ammonium :**

Le bicarbonate d'ammonium de formule chimique  $\text{NH}_5\text{CO}_3$  est un sel bicarbonate de l'ammonium. C'est un produit irritant pour la peau, les yeux et le système respiratoire. De nos jours, on l'utilise dans l'industrie alimentaire comme poudre à lever en association ou non avec d'autres sels comme le bicarbonate de soude.



Figure II. 10: Bicarbonate d'ammonium  $\text{NH}_5\text{CO}_3$ .

### **e Le nitrate d'erbium (III) pentahydrate $\text{Er} (\text{NO}_3)_3 5\text{H}_2\text{O}$ :**

## Chapitre II : Partie expérimentale

Le nitrate d'erbium (III) pentahydrate est utilisé comme intermédiaire chimique, produisant un catalyseur et des composés apparentés, ainsi que des intermédiaires primaires et secondaires.



Figure II. 11: Le nitrate d'erbium (III) pentahydrate.

### **f nitrate d'Ytterbium $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :**

Le nitrate d'Ytterbium est une source d'Ytterbium cristallin très soluble dans l'eau pour des utilisations compatibles avec les nitrates et un pH plus faible (acide). Les composés de nitrate sont généralement solubles dans l'eau. Les nitrates sont également des agents oxydants.

### II.4 Synthèse des grenats :

Tableau II. 1: La concentration et la masse molaire des matières premières

## Chapitre II : Partie expérimentale

	La Masse molaire (g/mol)	Concentration(mol/l)
Gd (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	343.26	0.075
Lu (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	415.0273	0.075
NH <sub>4</sub> Al (SO <sub>4</sub> ) 12H <sub>2</sub> O	453.3286	0.125
NH <sub>4</sub> HO <sub>3</sub>	79.0553	1.5

- **La préparation des grenats (Gd Lu)<sub>3</sub> Al<sub>5</sub> O<sub>12</sub> composition non stœchiométrique avec une source de sulfate d'aluminium.**

### **a. La 1<sup>ère</sup> étape : préparation des matières premières.**

À l'aide d'une balance et du papier aluminium on pèse les poudres : Gd (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Lu (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub> Al (SO<sub>4</sub>) 12(H<sub>2</sub>O) et NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>.



Figure II. 12: Les poudres de : Gd (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Lu (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub> Al (SO<sub>4</sub>) 12(H<sub>2</sub>O) et NH<sub>5</sub>CO<sub>3</sub>.

## Chapitre II : Partie expérimentale

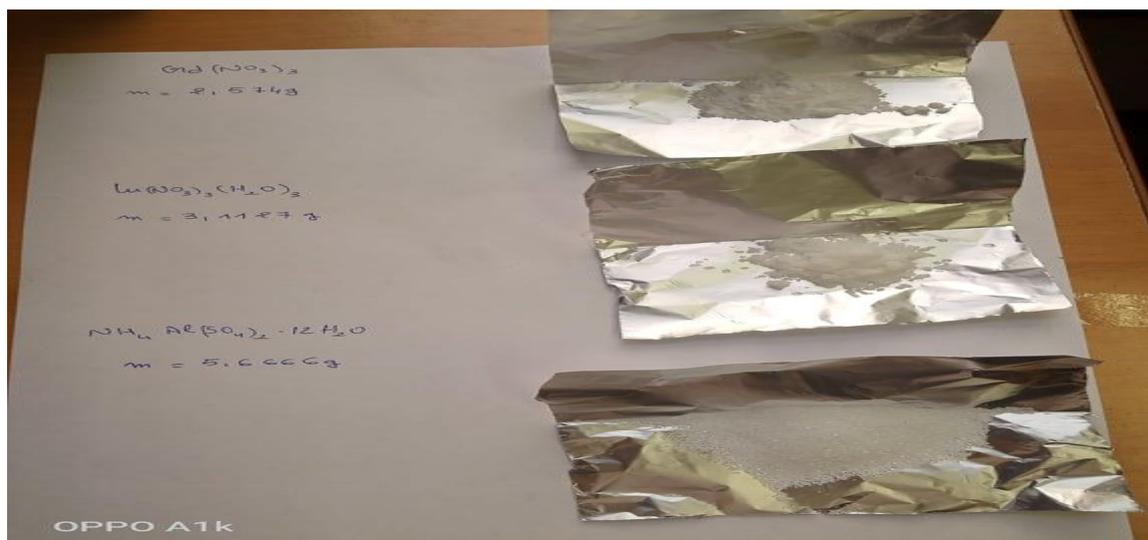


Figure II. 13: La masse des matières premières à l'aide d'une balance.

D'abord, dans un bécher on mélange les précurseurs  $Gd(NO_3)_3$ ,  $Lu(NO_3)_3(H_2O)_3$  et  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12(H_2O)$  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.

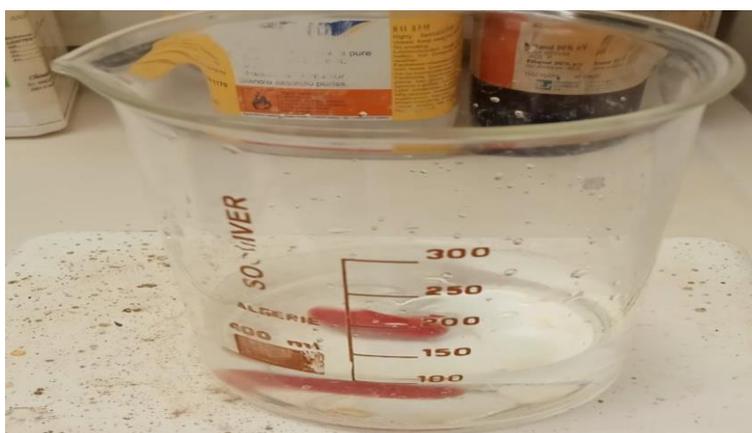


Figure II. 14: Solution des précurseurs avec de l'eau distillé.

### **b. La 2<sup>ème</sup> étape : préparation de la solution d'agent précipitant.**

Dans une fiole jaugée de 200 ml on met une masse de 23.71659 g de  $NH_5CO_3$  et on termine avec de l'eau distillé jusqu'à le tiré de jaugé après on l'agite avec un agitateur magnétique pendant quelques minutes pour faire dissoudre la poudre d'hydrogénocarbonate d'ammonium. Le mélange obtenu est très froid parce qu'il est endothermique absorbé la chaleur.

## Chapitre II : Partie expérimentale



Figure II. 15: Solution d'agent précipitant sous l'agitation.

### c. La 3<sup>ème</sup> étape :

En verse la solution d'hydrogencarbonate d'ammonium sur le bécher qui contient la solution des précurseurs doucement, 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.

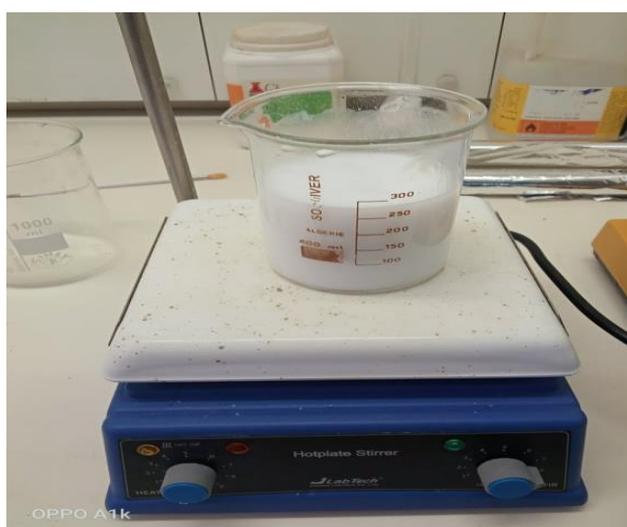


Figure II. 16: Mélange d'agent précipitant (solution d'hydrogencarbonate d'ammonium) +  $[Gd NO_3)_3, Lu (NO_3)_3 (H_2O)_3, NH_4 Al (SO_4)_2 12H_2O]$ .

## Chapitre II : Partie expérimentale

### **d. La 4<sup>ème</sup> étape : filtration et lavage.**

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 deux 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.



Figure II. 17: Les étapes de filtration, lavage et mesure de pH.

Tableau II. 2: L'évolution de pH pendant le lavage.

	pH mesuré
Le mélange avant filtration	8.18
Lavage 1	8.34
Lavage 2	8.36

### **e. La 5<sup>ème</sup> étape : séchage.**

Le précipité obtenu à la fin de filtration et lavage est séché dans l'étuve à  $T= 100^{\circ}\text{C}$  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 ( $m= 4\text{g}$ ).

## Chapitre II : Partie expérimentale



Figure II. 18: La poudre obtenue après 24H de séchage.



Figure II. 19: Broyage et pesage de la poudre.

### **f. La 6<sup>ème</sup> étape : calcination.**

Pour cette étape on a varié la température donc on a fait 3 calcinations avec les températures suivantes : 1030°C, 1150°C et 1300°C. on a fixé la rampe sur 3°/min et la durée de calcination est 4 heures.

Après la calcination on prend les échantillons qui contient les poudres, on les broie à l'aide d'un mortier et les pèse, et on termine par la caractérisation de DRX pour ces 3 échantillons.

## Chapitre II : Partie expérimentale

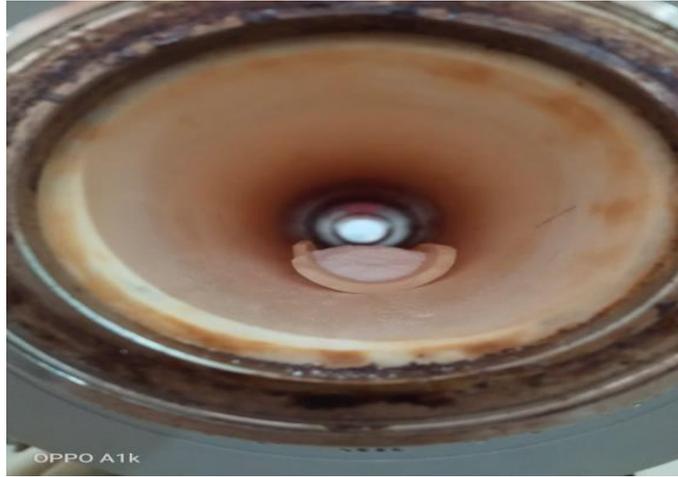


Figure II. 20: L'étape de calcination.

Pour les autres synthèses on a changé les paramètres suivants : la source d'aluminium, le type de versement et la température mais ils sont synthétisés par la même méthode (Co précipitation) tous ces expériences sont résumées dans le tableau suivant :

## Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II. 3: synthèse des grenats pour différentes paramètres.

Composés	Source d'aluminium	Voie de versement	Température de calcination
(Gd <sub>0.7</sub> Lu <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> composition stœchiométrique	Sulfate d'aluminium NH <sub>4</sub> Al (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 12H <sub>2</sub> O	Directe (NS)	1150°C 1300°C 1130°C
(Gd <sub>0.7</sub> Lu <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Sulfate d'aluminium NH <sub>4</sub> Al (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 12H <sub>2</sub> O	Inverse (RS)	1130°C 1030°C
(Gd <sub>0.7</sub> Lu <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Nitrate d'aluminium Al (NO <sub>3</sub> ) 9H <sub>2</sub> O	Inverse (RS)	1150°C
(Gd <sub>0.7</sub> Lu <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> dopé 2% Er	Sulfate d'aluminium NH <sub>4</sub> Al (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 12H <sub>2</sub> O	Inverse (RS)	1150°C 1300°C
(Gd <sub>0.7</sub> Lu <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> Co dope 2%Er 20% Yb	Sulfate d'aluminium NH <sub>4</sub> Al (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 12H <sub>2</sub> O	Inverse (RS)	1150°C 1300°C

## Chapitre III : Résultats et discussions

Ce chapitre est basé sur l'analyse et la discussion des résultats de caractérisation structurale, par la (DRX) des matériaux étudiés suivants :

Les grenats  $(\text{Gd Lu})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$ ,  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  non dopé,  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  dopé avec Er 2% et  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  Co dopé avec 2% Er et 20% Yb. Les caractérisations exploitent ces matériaux en tenant compte les paramètres suivants : la méthode de synthèse, la composition stœchiométrie, la température, la source d'aluminium utilisé, le type de versement.

### III.1 formation des phases :

Vue de l'impossibilité de la formation de la phase grenat  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  par la méthode classique- réaction à l'état solide- des nouvelles techniques d'élaboration ont été mis en jeu pour assurer l'élaboration de ce type des matériaux. Il s'agit de la méthode de Co précipitation sous la présence de l'agent précipité bicarbonate d'ammonium  $\text{NH}_5\text{CO}_3$ , et sous des conditions étudiées.

Dans l'objectif d'optimiser les meilleures conditions pour former la phase grenat  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  par la méthode Co précipitation, on a tenu compte les effets suivants :

#### III.1.1. La composition stœchiométrie :

Pour identifier les phases, on a prend en considération les composés non stœchiométriques riches en Lu,Gd ou le rapport  $(\text{Gd,Lu})/\text{Al} = 6/5 > 3/5$  et on a comparé nos spectres sous différentes températures 1030°, 1150°C et 1300°C avec la composition stœchiométrique (le rapport  $(\text{Gd,Lu})/\text{Al} = 3/5$  présente la stœchiométrie qui forme le grenat) et la fiche JCPDS des données par l'utilisation du programme X'Pert High Score Plus dans le but d'identifier la phase et voir les changements polymorphiques et les variétés allotropiques des structures à travers les paramètres structuraux de diffraction Rayon X.

**(La figure III.1)** présente les spectres DRX de système non stœchiométrique  $(\text{Gd Lu})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  ou le rapport  $(\text{Gd,Lu})/\text{Al} = 6/5$  à des températures 1030°C, 1150°C et 1300°C avec le spectre de composition stœchiométrique  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  à 1300°C avec les mêmes conditions de synthèse (la méthode Co précipitation en présence de l'agent de précipitation : bicarbonate d'ammonium  $\text{NH}_5\text{CO}_3$ ).

On constate que les matériaux correspond au composition de rapport 6/5 de  $(\text{Gd,Lu})/\text{Al}$  (richesse de Gd et de Lu ) sont assurément polyphasés (phase secondaire) : la phase grenat (G), pérovskite (P), monoclinique (M), et  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ , ces résultats peut s'expliquer en considérons le

## Chapitre III : Résultats et discussions

tracer de la coupe isopléthique ( $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ) = 6/5 sur le diagramme des phases publier précédemment (**La figure III.2**) [13] qui est présenté dans le chapitre1, pour la composition stœchiométrie, le composé  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  est monophasé contient seulement la phase grenat (G).

On constate encore qu'au fur et à mesure qu'on augmente la température on s'améliore la phase grenat sans la former, mais elle reste toujours accompagnée avec des phases secondaires qu'on a citées au-dessus. Des phases corundum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de variété  $\delta$  sont apparus à  $2\theta = 14.421$  et  $2\theta = 23.241$  cette apparitions est expliquée par la décomposition thermique de sulfate d'aluminium  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  que nous avons utilisé comme une source d'aluminium par la réaction suivante :

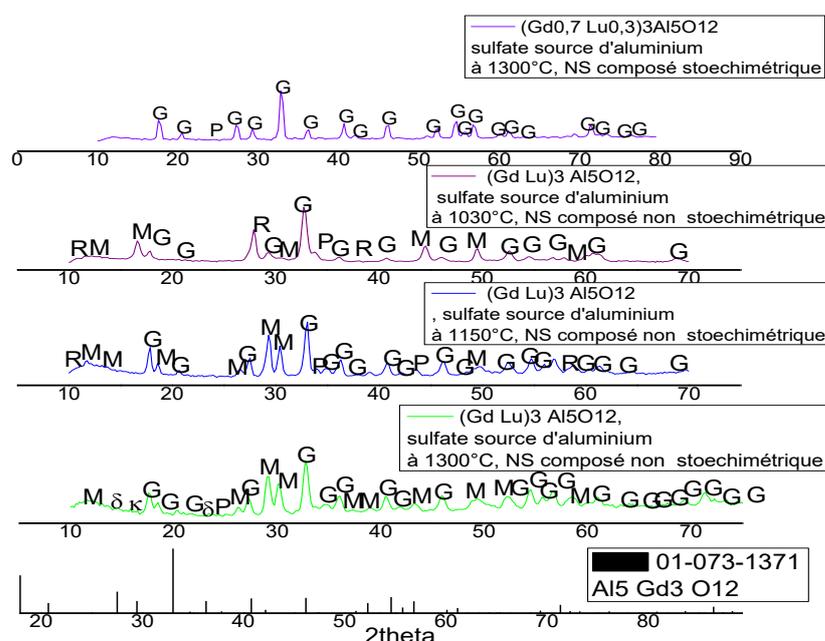


Figure III. 1: spectre de DRX de  $(\text{Gd Lu})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  entre des composés non stœchiométrique et stœchiométrique à différentes températures.

### III.1.2. Le composé $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$ sous l'effet de la source d'aluminium :

Dans le but de voir la bonne phase de grenat (G) de point de vue de l'utilisation de la source d'aluminium ; les sulfates d'aluminium  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  et les nitrates d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ :

## Chapitre III : Résultats et discussions

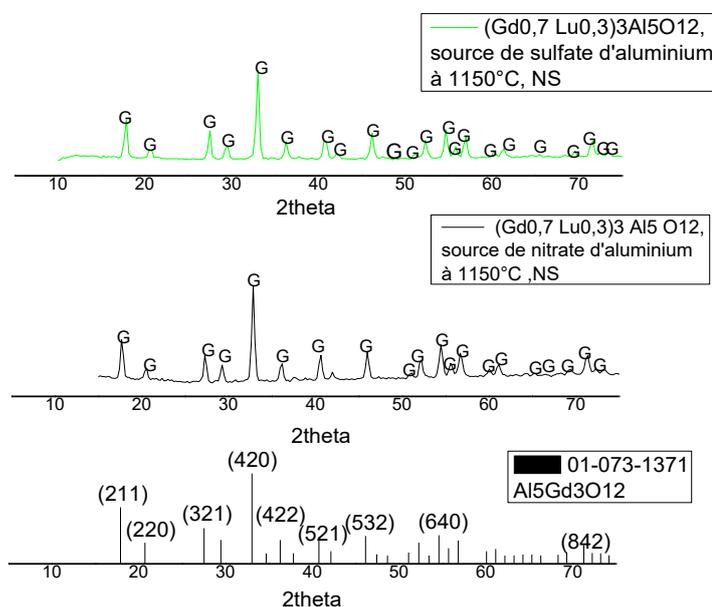


Figure III. 2 : le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  avec deux différentes sources d'aluminium.

(La figure III.2) présente les spectres de DRX de système  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  après une synthèse par la méthode co précipitation on utilise la solution de  $\text{NH}_5\text{CO}_3$  comme agent responsable à la précipitation, et on a utilisé les sulfates comme source d'aluminium  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  par rapport au nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Les résultats montrent qu'il y'a un décalage des pics de DRX vers les hautes valeurs de 2 theta pour la source de sulfate d'aluminium par rapport à celle de la source de nitrate d'aluminium. Donc on a calculé  $\Delta a$  moy pour **2theta = 34,809** (source de sulfate d'aluminium) et **2theta = 33,238** (source de sulfate d'aluminium) :

$$\Delta a \text{ moy} = a_{\text{moy}}(\text{nitrate}) - a_{\text{moy}}(\text{sulfate}) = 12,2109039 - 12,0885757 = 0.1223282 \text{ \AA}$$

Puisqu'il y a 30% de Lu ajouter au GAG c'est-à-dire que la taille ionique de **AVERAGE SIZE** de Ln dans le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  va diminuer par rapport à GAG.

$$\text{On a : } a = 2.49 * r + 9.48 \quad [82] / \text{avec } r = 1.0302 \text{ \AA}$$

**r : rayon ionique.**

**a : constante de réseau.**

$$a = (2.49 * 1.0302) + 9.48$$

### Chapitre III : Résultats et discussions

$a = 12.04968\text{\AA}$   $\Rightarrow$  cette valeur de  $a$  est proche de  $a$  moy de la source de sulfate d'aluminium  
 $a_{\text{moy}}(\text{sulfate}) = 12,0885757\text{\AA}$ .

Ce décalage de  $\Delta a$  peut être dus de l'ion de sulfate.

Lorsque les ions sulfate sont ajoutés, la propriété électro-négative du précurseur augmente, donnant ainsi lieu à la force répulsive entre les particules du précurseur. Une augmentation de la force répulsive réduirait largement les collisions causées par mouvement Brownien entre les particules, ce qui contribue à un bon comportement de dispersion. Par conséquent, le phénomène d'agglomération est atténué [83].

Selon la littérature, les ions sulfate ont une température de décomposition plus élevée et peuvent absorber les précipitants de surface, ce qui contribue également à une meilleure dispersion des poudres. D'autre part, un ajout excessif d'ions sulfate peut conduire à un effet inverse, de sorte que l'agglomération des particules réapparaît [83].

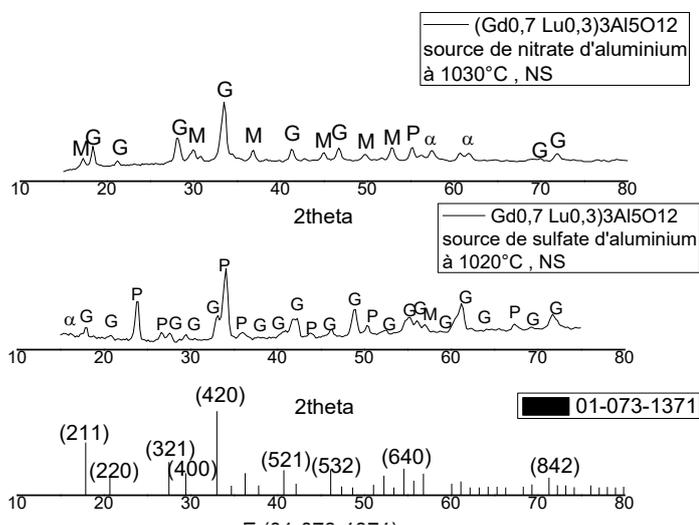


Figure III. 3: le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  avec deux différentes sources d'aluminium dans deux températures différentes.

(La figure III.3) présente les spectres de DRX de système  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  après une synthèse par la méthode Co précipitation, on utilise la solution de  $\text{NH}_5\text{CO}_3$  comme agent responsable à la précipitation, et on a utilisé les sulfates comme source d'aluminium  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  par rapport au nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  traités dans deux différentes températures  $T=1030^\circ\text{C}$  pour le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  source de sulfate d'aluminium

### Chapitre III : Résultats et discussions

et  $T = 1020^{\circ}\text{C}$  pour le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  source de nitrate d'aluminium. On observe que la formation de phase dans le composé de la source de nitrate traité à  $T = 1030^{\circ}\text{C}$  est mieux que le composé de la source de sulfate traité à  $T = 1020^{\circ}\text{C}$ . Le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  peut être synthétisée directement par la décomposition thermique d'un précurseur obtenu par précipitation de sels de nitrates comme le YAG (à partir de  $850^{\circ}\text{C}$ ) tandis que la formation des phases intermédiaires YAP passe par l'utilisation de sels chlorure de côté YAM et YAP à partir de sulfate d'aluminium ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), d'autre coté n'a lieu qu'à partir de  $1000^{\circ}\text{C}$  conduit à au cours de la décomposition du précurseur. [84.85]

#### III.1.3 l'effet de mode de versement de l'agent précipité $\text{NH}_5\text{CO}_3$ dans le précurseur sur la formation de la phase $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ :

On distingue deux types de versement :

Le versement par voie directe : Normal Strick (NS) ou Il s'agit de verser la solution de l'agent précipité  $\text{NH}_5\text{CO}_3$  sur la solution des précurseurs  $(\text{Gd}(\text{NO}_3)_3)$ ,  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$  et  $(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ , et l'inverse pour la voie réverse : Rivers Strick (RS).

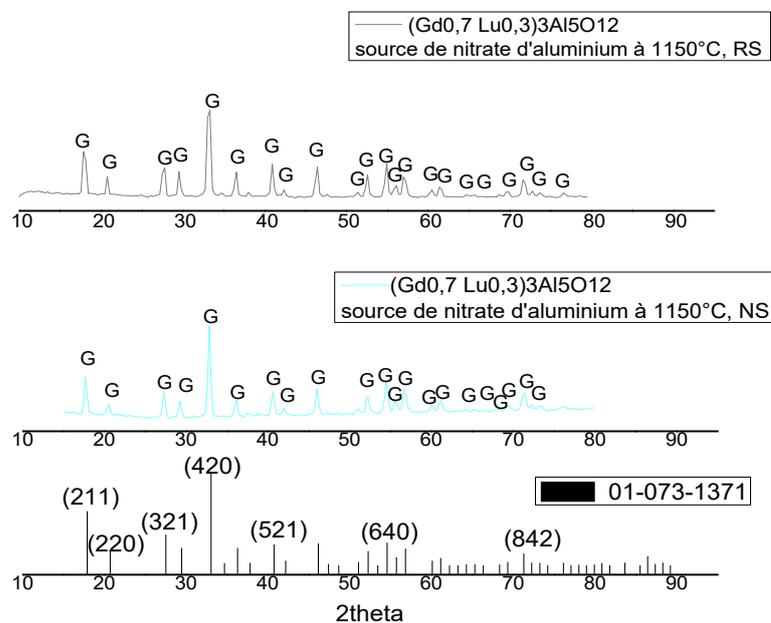


Figure III. 4: Spectre de  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  avec une source de nitrate d'aluminium par voie directe et inverse.

(La figure III.4) présente les spectres DRX de système  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  après une synthèse par la méthode Co précipitation on utilise la solution  $\text{NH}_5\text{CO}_3$  comme agent responsable à la

### Chapitre III : Résultats et discussions

précipitation, les deux échantillons sont traités à la même température  $T = 1150^{\circ}\text{C}$  et avec la même source d'aluminium il s'agit de nitrate d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  mais le mode de versement est différent, dans le premier échantillon on a utilisé une voie de versement directe et dans le deuxième échantillon on a utilisé une voie de versement inverse.

L'indexation des spectres DRX de ce composé a été effectué par le logiciel X'pert High score Report, pour le composé traité à  $T = 1150^{\circ}\text{C}$  par la voie directe nous observons que le composé est monophasé, la phase grenat est la phase majoritaire dans cet échantillon. Pour le composé traité aussi à  $T = 1150^{\circ}\text{C}$  par la voie inverse nous observons que le composé contient une seule phase (phase grenat).

On peut dire que le type de versement joue un rôle important dans la formation de la phase grenat produite par les nitrates  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  à la présence de  $\text{NH}_5\text{CO}_3$  comme agent responsable à la précipitation.

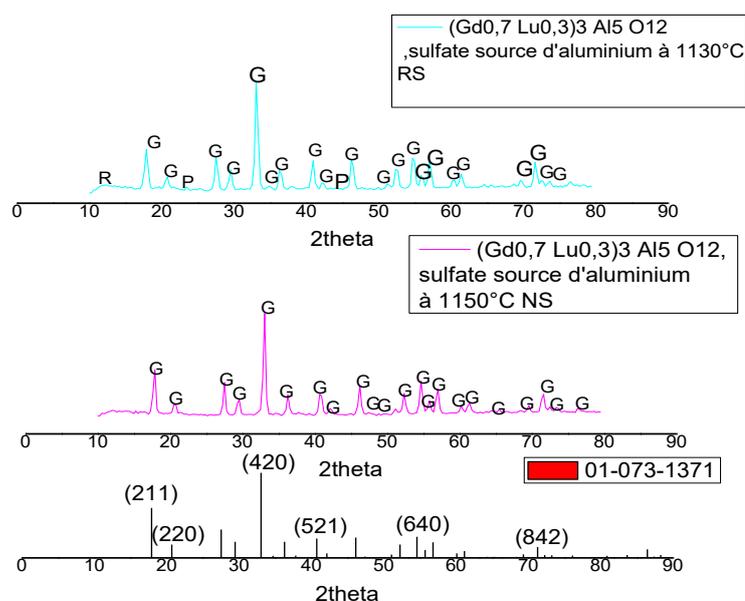


Figure III. 5: Spectre de  $(\text{Gd}_{0,7} \text{Lu}_{0,3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  ou les sulfates est une source d'aluminium par voie directe et inverse.

(La figure III.5) présente les spectres DRX de système  $(\text{Gd}_{0,7} \text{Lu}_{0,3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  après une synthèse par la méthode Co précipitation on utilise la solution  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  comme agent responsable à la précipitation, les deux échantillons sont traités à deux différentes températures  $T = 1150^{\circ}\text{C}$  et  $T = 1130^{\circ}\text{C}$ , on a utilisé les sulfates comme une source d'aluminium.

Les spectres montrent un léger décalage par rapport à la fiche JCPDS, pour le premier échantillon (reverse mode RS) les pics sont décalés vers les bases valeurs de  $2\theta$  contrairement au deuxième échantillon (direct mode NS). Peut être due de la différence de

### Chapitre III : Résultats et discussions

température entre les deux traitements : mode reverse (RS) à 1130°C et mode directe (NS) à 1150°C.

Nous observons pour le mode reverse que le composé  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  traité à 1130°C est multiphasé de phases grenat (G), sesquioxyde (R) et pérovskite (P), mais la phase grenat est la phase majoritaire dans ce spectre. On trouve que le composé  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  traité à 1150°C par voie normale est monophasé il contient que la phase grenat.

D'après les résultats des spectres précédentes on trouve que la voie directe NS est mieux que la voie inverse RS dans la formation de la phase grenat dans le composé  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

#### III.1.4. L'effet de la température sur la phase $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ :

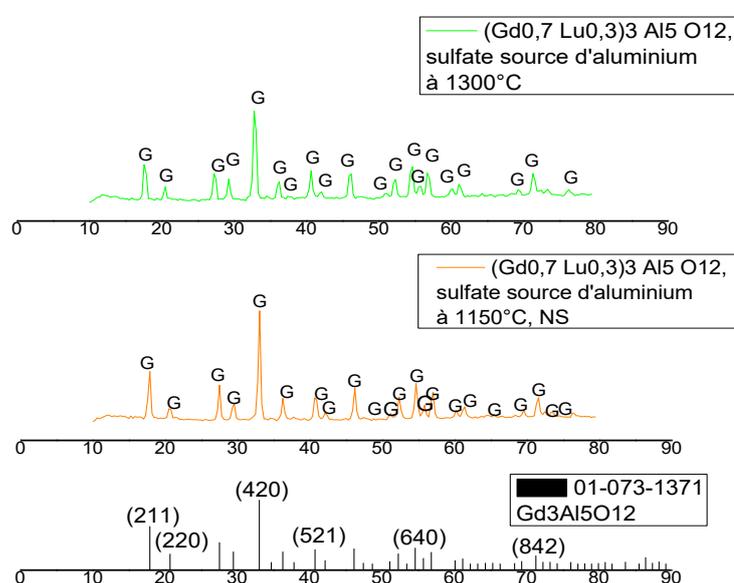


Figure III. 6: le composé  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  source de sulfate d'aluminium dans différentes températures.

(La figure III.6) présente les spectres DRX de système  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  après une synthèse par la méthode Co précipitation on utilise la solution  $\text{NH}_5\text{CO}_3$  comme agent responsable à la précipitation, les deux échantillons sont traités à deux différentes températures à  $T = 1150^\circ\text{C}$  et  $T = 1300^\circ\text{C}$  avec les même autres conditions (voie directe et les sulfates comme source d'aluminium). Les deux phases sont attribuées et beaucoup plus améliorer à 1300°C assurer par un décalage.

Tableau III. 1: paramètre de maille et la taille atomique moyenne pour le composé  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

### Chapitre III : Résultats et discussions

	T= 1150°C	T= 1300°C
<b>Les paramètres de maille</b>	$a_{\text{moy}} = 12,0885757 \text{ \AA}$	$a_{\text{moy}} = 12,1511297 \text{ \AA}$
<b>La taille atomique moyenne AVERAGE SIZE</b>	<b>1.0302</b>	<b>1.0302</b>

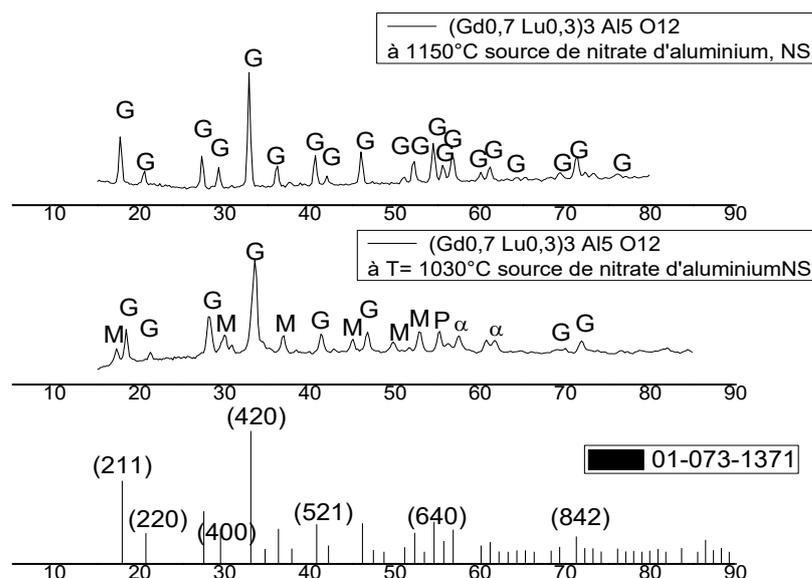


Figure III. 7: le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  source de nitrate d'aluminium dans différentes températures.

(La figure III.7) présente les spectres DRX de système  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  après une synthèse par la méthode Co précipitation on utilise la solution  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  comme agent responsable à la précipitation, les deux échantillons sont traités à deux différentes températures à  $T = 1150$  et  $T = 1030^\circ\text{C}$  avec les même autres conditions (voie directe et les nitrates comme source d'aluminium). On observe que le composé à  $1030^\circ\text{C}$  est multiphasé : il y'a la phase grenat (G), la phase pérovskite (p), la phase monoclinique (M) et la phase  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ .

On trouve que le composé à  $1150^\circ\text{C}$  est monophasé de phase grenat (G) contrairement à celle traité à  $1030^\circ\text{C}$ .

Donc on peut dire que la formation des grenats évolue au fur et à mesure que la température augmente.

## Chapitre III : Résultats et discussions

### III.1.5. L'effet de volume sur la phase $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ :

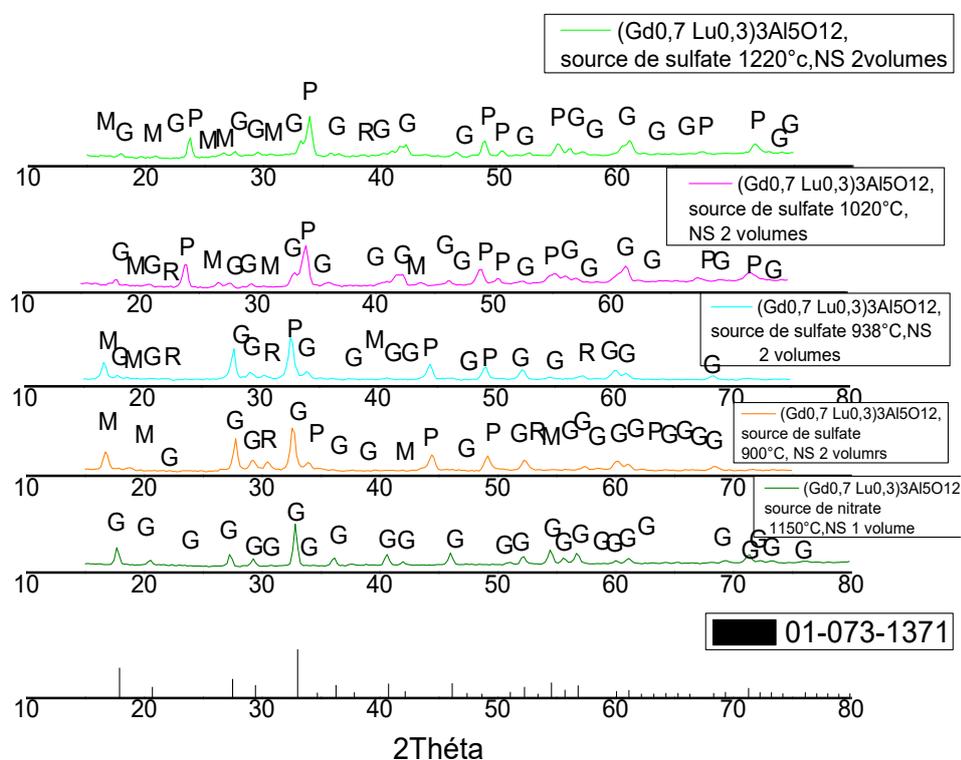


Figure III. 8: le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  pour deux volumes d'agent précipitant.

Ces échantillons sont préparés avec 2 volumes de  $\text{NH}_5\text{CO}_3$  à partir de la bibliographie des matériaux structuraux YAG ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) avec deux sources différentes d'Aluminium.

Le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  élaboré par la méthode de co précipitation avec  $T = 900^\circ\text{C}$ , le composé est de couleur blanche. On observe l'apparition des phases secondaires R, M, P et G on trouve aussi des phases secondaires de type  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  élaboré par la méthode de co précipitation dans le four tubulaire à  $T = 1020^\circ\text{C}$ , ce composé a une couleur non blanche à cause de l'effet de température sur le doublement de volume de l'agent précipitant ( $\text{NH}_5\text{CO}_3$ ). On trouve l'apparition de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hexagonale de groupe d'espace (P63/ mmcE), (194), de (00.051.0769), il y'a une formation des phases pérovskites comme des phases majoritaires malgré une température de synthèse plus élevée que le composé précédent ( $T = 1020^\circ\text{C} > T = 900^\circ\text{C}$ ).

Le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  élaboré par la méthode de co précipitation dans le four tubulaire casé à une température programmée  $T = 1200^\circ\text{C}$  mais la température qui atteint le

## Chapitre III : Résultats et discussions

four est  $T = 938^{\circ}\text{C}$ . le composé est de couleur blanche. Il y'a l'apparition des phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hexagonal (P63/mmcE), (00.051.0769).

L'évolution de la formation des phases grenat dans ce composé est mieux par rapport au composé calciné à  $T = 1020^{\circ}\text{C}$ , malgré que la température soit inférieure que celle dans le composé précédant  $T = 938^{\circ}\text{C} < T = 1020^{\circ}\text{C}$ .

Le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  élaboré par la méthode de co précipitation à  $T = 1220^{\circ}\text{C}$ , a une couleur non blanche. On observe l'apparition des phases pérovskites (P) comme des phases majoritaires.

En conclusion sur l'effet de volume et avec l'augmentation de la température : toujours avec deux volumes de  $\text{NH}_5\text{CO}_3$  il y'a une oxydation avec une décomposition des phases grenat aux phases pérovskites qui sont présentées dans les échantillons calcinés à  $T = 1020^{\circ}\text{C}$  et  $T = 1220^{\circ}\text{C}$ . Il y'a un pic en plus de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hexagonal dans le composé calciné à  $T = 1020^{\circ}\text{C}$  par rapport le composé calciné à  $T = 1200^{\circ}\text{C}$ .

Le nombre de molécule pour la même concentration sa change c'est-à-dire la contribution des molécules de l'agent précipitant joue un rôle plus quand -on fait un volume faible.

### III.1.6. Le composé $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 2% Er et Co dopé 2% Er 20% YB :

#### III.1.6.1 Le composé $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 2% Er :

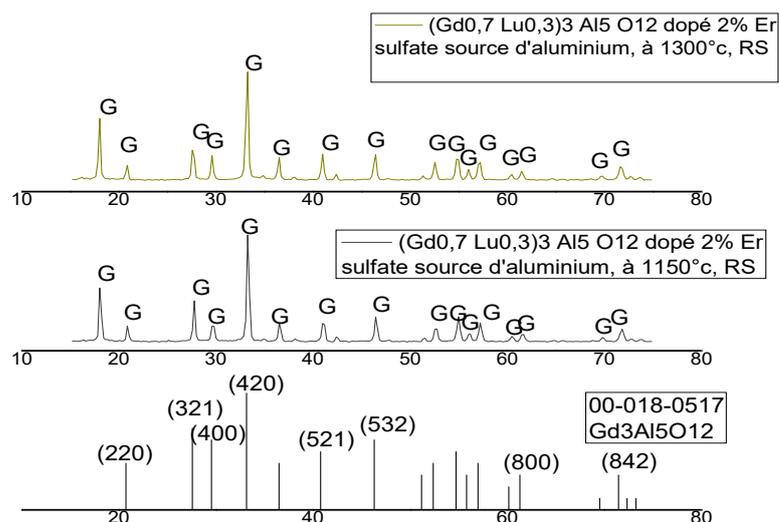


Figure III. 9: le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  dopé 2% Er.

### Chapitre III : Résultats et discussions

(La figure III.9) présente les spectres de DRX de système  $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$  après une synthèse par la méthode co précipitation on utilise la solution de  $NH_4HCO_3$  comme agent responsable à la précipitation ils présentent une tendance de phase grenat en fonction de la température pour une durée de 4 heures. On a dopé avec 2% d'Erbium.

On observe que les deux spectres sont identiques, le composé est mono phasé. La phase grenat (G) est la phase majoritaire dans les deux traitements. Pour  $T= 1500^{\circ}C$  on trouve un pic très intense à  $2\theta= 33.284$ , on trouve aussi ce pic à  $T=1300^{\circ}C$  pour  $2\theta= 33.284$ .

#### III.1.6.2 Le composé $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ Co dopé 2% Er et 20% Yb:

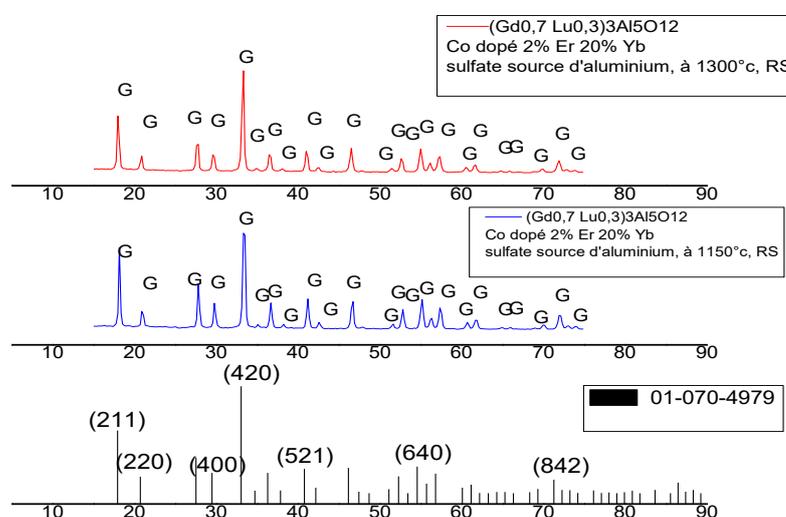


Figure III. 10:Le composé  $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$  Co dopé 2%Er et 20% Yb.

(La figure III.10) présente les spectres de DRX de système  $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$  Co dopé 2%Er et 20% Yb après une synthèse par la méthode Co précipitation on utilise la solution de  $NH_5CO_3$  comme agent responsable à la précipitation ils présentent une tendance de phase grenat en fonction de la température pour une durée de 4 heures.

$(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$  Co dopé 2% Er et 20% Yb traité à  $T= 1150^{\circ}C$  et  $T= 1300^{\circ}C$  pendant 4 heures on a trouvé qu'il contient une seule phase dans les deux traitements c'est la phase grenat (G). On observe que les deux spectres sont identiques les deux plus intense pics dans les deux spectres sont à  $2\theta = 33.481$  et  $2\theta = 33.273$  pour  $T = 1150^{\circ}C$  et  $T= 1300^{\circ}C$  respectivement.

### Chapitre III : Résultats et discussions

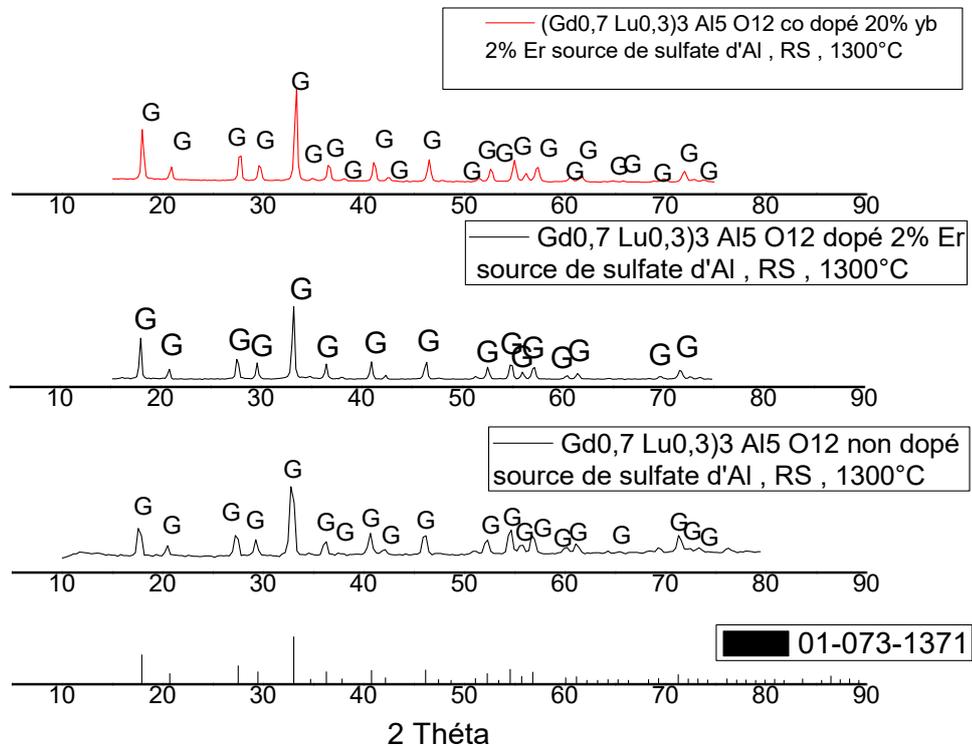


Figure III. 11: le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  non dopé, dopé et co dopé avec les même températures, source d'aluminium et type de versement.

**La figure III.11** présente la DRX de composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  non dopé, dopé 2% Er et Co dopé 20% Yb et 2% Er avec les même autres conditions (température, source d'aluminium et mode de versement). On observe dans les trois spectres que le composé est monophasé (de phase grenat) avec un petit décalage entre les pics des spectres.

## Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III. 2: paramètres de maille et la taille atomique moyenne de  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  dopé 2%Er, Co dopé 2% Er 20% Yb et non dopé.

	$(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 2% Er 18	$(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Co dopé 2% Er et 20% Yb 21	$(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ non dopé15
<b>Les paramètres de maille</b>	$a_{\text{moy}}=12,0600182 \text{ \AA}$	$a_{\text{moy}} = 12,0167456 \text{ \AA}$	$a_{\text{moy}}= 12,1511297 \text{ \AA}$
<b>La taille atomique moyenne AVERAGE SIZE</b>	<b>1.029676</b>	<b>1.020636</b>	<b>1.0302</b>

On a :  $a = 2.49*r + 9.48$

- Pour le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  dopé 2% Er :

$$a = (2.49*1.029676) + 9.48$$

$$a = 12.0366324 \text{ \AA}$$

- Pour le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  Co dopé 2% Er et 20% Yb :

$$a = (2.49*1.020636) + 9.48$$

$$a = 12.02138364 \text{ \AA}$$

- Pour le composé  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  non dopé :

$$a = (2.49*1.0302) + 9.48$$

$$a = 12.045198 \text{ \AA}$$

### III.2 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 calculé les paramètres de maille « a » Tableau-III-3. Les 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.

**Exemple de calcul de paramètre de maille pour composer  $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  source de sulfate d'aluminium voie inverse (RS) à  $T=1130\text{C}^\circ$  pendant 4h) :**

### Chapitre III : Résultats et discussions

On prend le plan (220) correspond au pic de grenat de  $2\theta=20.721$ , et le plan (611) correspond au pic de  $2\theta=46.339$ .

➤ **Suivant le plan (220) :  $2\theta = 20.721$**

$$\Theta = 10.3605$$

$$n = 1$$

$$\lambda = 1.54 \text{ \AA}$$

$$d_{hkl} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \theta}$$

$$d_{hkl} = \frac{1 \cdot 1.54}{2 \sin 10.3605} = 4.2837$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \Rightarrow \quad a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$a = 4.2837 \cdot \sqrt{4 + 4 + 0} \quad \Rightarrow \quad a = 12.1161 \text{ \AA}$$

➤ **Suivant le plan (611) :  $2\theta = 46.339$**

$$\Theta = 23.1695$$

$$n = 1$$

$$\lambda = 1.54 \text{ \AA}$$

$$d_{hkl} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \theta}$$

$$d_{hkl} = \frac{1 \cdot 1.54}{2 \sin 23.1695} = 1.9579$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \Rightarrow \quad a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$a = 1.9579 \cdot \sqrt{36 + 1 + 1} \quad \Rightarrow \quad a = 12.0697 \text{ \AA}$$

Tableau III. 3: les paramètres de maille des composés synthétiser.

### Chapitre III : Résultats et discussions

Le composé	Paramètre de maille a moyenne	Température
(Gd <sub>0.7</sub> Lu <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> source de sulfate (RS).	a <sub>moy</sub> = 12,0779023 Å	T= 1130°C
(Gd <sub>0.7</sub> Lu <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> source de sulfate (NS)	a <sub>moy</sub> = 12,0885757 Å	T= 1150°C
(Gd <sub>0.7</sub> Lu <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> source de sulfate (NS)	a <sub>moy</sub> = 12,1511297 Å	T=1300°C
(Gd <sub>0.7</sub> Lu <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> source de nitrate (RS)	a <sub>moy</sub> = 12,0761037 Å	T = 1150°C
(Gd <sub>0.7</sub> Lu <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> dopé 2% Er	a <sub>moy</sub> = 12,0247919 Å	T= 1150°C
(Gd <sub>0.7</sub> Lu <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> dopé 2% Er	a <sub>moy</sub> = 12,0600182 Å	T = 1300°C
(Gd <sub>0.7</sub> Lu <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	a <sub>moy</sub> = 12,0343527 Å	T = 1030°C
(Gd <sub>0.7</sub> Lu <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> co dopé 2% Er 20% Yb	a <sub>moy</sub> = 11,3277947 Å	T = 1150°C
(Gd <sub>0.7</sub> Lu <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> co dopé 2% Er 20% Yb	a <sub>moy</sub> = 12,0167456 Å	T =1300°C

## CONCLUSION

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

$(\text{Gd Lu})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$ ,  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  non dopé,  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  dopé 2% Er et  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  Co dopé 2% Er et 20% Yb.

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

En premier lieu, nous avons fait la synthèse des composé suivants :  $(\text{Gd Lu})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$ ,  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  non dopé,  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  dopé 2% Er et  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  Co dopé 2% Er et 20% Yb.

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

Le premier composé préparé  $(\text{Gd Lu})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  de composition non stœchiométrique de rapport  $(\text{Gd,Lu})/\text{Al} = 6/5$  est multi phasé, par contre le composé  $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$  est monophasé dans les températures (1150°C et 1300°C). Concernant le dopage par 2% Er et le CO dopage par 2%Er et 20%Yb on a trouvé que le composé est monophasé contient juste la phase grenat (G).

Dans chaque synthèse nous avons changé les conditions suivantes : la température, la type de versement (NS et RS), la source d'aluminium et la stœchiométrie pour voir l'effet de chaqu'un de ces paramètres sur la formation de la phase grenat. Le dopage et le co dopage donnent des très bons résultats, on a trouvé uniquement la phase grenat dans le composé dopé et co dopé. A la fin de cette étude nous sommes arrivés a trouvé que les paramètres suivants : la température, la type de versement (NS et RS), la source d'aluminium et la stœchiométrie jouent un rôle très important pour la formation de la phase Grenat.

Dans ce travail nous avons utilisé une méthode de synthèse de la chimie douce c'est le procédé de (Co précipitation), elle permet d'obtenir des poudres a très base températures de calcination (700°C-1100°C) et des puretés convenantes par rapport à les méthodes de chimie solide.

## Références bibliographiques

- [1]. Aitken RJ, Creely KS, Tran CL, 2004. Nanoparticles : an occupational hygiene review. Sudbury, Suffolk, Grande-Bretagne. HSE, 100p. Page d'accueil visionnée le 2/11/2004. NOUVEAU PROCEDE.
- [2]. Nouveau procédé d'élaboration de micro et nanoparticules d'oxyde de fer en voie sèche : caractérisation, étude du procédé et proposition d'un mécanisme réactionnel, « Mme RIHAB LAKHAL » le jeudi 18 février 2016, thèse doctorat.
- [3]. Thèse doctorat par « IONA MOOG » sur les oxydes de cérium contenant de fer nanostructurés et de morphologies contrôlées.
- [4]: Crystal Structure Stabilization of Gadolinium Aluminum Garnet ( $Gd_3Al_5O_{12}$ ) and Photoluminescence Properties Jinkai Li, Ji-Guang Li<sup>1</sup>, Xiaoli Wu<sup>1</sup>, Shaohong Liu, Xiaodong Li<sup>1</sup>, eXudong Sun.
- [5]: B. Cockayne, "The Uses and Enigmas of the  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  Phase Synthesis," J. Less-Common Met., 144, 119–206 (1985).
- [6]: M. Dubinskii, L. D. Merkle, J. R. Goff, G. J. Quarles, V. K. Castillo, K. L. Schepler, D. Zelmon, S. Guha, L. P. Gonzalez, M. R. Rickey, J. J. Lee, S. M. Hegde, J. Q. Dumm, G. L. Messing, and S. H. Lee, "Processing Technology, Laser, Optical and Thermal Properties of Ceramic Laser Gain Materials," Proc. SPIE, 1–9, 5792 (2005).
- [7]: A. Yoshikawa, H. Ogino, J. H. Lee, M. Nikl, N. Solovieva, N. Garnier, C. Dujardin, K. Lebbou, C. Pedrini, and T. Fukuda, "Growth and Optical Properties of Yb Doped New Scintillator Crystals," Opt. Mater., 24, 275–9 (2003).
- [8]: T. Yanagida, K. Kamada, Y. Fujimoto, Y. Yokota, A. Yoshikawa, H. Yagi, and T. Yanagitani, "Scintillation Properties of Transparent Ceramic and Single Crystalline Nd:YAG Scintillators," Nucl. Instrum. Meth. A, 631, 54–7 (2011).
- [9]: Y. N. Xu and W. Y. Ching, "Electronic Structure of Yttrium Aluminum Garnet ( $Y_3Al_5O_{12}$ )," Phys. Rev. B, 59 [16] 10530–5 (1999).
- [10]: K. R. Brown and D. A. Bonnell, "Segregation in Yttrium Aluminum Garnet: I, Experimental Determination," J. Am. Ceram. Soc., 82 [9] 2423–30 (1999).

- [11]: Xu Y-N and Ching W Y 1999 Phys. Rev. B 59 1053.
- [12]: A. Ikesue, Y. Aung, T. Yoda, S. Nakayama, T. Kamimura, Fabrication and laser performance of polycrystal and single crystal Nd:YAG by advanced ceramic processing, *Optical Materials* 29 (2007) 1289-1294.
- [13]: <http://resource.npl.co.uk/mtdata/alyo.png>
- [14]: D. Askeland, P. Phulé, *The science and engineering of materials*, 2003.
- [15]: J. Alkbro, *Multiphase oxide ceramics in the alumina-yttria system*, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2002.
- [16]: M.T. Portella, P. Montelmacher, A. Bourdon, P. Evesque, J. Duran, J.C. Boltz, *J. Appl. Phys.* 61, 4928 (1987).
- [17]: A. Phunpueok, W. Chewpraditkul, P. Limsuwan, C. Wanarak, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 286, 76-79 (2012)
- [18]: T. Yanagida, K. Kamada, Y. Fujimoto, M. Sygiyma, Y. Furuya, A. Yamaji, Y. Yokota, A. Yoshokava, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* 623, 1020-1023 (2010).
- [19]: G. Menzer, *Die Kristallstruktur von Granat*, *Zeitschrift für Kristallographie* 63 (1926) 157-158.
- [20]: *Elaboration de céramiques transparentes Er YAG : synthèse de poudre par coprécipitation et frittage SPS* Caroline Marlot.
- [21]: <http://resource.npl.co.uk/mtdata/alyo.png>
- [22]: Y. Kalisky, *The physics and engineering of solid-state lasers*, SPIE Publications, 2006  
<https://books.google.dz/books?id=0BFHEev-pMgC&printsec=frontcover&hl=fr>
- [23]: Development of Eu<sup>3+</sup> activated monoclinic, perovskite, and garnet compounds in the Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase diagram as efficient red-emitting phosphors Jinkai Li a , Ji-Guang Li a,b,n , Jing Li a,b , Shaohong Liu a , Xiaodong Li a , Xudong Sun a , Yoshio Sakka b. *Journal of Solid State Chemistry* 206 (2013) 104-112.
- [24]: D.Y. Wang, Y.H. Wang, *J. Alloys Compd.* 425 (2006) L5.  
[http://refhub.elsevier.com/S0022-4596\(13\)00372-1/sbref3](http://refhub.elsevier.com/S0022-4596(13)00372-1/sbref3)

- [25]: Characterization of  $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (Ln=Y, Sm, Eu, Gd, Tb) rare-earth aluminates as novel high-temperature barrier materials Aroa Morán-Ruiza , Karmele Vidala , Aitor Larrañaga , María Isabel Arriortuaa,b.
- [26] : K. Adaika (2015), synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [27] : C. Perca (2007), Structure cristalline et magnétique de pérovskites  $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-d}$  (où  $d=0$  et 0.5), Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay, France.
- [28]: G. A. Smolenskii and V. A. Bokov, J. Appl. Phys, 35, 915, (1964)
- [29]: G. R. Fox and S. B. Krupanidhi, J. Appl. Phys, 74, 1949, (1993)
- [30]: A. Guerrero and J. Bisquert., Current Opinion in Electrochemistry, 2, 144–147, (2017)
- [31] : L. Vasylechko, L. Akselrud et al, Journal of Alloys and Compounds, 297, 46–52, (2000)
- [32] : G. C. Mather, F. M. Figueiredo et al. Inorg. Chem, 47, 921-929, (2008)
- [33] : K. Uusi-Esko, J. Malm et al, Materials Chemistry and Physics, 112, 1029, (2008)
- [34] : : T. Nakamura, M. Misono, T. Uchijima, Y. Yoneda, Nippon Kagaku Kaishi, 1679, (1980).
- [35]: H. Fujito, H. Kunioku, D. Kato et al, J Am Chem Soc, 138, 2082–2085, (2016).
- [36]: S. Li, L. Jing, Materials Research Bulletin, 42, 203–212, (2007).
- [37]: P. Dougier, Journal of Solid-State Chemistry, 14, 247-259, (1975).
- [38]: STRUCTURAL STUDY AND THE EFFECT OF IONIC SIZE OF THE SYSTEMS  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  DOPED ERBIUM. I. Lanez, B. Rekik, M. Derbal, A. Chaib LASICOM Laboratory, Faculty of sciences, Saad Dahleb Blida1 University Received: 26 January 2019 / Accepted: 22 April 2019 / Published online: 01 May 2019.
- [39]: J.-G. Li, X.D. Li, X.D. Sun, T. Ishigaki, Monodispersed Colloidal Spheres for Uniform  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  Red-Phosphor Particles and Greatly Enhanced Luminescence by Simultaneous  $\text{Gd}^{3+}$  Doping, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 11707-16.
- [40]: Y. Yu, Y.D. Zheng, Z.M. Cheng, Ultraviolet emissions from  $\text{Gd}^{3+}$  ions excited by energy transfer from  $\text{Ho}^{3+}$  ions, Journal of Luminescence. 131 (2011) 347–351.

- [41]: Crystal Structure Stabilization of Gadolinium Aluminum Garnet (Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) and Photoluminescence Properties Jinkai Li<sup>1, a</sup>, Ji-Guang Li<sup>1, 2, b</sup>, Xiaoli Wu<sup>1, c</sup>, Shaohong Liu<sup>1, d</sup>, Xiaodong Li<sup>1, e</sup>, Xudong Sun<sup>1</sup>
- [42]: T. Shishido, K. Okamura and S Yajima, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1978, 61, 373
- [43]: J. K. Li, J.-G. Li, Z. J. Zhang, X. L. Wu, S. H. Liu, X. D. Li, X. D. Sun, Y. Sakka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, 95, 931
- [44]: C.-C. Chiang, M.-S. Tsai and M.-H. Hon, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154, J326.
- [45]: J. K. Li, J.-G. Li, X. L. Wu, S. H. Liu, X. D. Li and X. D. Sun, *Key Eng. Mater.*, 2013, 544,
- [46]: N. J. Cherepy, S. A. Payne, S. J. Asztalos, G. Hull, J. D. Kuntz, T. Niedermayr, S. Pimputkar, J. J. Roberts, R. D. Sanner, T. M. Tillotson, E. van Loef, C. M. Wilson, K. S. Shah, U. N. Roy, R. Hawrami, A. Burger, L. A. Boatner and W. S. Choong, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2009, 56, 873
- [47]: J.-G. Li and Y. Sakka, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2015, 16, 014902.
- [48]: J. K. Li, J.-G. Li, J. Li, S. H. Liu, X. D. Li, X. D. Sun and Y. Sakka, *J. Solid State Chem.*, 2013, 206, 104.
- [49]: J. K. Li, J.-G. Li, Z. J. Zhang, X. L. Wu, S. H. Liu, X. D. Li, X. D. Sun and Y. Sakka, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2012, 13, 035007.
- [50]: J. K. Li, J.-G. Li, S. H. Liu, X. D. Li, X. D. Sun and Y. Sakka, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2013, 14, 054201
- [51]: J. K. Li, J.-G. Li, S. H. Liu, X. D. Li, X. D. Sun and Y. Sakka, *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1, 7614
- [52]: Gadolinium Aluminate Garnet (Gd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>): Crystal Structure Stabilization via Lutetium Doping and Properties of the (Gd<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Solid Solutions (x = 0–0.5) Jinkai Li, Ji-Guang Li, Zhongjie Zhang, Xiaoli Wu, Shaohong Liu, Xiaodong Li, Xudong Sun, and Yoshio Sakka. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 [3] 931–936 (2012) DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04991. x.
- [53]: J.-G. Li, J.-H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, S. Takenouchi, and T. Ikegami, “Crystal Phase and Sinterability of Wet-Chemically Derived YAG Powders,” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 108 [5] 439–44 (2000)

- [54]: J.G. Li, T. Ikegami, J.H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 2395–2405.
- [55]: Synthesis of YAG:Ce phosphor via different aluminum sources and precipitation processes C.C. Chiang a,\*, M.S. Tsai b, C.S. Hsiao c, M.H. Hon a,d
- [56] : Nadia Madoui Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs.
- [57] : A.C.Pierre Introduction aux procédés sol-gel science : septima,(1992),p199.
- [58]: Mc.Brandford., MA.Vannice,AppCatal,A Gen 142,(1996),p97.
- [59] : Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres, Audrey Caumont-Potdevin
- [60] : Nadia Madoui, Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels prcurseurs.
- [61] : HAMAM ABDERRAZAK, etude des proprietes physico-chimiques des oxydes de titane obtenus par voie sol-gel, thèse de doctorat, Université 8mai 1945 Guelma.
- [62] : Mohamed BENCHIKHI Le 20 Novembre 2012 Titre : Elaboration par chimie douce et caractérisations de semi-conducteurs nanométriques à base de sulfures (de type CuInS<sub>2</sub>) et d'oxydes (de type CuMoO<sub>4</sub>)
- [63] : Mme GUERBA HADJIRA, Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux mésoporeux de type SBA-15 à propriétés texturales et structurales contrôlées. Application dans la réaction d'oxydation totale de CO et d'époxydation d'éthylène.
- [64]: B.S.a.H.B. Celeste Morris, Department of Chemistry, Northern Kentucky University, [http://www.asdlib.org/onlineArticles/courseware/Bullen\\_XRDIXRD\\_Module\\_Theory\\_Instrument%20Design\\_3.htm](http://www.asdlib.org/onlineArticles/courseware/Bullen_XRDIXRD_Module_Theory_Instrument%20Design_3.htm),
- [65] : Laurent PACCOU, développement d'environnement automatisé pour des applications dans le domaine de l'optique, l'université des Sciences et de Technologies de Lille.
- [66] : université du QUEBEC A MONTREAL développement d'une méthode d'analyse quantitative du quartz dans différentes matrices par diffraction des rayons x com binée à la méthode rietveld par joannie martin.
- [67]: D.H. Yoon, I. Yonenaga, T. Fukuda, N. Ohnishi, J. Cryst. Growth 142 (1994) 339.

[68]: T. Fukuda, P. Rudolph, S. Uda (Eds.), Fiber Crystal Growth from the Melt, Springer, Berlin, 2004.

[69]: synthèse, croissance cristalline et caractérisation de Monocristaux de type  $ab(xO_4)_2$  dopés aux lanthanides. Application : domaine de monophasé et fibre cristaux de

$Li_{1-x}Yb_x(WO_4)_2$ ,  $Li_{1-x}Yb_x(WO_4)_2$  tirés par la technique de Croissance « micro pulling down » pour les applications laser Par : Brahim rekik

[70]: Challenge and study for developing of novel single crystalline

optical materials using micro-pulling-down method. Akira Yoshikawa, Martin Nikl, Georges Boulon, Tsuguo Fukuda

[71]: A. Yoshikawa, B.M. Epelbaum, T. Fukuda, K. Suzuki, Y. Waku, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L55.

[72]: A. Yoshikawa, T. Satonaga, K. Kamada, H. Sato, M. Nikl, N. Solovieva, T. Fukuda, J. Cryst. Growth 270 (2004) 427.

[73]: A.M.E. Santo, B.M. Epelbaum, S.P. Morato, N.D. Vieira Jr., S.L. Baldochi, J. Cryst. Growth 270 (2004) 121.

[74]: A. Yoshikawa, K. Kamada, M. Nikl, K. Aoki, H. Sato, J. Pejchal, T. Fukuda, J. Cryst. Growth 285 (2005) 445

[75]: J-H. Mun, A. Novoselov, A. Yoshikawa, G. Boulon, T. Fukuda,

Mater. Res. Bull. 40 (2005) 1235.

[76]: Iona MOOG, Sur des oxydes de cérium contenant du fer nanostructurés et de morphologies contrôlées.

[77]: Mr. BAHMANI Abdellah Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O.

[78]: Elaboration de céramiques transparentes Er YAG : synthèse de poudre par co-précipitation et frittage SPS Caroline Marlot.

[79]: Taimur Athar, in Emerging Nanotechnologies for Manufacturing (Second Edition), Smart precursors for smart nanoparticles .

[80]: Ajay Vasudeo Rane, Sabu Thomas, in Synthesis of Inorganic Nanomaterials, 2018; Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites.

[81]: Nehari Abdeldjalil thèse soutenue 2011 à l'université Claude Bernard, Lyon France sous titre développement de la croissance cristalline de saphir. A la recherche des meilleures performances du saphir à travers l'optimisation des conditions de tirage.

[82]: Preparation of  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  transparent ceramics. D. Nan, J. Liu, W. Ma & H. Yu. To cite this article: D. Nan, J. Liu, W. Ma & H. Yu (2016): Preparation of  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  transparent ceramics, Materials Research Innovations, DOI: 10.1179/1433075X15Y.0000000048.

[83]: Enhanced photoluminescence property of sulfate ions modified YAG:  $\text{Ce}^{3+}$  phosphor by co-precipitation method QUE Meidan, QUE Wenxiu, ZHOU Ting, SHAO Jinyou, KONG Lingbing. JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 35, No. 3, Mar. 2017, P. 217

[84]: 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).

[85]: C. Chiang, M. Tsai, C. Hsiao, M. Hon, Synthesis of YAG:Ce phosphor via different aluminum sources and precipitation processes Journal of alloys and compounds 416 (2006) 265-269.