

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche scientifique

Université Saad Dahleb Blida 1



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 et caractérisation thermique des matériaux
grenats $(Gd_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$

Présentée par :

BERKANE Nesrine

Soutenu le 18/07/2023 devant le jury composé de :

DERBAL Mourad	Professeur	U. Blida1	Président
KEZZIM Amina	MCB	U. Blida1	Examinatrice
M'ZIANE Mohamed Cherif	MAA	U. Blida1	Promoteur
REKIK Brahim	Professeur	U. Blida1	Co-promoteur

2022/2023

Remerciements :

Mes remerciements vont tout premièrement à dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour terminer ce travail.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de physique chimie des matériaux inorganiques et leurs applications **LPCMIA** du département de physique de l'université **Saad Dahleb Blida**.

J'adresse tout d'abord mes remerciements à Mr **M. M'EZIANE** d'avoir accepté de diriger et encadrer mon travail.

J'adresse mes sincères remerciements à mon Co encadreur monsieur **B. REKIK**, professeur au département de Physique pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués et pour sa patience tout le long de ce mémoire.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres de 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 vifs remerciements vont à Mme **F. BOUAMRA**, la directrice de laboratoire LPCMIA à l'université de Saad Dahleb Blida.

Je remercie aussi tous les autres membres de laboratoire LPCMIA : Monsieur **A. BOUMEDIENNE**, Mme **S. OUIR**, Mme **K. M'HAMMEDI**, et tous les enseignants qui m'encadrent pour leur soutien et conseils pendant ces deux dernières années.

Je voudrais exprimer ma sincère gratitude à Mme **I. LANEZ** qui m'a beaucoup aidé pour la réalisation de ce travail. Mille mercis.

Je tiens à remercier la doctorante **S. HAMZI** du laboratoire **LPCMIA** qui m'a aidé dans ce travail.

Je voudrais également remercier l'ensemble des enseignants de la faculté et particulièrement ceux du département de Physique, Faculté des Sciences de l'Université de SAAD Dahleb Blida pour leur encadrement tout au long de mes cinq années de formation, et tous les étudiants de la promotion Master Physique des Matériaux 2023.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A l'âme de **mon père**, parti trop tôt, qui aurait été honoré d'être présent le jour de ma soutenance, tu seras toujours aimé et jamais oublié. Que dieu le bénisse insh'allah.

A **ma chère mère**, Pour sa grande douceur, son amour et sa grâce inspirante, merci et mille remerciements.

À ma chère sœur

Ahlem, pour son soutien inébranlable et son encouragement et son présence bienveillante qui ont été une source de réconfort dans les moments les plus difficiles

À mon frère

Abdenmour, pour son soutien indéfectible et son encouragement constant.

A mes chères amies

Chiraz, Nour el Houda, Il est difficile d'exprimer autant d'amour, mais laissez-moi dire que j'ai vraiment été béni d'avoir des copines comme vous.

À **ma famille**

L'honneur de la continuité de la vie, souvenirs du passé, joies du présent, et espoir d'avenir.

Résumé :

Notre étude est consistée à synthétisé et caractérisée des matériaux grenats $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a base des lanthanides (Ln=Gd, Lu) pour étudier des propriétés structurales et thermiques, ont été synthétisé par la méthode de Co-précipitation en utilisant des oxydes métalliques.

Nous avons préparé le nitrate de gadolinium et nitrate de lutécium à partir des oxydes des lanthanides comme matière première, et nous avons synthétisé le composé $(\text{Gd}_{0,7}\text{Lu}_{0,3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ non dopé et dopé 2% Er à différentes conditions comme : la température de synthèse et l'agent responsable a la précipitation.

Pour cette étude, nous avons fait une analyse par une diffraction des rayons X des structures cristallines de nos composés. Nous avons utilisé le logiciel "X'Pert HighScore Plus" qui nous a permis de trouver la phase la plus probable des matériaux synthétisés.

Les méthodes d'analyses utilisées dans ce travail sont la diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle(ATD) et thermogravimétrie(ATG).

Mots clés : Grenats, Co-précipitation, Diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle(ATD) et thermogravimétrie(ATG).

المخلص :

تتمثل دراستنا في تصنيع وتوصيف مواد العقيق $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ القائمة على اللانثانيدات ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Lu}$) ، لدراسة الخصائص الهيكلية والحرارية، والتي تم تصنيعها بواسطة طريقة الترسيب المشترك باستخدام أكاسيد المعادن.

قمنا بإعداد نترات الجادولينيوم ونترات اللوتيسيوم من أكاسيد اللانثانيد كمادة خام، وقمنا بتصنيع المركبات $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ و $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ الغير مطعمة والمطعمة بنسبة 2٪ من Er في ظل ظروف مختلفة مثل: درجة حرارة التركيب والعامل المسؤول عن الترسيب.

لهذه الدراسة، أجرينا تحليلاً بواسطة حيود الأشعة السينية للهياكل البلورية لمركباتنا. استخدمنا برنامج X Pert HighScore Plus الذي سمح لنا بالعثور على المرحلة الأكثر احتمالية من المواد المصنعة.

الأساليب التحليلية المستخدمة في هذا العمل هي حيود الأشعة السينية، التحليل الحراري التفاضلي (DTA) والتحليل الحراري (GTA) .

الكلمات الرئيسية: العقيق، الترسيب المشترك، حيود الأشعة السينية، التحليل الحراري التفاضلي (DTA) والتحليل الحراري (GTA) .

Abstract:

Our study consists of synthesizing and characterizing the thermal properties of $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet materials based on lanthanides ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Lu}$), were prepared by the Co-precipitation. Our study consists in synthesizing and characterizing $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet materials based on lanthanides ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Lu}$) to study structural and thermal properties, were synthesized by the co-precipitation method using metal oxides.

We prepared gadolinium nitrate and lutetium nitrate from lanthanide oxides as raw material, and we synthesized the compound $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ not doped and doped 2% Er under different conditions such as: the synthesis temperature and the agent responsible for the precipitation.

For this study, we made an analysis by X-ray diffraction of the crystalline structures of our compounds. We used the X'Pert HighScore Plus software which allowed us to find the most probable phase of the synthesized materials.

The analytical methods used in this work are X-ray diffraction, differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (GTA).

Keywords: Garnets, Co-precipitation, X-ray diffraction, differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (GTA).

TABLES DES MATIERE

Liste des symboles	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	01

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

I.1. Introduction	03
I.2. Les oxydes de terres rares	03
I.2.1. Représentation des terres rares	03
I.2.2. Les oxydes Ln ₂ O ₃	04
I.2.2.1. L'oxyde de gadolinium(III)	04
I.2.2.2. L'oxyde de lutécium(III)	05
I.2.2.3. L'oxyde d'erbium(III)	05
I.2.2.4. L'oxyde d'aluminium(III)	05
I.3. Propriétés des matrices grenats et pérovskites.....	06
I.3.1. La structure monoclinique LnAM	06
I.3.2. La structure pérovskite LnAP	07
I.3.3. La structure grenat cubique LnAG	08
I.3.3.1. La structure cristallographie	08
I.3.3.2. Diagramme de phase du système Ln ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	10
I.3.4. Propriétés thermiques du YAG.....	11
I.4. Le composé (Gd, Lu)AG :Er.....	13
I.4.1. Le composé Ln ₃ Al ₅ O ₁₂	13
I.4.2. Dopage de LnAG	14
I.4.3. Analyse thermique du composé (Gd, Lu) ₃ Al ₅ O ₁₂	15
I.5. Généralité sur les méthodes de synthèse.....	15
I.5.1. La méthode sol-gel	16
I.5.1.1. Définition.....	16
I.5.1.2. Les voies de la méthode	17
I.5.1.3. Les avantages de la méthode sol-gel	17

I.5.2. Co-précipitation	17
I.5.2.1. Définition	17
I.5.2.2. Les voies de la synthèse	17
I.5.2.3. Les types de la méthode	18
I.5.2.4. Les grands paramètres de synthèse.....	19
I.5.2.5. Les avantages de la Co-précipitation	19
I.6. Conclusion	19

Chapitre II : PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Les étapes de la synthèse par la méthode de Co-précipitation	21
II .2. Matériel utilisé	22
II .3. Produits utilisés	26
II .4. Synthèse de $(\text{Gd Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ par Co-précipitation	27
II.4.1. Préparation des sels métalliques	27
II.4.1.1. Les nitrates des lanthanides	27
II.4.2. La synthèse des grenats	28
II.4.2.1. Synthèse des grenats $(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1300°C	28
II.5. Les techniques expérimentales de caractérisation	33
II.5.1. Diffraction des rayon X	33
II.5.1.1. Appareillage et principe	33
II.5.1.2. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre	34
II.5.1.3. Principe d'obtention des spectres	35
II.5.1.4. Mesure des paramètres structuraux	35
II.5.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	36
II.5.2.1. Principe	36
II.5.2.2. Courbe DSC	37
II.5.3. Analyses thermogravimétriques (ATG –DTG)	38
II.5.3.1. Principe	38
II.5.3.2. Transformation endothermique	39
II.5.3.3. Transformation exothermique	39
II.5.4. Etude de la micro-dureté	40

II.5.4.1. Principe	40
II.5.4.2. Procédure de la micro-dureté	40

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Etude structurale par diffraction des rayons X	44
III.1.1. formation des phases	44
III.1.2. Effet de température de composé $(Gd_{0,7}Lu_{0,3})_3Al_5O_{12}$	44
III.1.3. Effet de l'agent précipitant de composé $(Gd_{0,7}Lu_{0,3})_3Al_5O_{12}$ à $T=1300^{\circ}C$	47
III.1.4. Effet de concentration de Gd sur la formation des composé $(Gd_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$ à $T=1300^{\circ}C$	48
III.1.5. L'effet de dopage en Erbium sur la formation de la phase $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$	49
III.1.6. Effet de l'agent de composé $(Gd_{0,7}Lu_{0,3})_3Al_5O_{12}$ dopé 2% Er à $T=1300^{\circ}C$	50
III.2. Etude thermique (ATG- ATD).....	50
III.3. Résultats de la micro-dureté	55
III.3.1. L'effet de la température sur la phase $(Gd_{0,7}Lu_{0,3})_3Al_5O_{12}$	55
III.3.2. L'effet de dopage sur la phase $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$	56
III.3.3. L'effet de l'agent précipitant sur la phase $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ dopé 2% Er.....	57
Conclusion générale.....	58
Références	59

Liste des abreviations

a: Paramètre de maille

AHC: Hydrogénocarbonate d'ammonium NH_5CO_3

ATD: Analyses Thermique Différentielle

ATG: Analyses Thermogravimétrique

AW: L'hydroxyde d'ammonium NH_4OH

d_{hkl} : Distance inter réticulaire

DRX: Diffraction des rayon X

JCPDS: Joint Commitee On Powder Diffraction Standard

G: La structure grenat

Ln: Lanthanide

LnAG: Lanthanide Aluminium Grenat

LnAM: Lanthanide Aluminium Monoclinique

LnAP: Lanthanide Aluminium Pérovskites

M: La structure monoclinique

R: Les oxydes de lanthanide

Sol-gel: Solution gel

P: La structure Pérovskites

YAG: Yttrium Aluminium Grenat

Liste des figures

Figure I.1 : Rayons ioniques (coordenance 6) des ions Y^{3+} et Ln^{3+}	03
Figure I.2 : Présentation schématique des deux sites de coordination des ions Ln^{3+} dans la structure cubique.....	04
Figure I.3 : Structure monoclinique de Gd_2O_3	05
Figure I.4 : La structure hexagonale stable de α - Al_2O_3	06
Figure I.5 : a) Structure cristalline de LnAM; b) visualisation de l'unité de formule avec coordination polyédrique des atomes Ln et Al dans le plan a-c	07
Figure I.6 : Schéma des compositions de pérovskites.....	07
Figure I.7 : Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale. (a) atome A à l'origine de la maille cubique, (b) atome B à l'origine, octaèdres BX_6 représentés.....	08
Figure I.8 : La structure cristalline de LnAG avec représentation des différents polyèdres de coordination : (a) site octaédrique, (c) site dodécaédrique et (d) site tétraédrique.....	09
Figure I.9 : Diagramme binaire du système Ln_2O_3 - Al_2O_3	10
Figure I.10 : ATG-ATD sous air des précurseurs obtenus par Co-précipitation.....	12
Figure I.11 : ATD/TG du composé $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ non dopé.....	12
Figure I.12 : Trois spectres DRX des précurseurs calcinés à différents température.....	13
Figure I.13 : Configuration dodécaédrique des ions O^{2-} autour de l'ion dopant Er^{3+} dans la structure grenat (deux angles de vue différents).....	14
Figure I.14 : Courbes ATD/ATG de $(Gd, Lu)_3Al_5O_{12}$ dopé terres rares.....	15
Figure I.15 : Etapes de la voie de synthèse sol-gel	16
Figure I.16 : Variation du ratio Y:Al du précipité dans le cas d'une synthèse par voie directe (a) et par voie inverse (b).....	17
Figure II.1 : La balance de type Sartorius	22
Figure II.2: Mortier et pilon en agate.....	22
Figure II.3: Agitateur magnétique.....	23
Figure II.4: Etuve de type CARBOLITE PF 60	23
Figure II.5: Creuset en alumine	24
II.6: Four tubulaire de marque CARBOLITE	24
Figure II.7: Régulateur de la gamme Eurotherm 3216 PID de marque CARBOLITE.....	25
Figure II.8: PH mètre.....	25
Figure II.9 : précurseurs utilisée dans la synthèse des grenats. (a) $Gd(NO_3)_3$ et $Lu(NO_3)_3$, (b) $Al(NO_3)_3$, (c) NH_5CO_3 , (d) Er_2O_3 et (e) NH_4OH	26
Figure II.10 : $Ln_2O_3 + NHO_3$ pendent le traitement thermique $80^\circ C$ (a) et après le séchage (b)	27

Figure II.11 : Ln (NO ₃) ₃ après le broyage.....	27
Figure II.12 : La masse des matières première.....	28
Figure II.13 : Solution des précurseurs + 100ml l'eau distillé	29
Figure II.14 : solution d'agent précipitant sous l'agitation.....	29
Figure II.15 : mélange d'agent et la solution des précurseurs	30
Figure II.16 : les étapes de lavage et filtration.....	30
Figure II.17 : la poudre obtenue après 24h de séchage.....	31
Figure II.18 : broyage et pesage de la poudre.....	31
Figure II.19 : Le traitement thermique utilisé pour la préparation de composé (Gd _{0,8} Lu _{0,2}) ₃ Al ₅ O ₁₂	32
Figure II.20 : L'étape de calcination.....	32
Figure II.21 : la poudre après calcination	32
Figure II.22 : diffractomètre des rayon X	34
Figure II.23 : Schéma de diffraction de Bragg	35
Figure II.24 : Largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction des rayons X.....	36
Figure II.25 : la courbe de DSC.....	37
Figure II.26 : Principe de fonctionnement du système ATD	38
Figure II.27 : Appareille de ATG et DSC.....	39
Figure II.28 : Courbe obtenue par ATD.....	40
Figure II.29 : (a) : Presse hydraulique. (b) : Pastille pour la mise en forme de poudres.....	41
Figure II.30 : Micro-duromètre.....	41
Figure II.31 : Empreinte laissée par l'indenteur d'un essai micro-dureté Vickers.....	42
Figure II.32 : principe de micro-dureté.....	42
Figure III.1 : Spectre DRX de composé (Gd _{0,7} Lu _{0,3}) ₃ Al ₅ O ₁₂ calcinées à deux températures différentes pendant 4h.....	44
Figure III.2 : Spectre DRX de composé (Gd _{0,7} Lu _{0,3}) ₃ Al ₅ O ₁₂ calcinées à T=1300°C pendant 4h avec deux agents précipitant différentes.....	47
Figure III.3 : Spectre DRX de composé (Gd _x Lu _{1-x}) ₃ Al ₅ O ₁₂ calciné à T=1300°C avec différents concentration.....	48
Figure III.4 : Le composé (Gd _{0,8} Lu _{0,2}) ₃ Al ₅ O ₁₂ non dopé et dopé 2% Er calciné à T=1300°C pendant 4h.....	49
Figure III.5 : Spectre de DRX de (Gd _{0,8} Lu _{0,2}) ₃ Al ₅ O ₁₂ dopé Er avec différent agent précipitant.....	50
Figure III.6 : ATD-ATG de composé (Gd _{0,7} Lu _{0,3}) ₃ Al ₅ O ₁₂ avec l'agent NH ₄ OH.....	51
Figure III.7 : ATD-ATG de composé (Gd _{0,8} Lu _{0,2}) ₃ Al ₅ O ₁₂ avec l'gent NH ₅ CO ₃	51

Figure III.8 : ATD-ATG de composé $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ dopé 2% Er avec l'agent NH_4OH ...51

Figure III.9 : ATD-ATG de composé $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ dopé 2% Er avec l'agent NH_5CO_3 ..52

Figure III.10 : ATD-ATG de composé $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ calciné à $1300^\circ C$ avec l'agent NH_5CO_352

Liste des tableaux

Tableau I.1: Caractéristiques des sites atomiques de la matrice $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	10
Tableau I.2 : un résumé principales propriété thermique du YAG.....	12
Tableau II.1 : précurseurs utilisés pour la synthèse de compos.....	26
Tableau II.2: la masse molaire des oxydes de lanthanides Ln_2O_3 (Ln=Gd, Lu).....	27
Tableau II.3 : produits utilisés pour la synthèse des grenats.....	28
Tableau II.4 : Mesure de PH pendant la synthèse de NH_5CO_3	31
Tableau II.5 : tableau récapitulatif des échantillons synthétisés par la méthode de Co-précipitation.....	33
Tableau III.1 : paramètres de maille en fonction de la température des composés synthétisés.....	46
Tableau III.2 : les paramètres obtenus par les analyses thermiques ATG/ATD.....	53
Tableau III.3 : les duretés obtenues de composé $(\text{Gd}_{0,7}\text{Lu}_{0,3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ après différents température.....	55
Tableau III.4 : les valeurs de micro-dureté de composé $(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Dopé Er et non dopé dans 4 points.....	56
Tableau III.5 : les valeurs de micro-dureté de composé $(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 2% Er avec deux différents agents précipitants dans 4 points.....	57

Introduction générale :

La science des matériaux est un domaine qui traite la découverte, le développement et la caractérisation des matériaux, ou même la synthèse de nouveaux matériaux. Au cours des dernières années, les recherches scientifiques s'orientent de plus en plus vers l'élaboration et l'étude des grenats à base des lanthanides. Cette recherche répond au besoin de conférer aux matériaux des nouvelles propriétés, afin d'améliorer leurs performances.

Les grenats forme des principales familles des minéraux du groupe néosilicates de formule $(A_xB_{1-x})_3Al_5O_{12}$ (A, B = terres rares), présentent des propriétés optiques et thermiques très intéressantes. Les grenat aluminate de lanthanide $Ln_3Al_5O_{12}$, notés LnAG ont été utilisé dans plusieurs domaines grâce à ses exceptionnelles propriétés : sa grande stabilité chimique, ses bonnes propriétés optiques et sa grande résistance au fluage thermique à haute température [1].

Les poudres de LnAG (Ln =Gd, Lu) sont largement élaborées par la méthode de Co-précipitation qui consiste à faire mélanger à haute température les 3 oxydes métalliques correspondants. Les avantages de ce type de ce procédé est la température faible de réaction, le temps de chauffage qui est très court et la facilité de contrôler la taille des particules [2].

Dans cette étude de mémoire de Master, on a synthétisé des composés grenats à base de Gadolinium et Lutécium $(Gd_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$, non dopés et dopés par l'erbium pour un objectif d'étudier les propriétés structurales et thermiques des composés élaborés.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres qui sont organisés comme suit :

Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les grenats de terres rares : la structure cristallographique, les différentes phases liées à la matrice LnAG, les propriétés thermiques ainsi que les différentes méthodes d'élaboration des grenats.

Le deuxième chapitre décrit le protocole expérimental de synthèse de nos échantillons qui est basé sur la méthode de Co-précipitation. Les techniques de caractérisations structurales, mécanique et thermique.

Le dernier chapitre donne la présentation des résultats obtenus lors de la caractérisation structurale et thermique des échantillons ainsi que l'interprétation et la discussion de ces résultats.

CHPITRE I: ETAT DE L'ART

I.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter une vue générale sur les grenats à base de Gadolinium et Lutécium dopé terres rares et non dopé et les phases intermédiaires et quelque propriétés thermiques ainsi que la méthode d'élaboration à travers une recherche bibliographique, nous commençons par une présentation des terres rares.

I.2. Les oxydes de terres rares :

I.2.1. Représentation des terres rares :

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides constitué de quinze éléments dont le numéro atomique varie de $Z = 57$ (lanthane) au $Z = 71$ (lutécium), situés tous dans une même ligne du tableau périodique, auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines, L'yttrium (Y) et le scandium (Sc)[3].

L'yttrium (colonne IIIb, 5^{ème} période) se trouve dans le tableau périodique immédiatement au-dessus dans lanthanides, ayant la même valence, le même rayon ionique (**figure I.1**), et la même électronégativité que le dysprosium et l'erbium [4,5] ; il possédera les mêmes propriétés chimiques que ces derniers.

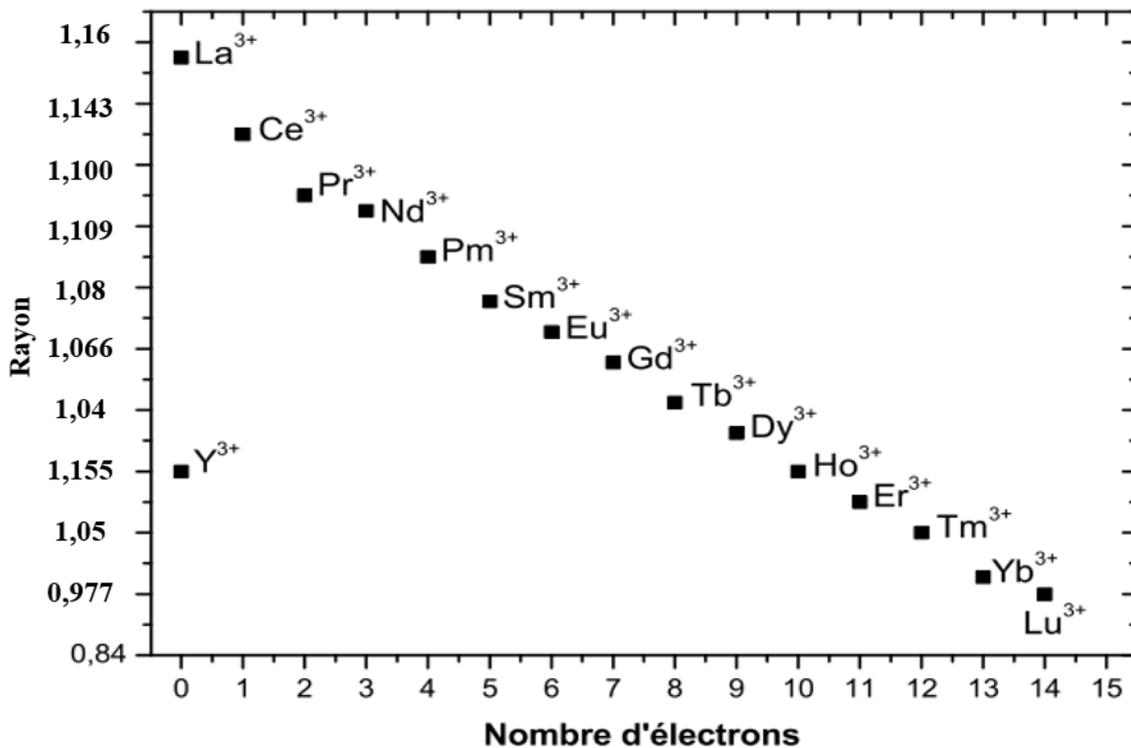


Figure I.1 : Rayons ioniques (coordination 8) des ions Y^{3+} et Ln^{3+} [6].

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

Tous les lanthanides possèdent trois électrons sur les deux orbitales 5s et 6s de volumes relativement grands. Ces trois électrons seront donc très sollicités par les influences extérieures, et participeront toujours aux liaisons chimiques formées avec les atomes voisins. Ainsi s'explique le fait que la valence 3 soit l'état normal des lanthanides dans leurs combinaisons (excepté quelques cas particuliers). L'yttrium sera exclusivement trivalent dans les liaisons chimiques [7].

I.2.2. Les oxydes Ln_2O_3 :

Les oxydes sont des composés chimiques qui contiennent de l'oxygène et d'autres éléments. Les oxydes peuvent être formés par une réaction entre un élément et l'oxygène de l'air. La plupart des minéraux connus sur terre sont fait des oxydes. Beaucoup d'oxydes ont une grande importance, le plus important est le monoxyde de dihydrogène (H_2O).

Selon le composé associé à l'oxygène et son degré d'oxydation, l'oxyde est cristallin avec une structure qui varie d'une forte ionicité à des solides semi-conducteurs.

Les oxydes ont une structure, en générale, cristalline (cubique ou monoclinique), bien que certains soient amorphes comme le verre. Dans les oxydes cristallisés, les liaisons entre les atomes sont partiellement ioniques.

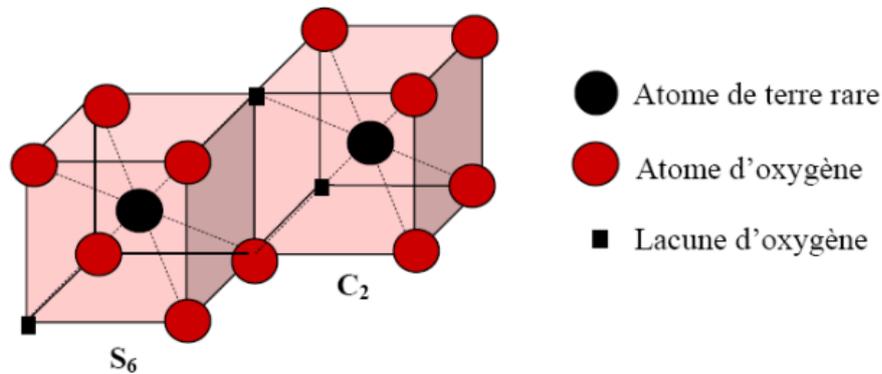


Figure I.2 : Présentation schématique des deux sites de coordination des ions Ln^{3+} dans la structure cubique [8].

I.2.2.1. L'oxyde de gadolinium (III) :

L'oxyde de gadolinium est un composé inorganique qui contient du gadolinium et de l'oxygène, avec la formule chimique Gd_2O_3 , celui-ci faisant partie de la famille de terres rares. Il est généralement trouvé sous forme de poudre blanche ou jaune pâle, et est insoluble dans l'eau. L'oxyde de gadolinium possède principalement deux structures cristallines particulières. La première est cubique simple et la seconde structure découverte pour ce composé

est monoclinique [9] (figureI.3). À température ambiante, la forme cubique est la plus stable des deux.

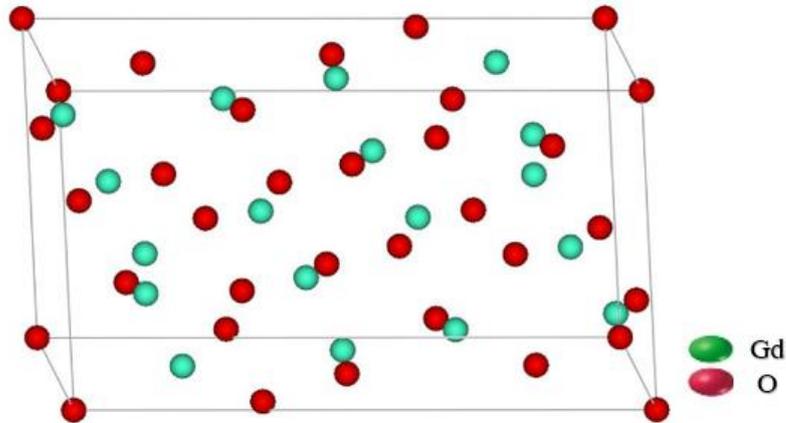


Figure I.3 : Structure monoclinique de Gd_2O_3

I.2.2. 2. L'oxyde de lutécium (III) :

L'oxyde de lutécium est un composé chimique de formule Lu_2O_3 . C'est du lutécium sesquioxyde. C'est une poudre blanche qui s'est cristallisée dans le système cubique. Il a un coefficient d'absorption des rayons X élevé, ce qui le rend attrayant comme scintillateur pour les détecteurs médicaux [10]. Il est utilisé dans diverses applications, notamment comme matériau de phosphore pour les écrans plats, dans les catalyseurs chimiques et les additifs pour les verres optiques.

I.2.2.3. L'oxyde d'erbium (III) :

L'oxyde d'erbium est un composé chimique de formule Er_2O_3 , se présente sous la forme de poudre ou de cristaux roses. Il cristallise principalement sous forme cubique, mais sous certaines conditions, il prend une forme hexagonale [11]. Il est utilisé comme dopant dans les fibres optiques pour amplifier les signaux de lumière, ainsi que dans les verres optiques, les lasers et les matériaux magnétiques. Il est également utilisé dans les réacteurs nucléaires comme absorbant de neutrons et dans les alliages pour améliorer les propriétés mécaniques.

I.2.2. 4. L'oxyde d'aluminium (III) :

L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) présente différentes variétés allotropiques métastables dans les conditions normales de température et de pression, les hydrates d'alumine, les alumines de transition et l'alumine α . L'alumine alpha ($\alpha-Al_2O_3$) est la phase la plus stable, de la structure corindon, compte de nombreux polymorphes (α , γ , κ , δ , η , θ , χ , ...) que l'on nomme aussi alumines de transition en raison de leur apparition successive lors de la déshydratation des

hydroxydes d'aluminium. L'alumine stable α cristallise selon une structure rhomboédrique. Son groupe d'espace est $R\bar{3}c$ avec comme paramètres de mailles $a = 4,75 \text{ \AA}$ et $c = 12,97 \text{ \AA}$. Le sous réseau d'oxygène est décrit par une structure hexagonale compacte d'ions oxygène occupant les positions 18c. Les cations Al^{3+} occupent 2/3 des sites octaédriques 12c [12].

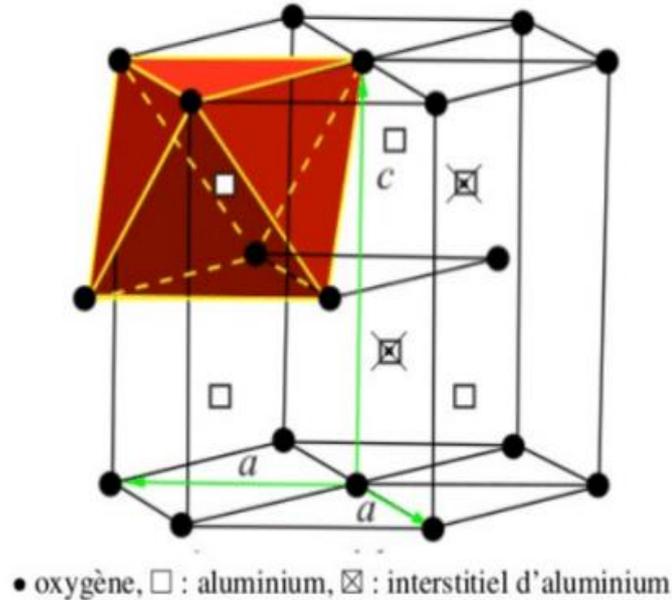


Figure I.4 : La structure hexagonale stable de α - Al_2O_3 [13]

I.3. Propriétés des matrices grenats et pérovskites :

Le système $Ln_3Al_5O_{12}$ ($Ln = Gd, Lu$) présente deux phases : Al_2O_3 et Ln_2O_3 , ainsi que trois phases intermédiaires :

- 1- LnAM (Lanthanide Aluminium Monoclinique : $Ln_4Al_2O_9$)
- 2- LnAP (Lanthanide Aluminium pérovskites : $LnAlO_3$)
- 3- LnAG (Lanthanide Aluminium grenat : $Ln_3Al_5O_{12}$)

I.3.1. La structure monoclinique LnAM :

Grenats monoclinique $Ln_4Al_2O_9$ (LnAM) cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace : $P2_1/C$) [14]. Les atomes d'aluminium Al^{3+} sont coordonnés à quatre atomes d'oxygène O^{2-} et les atomes Ln^{3+} sont coordonnés à six ou sept atomes d'oxygène, avec symétrie de site C_1 [15]. La structure de $Ln_4Al_2O_9$ contient deux environnements AlO_4 différents, quatre Ln (deux LnO_6 et deux LnO_7), et neuf sites d'oxygène distincts pouvant être décrits comme quatre OLn_3Al , deux OLn_2Al , deux OLn_4 et un OLn_2Al_2 [16].

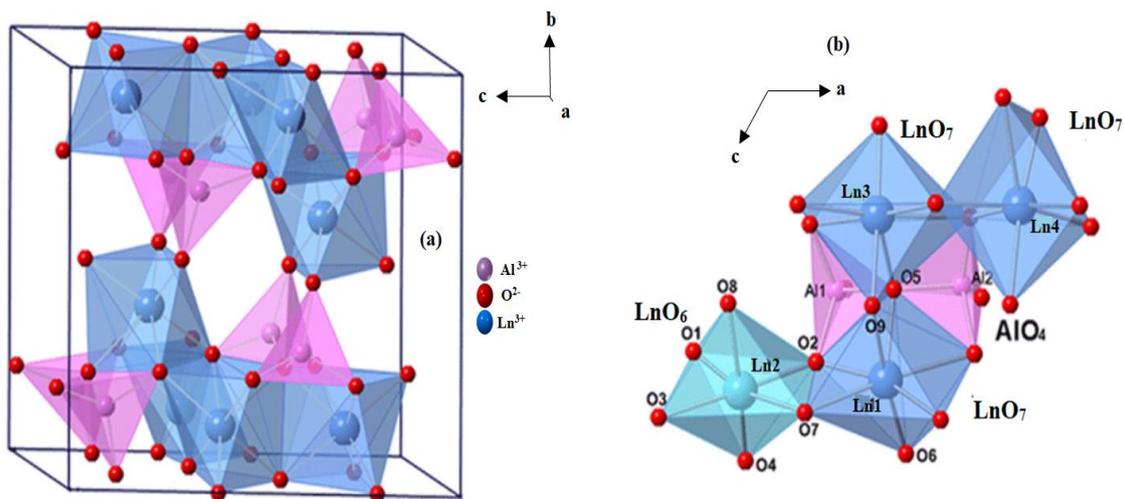


Figure I.5 : a) Structure cristalline de LnAM; b) visualisation de l'unité de formule avec coordination polyédrique des atomes Ln et Al dans le plan a-c [17]

Le LnAM a été formé par une réaction directe des composants Ln₂O₃ et Al₂O₃. Selon la formule : $2\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$

I.3.2. La structure pérovskites LnAP :

La structure pérovskite est la structure apparentée à celle de l'oxyde de titane et de strontium (SrTiO₃), est décrite par une maille cubique de groupe d'espace Pm3m [18]. Les pérovskites ont pour formule générale ABX₃, A et B sont deux cations de rayons ioniques très différents (les atomes A sont plus grands que les atomes B) ou A est un alcalin, un alcalino-terreux ou terres rares (Ca, Sr, Ba ou le Pb et /ou un élément trivalent comme un lanthanide ou le bismuth), B un métal de transition comme le manganèse et X un anion (généralement l'oxygène) [18] (Figure 1.6).

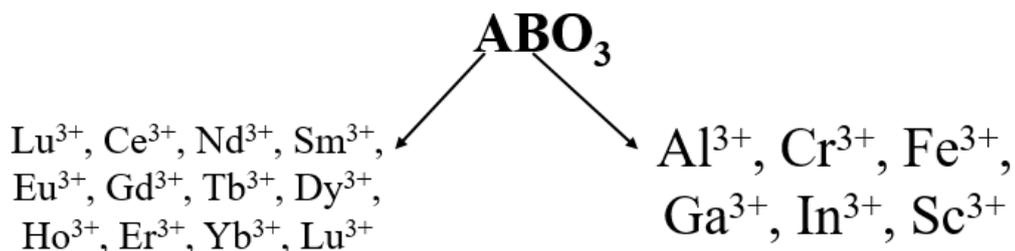


Figure I.6 : Schéma des compositions de pérovskites

La structure idéale est cubique simple dans laquelle les cations A sont entourés par 12 anions dans une coordination cubo-octaédrique, tandis que les cations B sont entourés par 6 anions

dans une coordination octaédrique. Les anions X sont entourés par 2 cations B et 4 cations A (**Figure I.7**) [19].

Dans une structure idéale cubique où tous les atomes voisins se touchent, un cation B donné est séparé de ses six proches voisins O par une distance ($d_{B-O} = a/2$ ou a est le paramètre de maille), alors que celle reliant chaque atome A à ses douze voisins X ($d_{A-X} = a\sqrt{2}/2$).

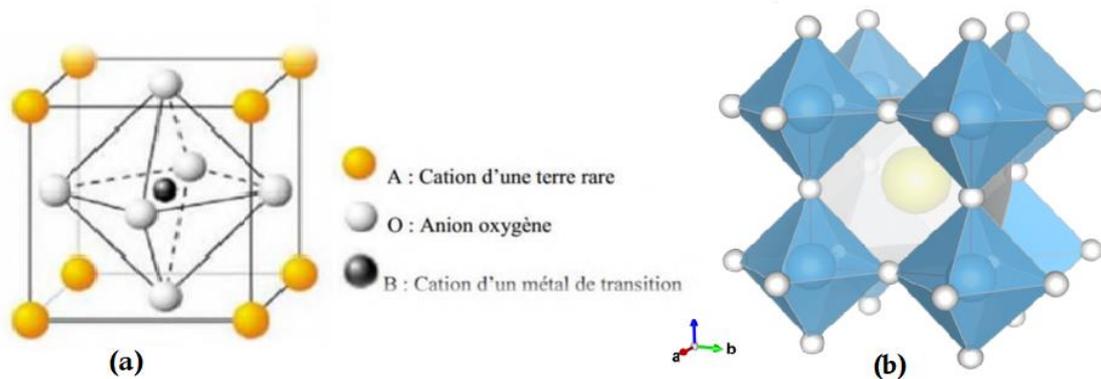


Figure I.7 : Représentation schématique d'une maille de la structure pérovskite idéale. (a) atome A à l'origine de la maille cubique, (b) atome B à l'origine, octaèdres BX_6 représentés

I.3.3. La structure grenats cubique LnAG :

I.3.3.1. La structure cristallographie :

Grenats cubique, dans la formule générale est $Ln_3Al_5O_{12}$ (LnAG : lanthanide et Y) de groupe d'espace $Ia3d$ [20] et cristallise dans un système cubique avec un paramètre de maille de 12 \AA [21], est un composé de trois polyèdres d'oxygène.

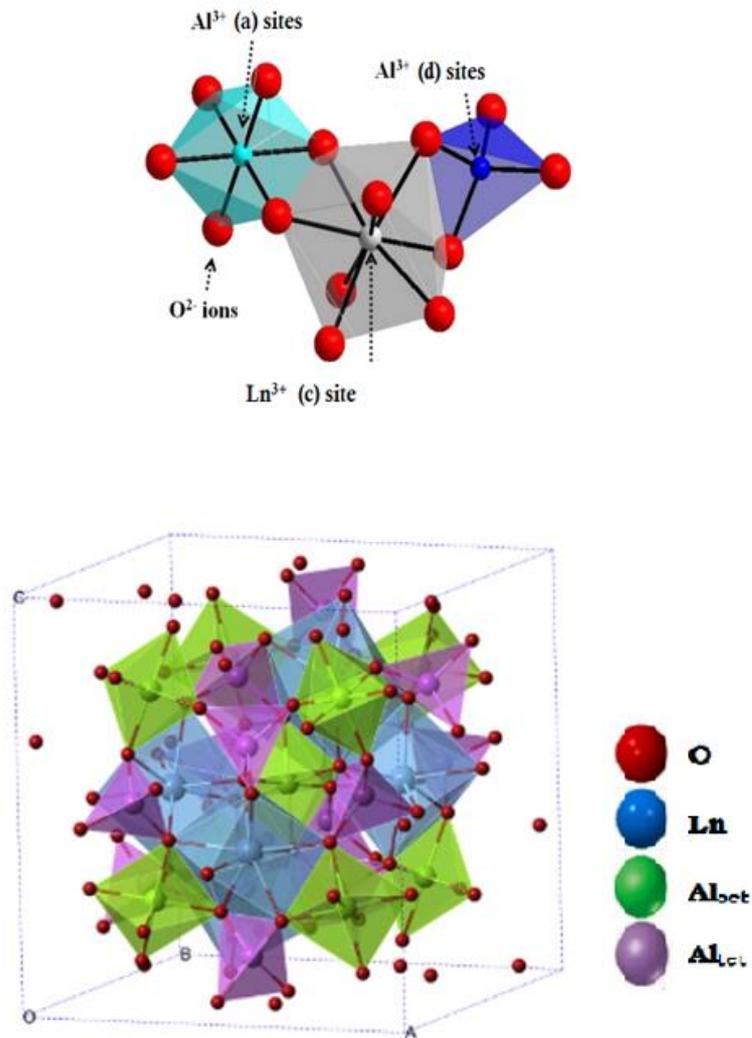


Figure I.8 : La structure cristalline de LnAG avec représentation des différents polyèdres de coordination : (a) site octaédrique, (c) site dodécaédrique et (d) site tétraédrique [22].

La maille cubique élémentaire du grenat d'aluminium est schématisée sur la Figure I.8. Il contient huit motifs formulaires (160 atomes) [23]. Dans cette structure cubique tous les oxygènes sont identiques et se trouvent dans la position générale « h » (notation de Wyckoff) au nombre de 96 atomes par maille élémentaire. Les ions Ln³⁺ occupent des sites dodécaédriques « c » (24 atomes par maille élémentaire) tandis que les ions Al³⁺ se trouvent dans deux sites différents octaédriques « a » (16 atomes par maille élémentaire) et tétraédriques « d » (24 atomes par maille élémentaire) dans le réseau [23].

En effet, un réseau tridimensionnel est formé par les atomes d'oxygène. Ce réseau contient trois types de sites : des sites dodécaédriques, tétraédriques et octaédriques, ayant respectivement les symétries D₂, S₄ et C_{3i} [24-26]. Ces polyèdres présentent une distorsion : les octaèdres sont allongés tandis que les tétraèdres sont comprimés. Les ions lanthanides occupent les sites dodécaédriques (c), qui sont entourés de huit voisins. Les ions aluminium, quant à eux, se

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

répartissent entre les deux autres types de sites. Plus précisément, 60% des ions aluminium occupent les sites tétraédriques, tandis que les 40% restants se trouvent dans les sites octaédriques [27].

Le tableau suivant regroupe les caractéristiques des différents sites atomiques, décrits pour la structure du LnAG.

Tableau I.1: Caractéristiques des sites atomiques de la matrice $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Atome	Position Wyckoff	Positions atomiques	Nature et symétrie du site	Nombre de coordination
O	96 h	(-0,02985 ; 0,05056 ; 0,14878) (-0,3042 ; 0,5095 ; 0,1495)	C1	
Al _{octa}	16 a	(0 ; 0 ; 0)	Octaédrique; C3i	6
Al _{tétra}	24 d	(3/8 ; 0 ; 1/4)	Tétraédrique ; S4	4
Ln	24 c	(1/8 ; 0 ; 1/4)	Dodécaédrique ; D2	8

I.3.3.2. Diagramme de phase du système $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$:

La matrice $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ est l'une des trois phases cristallines issues du système pseudo-binaire $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [28], les deux autres phases étant LnAlO_3 (LnAP) et $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (LnAM), voir le diagramme binaire établi par Abell ses collaborateurs [29] représenté sur la figure I.9.

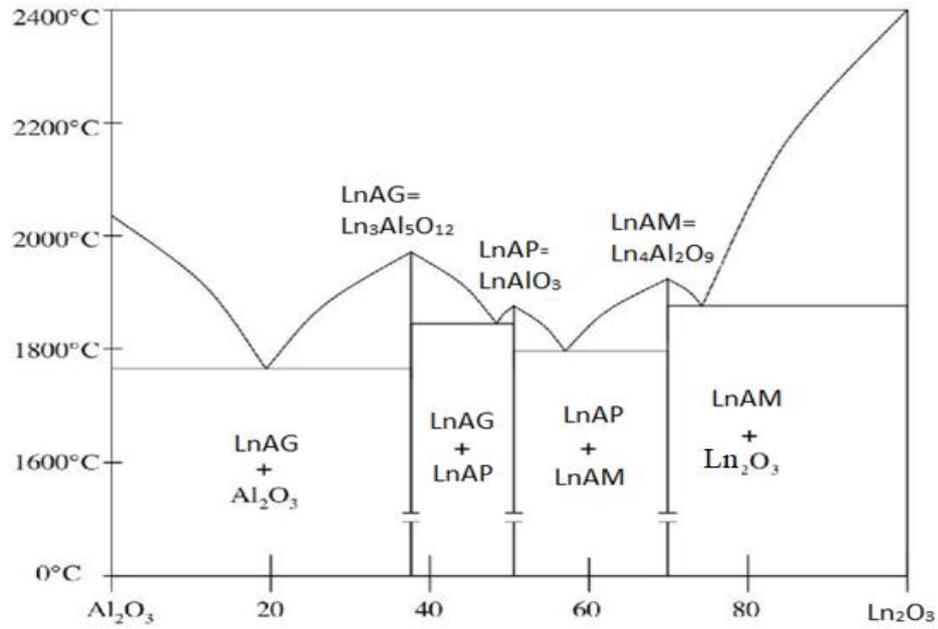


Figure I.9 : Diagramme binaire du système $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [29]

En fonction du ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ln}_2\text{O}_3$, les phases LnAM, LnAP et LnAG sont formées successivement d'après les réactions :



Ces trois phases sont respectivement appelées LnAG (Lanthanide Aluminium grenat), LnAP (Lanthanide Aluminium pérovskites) et LnAM (Lanthanide Aluminium Monoclinique) du fait de leurs structures grenat cubique, pérovskite orthorhombique et monoclinique. Les études portant sur les conditions de stabilité de ces phases dans le système $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, rapportées par Cockayne [30] et par Warshaw et Roy [31], et aluminate d'yttrium YAM, YAP et YAG sont ceux qui ont été le plus étudiés. Les monocristaux ou les céramiques transparentes de YAP et YAG sont des matériaux laser solides bien connus lorsqu'ils sont dopés avec Nd, Yb, Er etc....ont montré que les phases YAG et YAM sont stables tandis que la phase YAP est métastable.

I.3.4. Propriétés thermiques du YAG :

Les matrices grenats $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ est un matériau qui présente des propriétés thermiques très intéressantes. Ces propriétés en font un matériau de choix pour certaines applications, telles que les revêtements de protection thermique pour les engins spatiaux ou les turbines à gaz.

Le tableau suivant rassemble les principales caractéristiques thermiques de ce matériau :

Tableau I.2 : un résumé principales propriété thermique du YAG.

Caractéristiques physiques	YAG	Réf
Point de fusion (°C)	1970	[32]
Conductivité thermique (W/m/K)	14	[33]
Chaleur spécifique J/(kgK)	590	[33]
Dilatation thermique (K ⁻¹)	7.3 10 ⁻⁶	[33]
Résistance aux chocs thermiques (W/m)	800-1100	[34]
Diffusivité thermique (cm ² /s ²)	0,041	[34]

• Effet de l'agent précipitant sur la structure des grenats :

Des analyses thermiques ATG-ATD menées sous air reconstitué (20 % O₂ + 80 % N₂) ont été réalisées sur ces deux précurseurs (Ln₂O₃ et Al₂O₃), synthétisés à partir d'AHC (NH₅CO₃) ou d'AW (NH₄OH), de la température ambiante à 1500 °C, afin de comparer leur comportement au cours de la calcination. Les analyses ont été effectuées dans des creusets en alumine avec une rampe de montée en température fixée à 10 °C/min. Les résultats sont présentés dans la figure I.10.

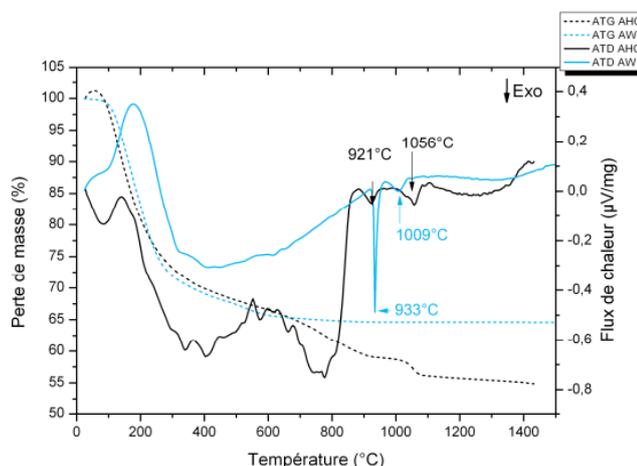


Figure I.10 : ATG-ATD sous air des précurseurs obtenus par Co-précipitation [35]

Lorsqu'une synthèse est effectuée avec AW, on observe une perte totale de masse d'environ 35% jusqu'à 600°C. cette perte de masse se divise en deux étapes distinctes : une première perte de 25% se produit entre la température ambiante et 250°C, suivie d'une deuxième perte de 10% jusqu'à 600°C. la courbe ATD présente des caractéristiques intéressantes : un pic exothermique à 200°C, suivi deux pics endothermiques à 933°C et 1009°C, comme illustré dans la figure I.10.

Lorsque l'AHC est utilisé pour la synthèse, une perte de masse totale de 45 % est observée jusqu'à 1050 °C. Cette perte de masse est le résultat de trois étapes : une première perte de masse de 25 % entre la température ambiante et 250 °C, suivie de deux autres pertes de masse plus faibles de 10 % et 7 % respectivement entre 250 °C et 900 °C, et enfin une perte de masse de 3 % à 1050 °C. La courbe ATD montre un premier pic exothermique à 135 °C, suivi d'une série de pics entre 300 °C et 800 °C. Enfin, deux pics endothermiques sont observés à 921 °C et 1056 °C, comme indiqué sur la figure I.10.

I.4. Le composé (Gd, Lu)AG : Er :

I.4.1. Le composé $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:

- Effet de température sur la formation de la phase grenats :

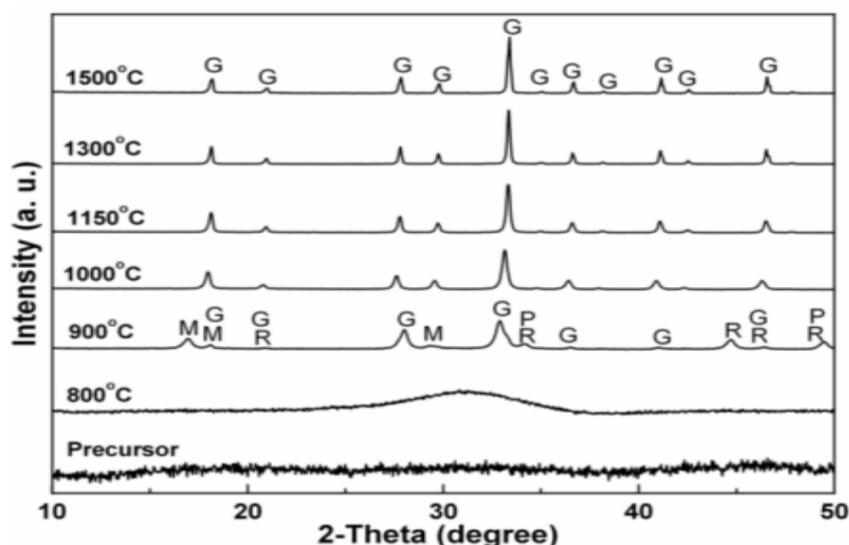


Figure I.12 : Trois spectre DRX des précurseurs calcinés à différents température [36].

La figure I.12 montre l'évolution de la phase du précurseur en fonction de la température lors de la calcination. On voit que le précurseur et les poudres calcinés jusqu'à 800 °C sont essentiellement une cristallisation amorphe. Le précurseur amorphe à 900 °C, ce qui commencé par un mélange de sesquioxyde de terres rares Ln_2O_3 , $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ monoclinique (LnAM), LnAlO_3 pérovskite (LnAP), et LnAG phases grenat. Plus forte diffraction de LnAG tandis que les plus faibles de la d'autres phases ont été observées comme la température de calcination augmente, indiquant une cristallisation supplémentaire de LnAG via les réactions entre les trois autres phases et alumine amorphe. Séquences de cristallisation similaires ont également été largement observés pour la cristallisation LnAG via réaction solide à partir de mélanges de poudre du

composant les oxydes et de certains types de précurseurs synthétisés. L'échantillon complètement transformé en LnAG à 1000°C. La température de cristallisation est sensiblement inférieure à ceux (jusqu'à 1500°C) nécessaires à une réaction solide, en raison l'amélioration de l'homogénéité des actions dans le Co précipité précurseur de carbonate. Recuit à la plus haute température jusqu'à 1500°C seulement a donné plus forte et des pics DRX plus nets du produit mais aucun changement de phase pureté, indiquant que le réseau grenat de GAG: Er a été entièrement stabilisé avec le Lu³⁺.

I.4.2. Dopage de LnAG :

Les ions trivalents des terres-rares Er³⁺ introduits en tant que dopants dans le cristal de LnAG, remplacent les ions Ln³⁺ dans les sites dodécaédriques de symétrie locale D₂. Chaque ion Er³⁺ est entouré par 8 ions oxygène O²⁻ dans la configuration dodécaédrique (figure I.13) [37].

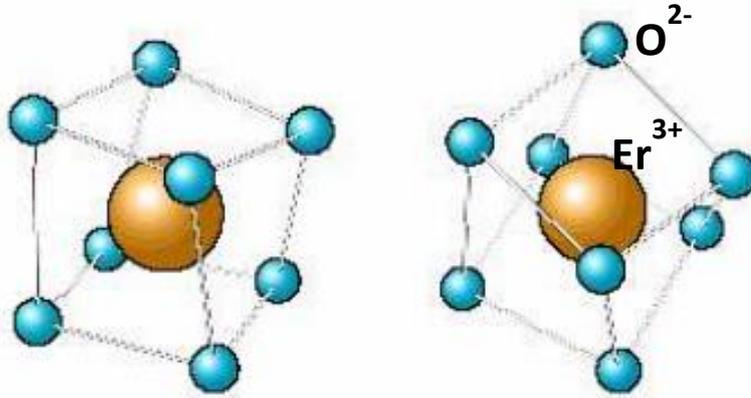


Figure I.13 : Configuration dodécaédrique des ions O²⁻ autour de l'ion dopant Er³⁺ dans la structure grenat (deux angles de vue différents) [37]

L'ion trivalent Er³⁺ peut remplacer l'ion Ln³⁺ en sites dodécaédriques. Cependant, en raison de la différence des rayons ioniques, même faible entre Ln³⁺ et Er³⁺, quelques ions Er³⁺ peuvent quitter leur position initiale introduisant une compensation de charge locale comme montré par Lopez et al. [38] dans le cas d'un dopage par l'ion Tm³⁺.

Cependant, les propriétés thermiques d'un matériau peuvent être altérées si la répartition du dopant dans la matrice hôte n'est pas suffisamment homogène.

I.4.3. Analyse thermique du composé (Gd, Lu)₃Al₅O₁₂ :

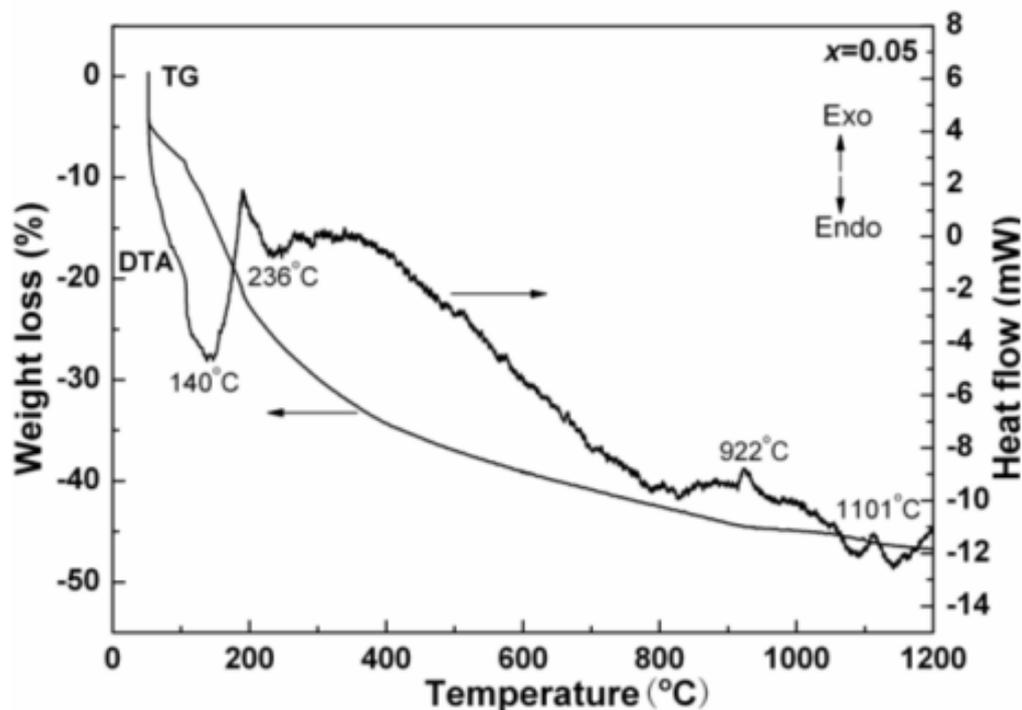


Figure I.14 : Courbes ATD/ATG de (Gd, Lu)₃Al₅O₁₂ dopé terres rares [36]

ATD/ATG a été réalisé pour étudier les comportements thermiques des précurseurs, et les résultats sont présentés dans la figure I.14. Deux pics endothermiques et deux crêtes exothermiques sont identifiés sur les courbes ATD/ATG jusqu'à 1200°C avec une perte de poids totale d'environ 46,92 %. Le pic endothermique relativement plus grand centré à ~140 °C est principalement affecté à l'élimination de l'eau moléculaire. L'endotherme plus petit situé à ~236 °C est attribuable à la décomposition de la composante ammonium dans la molécule et au rejet d'ammoniac. Le pic exothermique à ~922 °C est causé par la cristallisation simultanée de LnAl₂O₉ monoclinique des terres rares (LnAM, Ln= (Gd, Lu) de la pérovskite LnAlO₃ (LnAP), et des phases de grenat LnAG, alors qu'une température d'environ 1101°C est due à la cristallisation supplémentaire du LnAG par les réactions entre le LnAP/LnAM et l'alumine.

I.5. Généralité sur les méthodes de synthèse :

Les méthodes de "chimie douce" ont été développées dans le but de contourner les inconvénients associés aux préparations basées sur les "réactions solide-solide" [39]. Elles permettent d'obtenir le même matériau tout en offrant un contrôle sur la morphologie, la taille des grains et la stœchiométrie en oxygène. De plus, l'utilisation de poudres constituées de grains de petite taille permet d'augmenter la réactivité, ce qui abaisse la température de frittage des

céramiques [40]. La synthèse à basse température améliore également de manière significative l'homogénéité chimique des matériaux, ce qui est un paramètre crucial pour obtenir des propriétés reproductibles. Des études ont démontré l'impact de la qualité des poudres initiales, notamment sur les propriétés électriques des céramiques composées de manganites à structure spinelle [41]. Par ailleurs, la morphologie des poudres aciculaires peut présenter une amplification de leurs propriétés magnétiques, attribuée à une anisotropie de forme [42].

Il existe plusieurs méthodes qui appartiennent à la chimie douce telle que :

- La méthode sol-gel
- La méthode de Co-précipitation

I.5.1. La méthode sol-gel :

I.5.1.1. Définition :

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des oxydes métalliques tels que les céramiques et les verres. Elle consiste tout d'abord à synthétiser une suspension stable (sol) à partir des précurseurs chimiques (sels métalliques) tels que les chlorures, les nitrates et les acétates en solution. Ces "sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par une suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant par des réactions chimiques d'hydrolyse, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état "gel". Le gel humide est généralement séché puis dés-aggloméré dans un mortier avant d'être calciné. La calcination ou le chauffage intense sert aussi à décomposer les groupes métalliques ou les carbonates et permet le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation. Les principales étapes du procédé sol-gel sont résumées dans la figure I.15 [43].

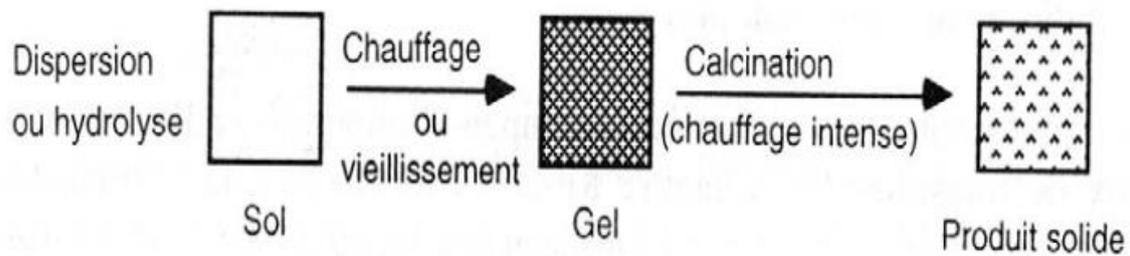


Figure I.15 : Etapes de la voie de synthèse sol-gel

I.5.1.2. Les voies de la méthode :

Il existe deux voies de synthèse sol-gel:

- **Voie inorganique ou colloïdale:** obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates...) en solution aqueuse. Cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée [44].
- **Voie métallo-organique ou polymérique:** obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie [44].

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

I.5.1.3. Les avantages de la méthode sol-gel [45]:

- Le faible coût du procédé,
- L'excellent contrôle de la stœchiométrie,
- La reproductibilité,
- L'intégration avec les procédés de micro-électronique et de la technologie du Silicium,
- La possibilité de préparer des films d'épaisseur variable.

I.5.2. La méthode de Co-précipitation :

I.5.2.1. Définition :

La synthèse par Co-précipitation permet l'obtention de produits à partir des précurseurs par précipitation simultanée de deux ou plusieurs cations métalliques, et un agent précipitant qui est le plus généralement de l'AHC (NH_4HCO_3) ou de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) noté AW. L'utilisation de l'AHC en tant qu'agent précipitant permet d'obtenir des poudres moins agglomérées qu'avec de l'AW [46] ou de l'urée [47]. Le contrôle du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation. Après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. Après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à enlever les impuretés organiques. Puis le produit obtenu est séché pour évaporer le solvant, ensuite broyé pour réduire la taille des grains. Finalement, le précipité doit subir une calcination afin de former la phase cristalline [48].

I.4.2.2. Les voies de la synthèse par la méthode de Co précipitation :

La méthode par Co-précipitation peut être réalisée par deux voies pour mélanger la solution des précurseurs avec l'agent précipitant :

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

L'influence du choix de la méthode sur le ratio Ln:Al obtenu dans le précipité (Figure I.16).

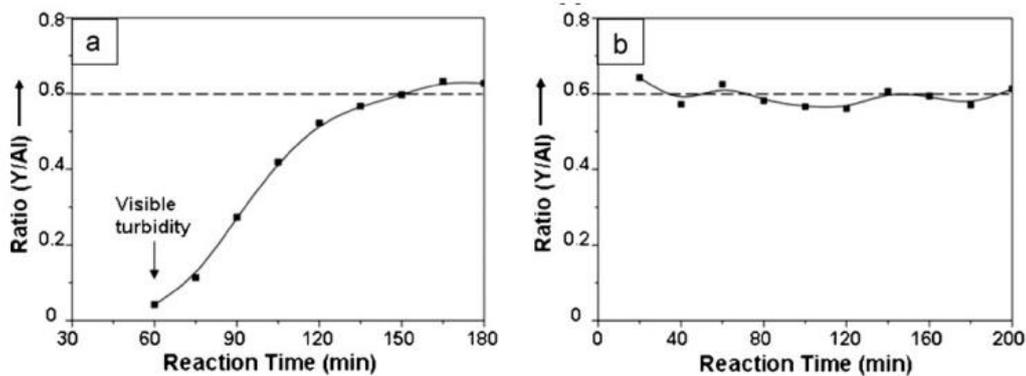


Figure I.16 : Variation du ratio Ln:Al du précipité dans le cas d'une synthèse par voie directe (a) et par voie inverse (b)[49]

I.5.2.3. Les types de la méthode :

On distingue deux types de Co-précipitation:

- Co-précipitation interne** : Les éléments précipitant se trouvent non seulement à la surface mais aussi dans les failles et les micro-capillaires (adsorption interne) par le fait que, les ions adsorbés à la surface des cristaux du précipité en train de grossir et qui n'ont pas quitté à temps cette surface, se trouvent séparés de la solution par suite de dépôt de nouvelles couches de précipité [50].
- 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. 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 [50].

I.5.2.4. Les grands paramètres de synthèse :

- La température ambiante égale à 25°C
- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique [51].

La température ambiante 25°C et le pH du milieu réactionnel constitue des paramètres indispensables pour la majorité des réactions de Co-précipitation car il détermine la nature et la stœchiométrie du précipité.

Le contrôle du PH est le point le plus important dans ce type de synthèse surtout les électrodes qui permettent une telle mesure.

I.5.2.5. Les avantages de la Co-précipitation :

- Homogénéité du mélange des sels obtenus lors de la précipitation
- Haute pureté du produit
- Contrôle de la morphologie des produits
- Obtention d'une surface spécifique de produits importante
- Nécessitant pas de solvant organique
- Faible traitement thermique
- Faible coût [52-54].

I.6. Conclusion :

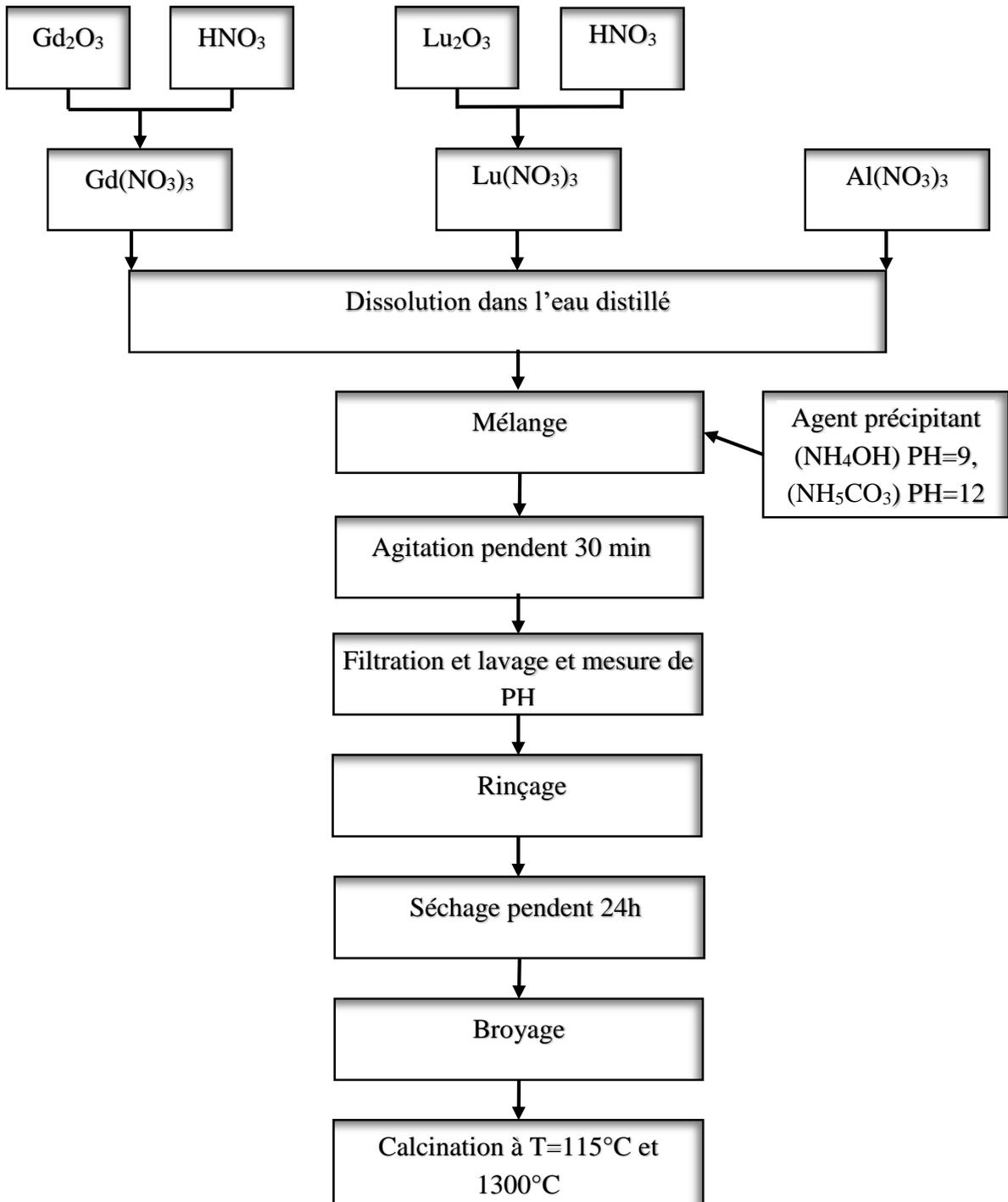
Ce chapitre regroupe les concepts généraux sur les propriétés structurales et thermiques de la matrice grenat. Le deuxième chapitre a été consacré à la synthèse et les différentes techniques de la mesure des propriétés thermiques.

CHAPITRE II :
PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Ce chapitre est consacré à la présentation de la méthode de Co-précipitation pour la synthèse du composé $(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé et non. Pour étudier les propriétés structurale et thermiques des grenats, nous avons lancé la synthèse et en changeant quelques paramètres : la température est l'agent précipitant et la concentration.

II.1. Les étapes de la synthèse par la méthode de Co-précipitation :



II.2. Matériel utilisé :

a. Balance :

Nous utilisons une balance électronique de précision de type Sartorius avec 3 décimales (1mg), elle est utilisée pour peser les poudres de synthèse.



Figure II.1 : La balance de type Sartorius

b. Mortier :

Les mortiers et pilons en agate sont parfaitement adaptés aux procédés de broyage, concassage et mélanges dans les laboratoires. La structure très fine de l'agate (99,9 % SiO₂) permet une action sans contamination.

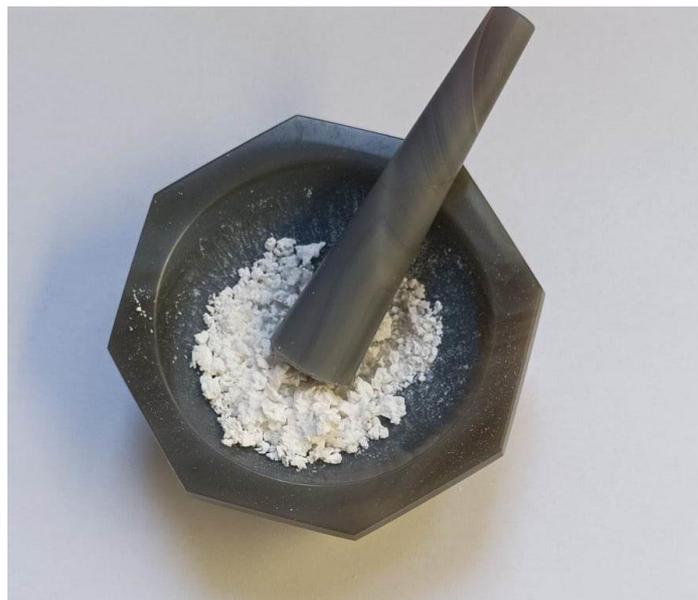


Figure II.2: Mortier et pilon en agate

c. L'agitateur magnétique :

Agitateur magnétique avec chauffante de type LMS-1003. Agitateur magnétique multi-positions à haute performance avec distribution uniforme de la température. Contrôle de l'agitation par microprocesseur pour assurer la cohérence avec différents échantillons.



Figure II.3: Agitateur magnétique

d. L'étuve :

L'étuve utilisée est une étuve de type CARBOLITE PF 60 MUNIE d'un régulateur Eurotherm 301 PID R38 et d'une ventilation forcée pour le contrôle de surchauffe. La température maximale est de 300°C. la convection forcée peut être utilisée pour un chauffage rapide et une excellente uniformité au sein de son enceinte.

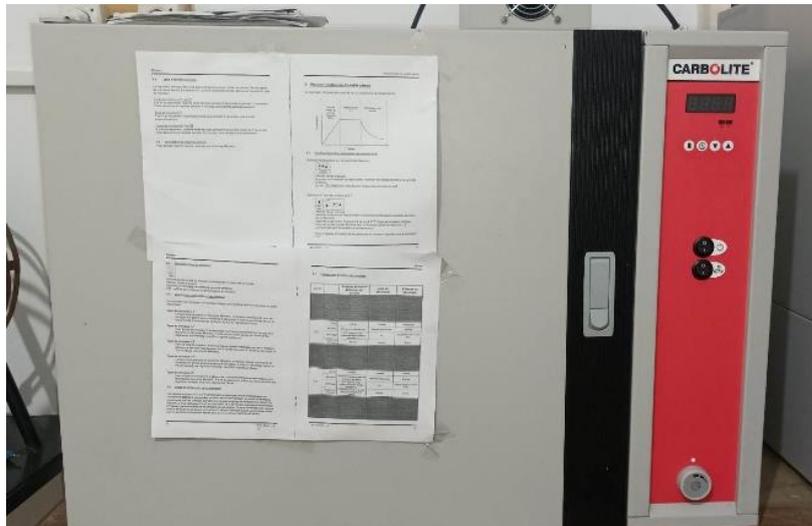


Figure II.4: Etuve de type CARBOLITE PF 60

e. Creuset :

Utiliser un creuset en alumine (Figure II.5) pour éviter toute attaque (contamination) de ses produits muraux. Cependant, le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre a indiqué que la phase correcte a été obtenue.



Figure II.5: Creuset en alumine

f. Four cylindrique de type CARBOLITE :

Le four utilisé est un four tubulaire à résistance de marque CARBOLITE, il est constitué de deux parties indépendantes :

- Un système d'alimentation et de commande de type Eurotherm
- Un corps du four constitué par une zone chauffante résistive munie d'une chambre tubulaire et fermée par des bouchons en alumine pouvant faire passer un gaz pendant la synthèse.

La température maximale est de 1500°C, le four équipé d'un régulateur de la gamme Eurotherm 3216 PID (Proportionnelle Intégrale Dérivée) (FIG), avec rampe simple à la consigne et un minuteur. Le régulateur PID permet d'effectuer jusqu'à 8 programmes successifs.



Figure II.6: Four tubulaire de marque CARBOLITE



Figure II.7: Régulateur de la gamme Eurotherm 3216 PID de marque CARBOLITE

g. Le Ph mètre :

Le pH-mètre est généralement constitué d'une électrode de verre pour la mesure et d'une électrode de référence, ainsi que d'une boîte électronique pour afficher la valeur numérique du pH. Son fonctionnement dépend de la relation entre la concentration d'ions H_3O^+ (définition PH) et la variation du potentiel électrochimique établie dans le compteur PH une fois immergé dans la solution étudiée.

Il s'agit de deux électrodes, dont l'une est une électrode standard à potentiel connu et constant (appelée électrode de référence) et l'autre à potentiel variable (fonction PH appelée électrode de verre). Il y a un moyen de fusionner ces deux électrodes.



Figure II.8: PH mètre

II.3. Produits utilisés :

Nous avons élaboré tous nos composés à partir de produits de base de haute pureté. Ces produits se présentent dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : précurseurs utilisés pour la synthèse de composé.

produit	Formule chimique	Pureté(%)
Oxyde de gadolinium	Gd ₂ O ₃	99,99%
Oxyde de lutécium	Lu ₂ O ₃	99,99%
Alumine	Al ₂ O ₃	99,99%
Oxyde d'erbium	Er ₂ O ₃	99,99%
Acide nitrique	HNO ₃	96% (LOBA CHIMIE PUT-LTD (India)) LPCMIA
Les nitrates de gadolinium	Gd(NO ₃) ₃ H ₂ O	Préparer au laboratoire
Les nitrates de Lutécium	Lu(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	Préparer au laboratoire
Les nitrates d'aluminium	Al(NO ₃) ₃ 9HO	98% (honeywell)
L'hydroxyde d'ammonium (AW)	NH ₄ OH	25% (BIOCHEM Chemopharma (France)) LPCMIA
Hydrogénocarbonate d'ammonium (AHC)	NH ₅ CO ₃	98,5% (BIOCHEM chemopharma (France)) LPCMIA

Nous avons montré dans la figure suivante (figure III.9) les photographies des précurseurs utilisés pour la synthèse des grenats Ln₃Al₅O₁₂ (Ln=Gd et Lu).

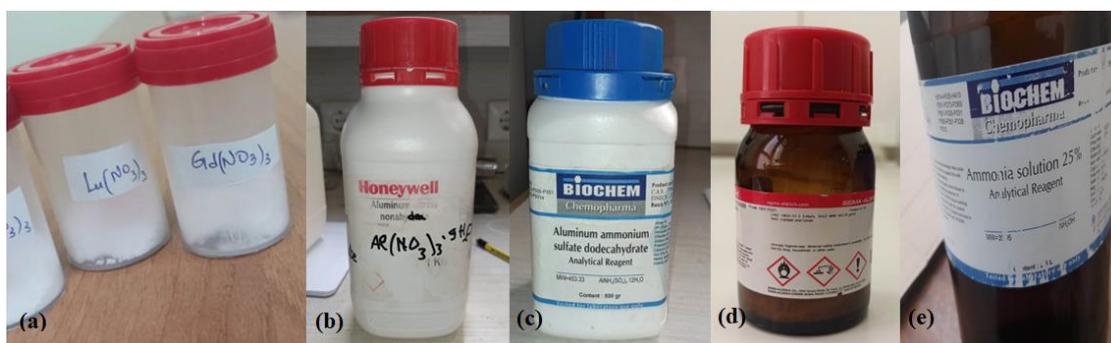


Figure II.9 : précurseurs utilisés dans la synthèse des grenats. (a) Gd(NO₃)₃ et Lu(NO₃)₃, (b) Al(NO₃)₃, (c) NH₅CO₃, (d) Er₂O₃ et (e) NH₄OH.

II.4. Synthèse de (Gd Lu)₃Al₅O₁₂ par Co-précipitation:

Dans ce travail, toutes les opérations de synthèse des échantillons ont été effectuées déjà dans laboratoire de LPCMIA.

II.5.1. Préparation des sels métalliques :

II.5.1.1. Les nitrates des Lanthanides :

La synthèse est utilisée pour obtenir au composé a été obtenue suivant la réaction chimique :



Tableau II.2: la masse molaire des oxydes de lanthanides Ln₂O₃ (Ln=Gd, Lu).

Produits	La masse molaire (g/mole)
Gd ₂ O ₃	362,4982
Lu ₂ O ₃	397,94
HNO ₃	63,01

Les oxydes des lanthanides (Gd₂O₃ et Lu₂O₃) a été dissous dans une quantité d'acide nitrique pur NHO₃ à une température de T= 80 °C (figure II.10), après on va sécher pendant 24 heures dans l'étuve.

Nous avons récupéré le produit qui est de couleur blanche. (Figure II.11)

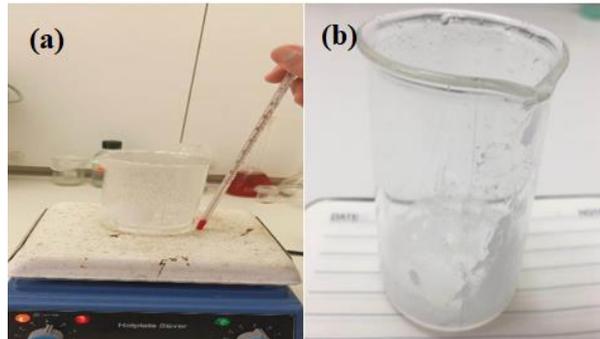


Figure II.10 : Ln₂O₃ + NHO₃ pendant le traitement thermique 80°C (a) et après le séchage (b)



Figure II.11 : Ln(NO₃)₃ après le broyage

II.4.2. La synthèse des grenats :

II.4.2.1. Synthèse des grenats (Gd, Lu)₃Al₅O₁₂ à 1300°C :

❖ **Composé (Gd_{0,8}Lu_{0,2})₃Al₅O₁₂ :**

Les produits chimiques utilisés dans la synthèse sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.3 : produits utilisés pour la synthèse des grenats.

	La masse molaire (g/mole)	Concentration (mole /L)
Gd (NO ₃) ₃ H ₂ O	343,26	0,075
Lu(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	415,0273	0,075
Al(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	212,996	0,125
NH ₅ CO ₃	79,0553	2

a. 1^{er} étape : préparation des matières premières

A l'aide d'une balance on pèse les poudres Gd (NO₃)₃, Lu(NO₃)₃, Al(NO₃)₃ et l'agent NH₅CO₃ (figure II.11)

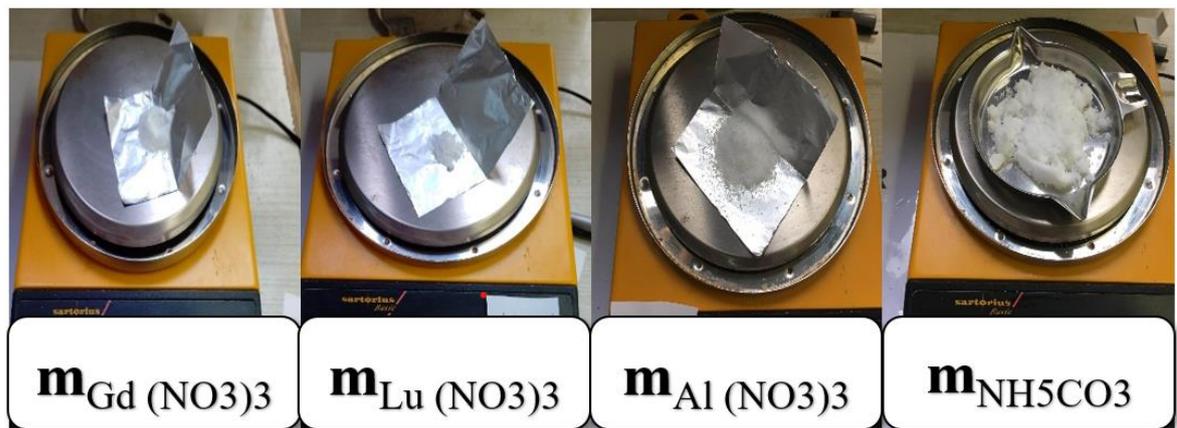


Figure II.12 : la masse des matières première

D'abord, dans un bécher on mélange les précurseurs avec un volume V=100ml de l'eau distillé et on les met sous une agitation pendant quelque minute pour l'homogénéité des précurseurs (Figure II.13).

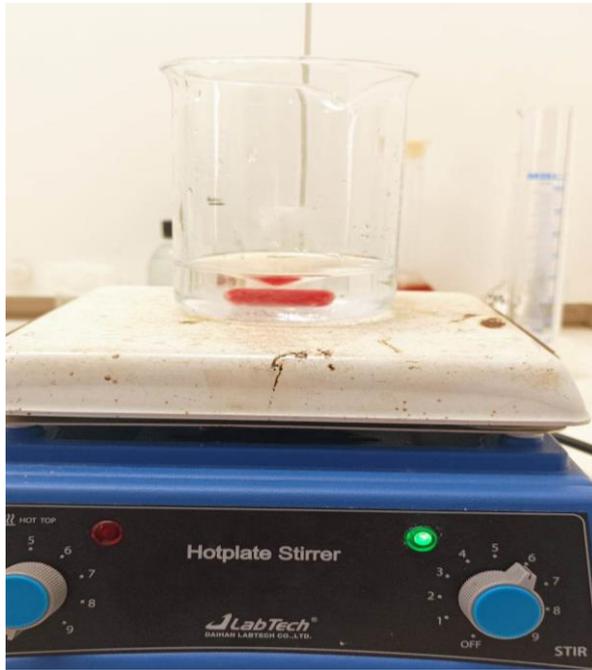
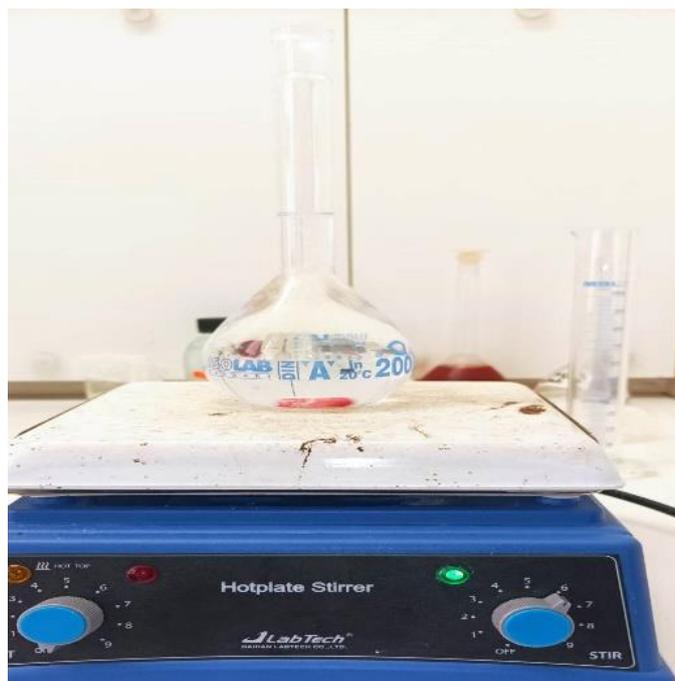


Figure II.13 : Solution des précurseurs + 100ml l'eau distillé

a. 2^{ème} étape : préparation la solution de l'agent précipitant

Dans une fiole jaugée de 200ml on met une quantité de masse de NH_5CO_3 et on termine avec l'eau distillé jusqu'à le volume souhaité, après on fait l'agitation par un agitateur magnétique jusqu'à l'homogénéité de la solution (Figure II.14). Lorsqu'on mélange l'hydrogénocarbonate d'ammonium avec l'eau distillée, une réaction endothermique se produit. Cela signifie que la réaction absorbe de la chaleur de l'environnement, ce qui rend le mélange plus froid.



(Figure II.14) : solution d'agent précipitant sous l'agitation

b. 3^{ème} étape : l'agitation

En verse la solution d'hydrocarbonate d'ammonium sur le bécher qui contient la solution des précurseurs, on observe qu'il y'a une formation des bulles, c'est-à-dire il y'a un dégagement de gaz de CO₂ qui du carbonate. Après on laisse ce mélange sous l'agitation pendant 30 minutes (Figure II.15).

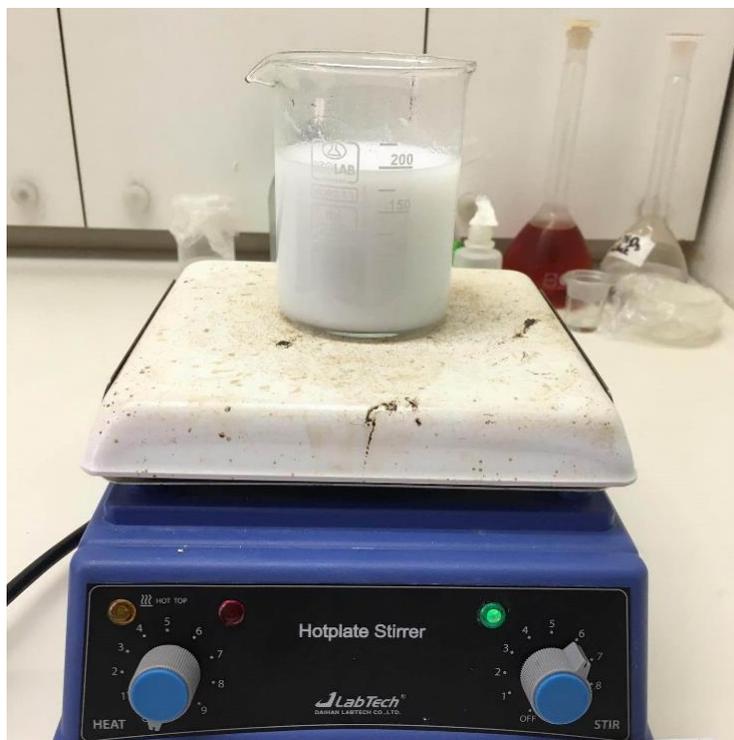


Figure II.15 : mélange d'agent et la solution des précurseurs

c. 4^{ème} étape : filtration et lavage

Après agitation, le mélange sera filtré à travers du papier filtre pour séparer le solvant. Après filtration, le pH est déterminé après chacun des trois lavages à l'eau distillée. Enfin, rincer par l'éthanol pour s'éliminer les contaminants.



Figure II.16 : les étapes de lavage, filtration et mesure de PH.

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Le tableau suivant montre les mesures de PH de chaque lavage

Tableau II.4 : Mesure de PH pendant la synthèse de NH_5CO_3 .

Lavage	Filtration	1	2	3	4
PH	7,75	7,94	8,01	8,13	8,16

d. 5^{eme} étape : le 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 pesée ($m=2,54\text{g}$).



Figure II.17 : la poudre obtenue après 24h de séchage

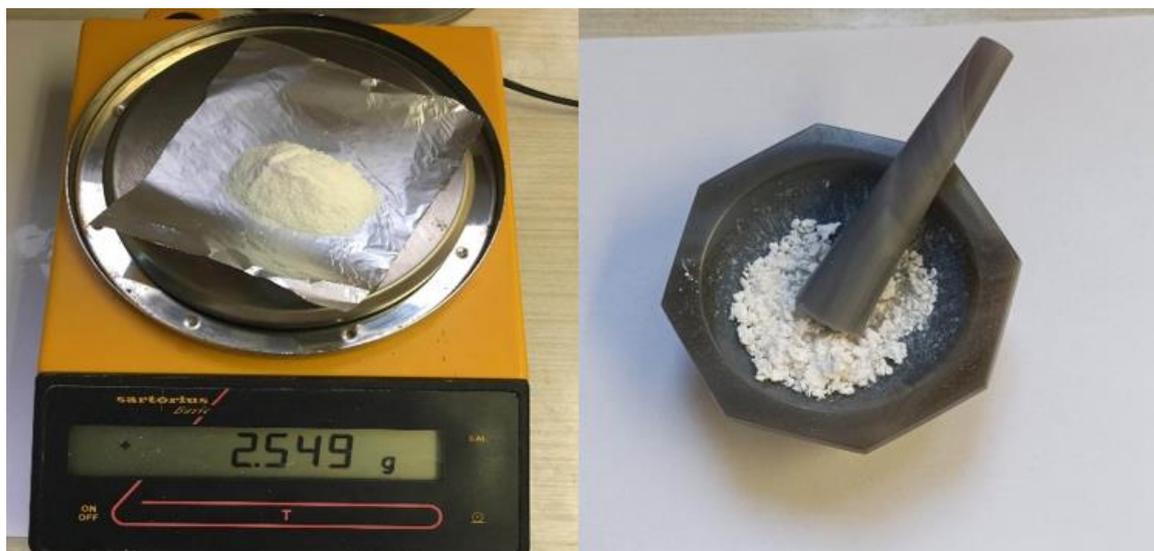


Figure II.18 : broyage et pesage de la poudre

e. 6^{eme} étape : la calcination

Pour cette étape nous avons mis en place l'échantillon dans la chambre tubulaire (figure II.19) et on a fixé la rampe sur 3°C /min et la durée de calcination est 4 heures à T=1300°C.

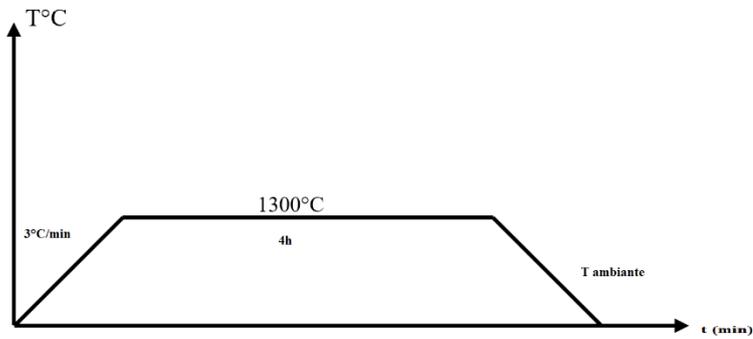


Figure II.19 : Le traitement thermique utilisé pour la préparation de composé $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$.



Figure II.20 : L'étape de calcination



Figure II.21 : la poudre après calcination

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Pour les autres synthèses on a changé la température, l'agent précipitant et la concentration. Tous ces expériences sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.5 : tableau récapitulatif des échantillons synthétisés par la méthode de Co-précipitation.

Le composé	L'agent précipitant	La température(°C)
$(\text{Gd}_{0,7}\text{Lu}_{0,3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	NH_4OH	1150
$(\text{Gd}_{0,7}\text{Lu}_{0,3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	NH_4OH	1300
$(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	NH_5CO_3	1300
$(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 2% Er	NH_4OH	1150
$(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 2% Er	NH_5CO_3	1150
$(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 2% Er	NH_4OH	1300

II.5. Les techniques de caractérisation :

Nous présenterons dans cette partie, les diverses techniques d'investigation que nous avons utilisées pour caractériser les échantillons que nous avons élaboré.

- Diffraction de rayons X sur poudres (DRX).
- La micro-dureté
- Analyse thermique DSC et ATD

II.5.1. Diffraction des rayon X :

II.5.1.1. Appareillage et principe :

L'appareil utilisé est un diffractomètre Rigaku smart Lab DE utilisant la radiation $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ d'une anticathode de Cuivre bombardée par des électrons projectiles de tube sont accélérés par une tension de 40kV. La source d'électrons est un filament de Tungstène. Un monochromateur arrière permet d'éliminer les radiations $K\beta$ du Cuivre ainsi que les rayonnements parasites issus de la source et de l'échantillon. Le calibrage est effectué avec une plaque de quartz poly cristallin. Les longueurs d'onde utilisées sont :

$$\lambda_{K\alpha_1}=1,54056 \text{ \AA} \quad ; \quad \lambda_{K\alpha_2}=1,54439 \text{ \AA}$$

L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. L'enregistrement est réalisé en montage couplé $[\theta-2\theta]$ [55].



Figure II.22 : diffractomètre des rayons X

Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement (X) diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence (θ), l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc (2θ). Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles. Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I=f(2\theta)$, (Figure II.22).

II.5.1.2. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre :

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder aux diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé :

1. La position : la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.

2. La forme : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.

3. L'intensité relative : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [56].

L'identification des échantillons s'effectue en comparant le diagramme expérimental à des diagrammes de référence qui constituent le fichier standard JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards).

II.5.1.3. Principe d'obtention des spectres :

La poudre, constituée d'une infinité de grains (cristallites), est bombardée par un faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde connue produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Sollers) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires (hkl). Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plan donnant lieu à la diffraction, c'est à dire pour lesquels la relation de BRAGG (Figure II.23) est vérifiée.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n.\lambda \quad \dots\dots\dots \text{Équation II.1}$$

Où :

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident

θ : L'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

d_{hkl} : Distance inter réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h, k et

n : L'ordre de la diffraction.

Cette condition dépend de la distance entre les plans réticulaires du réseau cristallin, ainsi chaque famille de plans de distance inter-réticulaire d_{hkl} est à l'origine d'un faisceau diffracté sous un angle d'incidence θ .

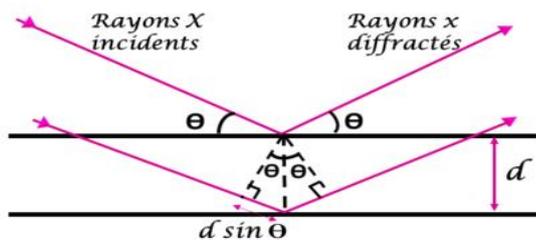


Figure II.23 : Schéma de diffraction de Bragg

II.5.1.4. Mesure des paramètres structuraux :

a) Paramètre de maille :

Dans le cas d'un réseau cubique, le paramètre de maille est relié aux indices (h k l) par la relation suivante :

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

a : paramètre de maille

b) La taille moyenne des cristallites :

➤ **La méthode de Scherrer**

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans : ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites ; si leur dimension est inférieure à 1000 Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnel à la taille des cristallites. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi – hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction. Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de Scherrer [57] :

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad \dots\dots\dots \text{Équation II.3}$$

Où :

K : Facteur de forme (≈ 0,9 lorsque la largeur est à mi - hauteur),

D : est la taille moyenne des cristallites en (Å),

λ : est la longueur d’onde du rayonnement incident en (Å),

B : est la largeur à mi – hauteur corrigée du facteur de contribution de l’appareillage à l’élargissement des raies de diffraction.

Les paramètres **β** et **θ** sont représentés sur la figure

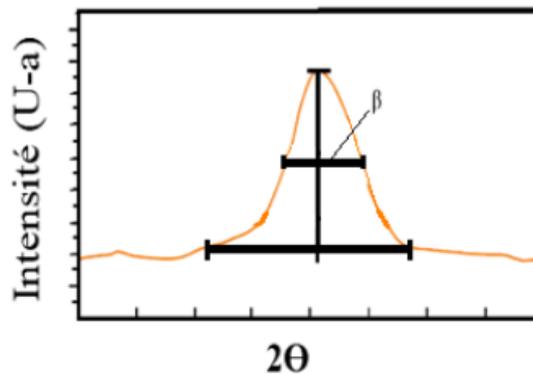


Figure II.24 : Largeur mi-hauteur d’un pic de diffraction des rayons X [58]

II.5.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

II.5.2.1. Principe :

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC), en anglais Differential Scanning Calorimetry, est une technique d’analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Elle permet de déterminer les transitions de phase :

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

- La température de transition vitreuse (T_g).
- Les températures de fusion et de cristallisation.
- Les enthalpies de réaction.
- Les chaleurs spécifiques C_p .

Cette technique se base sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenu à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Ainsi, par exemple, un solide qui fond va absorber plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. La fusion (passage de l'état solide à l'état liquide) est en effet une transition de phase endothermique car elle absorbe la chaleur. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la cristallisation, lorsqu'il transmet de la chaleur au système [59].

Les analyses ont été effectuées sur 20 mg de produit à analyser. Les poudres sont scellées dans des capsules en aluminium et sont chauffées de la température ambiante à 1200 °C, sous atmosphère d'azote. La vitesse de chauffe est de 10 °C/mn. L'appareil a été calibré avec de l'indium de très grande pureté (99,999 %). La valeur de la variation d'enthalpie est donnée par l'aire du pic de la courbe :

$$\frac{dH}{dT} = f(T)$$

Entre deux températures données T_1 et T_2 :

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{dT} dT$$

II.5.2.2. Courbe DSC :

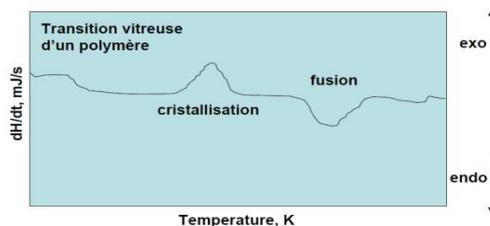


Figure II.25 : la courbe de DSC

II.5.3. Analyses Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG) :

II.5.3.1. Principe :

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode utilisée pour déterminer les températures correspondantes à des modifications du matériau en fonction du traitement thermique. Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (T_e) et une référence (T_r) (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une variation programmée de température, sous atmosphère contrôlée. D'une manière générale, les transitions de phase et l'évaporation de solvants se traduisent par des pics endothermiques. Par contre, la cristallisation, l'oxydation et certaines réactions de décomposition se caractérisent par des pics exothermiques [60].

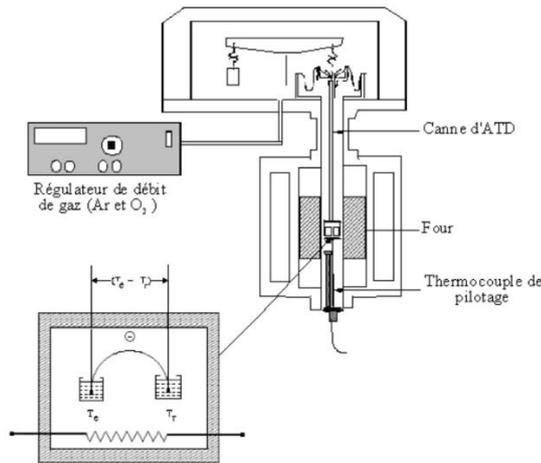


Figure II.26 : Principe de fonctionnement du système ATD [61].

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de mesurer la variation d'une masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte de masse telle que l'émission de vapeurs ou un gain de masse lors de la fixation d'un gaz par exemple. L'appareil utilisé est de type SDT Q600 TA Instruments (Figure II.27)



Figure II.27 : Appareille de ATG et ATD

- Les conditions expérimentales et d'enregistrements sont:
 1. Masse des échantillons à analyser : 10 à 20 mg.
 2. Cycle thermique : 25°C-1180°C.
 3. Vitesse de chauffage du four : 10°C/min.
 4. Débit du gaz : N₂ à 100ml/min.

II.5.3.2. Transformation endothermique :

Transformation au cours de laquelle le système absorbe de la chaleur venue de l'extérieur. Cette chaleur est comptée positivement : c'est un gain d'énergie pour le système.

Exemples de transformation exothermique

- Transitions de phases (état de la matière) (vapeur, solide, liquide);
- Transitions de liquide à gazeux (vaporisation)
- Transitions de solide à liquide (fusion)
- Transitions de solide à gazeux (sublimation).

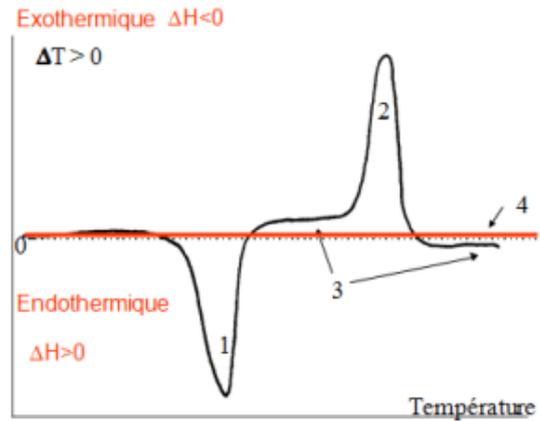
II.5.3.3. Transformation exothermique

Transformation au cours de laquelle un système libère de la chaleur vers l'extérieur. Cette chaleur est comptée négativement : c'est une perte d'énergie pour le système.

Exemples de transformation exothermique

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

La cristallisation, l'oxydation et certaines décompositions.



1 phénomène endothermique

2 phénomène exothermique

3 variation de la capacité calorifique de l'échantillon

4 ligne de base

Figure II.28 : Courbe obtenue par ATD

II.5.4. Etude de la micro-dureté :

II.5.4.1. Principe :

La dureté d'un matériau caractérise sa résistance à la pénétration : un pénétrateur est appliqué sur la surface du matériau à tester avec une force pendant un temps donné. Plus l'empreinte laissée est petite, plus le matériau est dur. Bien que la dureté ne soit pas une propriété simple à définir, les essais de dureté sont très utilisés en raison de leur simplicité et de leur caractère attractif. Leur résultat donne un aperçu synthétique des propriétés mécaniques du matériau testé.

Plusieurs types d'essais sont couramment utilisés, leur principe est le même ils ne diffèrent que par la forme du pénétrateur utilisé : essai Brinell, essai Rockwell, essai Shore et l'essai Vickers. Pour l'essai de micro-dureté de nos échantillons nous avons utilisé l'essai Vickers.

II.5.4.2. Procédure de la micro-dureté :

a. Mise en forme de la poudre par compactage :

Pour la micro-dureté des composés élaborés, nous avons compacté des échantillons de poudres par une presse hydraulique (Figure II.29(a)). Il s'agit de mettre les poudres élaborées sous forme de pastilles (Figure II.29(b)) de 1g et de 13mm de diamètre. La pression de compaction utilisée

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

est 15 MPa et la durée de compaction et de 20 minutes pour chaque échantillon. Le choix de la pression et la durée de compaction est optimal et approuvé par des travaux effectués antérieurement.

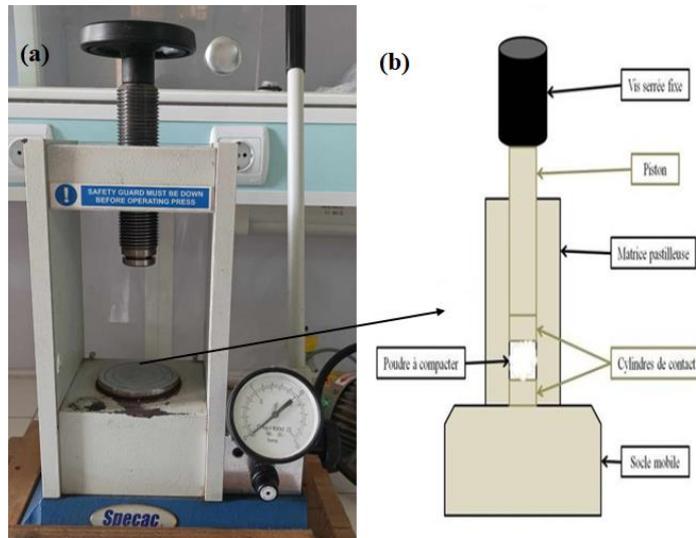


Figure II.29 : (a) : Presse hydraulique. (b) : Pastille pour la mise en forme de poudres.

b. Essai de micro-dureté Vickers :

Les essais ont été effectués à laboratoire de génie des matériaux au département de mécanique de USDB, le dispositif est un micro duromètre vickers (vickershardness tester) de marque INNOVATEST FALCON 400 (Figure II.30).

Le test de dureté Vickers est souvent considéré comme plus facile à utiliser que les autres essais de dureté, les calculs nécessaires sont indépendants de la taille du pénétrateur ; le même pénétrateur (un diamant pyramidal) peut être utilisé pour tous les matériaux indépendamment de leur dureté.



Figure II.30 : Micro-duromètre.

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Le pénétrateur est une pyramide en diamant, à base carré et d'angle au sommet entre faces opposées égal à 136°. Nous avons appliqué une charge HV0,05 et HV0,025, avec un temps d'application de charge de 10 secondes. Ces paramètres ont été choisis après plusieurs expériences sur un échantillon jusqu'à avoir une empreinte de pénétrateur (indenteur) apparente (Figure II.31).

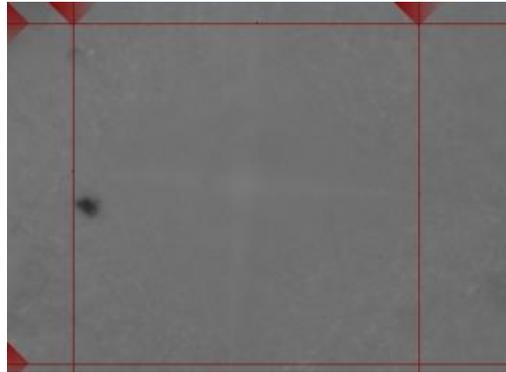


Figure II.31 : Empreinte laissée par l'indenteur d'un essai micro-dureté Vickers.

La dureté Vickers (HV) est calculée en effectuant une mesure optique des longueurs des deux diagonales de l'empreinte du pénétrateur d_1 et d_2 (Figure II.32). On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . C'est d qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. Les mesures sont converties en HV au moyen de la formule suivante :

$$HV = \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{g \cdot d^2} \dots\dots\dots \text{Équation II.4}$$

Où :

Hv: la dureté Vickers en [HV]

F : la force appliquée en [N] ($F = g \cdot F_{kgf}$)

g : l'accélération terrestre en [m/s²]

d : la moyenne des diagonales en [mm]

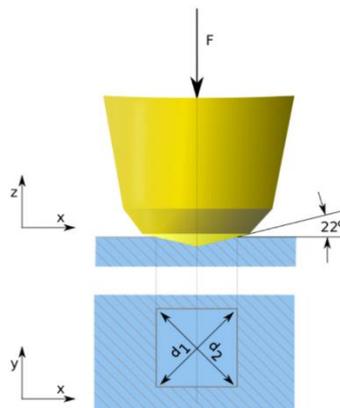


Figure II.32 : principe de micro-dureté.

**CHPITRE III:
RESULTATS
et
DISCUSSION**

Le dernier chapitre sera consacré à la présentation ainsi qu'à la discussion de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail.

III.1. Etude structurale par diffraction des rayons X :

III.1.1. formation des phases :

L'identification des phases a été effectuée par la comparaison de notre spectre avec les fiches des données par l'utilisation du programme X'Pert High score plus, pour identifier la phase et voir les changements polymorphiques.

III.1.2. Effet de la température sur le composé $(\text{Gd}_{0,7}\text{Lu}_{0,3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:

La figure III.1 présente les diffractogrammes des rayons X enregistrés à température ambiante sur les composés du $(\text{Gd}_{0,7}\text{Lu}_{0,3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à différentes température et calcinées à 1150°C et 1300°C pendant 4h.

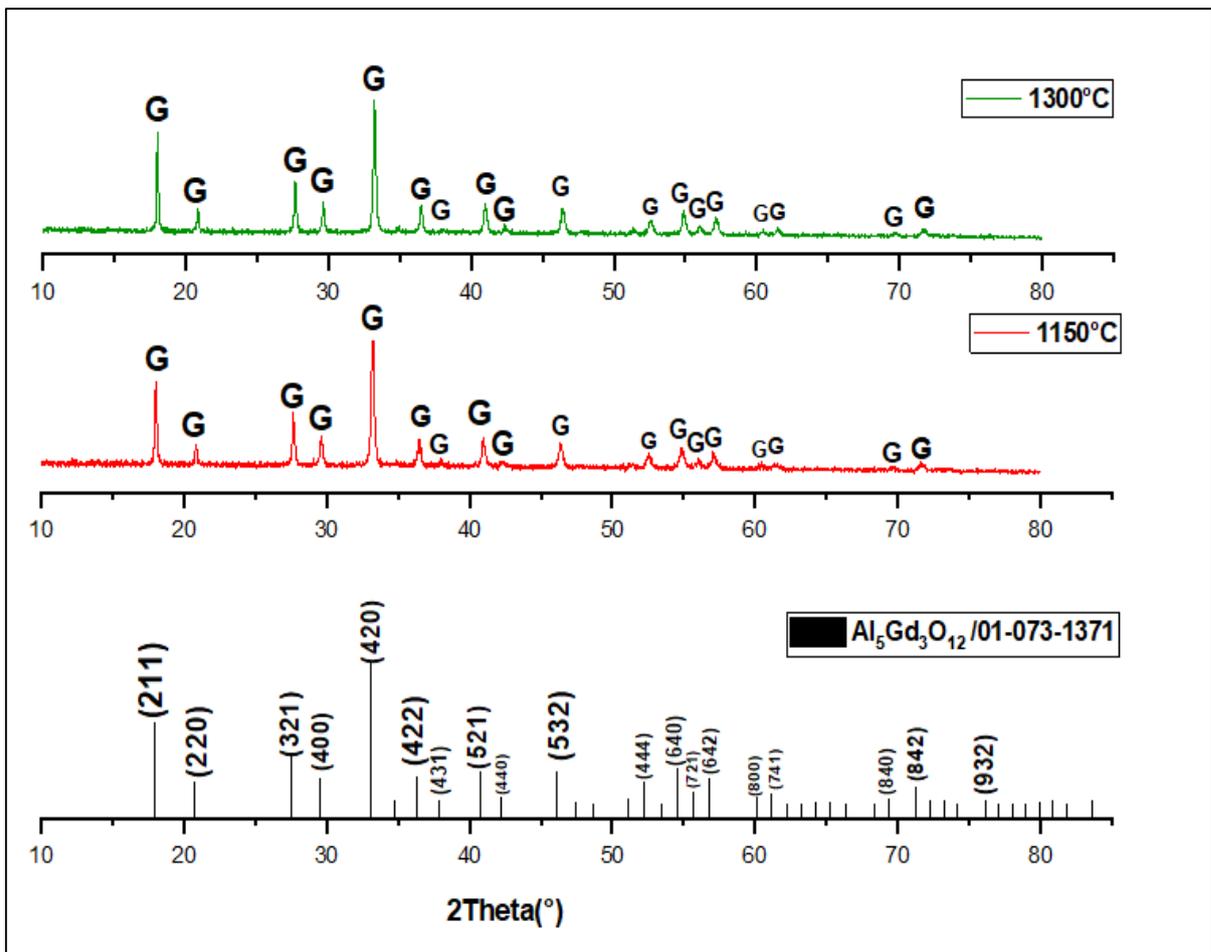


Figure III.1 : Spectre DRX de composé $(\text{Gd}_{0,7}\text{Lu}_{0,3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calcinées à deux températures différentes pendant 4h.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Le composé ($\text{Gd}_{0,7}\text{Lu}_{0,3}$) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ sous la structure cubique du groupe d'espace Ia3d et ses diffractogrammes sont indexés conformément à la fiche JCPDS 01-073-1371 à été synthétisés par la méthode Co-précipitation en utilisant une solution de NH_4OH comme agent responsable à la précipitation. Les spectres sont similaires et présentent la même structure cubique quelle que soit la température, L'augmentation jusqu'à une température de 1300°C de notre produit nous a permis de vérifier qu'il n'a pas subi de décomposition.

a. Calcul des paramètres de maille en fonction de la température :

Pour calculer les paramètres de maille des composés synthétisés nous avons utilisé le logiciel X'Pert HighScore plus.

L'exemple qui suit introduit le calcul effectué pour obtenir les paramètres de maille ($T=1150^\circ\text{C}$) :

En prenant le plan (211) correspond au pic $2\theta = 18,0113^\circ$ (pic le plus intense).

$$\theta = 9,00565^\circ, n=1, \lambda = 1,54 \text{ \AA}$$

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \longrightarrow \quad d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$
$$d_{hkl} = \frac{1 \cdot 1,54}{2\sin(9,0056)} = 4,9216008 \text{ \AA}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \longrightarrow \quad a = d_{hkl} * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$
$$a = d_{hkl} * \sqrt{2^2 + 1^2 + 1^2}$$
$$a = 12,0554107 \text{ \AA}$$

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Les paramètres de maille des autres composés qui ont été étudiés sont présentés au tableau ci-dessous.

Tableau III.1 : paramètres de maille en fonction de plusieurs paramètres des composés synthétisés.

Le composé	Agent	Température (°C)	Paramètre de maille moyenne (Å)
$(\text{Gd}_{0,7}\text{Lu}_{0,3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	NH_5CO_3	1300	12,0779023
$(\text{Gd}_{0,7}\text{Lu}_{0,3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	NH_4OH	1150	12,0590743
$(\text{Gd}_{0,7}\text{Lu}_{0,3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	NH_4OH	1300	12,0557718
$(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	NH_5CO_3	1300	12,0793633
$(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 2% Er	NH_4OH	1300	12,0664774
$(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 2% Er	NH_5CO_3	1300	12,06575
$(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 2% Er	NH_4OH	1150	12,0684719

On observe que le paramètre de maille est augmenté en fonction de la température.

III.1.3. Effet de l'agent précipitant de composé $(Gd_{0,7}Lu_{0,3})_3Al_5O_{12}$ à

$T=1300^{\circ}C$:

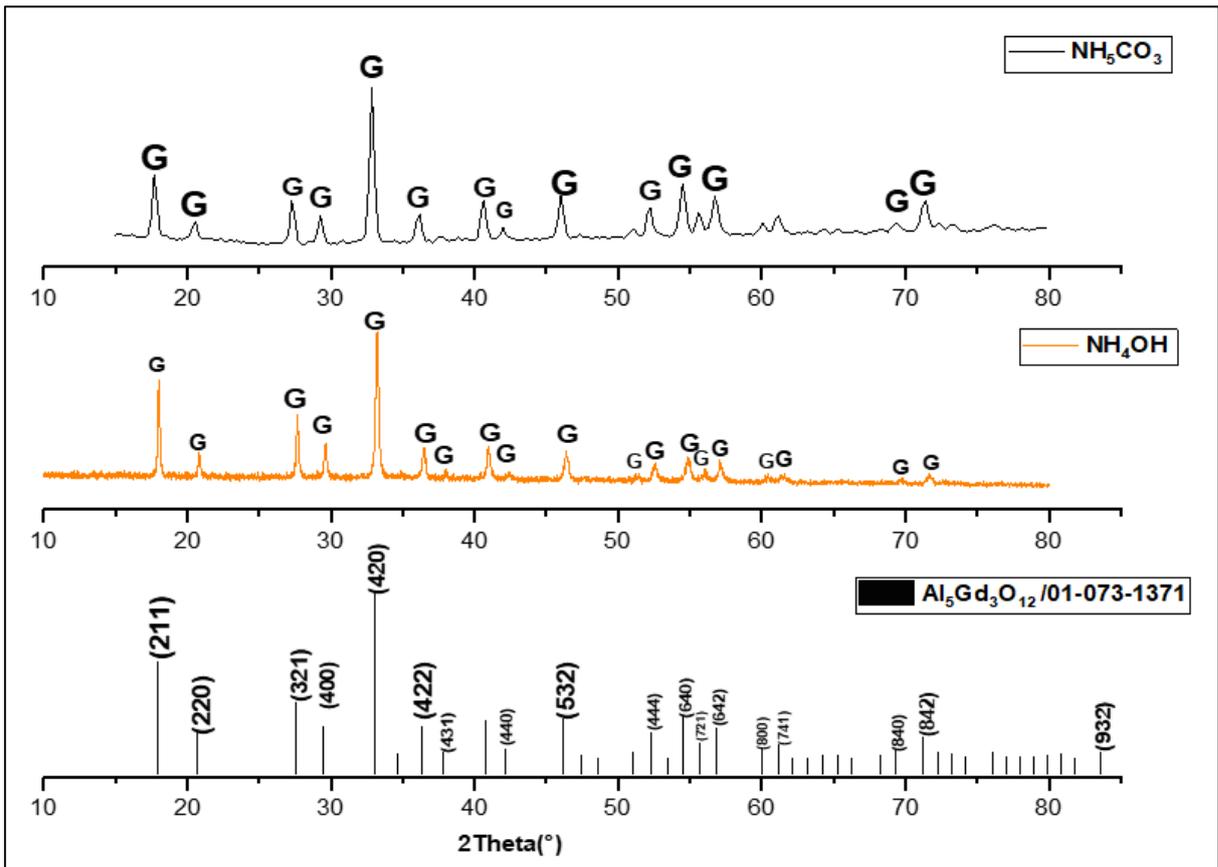


Figure III.2 : Spectre DRX de composé $(Gd_{0,7}Lu_{0,3})_3Al_5O_{12}$ calcinées à $T=1300^{\circ}C$ pendant 4h avec deux agents précipitant différentes.

La figure III.2 présente les diffractogrammes RX de composé $(Gd_{0,7}Lu_{0,3})_3Al_5O_{12}$ synthétisés par la méthode de Co-précipitation et traités à $T=1300^{\circ}C$, on utilise NH_4OH et NH_5CO_3 comme des agents précipitants.

Nous avons observé que la phase pure des grenats a été formée pour les deux agents, plus particulièrement de l'agent NH_5CO_3 qui a un effet plus favorable sur la formation de la phase grenat à des températures plus faibles, donnant une taille de cristallite égale à 230 nm, par rapport à NH_4OH qui donne une taille de 136,1 nm (**Équation II.3**). La taille cristalline des grenats peut influencer sur leurs propriétés physiques et ces performances dans différents domaines, et la taille la plus grande de cristallite peut également être bénéfique pour la stabilité et la durabilité du matériau.

On peut dire que les conditions expérimentales peuvent également jouer un rôle dans les résultats observés.

III.1.4. Effet de concentration de Gd sur la formation des composé

$(\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à $T=1300^\circ\text{C}$:

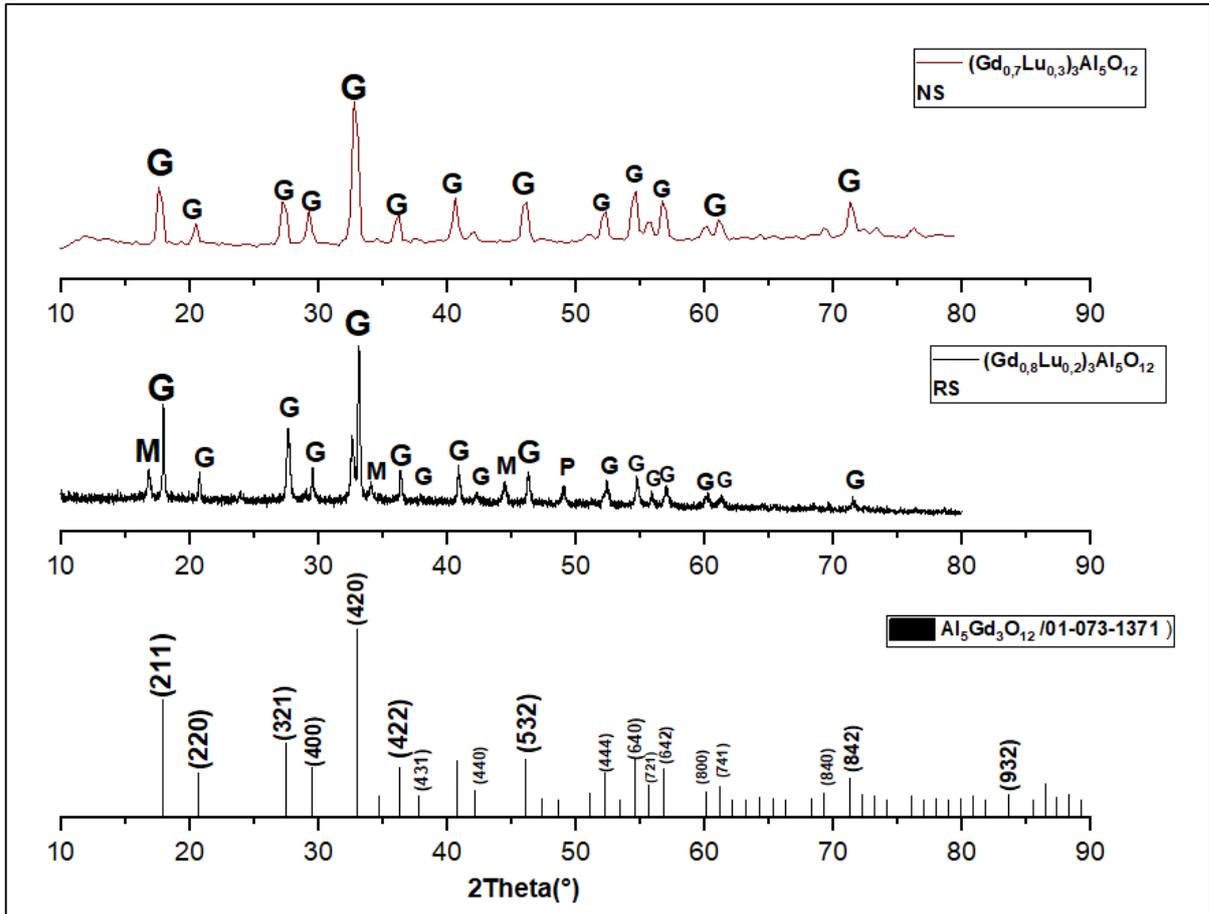


Figure III.3 : Spectre DRX de composé $(\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calciné à $T=1300^\circ\text{C}$ avec différentes concentrations.

La figure III.3 présente les spectres DRX (diffraction des rayons X) pour le composé $(\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec $x=0,8$ et $0,7$, qui ont été traités à la même température $T=1300^\circ\text{C}$ en utilisant le même l'agent précipitant NH_5CO_3 . On a observé que le composé avec $x=0,8$ est multiphasé (constitué de plusieurs phases), notamment la phase de grenat (G), la phase pérovskite (P) et la phase monoclinique (M), tandis que le composé avec $x=0,7$ on a seulement le composé de la phase grenat.

La présence des phases pérovskite et monoclinique dans le composé à $x=0,8$ indique une complexité de la structure cristalline résultant de la variation de composition qui est du de l'impossibilité de construire une solution solide entre deux éléments de différents taille très élevé ($r_{\text{Gd}}=1,053$ et $r_{\text{Al}}=0,54$) en coordination 8). Ces observations mettent en évidence l'importance de la composition chimique dans la formation des différentes phases du composé.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

La variation de la teneur en gadolinium (Gd) et en lutécium (Lu) influence la formation des phases cristallines et peut conduire à des compositions multiphasées.

Dans le cas de l'utilisation de l'agent précipitant NH_5CO_3 , on peut dire que lorsque la teneur en gadolinium (Gd) augmente, la température de calcination doit également être augmentée.

III.1.5. L'effet de dopage en Erbium sur la formation de la phase $(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:

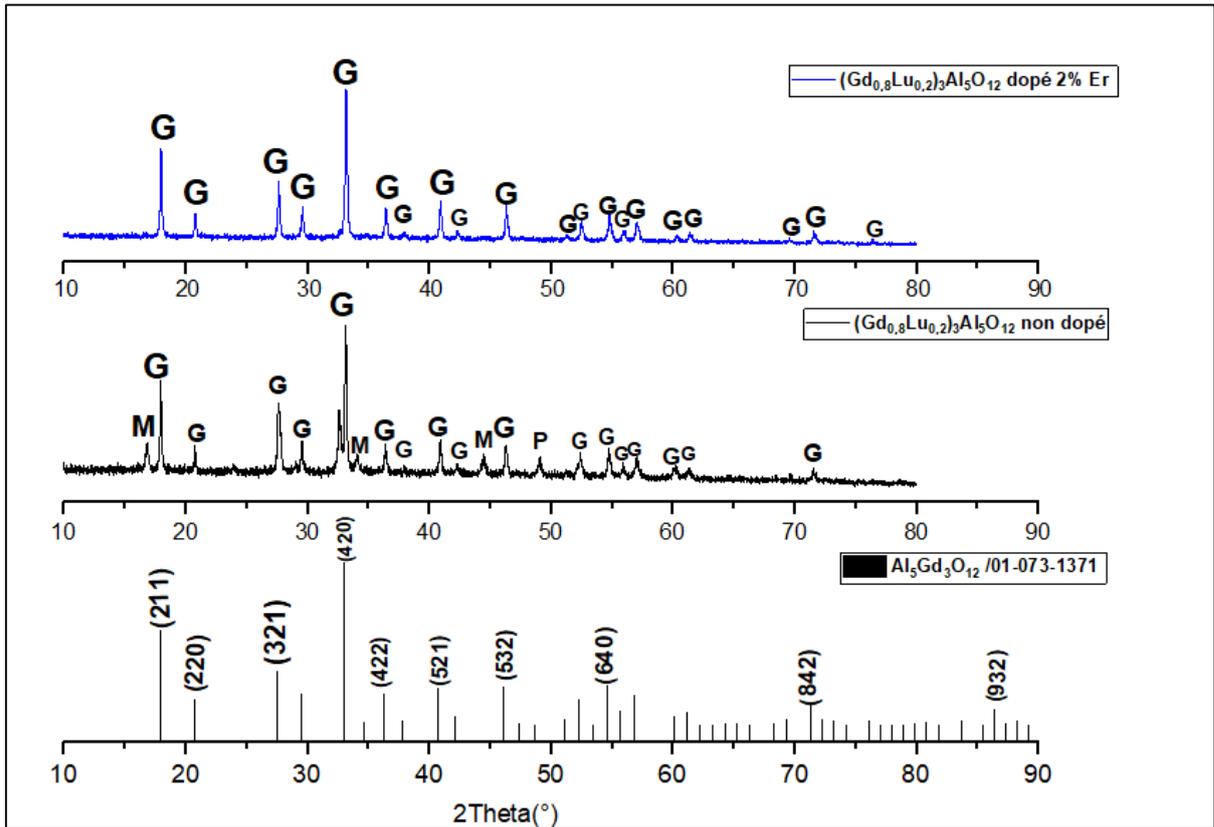


Figure III.4 : Le composé $(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ non dopé et dopé 2% Er calciné à $T=1300^\circ\text{C}$ pendant 4h avec l'agent NH_5CO_3 .

La figure III.4 présente les spectres DRX (diffraction des rayons X) pour le composé $(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé à 2% d'erbium et non dopé, ils sont traités à une température de calcination de $T=1300^\circ\text{C}$. Les résultats montrent que le composé non dopé est multiphasé de mélange LnAM, LnAP et LnAG par rapport à celle dopé en 2% d'Erbium.

Donc on peut dire que, dans le cas de composé dopé avec 2% d'Erbium la formation de la phase pure de grenat se produit malgré que la teneur de Gd soit à 80%, ceci est dû au fait que l'erbium a un taille ionique faible à celle du gadolinium ($r_{\text{Gd}}=1,053 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Er}}=1,004 \text{ \AA}$).

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats précédents mettent en évidence de manière évidente que le dopage entraîne une formation du grenat pur à basse température, et que la stabilité thermodynamique de la structure grenat dépend largement de l'ion plus petit que le Gd.

- **Calcul la taille ionique moyenne (AVERAGE SIZE) :**

On a : $AS = [X] \cdot r_X + [Y] \cdot r_Y + [Z] \cdot r_Z$

- **Le composé $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$: Er :**

$$AS = [Gd] \cdot r_{Gd} + [Lu] \cdot r_{Lu} + [Er] \cdot r_{Er}$$

$$AS = (0,8 \cdot 1,053 + 0,2 \cdot 0,977) \cdot 0,98 + 0,02 \cdot 1,004$$

$$AS = 1,0371 \text{ \AA}$$

III.1.6. Effet de l'agent précipitant de composé $(Gd_{0,7}Lu_{0,3})_3Al_5O_{12}$ dopé 2% Er à $T=1300^\circ C$:

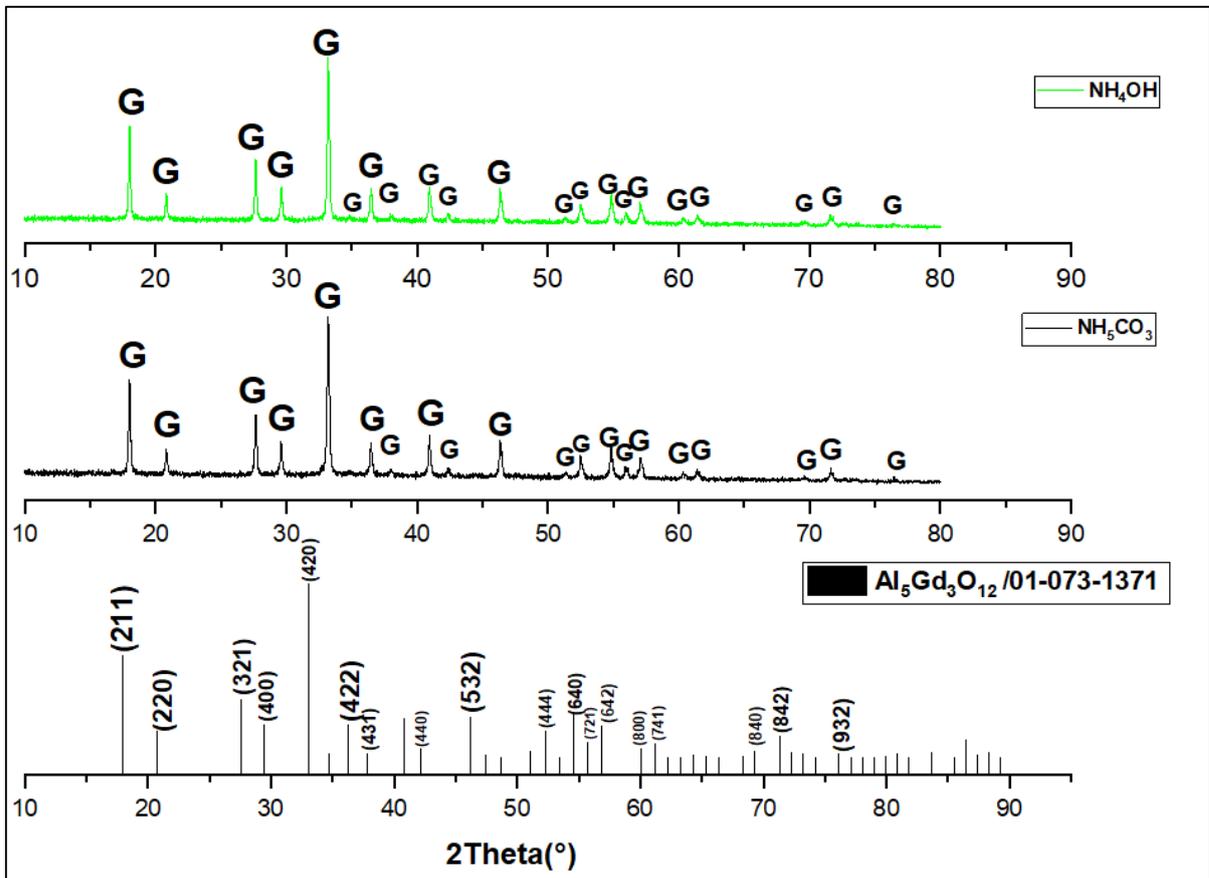


Figure III.5 : Spectre de DRX de $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ dopé Er avec différent agent précipitant a $T=1300^\circ C$.

La figure III.5 représente les diffractogrammes RX des composés $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ dopé 2% d'Erbium calciné à température $T=1300^\circ C$ avec les agent précipitants NH_4OH et NH_5CO_3 . On remarque que les spectres donnent des résultats identiques à la fiche JCPDS 01-073-1371.

III.2. Etude thermique (ATG- ATD):

Afin de comparer le comportement thermique des composé $(Gd_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$ au cours de la calcination, des analyses Thermogravimétrique et Différentielle ont été effectuées dans des creusets en alumine avec une rampe de $10^\circ C/min$ jusqu'à $1180^\circ C$. les résultats sont présentés dans les figures suivantes :

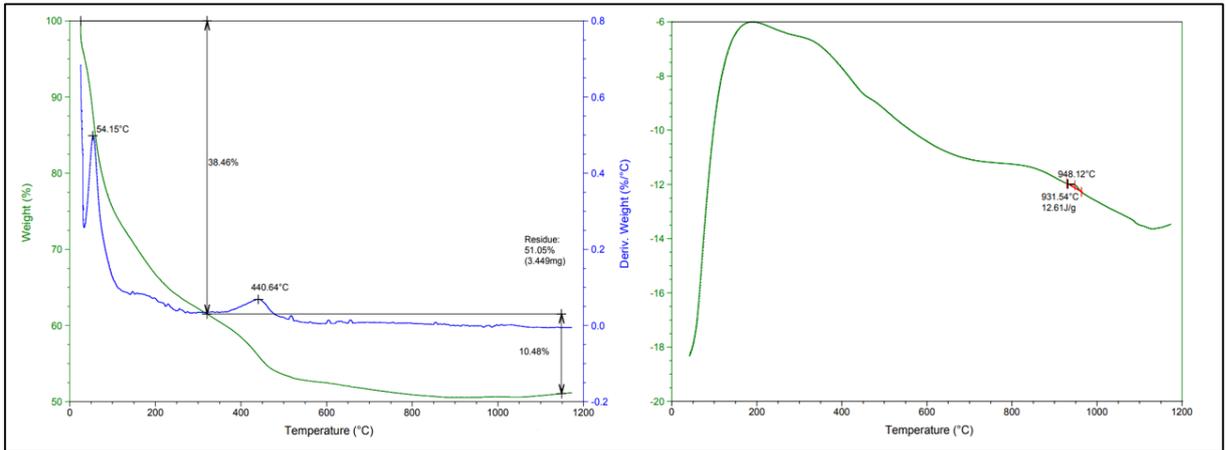


Figure III.6 : ATD-ATG de composé $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ avec l'agent NH_4OH .

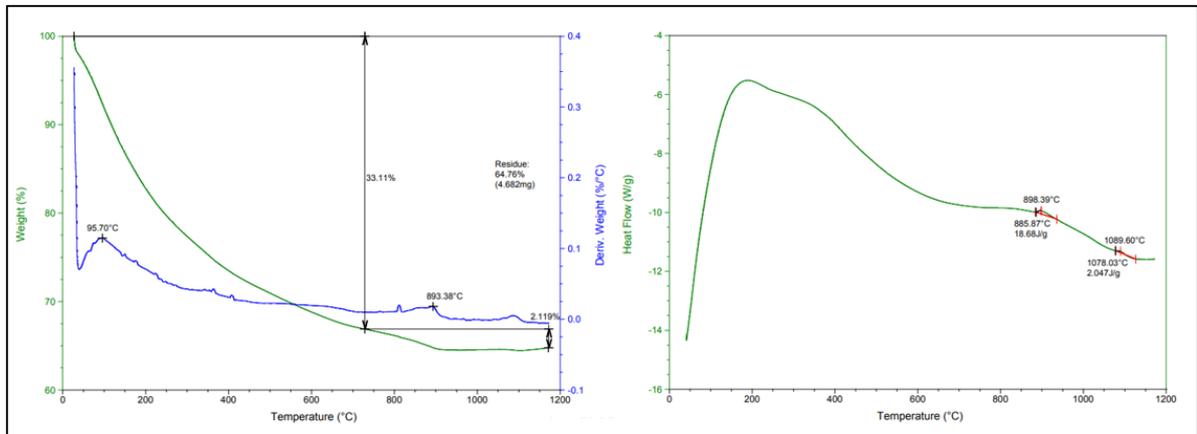


Figure III.7 : ATD-ATG de composé $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3Al_5O_{12}$ avec l'agent NH_5CO_3 .

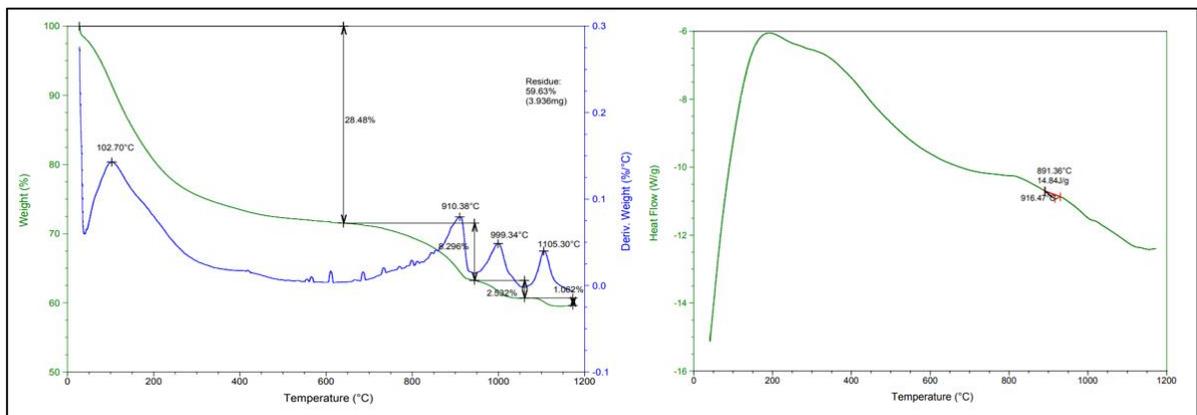


Figure III.8 : ATD-ATG de composé $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3Al_5O_{12}$ dopé 2% Er avec l'agent NH_4OH .

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

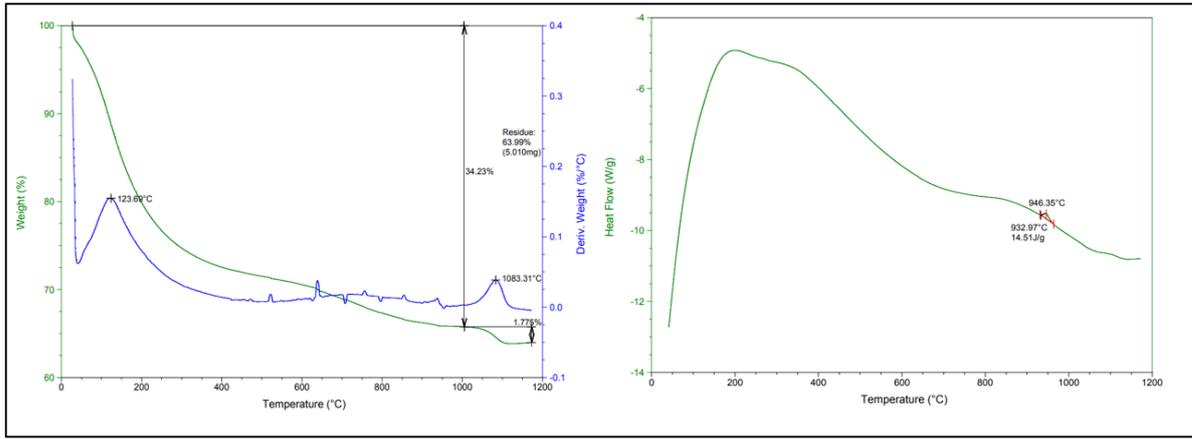


Figure III.9 : ATD-ATG de composé $(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 2% Er avec l'agent NH_5CO_3 .

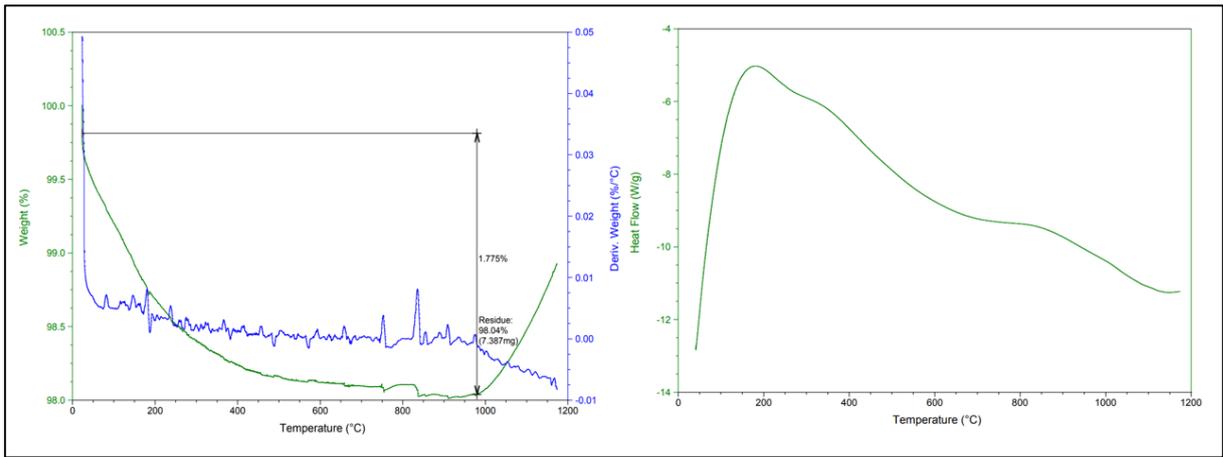


Figure III.10 : ATD-ATG de composé $(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calciné à 1300°C avec l'agent NH_5CO_3 .

D'après les résultats ATG/ATD qui ont montré dans les figures III.6, II.7, II.8, III.9 on a remarqué l'absence des pics endothermiques dans tous les échantillons, ce qui signifie que les matériaux étudiés ne subissent pas des réactions de décompositions ou de transformation endothermiques lorsqu'ils sont soumis à une augmentation de température. Par contre il y'a l'apparition des pics exothermiques qui sont autour de 943°C [62] qui est dû à la cristallisation des phases qui sont commencées par la phase sesquioxyde $\text{Ln}_2\text{O}_3(\text{R})$, et la phase monoclinique $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9(\text{M})$, après la phase pérovskite $\text{LnAlO}_3(\text{P})$ puis la phase grenat cubiques $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{G})$. Aussi que, on a remarqué l'apparition des pics exothermiques situés autour 1073°C (figure II.7) [62], cela montre que la cristallisation des phases grenats $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ est affectée par les phases intermédiaires $\text{Ln}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ et LnAlO_3 .

Les résultats thermiques de composé $(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calciné à $T=1300^\circ\text{C}$ présentés dans la figure III.10 on a remarqué qui y'a aucun pic d'exothermique et endothermique ce qui dû l'échantillon est stable sur la plage de température ou la plage de temps étudiée, sans subir de réactions importantes ou de transitions de phase.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Les valeurs des quantités de chaleur sont présentées dans le spectre de flux de chaleur.

Le tableau III.2 résume tous les paramètres obtenus par les analyses thermiques ATG/ATD.

Tableau III.2 : les paramètres obtenus par les analyses thermiques ATG/ATD.

Composé	Agent	T(°C) endo	T(°C) exo	Cristallisation de phase	Perte de masse (%)	Q(J/g)	Réf
(Gd _{0,7} Lu _{0,3}) ₃ Al ₅ O ₁₂	NH ₄ O H	/	947,37	Ln ₂ O ₃ (R), Ln ₄ Al ₂ O ₉ (M), LnAlO ₃ (P), et Ln₃Al₅O₁₂(G),	48,94	12,61	Notre travail
(Gd _{0,8} Lu _{0,2}) ₃ Al ₅ O ₁₂	NH ₅ C O ₃	/	895,96	Ln ₂ O ₃ (R), Ln ₄ Al ₂ O ₉ (M), LnAlO ₃ (P), et Ln₃Al₅O₁₂(G),	35,229	18,68 2,047	Notre travail
			1087,68	Ln₃Al₅O₁₂(G) : Ln ₄ Al ₂ O ₉ (M), LnAlO ₃ (P), et			
(Gd _{0,8} Lu _{0,2}) ₃ Al ₅ O ₁₂ dopé 2% Er ³⁺	NH ₄ O H	/	916,8	Ln ₂ O ₃ (R), Ln ₄ Al ₂ O ₉ (M), LnAlO ₃ (P), et Ln₃Al₅O₁₂(G),	40,37	14,84	Notre travail
(Gd _{0,8} Lu _{0,2}) ₃ Al ₅ O ₁₂ dopé 2% Er ³⁺	NH ₅ C O ₃	/	946,35	Ln ₂ O ₃ (R), Ln ₄ Al ₂ O ₉ (M), LnAlO ₃ (P), et Ln₃Al₅O₁₂(G),	36,005	14,51	Notre travail
YAG dopé Er ³⁺	NH ₄ O H	200	933	Ln ₂ O ₃ (R), Ln ₄ Al ₂ O ₉ (M), LnAlO ₃ (P), et Ln₃Al₅O₁₂(G),	35	/	[35]
			1009	Ln₃Al₅O₁₂(G) : Ln ₄ Al ₂ O ₉ (M), LnAlO ₃ (P), et			
YAG dopé Er ³⁺	NH ₅ C O ₃	135	921	Ln ₂ O ₃ (R), Ln ₄ Al ₂ O ₉ (M), LnAlO ₃ (P), et Ln₃Al₅O₁₂(G),	45	/	[35]
			1056	Ln ₃ Al ₅ O ₁₂ (G): Ln ₄ Al ₂ O ₉ (M), LnAlO ₃ (P), et			
(Gd _{0,7} Lu _{0,3}) ₃ Al ₅ O ₁₂	NH ₅ C O ₃	162	943	Ln ₂ O ₃ (R), Ln ₄ Al ₂ O ₉ (M), LnAlO ₃ (P), et Ln₃Al₅O₁₂(G),	40,3	/	[62]
		268	1078	Ln₃Al₅O₁₂(G),			
(Gd _{0,5} Lu _{0,5}) ₃ Al ₅ O ₁₂ dopé 5% Eu ³⁺	NH ₅ C O ₃	140	922	Ln ₂ O ₃ (R), Ln ₄ Al ₂ O ₉ (M), LnAlO ₃ (P), et Ln₃Al₅O₁₂(G),	46,92	/	[36]

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

A travers les analyses thermiques, on a mesuré les variations de masse des échantillons grenat cubiques $(Gd_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$ non dopés et dopés erbiums synthétisés par deux agents NH_4OH et NH_5CO_3 en fonction de la température, pour étudier les réactions de décomposition thermique, les transitions de phase et d'autres processus thermiques.

L'agent précipitant et le dopage de l'erbium influe sur les analyses thermiques des composés grenat qui sont modifié ces composés par l'ajout des impuretés ou d'autres éléments (composition chimique), cela peut altérer ses propriétés thermiques. Les variations de l'intensité et la position des pics endothermiques et exothermiques dans les spectres ATG peuvent indiquer par les variations dans la morphologie ou la composition des particules précipitées, ce qui peut influencer la quantité de chaleur libérée ou absorbée lors des transitions de phase ou des réactions chimiques, les changements dans l'énergie d'activation ou la stabilité thermique des échantillons élaborés.

III.3. Résultats de la micro-dureté :

On a effectué certaine mesure de dureté sur le composé grenats

III.3.1. L'effet de la température sur la phase $(Gd_{0,7}Lu_{0,3})_3Al_5O_{12}$:

Chaque échantillon est placé sur le support. La charge appliquée est 50Kgf. Pour chaque échantillon, 3 empreintes son réalisés donnant ainsi 3 mesures de la dureté Vickers après différentes températures de calcination ($T=1150^{\circ}C$ et $T=1300^{\circ}C$) et de même agent précipitant (NH_4OH). La moyenne a été calculé pour chaque échantillon. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : les duretés obtenues de composé $(Gd_{0,7}Lu_{0,3})_3Al_5O_{12}$ après différentes températures.

Le composé	$(Gd_{0,7}Lu_{0,3})_3Al_5O_{12}$ $T=1150^{\circ}C$	$(Gd_{0,7}Lu_{0,3})_3Al_5O_{12}$ $T=1300^{\circ}C$
Hv0,05(pt 1)	116,68	102,22
Hv0,05(pt 2)	138,8	166,96
Hv0,05(pt 3)	112,07	171,79
Valeur moy. (Hv0,05)	122,07	146,99

La micro-dureté de ce composé augmente en fonction de l'augmentation de la température de calcination, ce qui est confirmé par les spectres de DRX montrant une bonne formation de la phase à $1300^{\circ}C$.

II.3.2. L'effet de dopage sur la phase $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$:

Tableau III.4 : les valeurs de micro-dureté de composé $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ Dopé Er et non dopé dans 4 points.

Le composé	$(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ Non dopé (Hv0,05)	$(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ Dopé 2% Er (Hv0,025)
Point 1	79,82	89,81
Point 2	172,89	63,99
Point 3	82,84	85,85
Point 4	74,1	63,53
Valeur moy.	102,4125	75,795

Le tableau III.4 représente les différentes mesures de la dureté de Vickers de composé $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ dopé et non dopé après la calcination à température $T=1300^{\circ}C$ et de même agent précipitant (NH_5CO_3) . Les charges appliquées sont 50Kgf pour le composé $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ non dopé et 25Kgf pour le composé $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ dopé 2% Er.

Le dopage avec l'erbium entraîne une diminution de la dureté dans le composé $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$, ce qui le rend moins dur que le composé non dopé. Et on peut dire encore que la taille ionique de l'erbium a réduit la dureté du composé, même si sa présence en tant que dopant avec le lutécium est considérée comme un deuxième stabilisateur dans la structure du composé.

II.3.3. L'effet de l'agent précipitant sur la phase $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ dopé 2% Er :

Tableau III.5 : les valeurs de micro-dureté de composé $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ dopé 2% Er avec deux différents agents précipitants dans 4 points.

Le composé	$(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}/NH_4OH$	$(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}/NH_5CO_3$
Hv0,025(pt 1)	80,59	89,81
Hv0,025(pt 2)	84,78	63,99
Hv0,025(pt 3)	82,34	85,85
Hv0,025(pt 4)	78,79	63,53
Valeur moy. (Hv0,025)	81,625	75,795

Le tableau III.5 représente les différentes mesures de la dureté de Vickers de composé $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ dopé 2% Er calciné à $T=1300^{\circ}C$ avec deux différents agents responsables de la précipitation, avec une charge d'application est 25Kgf. On remarque que les valeurs de la dureté dans le cas de l'agent NH_4OH est élevées par rapport au l'agent NH_5CO_3 . Dans ce cas on peut dire que pour l'effet de l'agent sur la dureté on constate que avec la présence de l'agent NH_4OH la dureté sa augment qui peut être expliquer par la formation avec ce dernier est formé à base de température par rapport à l'agent NH_5CO_3 [63].

Conclusion générale

Dans notre travail, nous avons fait une étude sur les propriétés structurales et thermiques des matériaux grenats de type $(Gd_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$, avec $x=0.7$ et 0.8 .

Les matériaux étudiés ont été élaborés par la méthode de Co-précipitation à haute température pour différentes conditions d'élaboration.

Les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) et la micro-dureté. Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

Les caractérisations par la diffraction des rayons X (DRX) montre que nos poudres cristallisent dans une phase de type grenats pur.

Nous pouvons déterminer la phase de nos composés $(Gd_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$ grâce à l'identification de la base de données existant dans logiciel HighScore, nous avons pu démontrer que les composés grenats élaborés possèdent une structure cubique avec un groupe d'espace Ia-3d et un paramètre de maille d'environ 12 Å.

Les calculs de taille des cristallites ont démontré que l'agent NH_5CO_3 favorise la formation de nos composés par rapport à l'agent NH_4OH .

Grâce à l'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD), nous avons pu identifier les diverses décompositions thermiques et les transformations qui se produisent lors d'un cycle de chauffage, ainsi que la température de calcination associée à la transition de la forme hydroxyde des différents métaux vers la forme oxyde, qui commence à partir de 943°C. De plus, nous avons pu déterminer la plage de température dans laquelle la phase grenat pure reste stable.

Les résultats de micro-dureté obtenus par la mesure des composés grenats $(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_3Al_5O_{12}$ sont en accord avec les résultats structuraux obtenus par diffraction des rayons X (DRX).

Références

- [1] Y. Lv, W. Zhang, H. Liu, Y. Sang, H. Qin, J. Tan, L. Tong, Synthesis of nano-sized and highly sinterable Nd:YAG powders by the urea homogeneous precipitation method, *Powder Technol.* 217 (2012) 140–147.
- [2] D. Lozano-Mandujano, J. Zarate Medina, R. Morales Estrella, J. Munoz Saldana, Synthesis and mechanical characterization by nanoindentation of polycrystalline YAG with Eu and Nd additions, *Ceram. Int.* 39 (2013) 3141–3149.
- [3]. A. BOUKERIKA, Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenat (Y, Lu)₃Al₅O₁₂ activés aux ions cérium, Thèse de doctorat, Université de Jijel, 2014.
- [4] L. Levy, Y. Sahoo, K. S. Kim, E. J. Bergey, and P. N. Prasad. *Chem. Mater.*, 14 :3715, 2002.
- [5] R. P. Andres, R. S. Averback, W. L. Brow, L. E. Brus, W. A. Goddard, A. Kaldor, S. G. Louie, M. Moscovits, P. S. Peercy, S. J. Riley, R. W. Siegel, and Y. Wand. *F. Spaepen. J. Mater. Res.*, 4 :704, 1989.
- [6] R. D. Shannon. *Acta Cryst.*, A 32 :751, 1976.
- [7] B. Touati, « élaboration et caractérisation des films minces d'oxyde d'yttrium pur et dopés argent », Mémoire de master, Université de Jijel, 2020.
- [8] R. Bazzi. Thèse de doctorat, Université Claude Bernad Lyon1, 2004.
- [9] Wells A.F. (1984), *Structural Inorganic Chemistry*, 5^e éd., Oxford Science Publications ([ISBN 0-19-855370-6](#)).
- [10] Oliver T. Chang, *Frontal semiconductor research*, Nova Science Publishers, 2006, p. 7. ([ISBN 978-1-60021-210-9](#)).
- [11] M.P Singh, « Structural and electrical characterization of erbium oxide films grown on Si(100) by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition », *Applied Physics Letters*, vol. 83, n° 14, 3 février 2003, p. 2889 (DOI [10.1063/1.1616653](#), [lire en ligne \[archive du 17 avril 2012\]](#), consulté le 17 avril 2012)
- [12] Rekia Bouaita , Impact des conditions de cristallisation sur les défauts et les contraintes résiduelles dans le saphir et cristallisation par μ -PD de fibres de grenats YAG-dopées Ce pour

la physique des hautes énergies , thèse de doctorat. Université Claude Bernard Lyon 1 Et de l'Université Badji Mokhtar Annaba. Octobre 2019

[13]ResearchGate:https://www.researchgate.net/figure/Structure-cristalline-de-lalumine_fig24_282334377. 11:18. 27/04/2023.

[14] Rabinovitch, Y., et al., Synthesis, optical absorption, and site-selective excitation of the $3P_0$ levels in $Y_4Al_2O_9:Pr^{3+}$. Journal of Physical Chemistry A, Vol. [108], 40, (2004), 8244-8255.

[15] Yamane, H., et al., Crystal structure and thermal expansion of $Ca_2Y_2Si_2O_9$. Materials Research Bulletin, Vol. [33], 6, (1998), 845- 853.

[16]. The Formation of Yttrium Aluminium Monoclinic ($Y_4Al_2O_9$) by Sol-Gel Synthesis at Low Heating Temperature Journal of the Australian Ceramics Society Volume 50[2], 2014, 17 – 24 17

[17]ResearchGate:https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structure-of-YAM_fig2_259520216

[18] Darrell G. Schlom, Long-Qing Chen, Xiaoqing Pan, Andreas Schmehl and Mark A. Zurbuchen A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides. j.Am. Ceram. Soc,91; pp 2429-2454 (2008)

[19] Cécile AUTRET, Etude de perovskite de manganese (et structures derives) à propriétés de magnéto-résistance colossale. Thèse (2002) (Université de Caen)

[20] J.Shachelford, Introduction to materials science for engineers-4th editions.

[21] L. Gao, F. Gao, Chemical bond properties and hardness estimation of rare earth garnets, Mater. Chem. Phys. 113 (2009) 145–149.

[22] A. Yousif, H.C. Swart, O.M. Ntwaeaborwa, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 6495.

[23] V. Venkatramu, S.F. Leon-Luis, U.R. Rodriguez-Mendoza, V. Monteseguro, F.J. Manjon, A.D. Lozano-Gorrin, R. Valiente, D. Navarro-Urrios, C.K. Jayasankar, A. Munoz, V. Lavin, J. Mater. Chem. 22 (2012) 13788.

[24] E. C. Crespo, Propriétés spectroscopiques de l'ion Yb^{3+} dans les familles d'oxydes de molybdates $K_5Bi(MO_4)_4$, de grenats $Y_3Al_5O_{12}$, $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Lu_3Al_5O_{12}$ et de perovskites $YAlO_3$. Analyse de mécanismes d'extinction par concentration et évaluation de l'émission laser, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2002).

- [25] S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang, Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties, *Mater. Sci. Eng R*. 71 (2010) 1–34.
- [26] V. Lupei, A. Lupei, A. Ikesue, Single crystal and transparent ceramic Nd-doped oxide laser materials: a comparative spectroscopic investigation, *J. Alloy Compd.* 380 (2004) 61– 70.
- [27] M. G. Shelyapina, V. S. Kasperovich, P. Wolfers, Electronic structure and electric-fieldgradients distribution in Y3Al5O12: An ab initio study, *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006) 720– 724.
- [28] S-K. Ruan, J-G. Zhou, A-M. Zhong, J-F. Duan, X-B. Yang, M-Z. Su, Synthesis of Y3Al5O12:Eu3+ phosphor by sol-gel method and its luminescence behavior, *J. Alloy Compd.* 275–277 (1998) 72–75.
- [29] J. S. Abell, I. R. Harris, B. Cockayne & B. Lent, An investigation of phase stability in the Y2O3-Al2O3 system, *J. Mater. Sci.* 9 (1974) pp.527-537
- [30] B. Cockayne, the uses and enigmas of the Al2O3-Y2O3 phase system, *J. Less-Common Met*, 114 (1985) 199 – 206.
- [31] I. Warshaw & R. Roy, Stable and metastable equilibria in the systems Y2O3- Al2O3, and Gd2O3-Fe2O3, *J. Amer. Ceram. Soc.* 42 (1959) 434-438
- [32] S. C. Abrahams, S. Geller, *Acta Cryst.* 11 (1958) 835-837
- [33] V. J. Fratello and C. D. Brandle, physical properties of a Y3Al5O12 melt, *J. Cryst. Growth.* 128 (1993) 1006-1010
- [34] Y. Kalisky, *The physics and engineering of solid state lasers*, SPIE Publications, 2006.
- [35] Caroline Marlot« Elaboration de céramiques transparentes Er:YAG : Synthèse de poudre par co-précipitation et frittage SPS», Université de Bourgogne (2013).
- [36] Jinkai Li , Ji-Guang Li and Yoshio Sakka , Investigation of New Red Phosphors of Eu3+ Activated (Gd, Lu) 3Al5O12 Garnet, *International Journal of Materials Science and Engineering* Vol. 1, No. 1 June 2013
- [37] M. Szachowicz, Réalisation et études spectroscopiques de guides d'ondes monocristallins de Y3Al5O12 et YAlO3 dopés terres rares pour la conversion de fréquence, Université Claude Bernard - Lyon I, 2006.

- [38] O. Lopez, J. McKittrick, L. Shea, Fluorescence properties of polycrystalline Tm³⁺ - activated Y₃Al₅O₁₂ and Tm³⁺-Li⁺ co-activated Y₃Al₅O₁₂ in the visible and near IR ranges, *Journal of Luminescence* 71 (1997) 1-11.
- [39]. B. Gharbage, M. Henault, T. Pagnier, A. Hammou, *Mater. Res. Bull.* 26, 1001, (1991)
- [40]. C. Chanel, thèse de doctorat, Université de Toulouse, (1998).
- [41]. S. Fritsch, J. Sarrias, M. Brieu, J.-J. Couderc, J.-L. Baudour, E. Snoeck, A. Rousset, *Solid-State Ionics* 109,229 (1998)
- [42]. C. Villette, P. Tailhades, A. Rousset, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II* 316, 1717, (1993)
- [43]. A. Gaddari « Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac », Thèse de Doctorat Université de Franche-Comté, (2013).
- [44] N.Idiri, thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri - Tizi-Ouzou (2011)
- [45] Dj. TALANTIKITE « Synthèse et caractérisations de phases oxyfluorées dérivées de pérovskites ATiO₃ : A = Ca, Sr, Ba », Université des sciences et de la Technologie Houari Boumediene, alger-(2008)
- [46] J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, Co-precipitation synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2395-2405.
- [47] X. Li, H. Liu, J. Wang, X. Zhang, H. Cui, Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent *Optical Materials* 25 (2004) 407-412.
- [48] MZAL
- [49] Y. Sang, L. H, X. Sun, X. Zhang, H. Qin, Y. Lv, D. Huo, D. Liu, J. Wang, R. Boughton, Formation and calcination temperature-dependent sintering activity of YAG precursor synthesized via reverse titration method *Journal of alloys and compounds* 509 (2011) 2407-2413.
- [50] El-h. Benyahia, « Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nano cristaux de ZnO », Thèse de Magister, Université Mentouri- Constantine
- [51] N. Madoui « Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs », Thèse de doctorat Université Mohamed Khider- Biskra,(2017).

- [52]. M. Nazari, N. Ghasemi, H. Maddah, M.M. Moltagh, J. Nanostruct. Chem. 4, 99, (2014)
- [53]. L.E. Crepaldi, C.P. Pavan, B.J. Valim, J. Braz. Chem. Soc 11(1), 64, (2000)
- [54]. L.P. Rivas-Vázquez, J.C. Rendoñ-Angel, J.L. Rodríguez-Galicia, K. Zhub, K. Yanagisawa, J. Solid State Ionics 172, 389, (2004)
- [55]. M. Lebid « Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium » thèse de doctorat université de Biskra février 2016.
- [56]. Première école Marocaine de cristallographie EMC1, cours et travaux pratiques, 29 janvier-1 Février (2002) Université Cadi Ayyad, Marrakech.
- [57] Grove W.R. (1839) On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. Philosophical Magazine and Journal of Science 14, 127-130
- [58] B. Touati « élaboration et caractérisation des films minces d'oxyde d'yttrium pur et dopés argent » Mémoire de Master, Université de Jijel ,2020.
- [59] J. A. Dean, the Analytical Chemistry Handbook, New York, McGraw-Hill, (1995) 151–155.
- [60]. A.G. Murillo, thèse de l'université Claude Bernard Lyon I (2002).
- [61] Malika Diafi « Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium » Doctorat Université Mohamed Khider – Biskra 2013.
- [62] Jinkai Li, Ji-Guang Li, Zhongjie Zhang, Xiaoli Wu, Shaohong Liu, Xiaodong Li, Xudong Sun, and Yoshio Sakka, Gadolinium Aluminate Garnet ($Gd_3Al_5O_{12}$): Crystal Structure Stabilization via Lutetium Doping and Properties of the $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ Solid Solutions ($x = 0-0.5$), Northeastern University, Shenyang, (2011).
- [63] Ji-Guang Li, Takayasu Ikegami, Jong-Heun Lee, Toshiyuki Mori, Yoshiyuki Yajima, Coprecipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant, Journal of the European Ceramic Society, 28 March 2000.