

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



Physique Option : Physique des matériaux

Mémoire de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Thème :

**Etude et Synthèse des Pérovskites à base de
terre rare $GdAlO_3$**

Présenté par : HAMMOUDA Mohamed Rami

Soutenu le 03/07/2024 devant les jurys composés de :

M. DERBAL	Professeur	USDB1	Président
K. M'HAMMEDI	MCA	USDB1	Examinatrice
B. REKIK	Professeur	USDB1	Promoteur

Blida 1 -2023/2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

ملخص

يركز هذا العمل على تحضير أنظمة ذات بنية المحددة من نوع بيروفسكايت أساسها الغادولينيوم. قمنا بتجميع ودراسة الخصائص التركيبية والبصرية للمواد $GdAlO_3$ والتي قمنا تطعيمها باستخدام أيونات الأرض النادرة Er^{3+} و Ce^{3+} .

في عملية التصنيع تم استخدام طريقة للكيمياء الرطبة "الترسيب المشترك" لصنع هذه المواد باستخدام بيكربونات الامونيوم كمساعد الترسيب. و تقويمها عند درجات حرارة 1300 درجة مئوية لمدة 4 ساعات. مع رفع درجة الحرارة بمقدار 3 درجات مئوية في الدقيقة.

تم استخدام عدد من تقنيات التوصيف الفيزيائي مثل التحليل الحراري (ATG /DSC) . مطيافية تحت الحمراء بتحويل "فوري" (FTIR)، انعراج الأشعة السينية (DRX) . التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VISIBL) التحليل الطيفي للأشعة السينية (EPL).

استخدمنا برنامج X'Pert HighScore Plus لتحديد الطور وقمنا بحساب ابعاد الشبكة بمساعدة صيغة براج. وتم تقييم حجم البلورات بواسطة معادلة Debye-Scherrer. اظهر أطيف الأشعة تحت الحمراء في نطاق التردد 662 cm^{-1} و في النطاق 434 cm^{-1} هذه الترددات ذات صلة بالبيئة المحيطة بالمجسم الثماني في البيروفسكايت ABO_3

الكلمات المفتاحية: البيروفسكايت، الترسيب المشترك. التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء. الأشعة فوق البنفسجية – المرئية. الغادولينيوم. المطيافية الضوئية.

RESUME

Ce travail se concentre sur la préparation de systèmes structurés de type pérovskite à base de gadolinium. Nous avons assemblé et étudié les propriétés structurales et optiques des matériaux $GdAlO_3$, que nous avons dopés avec des ions de terres rares Er^{3+} et Ce^{3+} .

Lors du processus de fabrication, nous avons utilisé une méthode de chimie humide, la co-précipitation, pour synthétiser ces matériaux en utilisant du bicarbonate d'ammonium comme agent de précipitation. La calcination a été réalisée à une température de 1300°C pendant 4 heures, avec une montée en température de 3°C par minute.

Plusieurs techniques de caractérisation physique ont été employées, telles que l'analyse thermique (ATG/DSC), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie des rayons ultraviolets et visibles (UV-VIS), et la spectroscopie de photoluminescente (EPL). Nous avons utilisé le logiciel X'Pert HighScore Plus pour déterminer la phase. La taille des cristaux a été évaluée à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer. Les dimensions du réseau ont été calculées grâce à la loi de Bragg.

Les spectres infrarouges ont montré des bandes à 662 cm^{-1} et 434 cm^{-1} , Ces deux bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO_6 dans la pérovskite ABO_3

Mots-clés : pérovskite, gadolinium, co-précipitation, analyse thermique, FTIR, DRX, UV-VIS, EPL.

ABSTRACT

This work focuses on the preparation of structured systems of the perovskite type based on gadolinium. We assembled and studied the structural and optical properties of GdAlO_3 materials, which we doped with rare earth ions Er^{3+} and Ce^{3+} .

In the manufacturing process, we used a wet chemistry method, specifically co-precipitation, to synthesize these materials using ammonium bicarbonate as the precipitation agent. Calcination was carried out at a temperature of 1300°C for 4 hours, with a temperature increase of 3°C per minute.

Several physical characterization techniques were employed, such as thermal analysis (TGA/DTA), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS), and photoluminescence spectroscopy (PLS).

We used the X'Pert HighScore Plus software to determine the phase. The crystal size was evaluated using the Debye-Scherrer equation. Lattice dimensions were calculated using Bragg's law.

The infrared spectra showed bands at 662 cm^{-1} and 434 cm^{-1} , corresponding to the octahedral environment surrounding the metal ion in the ABO_3 perovskite structure.

Keywords: perovskite, gadolinium, co-precipitation, , thermal analysis, FTIR, XRD, UV-VIS, PLS,

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, Nous remercions ALLAH tout puissant de nous avoir donnée la force et le courage pour réaliser ce travail.

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

Ensuite, je remercie mon promoteur de mémoire Monsieur B. REKIK. Professeur à l'université Saad Dahleb, pour avoir contribué à ma formation et pour sa confiance, ses conseils qui m'ont aidé dans mon travail. Et son grand intérêt pour tous ses chercheurs.

Je remercie ensuite l'ensemble des membres du jury, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir étudier avec attention mon travail : Monsieur M.DERBAL professeur à l'université de Blida 1; Madame K. M'HAMMEDI maitre de conférences A à l'université de Blida 1, pour avoir acceptée d'examiner ce mémoire.

Je remercie aussi tous les autres membres du laboratoire LPCMIA :

la directrice de laboratoire Madame F. BOUAMRA,

Monsieur A. BOUMEDIENNE. Monsieur B. BOUTAHRAOUI, Monsieur M. DERBAL, Madame ALIMESSAOUD, Madame K. M'HAMMEDI, Madame S. OUIR

Un grand merci à tous mes professeurs de Département PHYSIQUE

Je remercie en particulier mademoiselle S. HAMZI doctorante chercheuse dans Laboratoire LPCMIA pour ses précieux conseils sont d'une grande part responsable de la réalisation de ce mémoire.

Et Je remercie mademoiselle I. LANEZ doctorante chercheuse dans Laboratoire LPCMIA pour ses conseils et pour répondre à mes questions.

Je tiens à remercier mes parents, ma famille, mes amis pour leurs soutiens et encouragements.

TABLE DE MATIERE

RESUME

REMERCIEMENT

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

Introduction générale.....11

Chapitre I : Revue BIBLIOGRAPHIQUE

I.	Généralités sur la structure pérovskite.....	14
I.1.	Introduction.....	14
I.2.	Description générale de la structure pérovskite.....	14
I.3.	La valence des cations A et B.....	15
I.4.	Structure pérovskite idéale (cubique)	16
I.5.	Structure pérovskite déformée.....	17
I.6.	Conditions de stabilité de la structure cristallographique.....	17
I.6.1.	Ionicité des liaisons anions-cations	18
I.6.2.	Condition Géométrique	18
I.7.	Anti-pérovskite.....	20
I.8.	Propriétés des pérovskites et leurs applications.....	22
I.9.	Domaines d'utilisation de GdAlO ₃	22

I.10.	Les terres rares.....	24
I.10.1.	Généralités sur les ions de terres rares.....	24
I.10.2.	Niveaux d'énergie des ions terres rares.....	25
I.10.3.	Transitions optiques entre niveaux des terres rares.....	27
I.11.	Diagrammes de phase du système Lu ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	30

Chapitre II : Méthodes de synthèse et Techniques de caractérisation

II.1	Les méthodes de synthèse.....	33
II.1.1	Synthés par voue liquide.....	33
II.1.1.a	La méthode sol gel.....	33
II.1.1.b	La méthode co-précipétation.....	34
II.1.2.	Synthèse par voie solide.....	35
II.1.2.a.	Méthode céramique.....	35
II.2	Technique de caractérisations.....	36
II.2.1	Diffraction des rayons X (DRX)	36
II.2.2.	Analyses Thermique Différentielle (ATD)	38
II.2.3.	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	39
II.2.4	Spectroscopie UV visible	41
II.2.5	Spectroscopie de Photoluminescence.....	42
II.3.	Préparation des pérovskites.....	43
II.3.1	Le matériel utilisé dans la synthèse.....	44
II.3.2.	Synthèse de la pérovskite GdAlO ₃ : non dopé et dopé	46

Chapitre III : Résultats et discussions

III.	Caractérisations physico-chimique des pérovskites	50
III.1	Analyse thermique (A.T.G)	50
III.2.	Analyse par Diffraction des rayons X.....	51
III.3.	La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	59
III.4.	Caractérisation par Spectroscopie d'absorption Diffuse.....	61
III.5.	Caractérisation par la photoluminescence.....	63
	Conclusion Générale.....	65
	Références bibliographies.....	67

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Revue BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1:	Eléments chimiques pouvant occuper les sites A et B dans la structure pérovskite.....	14
Figure I.2:	Représentation de la structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3	16
Figure I.3:	Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.....	17
Figure I.4	Transitions de phases et structures des mailles $BaTiO_3$	19
Figure I.5	Variations du facteur de tolérance par rapport aux facteurs d'octaèdre [28].....	20
Figure I.6	Eléments chimiques pouvant occuper les sites A et B et X dans la structure Anti-pérovskite.....	21
Figure I.7	Les états électroniques de la configuration fondamentale $4f^n$	25
Figure I.8	le diagramme d'énergie de Dieke (ions de terres rares en matrice $LaCl_3$) [46]	26
Figure I.9	Levées de dégénérescence des niveaux d'énergie des ions terres rares sous l'effet des différentes interactions.[47].....	27
Figure I.10	Classification de transitions optiques entre les niveaux des terres rares [45].....	28
Figure I.11	Schéma représentant le transfert d'énergie entre Gd^{3+} et Er^{3+} [48].....	29
Figure I.12	Diagramme des niveaux d'énergie de Ce^{3+} et Gd^{3+} en $KGd_{0,996}Ce_{0,004}(PO_3)_4$ [49].....	30
Figure I.13	Le diagramme de niveau d'énergie possible pour les spectres PL des verres $Ce :Gd$. [50]...30	
Figure I. 14	Diagramme binaire du système $Ln_2O_3-Al_2O_3$ [53].....	31

Chapitre II : Méthodes de synthèse et Techniques de caractérisation

Figure II.1	Les principales étapes d'une synthèse par voie sol-gel.....	33
Figure II.2	Différentes étapes de synthèse d'une pérovskite par la méthode de coprécipitation.....	34
Figure II.3	Différentes étapes de synthèse d'une pérovskite par la méthode de céramique.....	35
Figure II. 4	Le diffractomètre modèle RIGAKU.....	36

Figure II.5	Schéma de diffraction des rayons X par un réseau périodique d'un échantillon.[61].....	37
Figure II.6	un appareil de type SETARAM Labsys Evo.....	39
Figure II.7	Vibration des liaisons dans l'IR.....	40
Figure II.8	Schéma de principe du spectromètre FTIR. [44].....	40
Figure II.9	Spectrophotomètre UV Visible Agilent de type Cary 5000 UV VIS NIR.....	41
Figure II.10	Diagramme montrant la différence entre fluorescence et phosphorescence [66].....	42
Figure II.11	Balance de type Sertorius Basic.....	43
Figure II.12	Mortier et pilon en agate.....	43
Figure II.13	Creuset utilisé.....	44
Figure II.14	Agitateurs magnétiques de type Labtech.....	44
Figure II.15	Le pH mètre.....	44
Figure II.16	Étuve de type CARBOLITE PF 60.....	45
Figure II.17	Four cylindrique de type CARBOLITE.....	45
Figure II.18	Graphe qui montre le schéma de calcination.....	47
Figure II.19	Protocole opératoire de synthèse de la pérovskite GdAlO ₃	48

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1	Le spectre thermogravimétrique (ATG/DSC) pour le composé GdAlO ₃ :1%Ce ³⁺	51
Figure III.2	Diffractogramme des rayons X de composé GdAlO ₃ non dopé.....	52
Figure III.3	Diffractogramme des rayons X de composé GdAlO ₃ :1%Ce ³⁺	56
Figure III.4	Diffractogramme des rayons X de composé GdAlO ₃ :0.5%Er ³⁺ avec différentes sources d'aluminium.....	57
Figure III.5	les spectres infra-rouges	60

Figure III. 6	spectres d'absorption diffuse dans la région UV	61
Figure III. 7	spectres d'absorption diffuse dans la région Visible.....	62
Figure III. 8	spectres d'absorption diffuse dans la région IR.....	62
Figure III. 9	Le spectre d'excitation	63
Figure III. 10	Le spectre d'émission.....	64

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	La valence des cations A et B dans une structure ABO_3 [28]	15
Tableau I.2	Différentes symétries de pérovskites... ..	19
Tableau I.3	La phases Anti pérovskite[28]	21
Tableau I.4	Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type pérovskite [42].....	22
Tableau II.1	les sels précurseurs et d'ammonium utilisés dans la préparation de la pérovskite...46	
Tableau II.2	les Résultats de mesure de PH de l'échantillon : $GdAlO_3 : 1\%Ce^{3+}$	47
Tableau III.1	Les Échantillons préparés	50
Tableau III.2	Les pics principaux de la phase pérovskite $GdAlO_3$	53
Tableau III.3	Les pics principaux de la phase pérovskite $GdAlO_3 : 1\%Ce^{+3}$	57
Tableau III.4	Les pics principaux de la phase pérovskite $GdAlO_3 : 0.5\%Er^{+3}$ (avec Nitrate d'aluminium).....	58

Liste de symboles

λ (Å)	Longueur d'onde du rayonnement en
A.T.G	analyse thermogravimétrique
A.T.D	analyse thermique différentielle
d (hkl)	distance entre les plans réticulaires
a, b, c	paramètre de maille de la structure pérovskite
V (Å ³)	Volume de maille
α , β et γ	angles formés
D	Taille moyenne des Cristallites nm
IR	Spectroscopie Infrarouge
Ln :	Lanthanide
LnAM :	Lanthanide Aluminium Monoclinique.
LnAP :	Lanthanide Aluminium pérovskite.
LnAG :	Lanthanide Aluminium Grenat.
YAG :	yttrium aluminium Grenat.
DRX :	Diffraction des Rayons X.
JCPDS :	joint Commitee on Powder Diffraction Standards.
Sol-gel :	Solution gel.
UV :	Ultra-violet.
VIS :	Visible.
PL :	Photoluminescence.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La synthèse de nouveaux matériaux pour répondre aux besoins du développement technologique ainsi qu'à l'ouverture de nouveaux horizons scientifiques ont suscité un grand intérêt parmi les chercheurs scientifiques au cours de ces dernières décennies. L'une des familles des plus importants matériaux est celle ayant la structure d'oxyde type pérovskite avec ses différents types qui ont un large éventail de propriétés et de nombreuses nouvelles applications [1].

Les oxydes mixtes sont des composés inorganiques, constitués de deux ou plusieurs cations métalliques avec différents états d'oxydation. Ces oxydes mixtes sont classés en trois grandes familles : pérovskites, spinelles et pyrochlores [2].

Les oxydes mixtes type pérovskites ABO_3 sont connues pour leur structure cristalline spécifique, qui leur confère des propriétés électriques, optiques, et magnétiques intéressantes [1].

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est de synthétiser et de caractériser physico-chimiquement des pérovskites de formule $GdAlO_3$ non dopé et dopé avec Er^{3+} et Ce^{3+} par la méthode coprécipitation. Le but de ce travail est obtenu la structure cristalline souhaitée.

Le $GdAlO_3$, ou gadolinium aluminate, est un matériau céramique de type pérovskite qui présente des propriétés physico-chimiques uniques, ce qui en fait un sujet d'intérêt dans divers domaines de la science et de la technologie. Ce composé est particulièrement remarquable pour ses propriétés optiques, magnétiques, et thermiques [3.4], qui le rendent applicable dans des domaines tels que les matériaux luminescents [5.6], les scintillateurs [7.8], les dispositifs magnétiques [9.10], et les céramiques à haute température [11.12]. Les Laser [13.14], et les Capteurs et dispositifs optiques [15].

Par conséquent, le choix de la méthode de fabrication est très important, du fait qu'il influence directement les propriétés cristallines du matériau synthétisé et donc ses domaines d'applications.

Ce mémoire compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre fait une présentation générale des pérovskites de type ABO_3 ainsi que

les propriétés physiques et leurs applications.

- Le deuxième chapitre fait l'objet des méthodes expérimentales de préparation des oxydes type pérovskites. On présente aussi les méthodes de caractérisations utilisées (DRX, ATG, FTIR, PLE et UV-visible). Enfin la synthèse de la pérovskite par la méthode coprécipitation
- Le troisième chapitre illustre les différents résultats obtenus des caractérisations effectuées ainsi que leurs analyses et interprétations.
- Finalement, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES PEROVSKITES

I Généralités sur La structure pérovskite

I.1. Introduction

Le minérale pérovskite a été découvert par le géologue Gustav Rose en 1830 à partir des échantillons obtenus dans les montagnes de l'Oural. Il a pris son nom du minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski [1,16]. Le terme pérovskite était à l'origine réservé au minérale CaTiO_3 . Actuellement, le mot "pérovskite" est choisi pour décrire tout composé cristalliser dans la même structure que le CaTiO_3 (ABX_3 , dans laquelle A et B sont des cations et X est un anion ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) [16].

Nous nous intéressons dans notre travail à la sous famille des pérovskites de formule chimique ABO_3 , appelée les oxydes pérovskites, puisque l'anion ici est O^{2-} .

I.2. Description générale de la structure pérovskite

Dans une structure pérovskite, Sa maille contient une seule molécule ABO_3 où [17,18] :

- Le cation A possède un grand rayon (alcalins, alcalino-terreux ou terres rares), un nombre de valence compris entre +1 et +3 et nombre de coordination égal à 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ...).
- Le cation B possède un rayon plus faible (En général métaux de transitions ; post-transition). De valence comprise entre +3 et +6 et un nombre de coordination égale à 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...).
- L'anion O^{2-} : possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du Type B).

1	IA	H	IIA															III-B	IV-B	V-B	VII-B	VIII-B	He								
2	Li	Be															B	C	N	O	F	Ne									
3	Na	Mg	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII				IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar												
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr													
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe													
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn													
7	Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure I.1: Eléments chimiques pouvant occuper les sites A et B dans la structure pérovskite.

Suivant l'occupation de sites A et B on distingue deux types de pérovskite :

- Les pérovskites simples : Le site A et le site B sont occupés par un seul élément chimique comme : PbTiO_3 , BaMnO_3 , KNbO_3 ; NaTaO_3
- Les pérovskites composées : Sont des pérovskites dont les sites A (ou/et) B sont occupés par deux ou plusieurs ions différents comme : $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, ... [20]

I.3. La valence des cations A et B

Les cations A et B dans une structure ABO_3 , peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, pour remplir sa couche électronique 2p, mais la charge totale de la structure reste nulle. Ainsi pour compenser la valence des trois oxygènes (-6), la somme de valence des cations A et B doit être de (+6). Mais l'état de valence des cations A et B pourra changer d'une pérovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, aux configurations suivantes : $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_3$, $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$ [21 ,22].

Tableau I.1 : La valence des cations A et B dans une structure ABO_3 [28]

Phase	Space group ^b	Unit cell		
		a (nm)	b (nm)	c (nm)
1, 2				
AgMgF_3	C, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221)	0.41162		
CsPbI_3	C, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221)	0.62894		
KCuF_3	T, $I4/m\bar{c}m$ (140)	0.56086		0.76281
KMgF_3	C, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221)	0.39897		
KZnF_3	C, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	0.40560		
NaMgF_3	O, Pbnm (62)	0.48904	0.52022	0.71403
NaFeF_3	O, Pnma (62)	0.56612	0.78801	0.54836
NH_4ZnF_3	C, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221)	0.41162		
1, 5				
KTaO_3	C, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221)	0.40316		
KNbO_3	O, $\text{Amm}2$ (38)	0.3971	0.5697	0.5723
2, 4				
SrTiO_3	C, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221)	0.3905		
BaTiO_3	T, $\text{P}4\text{mm}$ (99)	0.39906		0.40278
CaTiO_3	O, Pbmn (62)	0.54035	0.54878	0.76626
BaSnO_3	C, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221)	0.4117		
CdSnO_3	O, Pnma (62)	0.52856	0.74501	0.51927
CaIrO_3	O, Pbnm (62)	0.52505	0.55929	0.76769
PbTiO_3	T, $\text{P}4\text{mm}$ (99)	0.3902		0.4143
PbZrO_3	O, Pbam (55)	0.58822	1.17813	0.82293
SrCoO_3	C, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221)	0.3855		
SrMoO_3	C, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221)	0.39761		
SrRuO_3	O, Pnma (62)	0.55328	0.78471	0.55693
$(\text{Fe,Mg})\text{SiO}_3$	O, Pnma (62)	0.5020	0.6900	0.4810
3, 3				
BiFeO_3	Tr, $\text{R}3\text{c}$ (161)	0.55798		1.3867
BiInO_3	O, Pnma (62)	0.59546	0.83864	0.50619
ErCoO_3	O, Pbnm (62)	0.51212	0.54191	0.73519
GdFeO_3	O, Pbnm (62)	0.53490	0.56089	0.76687
HoCrO_3	O, Pnma (62)	0.5518	0.7539	0.5245
LaAlO_3	Tr, $\text{R}3\text{c}$ (161)	0.53644		1.31195
LaCoO_3	Tr, $\text{R}3\text{c}$ (167)	0.54437		1.30957
LaMnO_3	O, Pbnm (62)	0.55367	0.57473	0.76929
LaTiO_3	O, Pbnm (62)	0.5576	0.5542	0.7587
NdAlO_3	Tr, $\text{R}3\text{c}$ (167)	0.53796		1.31386
PrRuO_3	O, Pnma (62)	0.58344	0.77477	0.53794
YbMnO_3	O, Pbnm (62)	0.52208	0.58033	0.73053
4, 5				
ThTaN_5	C, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	0.4020		

^a Many of these phases are polymorphic, and lattice parameters vary with temperature and pressure.
^b The crystal system, here and throughout the other tables in this book, is abbreviated thus: C, cubic; H, hexagonal; M, monoclinic; O, orthorhombic; T, tetragonal; Tr, trigonal (often specified in terms of a hexagonal unit cell); Tr, triclinic.

Les oxydes de la famille pérovskites de forme ABO_3 sont des oxydes fonctionnels qui se trouvent sous deux formes : idéale et déformée

I.4. Structure pérovskite idéale (cubique)

La structure pérovskite idéale est cubique, de paramètre a_0 ($\approx 4\text{\AA}$) et de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ [23], avec :

- Les cations (A) occupent les sommets du cube : 0 0 0
- Les cations (B) occupent le centre du cube : $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
- Les anions (O^{2-}) occupent les centres des faces du cube : $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

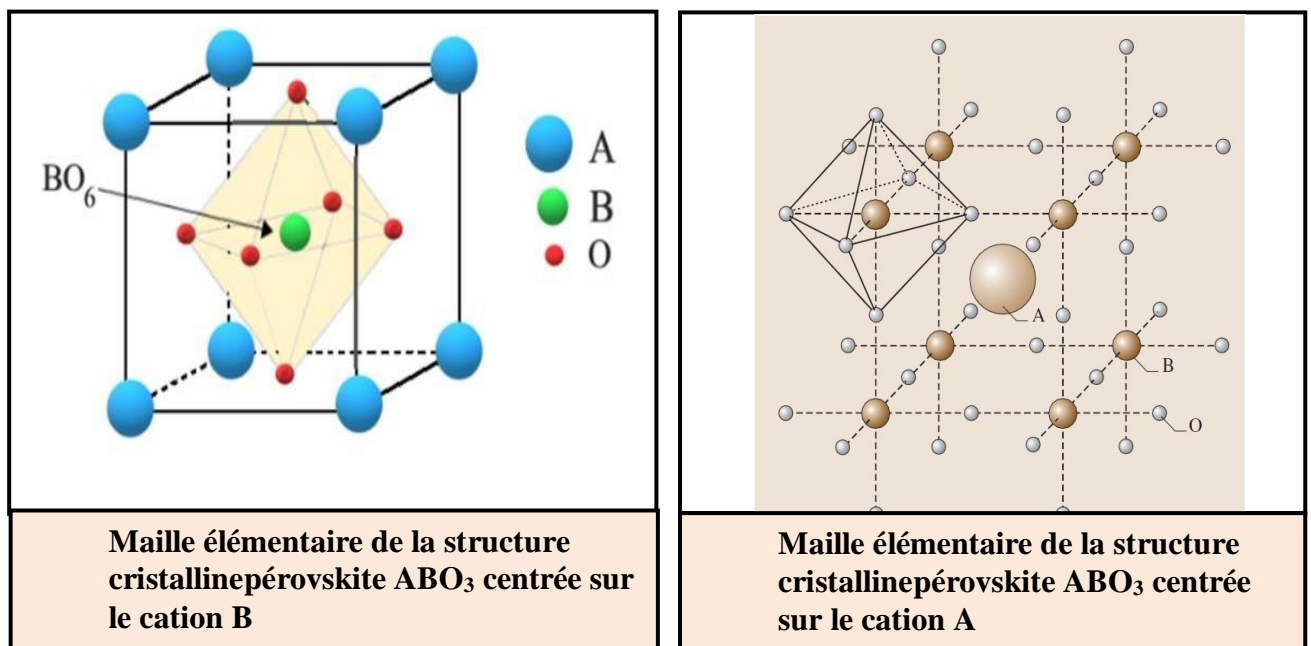


Figure I.2: Représentation de la structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3

Dans le cas de la structure idéale. Les octaèdres BO_6 sont parfaitement réguliers étant reliés entre eux par les sommets (atome d'oxygènes) le long des directions $\langle 100 \rangle$ du cube. Les cations A, de plus grande taille, se placent au centre de la large cavité cubo-octaédrique formée par 8 octaèdres BO_6 [24].

Jiang et al ont prédit la constante de réseau dans les pérovskites idéales. Dans leurs études en utilisant un total de 132 composés de type ABX_3 , avec deux propriétés atomiques : la somme du rayon ionique des atomes B et X et le facteur de tolérance τ . Ils ont conclu que le paramètre de réseau peut être déterminé par la relation suivante : $a = 1.8836(r_B + r_X) + 1.4898 \tau - 1.2062$ [25]

Les limites d'erreur moyennes dans la prédiction de la constante de réseau, en utilisant cette équation empirique, devraient être inférieures à 0,63 %.

I.5. Structure pérovskite déformée

En pratique, il est assez rare de trouver un matériau présentant la structure pérovskite idéale cubique. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin [18]. Ces directions sont les suivantes (**Figure I.3:**) :

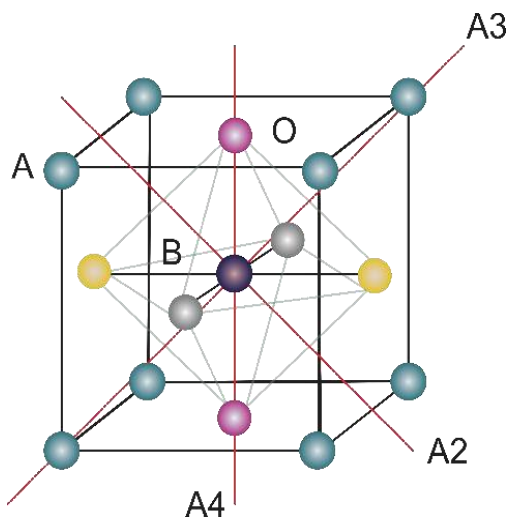


Figure I.3: Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

- Les 3 axes d'ordre 4 (A4) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique

Leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique dues à une faible modification des paramètres de la maille cubique.

I.6. Conditions de stabilité de la structure cristallographique

Le degré de symétrie de la structure pérovskite peut être abaissé en fonction des ions constitutifs, les cations A et B qui vont avoir un impact sur la symétrie de la structure. Ainsi, la stabilité de la pérovskite dépend de 2 facteurs :

I.6.1. Ionicité des liaisons anions-cations :

La différence d'électronégativité entre les différents ions joue un rôle primordial sur la stabilité de la structure pérovskite. Le caractère ionique de cette structure peut être déterminé à partir de la différence d'électronégativité moyenne, d'après l'échelle de Pauling [26] :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi(A - O) + \chi(B - O)}{2} \quad \text{l'équation I. 1}$$

Où : χ_{A-O} et χ_{B-O} représentent les différences d'électronégativité entre A et O, d'une part, et B et O, d'autre part.

I.6.2. Condition Géométrique :

Goldschmidt [27] a défini un critère géométrique, appelé facteur de tolérance t ou de Goldschmidt, qui tient compte de la distance entre les ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure pérovskite, suivant l'équation I.2:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{l'équation I. 2}$$

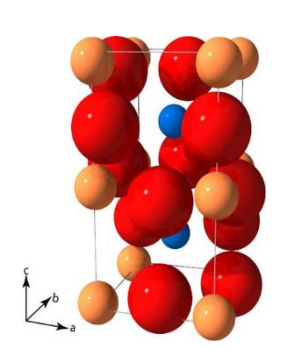
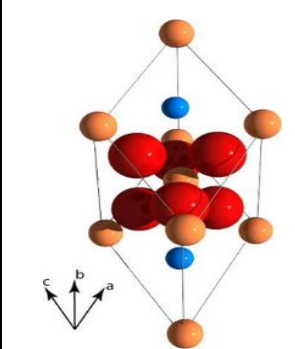
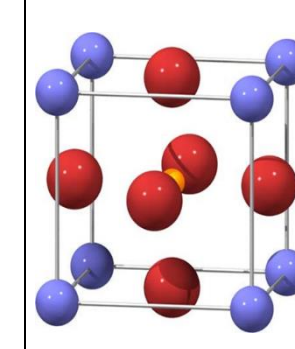
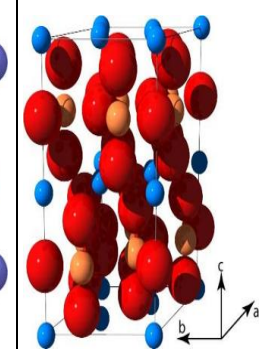
r_A , r_B , r_O sont les rayons ioniques des atomes A, B, O

Dans le cas idéal où $t = 1$, la structure est cubique. Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit des distorsions

- Si $t = 1$, tous les ions sont en contact, l'empilement est parfait.
- Si $t < 1$, l'ion A dispose d'un espace plus grand pour se mouvoir.
- Si $t > 1$, l'ion B peut se déplacer dans la maille. [29]

Toute distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale, et en fonction de la valeur du facteur de tolérance on peut distinguer plusieurs situations. Nous les présentons dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Différentes symétries de pérovskites

$t < 0.75$ Ilménite	0.75 < t < 1.06 Pérovskite			$t > 1.06$ hexagonale
	0.75 < t < 0.96	0.96 < t < 0.99	0.99 < t < 1.06	
	Distorsion Orthorhombique	Distorsion Rhomboédrique	Distorsion Cubique	
Phase [28]	GdFeO ₃ YFeO ₃ NdGaO ₃ CaTiO ₃	LaAlO ₃ LaNiO ₃ BiFeO ₃ KNbO ₃	NaTaO ₃ NaNbO ₃ SrTiO ₃ BaMnO ₃	BiAlO ₃ PbSnO ₃ BaTiO ₃ PdTiO ₃
Structure dans l'espace				

Polymorphisme

Un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO₃ (Figure I-4) et KNbO₃ on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures [30] :

Rhomboédrique ⇔ orthorhombique ⇔ tétragonale ⇔ cubique

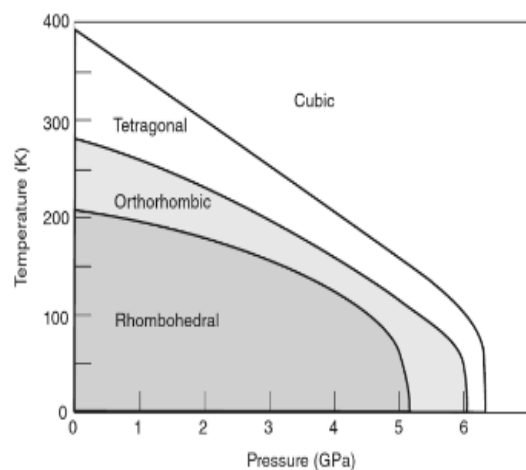
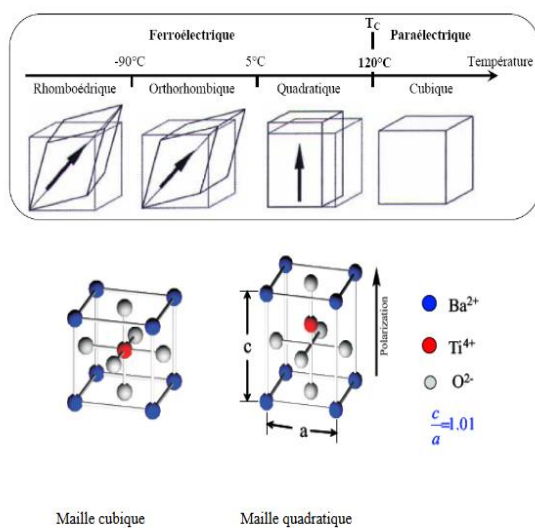


Figure 1.7 The temperature–pressure phase diagram of BaTiO₃ (Original data in Hayward and Salje (2002) and Ishidate et al. (1997))

Figure I-4 : Transitions de phases et structures des mailles BaTiO₃

La Figure I.5.(a), présente une structure-map pour les systèmes à base d'oxydes et les systèmes à base d'halogènes (Figure I.5.b), ces cartes ne prédisent pas l'existence de la forme pérovskite avec une certitude totale, Cela indique qu'il existe d'autres facteurs en dehors de la corrélation du rayon ionique qui donnent de la stabilité à cette structure. La facilité de cette méthode en fait un guide simple et utile lorsque des systèmes (structures) inconnus sont à l'étude.

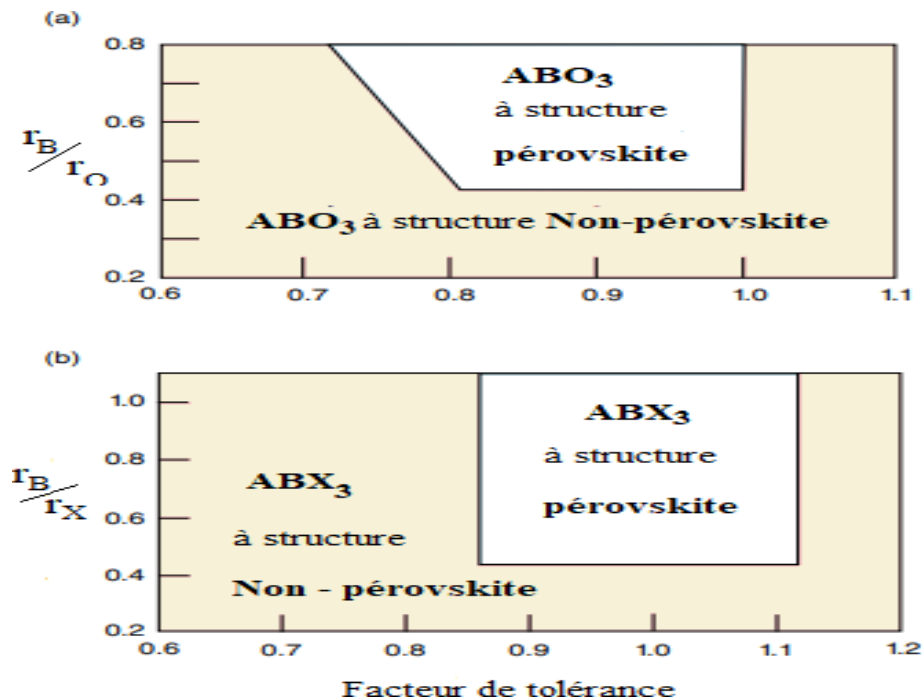


Figure I-5 : Variations du facteur de tolérance par rapport aux facteurs d'octaèdre [28]

I.7. Anti-pérovskite

Anti-pérovskite est un composé intermétallique avec une structure cristalline de pérovskite (groupe d'espace Pm3m, n°221) mais avec des positions anionique et cationique inter -changées dans la cellule unitaire. sa formule X₃BA (SnNCe₃, PNCa₃, AlNTi₃,) (Tableau I.3) Avec :

A : est situé au milieu des faces de cube. (Figure I.6)

X : au centre du cube.

B : est stationné au tête de cube

En fait, ce analogues « inverse ». Est des dérivés de pérovskite électroniquement inversé, héritant des caractéristiques structurelles flexibles des pérovskites tout en étant riches en cations sur les sites X, aussi il présente un large éventail de propriétés physiques et chimiques non conventionnelles. [28][31]

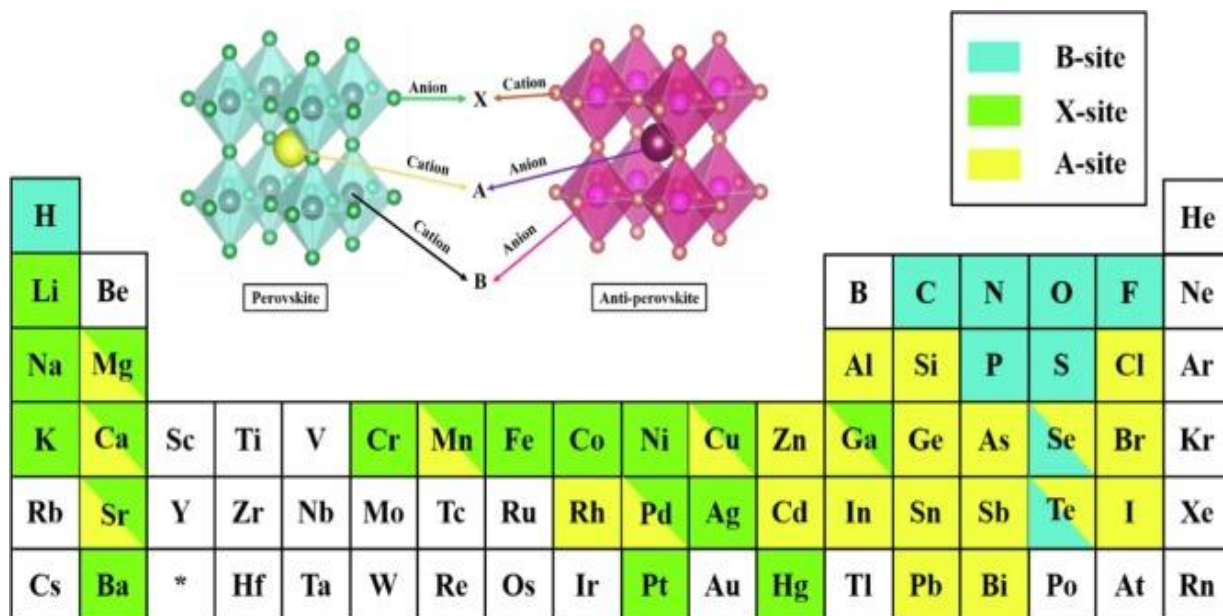


Tableau I.3 : La phases Antipérovskite [28]

Table 1.7 Antiperovskite phases

Phase	Space group	a (nm)	b (nm)	c (nm)
CuNMn ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.3907		
AlNTi ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.4110		
GaNCr ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.3879		
GaNMn ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.3903		
BiNCa ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.48884		
SbNCa ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.48541		
PbNCa ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.49550		
SnNCa ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.49460		
GeNCa ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.47573		
SnNLa ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.50948		
SnNCe ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.50159		
SnNPr ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.49753		
SnNNd ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.49470		
SnNSm ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.48835		
InNCe ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.50416		
PNCa ₃	O, $Pnma$ (62)	0.67091	0.94518	0.66581
AsNCa ₃	O, $Pbnm$ (62)	0.67249	0.67196	0.95336
AsNCr ₃	T, $I4/mcm$ (140)	0.536		0.8066
BiNSr ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.520691		
MgCNi ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.38106		
SbNSr ₃	C, $Pm\bar{3}m$ (221)	0.51725		
BiNBa ₃	T, $P6_3/mmc$ (194)	0.76111		0.667919
SbNBa ₃	T, $P6_3/mmc$ (194)	0.75336		0.66431
NaNBa ₃	T, $P6_3/mmc$ (194)	0.84414		0.69817

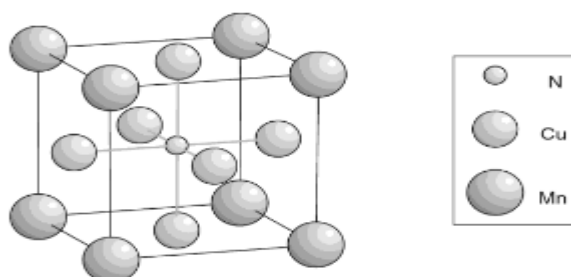


Figure 1.18 The cubic antiperovskite structure of CuNMn₃

I.8. Propriétés des pérovskites et leurs applications

Ces matériaux très prometteurs trouvent de plus en plus des applications dans les céramiques transparentes, les colorants non polluants, les cellules photovoltaïques. [32]. Et les guides d'ondes optiques, les lasers, les capteurs d'oxygène à haute température, les dispositifs à ondes acoustiques, les mémoires non volatiles, les mémoires vives dynamiques, les doubleurs de fréquence, les actionneurs piézoélectriques et les condensateurs à K élevé. [33], ces matériaux jouent un rôle important dans la fabrication des piles à combustible [34]

Les diverses applications technologiques des pérovskites ABO_3 dépendent largement du choix des éléments A et B qui à leurs tours conduisent à une variété de propriétés tel que : ferroélectricité [35] [36], la piézoélectricité [37] [38], semi conductivité [39], activité catalytique [40] et thermoélectricité [41].

Tableau I.4 : *Propriétés physiques de certains composés présentant la structure de type pérovskite [42].*

Composition	Propriété physique	Application
$CaTiO_3$	D'électricité	Micro-onde
$BaTiO_3$	Ferroélectricité	Mémoires d'ordinateur non-volatiles
$PbZr_{1-x}Ti_xO_3$	Piézoélectricité	Sondes
$Ba_{1-x}La_xTi_xO_3$	Semi-conducteur	Semiconducteur
$Y_{0.33}Ba_{0.67}CuO_{3-\alpha}$	Supraconducteur	Détecteurs des signaux magnétiques
$(Ln, Sr)CoO_{3-\alpha}$	Conducteur mixte	Diffusion de gaz membranes
$BaInO_{2.5}$	Conducteur ionique	Électrolyte en piles à combustible
$AMnO_{3-\alpha}$	Magnétorésistance géante	Têtes de lecture pour des disques durs

I.9. Domaines d'utilisation de $GdAlO_3$

Le $GdAlO_3$, ou gadolinium aluminate, est un matériau présentant plusieurs propriétés intéressantes qui le rendent utile dans divers domaines d'application. Voici quelques domaines clés d'utilisation :

1. **Phosphores et écrans :** Le $GdAlO_3$ dopé avec des ions terres rares, comme l'euprium (Eu) ou le terbium (Tb), peut être utilisé dans les écrans phosphorescents et les dispositifs d'affichage. Ces matériaux sont capables d'émettre de la lumière lorsqu'ils sont excités

par des rayons X ou d'autres sources de rayonnement, ce qui est utile pour les écrans à cristaux liquides (LCD) et les écrans à rayons cathodiques (CRT). [5.6].

2. **Scintillateurs** : En raison de ses propriétés luminescentes, le GdAlO_3 dopé peut être utilisé comme scintillateur dans les détecteurs de rayons X et de gamma. Les scintillateurs sont des matériaux qui convertissent les rayonnements ionisants en lumière visible, permettant ainsi la détection et l'imagerie. [7.8].
3. **Matériaux magnétiques** : Le gadolinium (Gd) est un élément avec des propriétés magnétiques intéressantes. Les composés contenant du Gd, comme le GdAlO_3 , peuvent être utilisés dans les dispositifs magnétiques et les capteurs. [9.10].
4. **Céramiques à haute température** : Le GdAlO_3 est stable à haute température et peut être utilisé dans les céramiques techniques pour des applications nécessitant une résistance à des températures élevées. Cela inclut des applications dans les moteurs à turbine, les composants de fusées, et d'autres environnements extrêmes. [11.12].
5. **Laser** : Le GdAlO_3 peut servir de matrice pour des lasers solides. En dopant le GdAlO_3 avec des ions actifs, comme le Nd (néodyme), il est possible de créer des cristaux utilisés dans les lasers solides pour des applications industrielles, médicales et scientifiques. [13.14].
6. **Capteurs et dispositifs optiques** : En raison de ses propriétés optiques, le GdAlO_3 peut être utilisé dans divers dispositifs optiques et capteurs, incluant ceux utilisés pour la détection de gaz et d'autres substances. [15].

Ces domaines d'application montrent la polyvalence du GdAlO_3 en tant que matériau dans la technologie moderne, surtout grâce à ses propriétés optiques, magnétiques et thermiques.

Il a mentionné certaines des raisons évoquées dans la littérature qui ont incité les scientifiques à s'intéresser à l'étude de cette substance:

« Les aluminates de gadolinium activés par Eu^{3+} (GdAM, GdAP et GdAG) ont été choisis pour cette étude pour les deux raisons principales suivantes : (1) La transition $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ de Gd^{3+} (centrée à 275 nm) chevauche largement la bande d'excitation de transfert de charge $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ de Eu^{3+} , couramment observée dans la région 200-300 nm pour les phosphores d'oxydes. Ce chevauchement peut considérablement augmenter l'absorption d'excitation, et une meilleure luminescence peut être attendue grâce au transfert d'énergie non-radiative de Gd^{3+} vers Eu^{3+} ;

(2) bien que les aluminates d'yttrium soient envisagés comme matériaux de scintillation, ils présentent les inconvénients d'une faible densité théorique et d'un mauvais pouvoir d'arrêt des rayons X. À cet égard, les aluminates de gadolinium discutés dans ce travail seraient plus désirables, car le Gd (poids atomique : 157,3) est beaucoup plus lourd que l'Y (poids atomique : 88,9). » [71]

I.10. Les terres rares

I.10.1. Généralités sur les ions de terres rares

Les ions de terres rares sont des éléments de la famille des lanthanides. Ces éléments se trouvent le plus souvent sous la forme d'ions trivalents TR^{3+} dans les solides. Les électrons de la couche 4f partiellement remplie sont responsables des propriétés optiques et magnétiques des ions terres rares, ils possèdent des spectres optiques très riches dans tout le domaine infrarouge, visible et ultraviolet. Cette dernière propriété leur confère de nombreuses applications qui ont été largement développées ces dernières années, comme les luminophores de la télévision, les scintillateurs à usage médical ou scientifique ou les matériaux lasers. La configuration électronique des éléments (TR) est caractérisée par $[Xe]4f^n 6s^2$ où n varie de 1 à 14. Toutes les TR ont la même enveloppe externe de configuration $5s^2 5p^6 6s^2$, la couche 4f est protégée de l'extérieur par les couches pleines 5s et 5p, en manifestant l'effet d'écran exercé par ces dernières. Ce qui entraîne des transitions optiques $4f \rightarrow 4f$ relativement nettes et insensibles au changement de matériaux hôtes. De cette anomalie résultent les propriétés particulières qui font l'intérêt de ces ions. [43]

Caractéristiques des terres rares [44] :

-Le rayon de chaque ion de terre rare trivalent décroît progressivement lorsqu'on se déplace de gauche à droite au cours de la période où son numéro atomique augmente. Ceci est connu sous le nom de « contraction de lanthanide ».

-Les états électroniques de la configuration fondamentale $4f^n$ fournissent une structure de niveau d'énergie optique complexe. Il existe donc de nombreux schémas laser possibles à trois et quatre niveaux

-Ils émettent des lignes étroites, presque monochromatiques et ont une longue durée de vie.

-La luminescence des ions RE^{3+} s'étend dans les gammes spectrales UV, vis et NIR.

Couche		K		L			M			N				O				P		
Configuration		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d		
Numéro atomique Z	Élément																			
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2				
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2				
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2				
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2				
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2				
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2				
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2				
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6			2				
65	Tb										9	2	6			2				
66	Dy										10	2	6			2				
67	Ho										11	2	6			2				
68	Er										12	2	6			2				
69	Tm										13	2	6			2				
70	Yb										14	2	6			2				

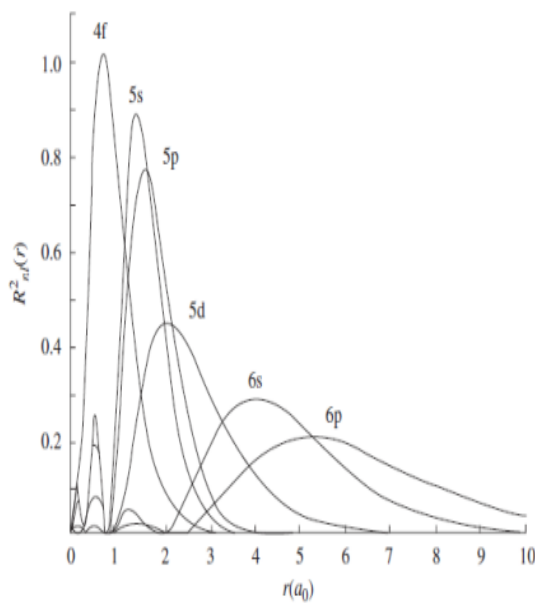


Figure I.7: Les états électroniques de la configuration fondamentale $4f^n$

I.10.2. Niveaux d'énergie des ions terres rares [45] :

Interactions électroniques dans l'ion libre :

Les niveaux d'énergie des ions terres rares sont présentés sur la figure I.8. Les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde possibles d'un ion isolé (libre) sont déterminés à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger : $H\Psi = E\Psi$

Où H , l'hamiltonien (l'énergie) contient tous les termes de l'énergie de l'ion, c'est-à-dire les termes cinétiques et d'interactions :
$$H = H_{conf} + H_{cb} + H_{so}$$

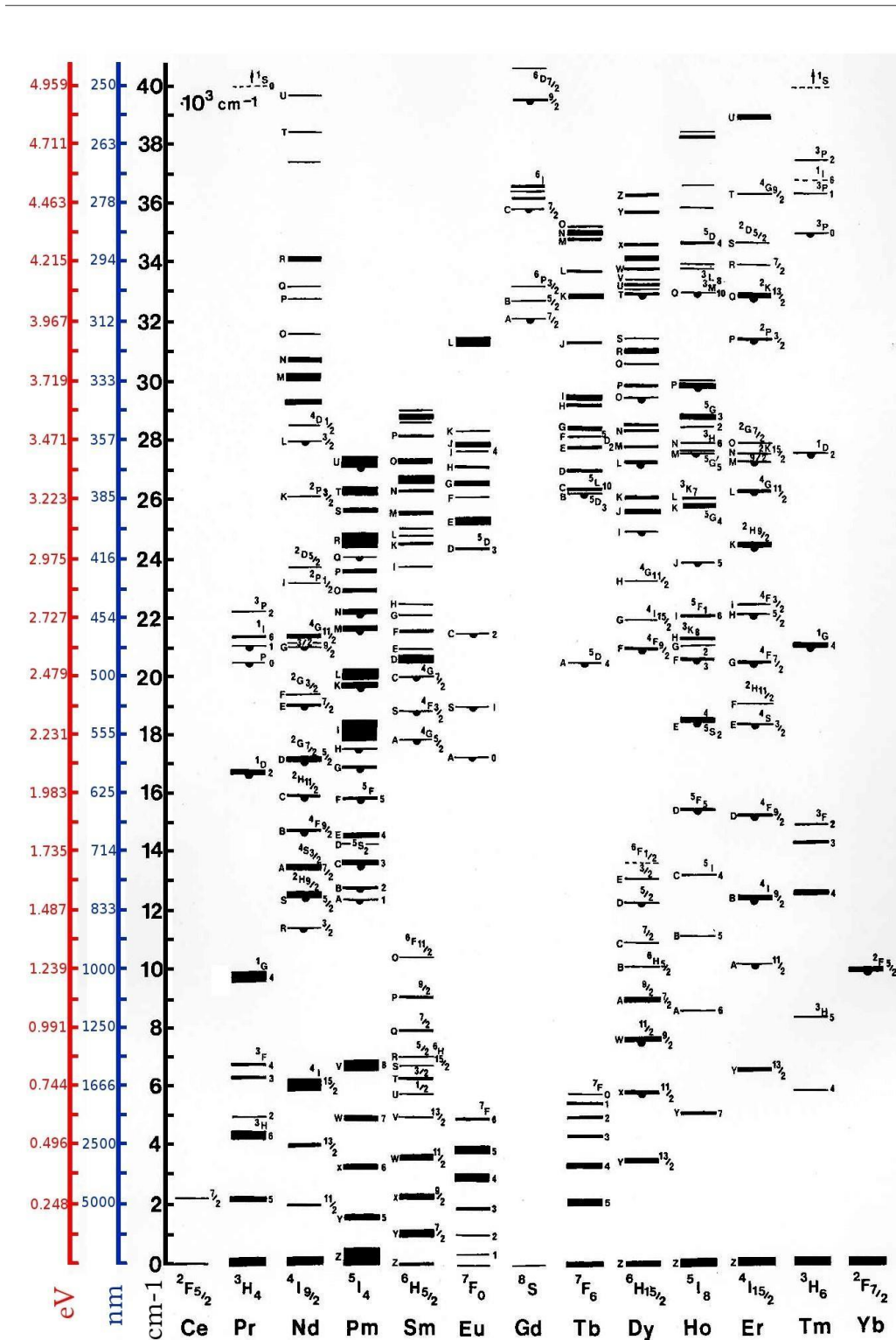


Figure I-8 : le diagramme d'énergie de Dieke (ions de terres rares en matrice LaCl₃) [46].

En considérant maintenant l'ion libre introduit dans une matrice hôte, subit la symétrie particulière de ce milieu au lieu de la symétrie sphérique du vide. Prend en compte l'interaction avec le champ cristallin ou de ligands de la matrice hôte, l'hamiltonien dans ce cas s'écrit :

$$H = H_{conf} + H_{cb} + H_{so} + H_{cc}$$

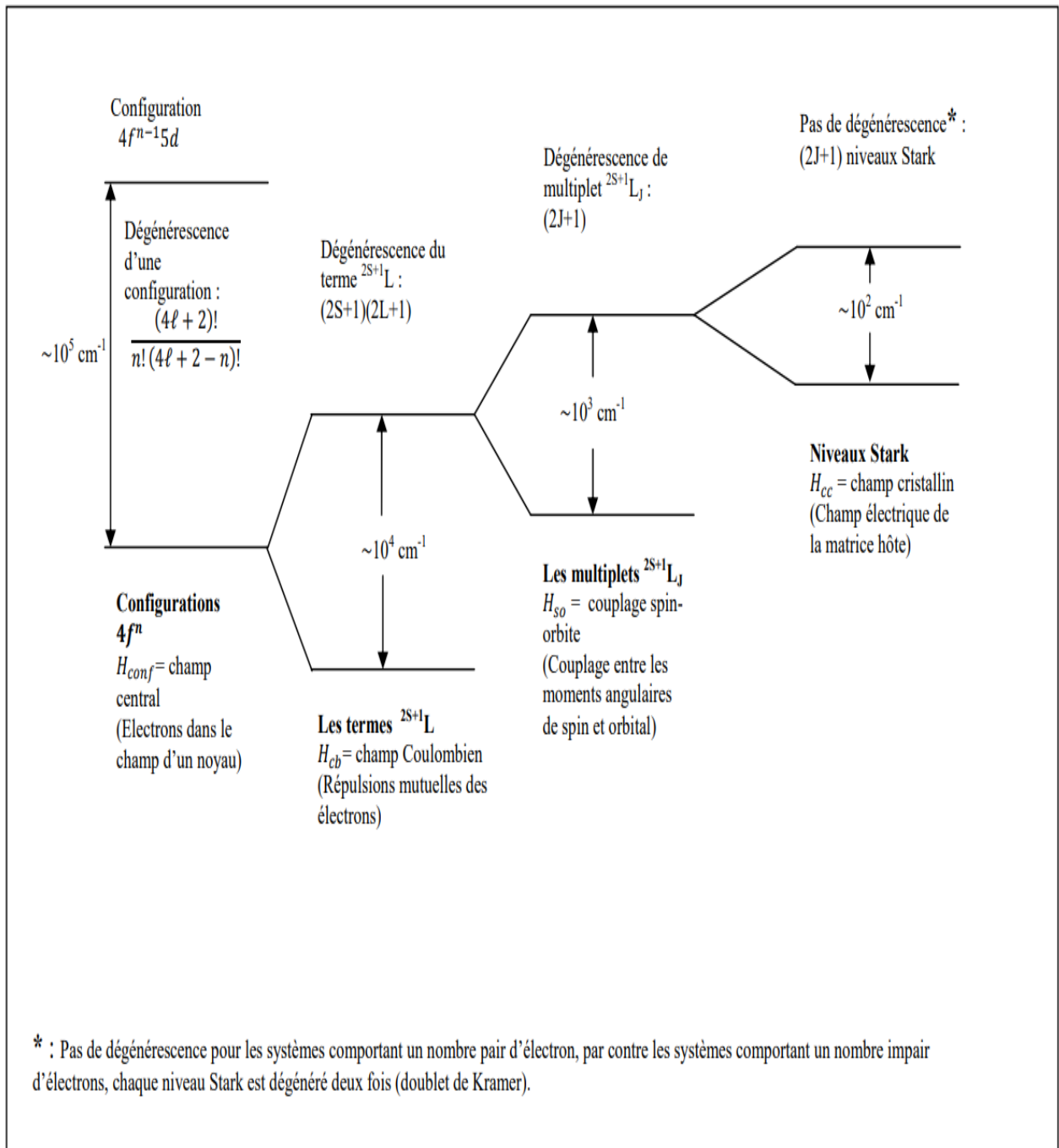


Figure I. 9 : Levées de dégénérescence des niveaux d'énergie des ions terres rares sous l'effet des différentes interactions. [47].

I.10.3. Transitions optiques entre niveaux des terres rares

Les changes d'énergie entre les ions terres rares et les rayonnements électromagnétiques jouent un rôle fondamental dans tous les processus qui ont lieu dans les matériaux. L'interaction des ions terre rare avec un rayonnement électromagnétique, à l'origine du phénomène d'amplification optique, génère deux types de transitions électroniques entre les niveaux d'énergie des ions de terres rares : les transitions radiatives et non radiatives. Ceci peut être illustré dans un schéma illustratif de figure (I.10).

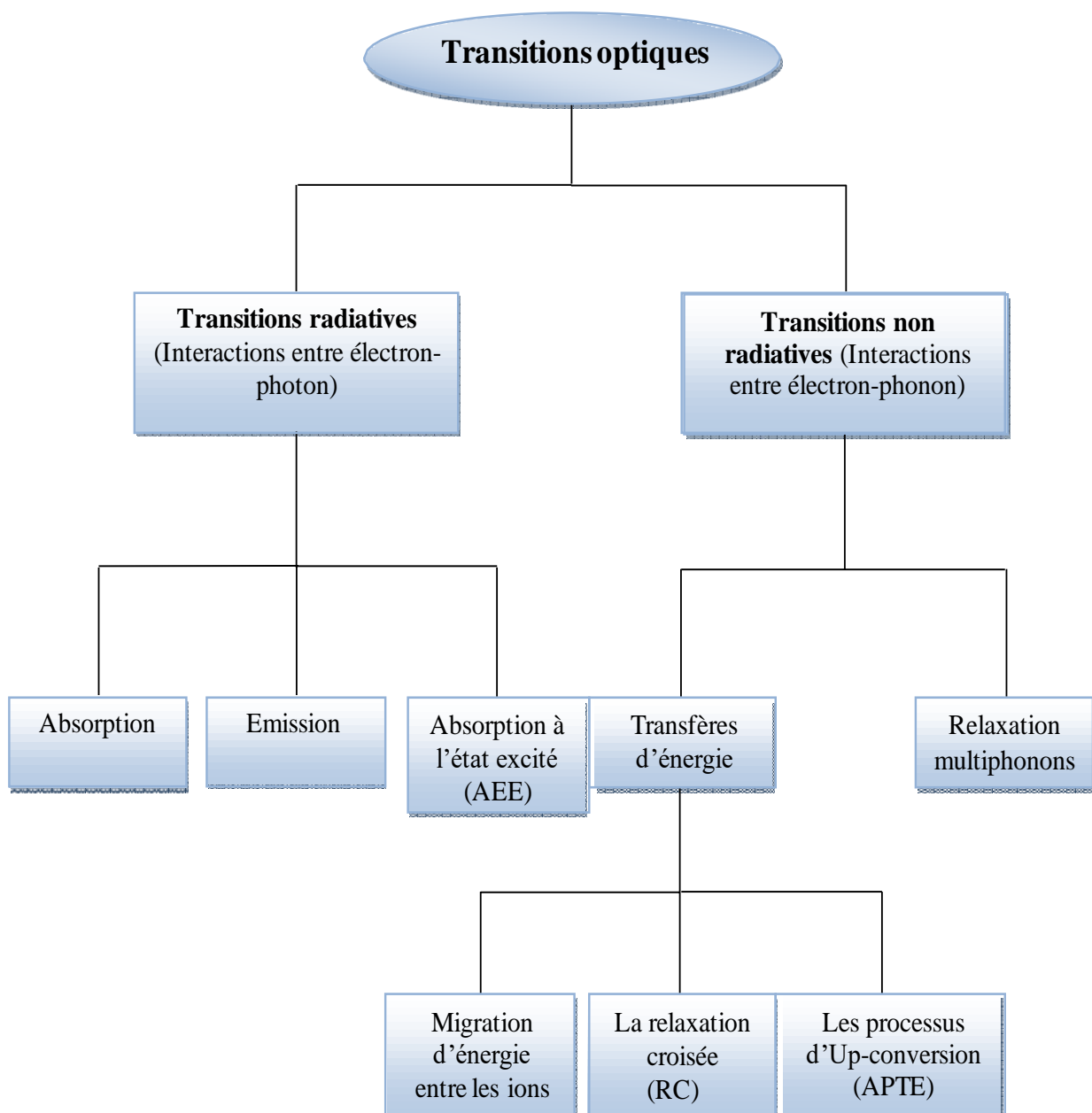


Figure I.10. Classification de transitions optiques entre les niveaux des terres rares [45].

L'ion Erbium (Er³⁺)

Notre choix s'est porté sur l'ion Er³⁺ et de numéro atomique 68, ductile à température ambiante. Il s'oxyde peu dans l'air sec, L'erbium est naturellement présent sous forme d'un mélange de 6 isotopes stables : ¹⁶²Er, ¹⁶⁴Er, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁷Er, ¹⁶⁸Er et ¹⁷⁰Er. le plus stable est ¹⁶⁹Er avec une demi-vie de 9,4 jours.

L'ion Er³⁺ qui a une configuration électronique 4f¹¹ avec un État fondamental ⁴I_{15/2}. Il donne lieu à un grand nombre de transitions d'absorption et D'émission dans un large domaine de l'ultraviolet jusqu'à proche infrarouge (Figure I. 11)

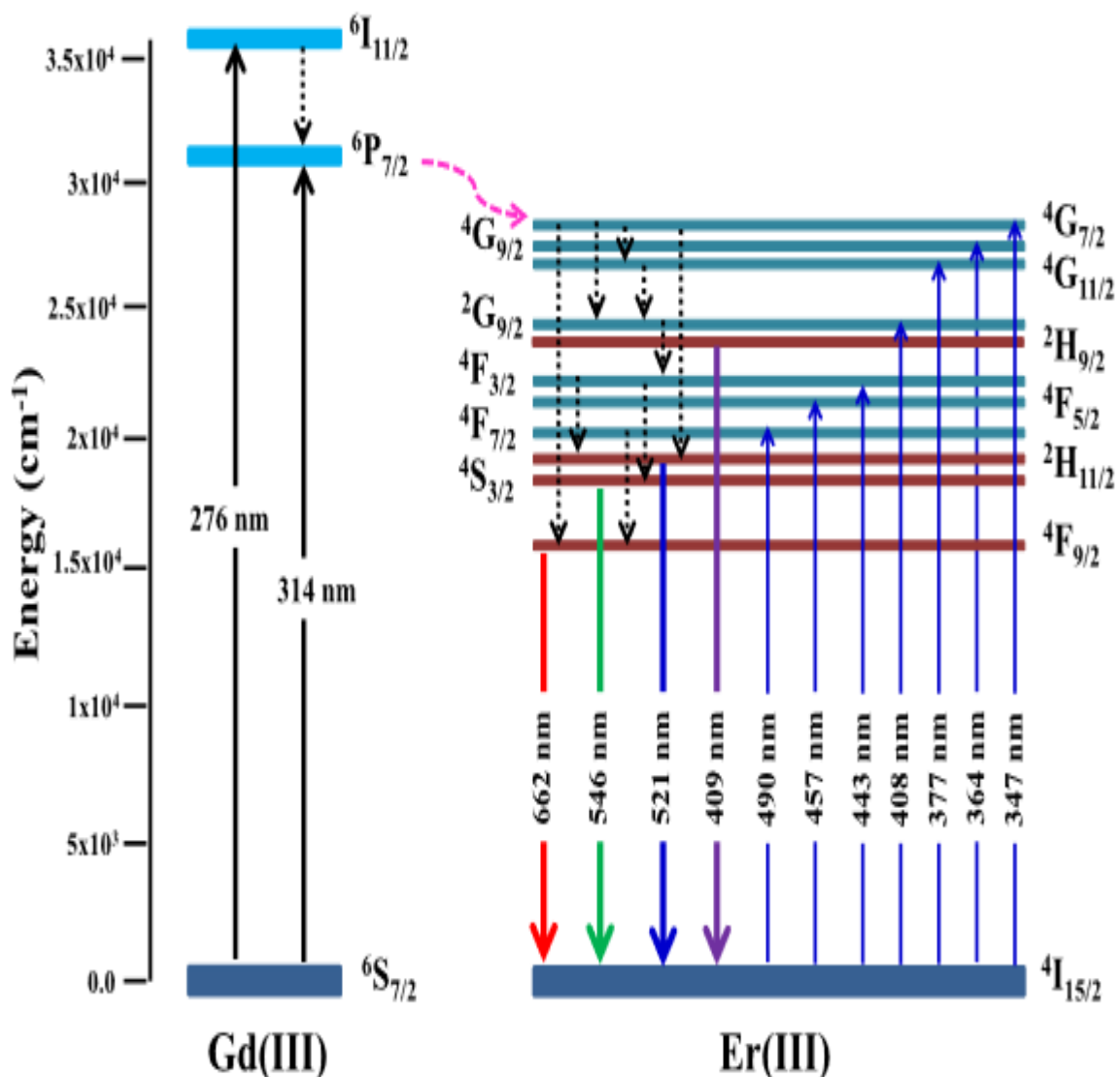


Figure I.11. Schéma représentant le transfert d'énergie entre Gd³⁺ et Er³⁺ [48]

L'ion Cérium (Ce^{3+})

Le cérium est un élément chimique ; Il a un symbole Ce^{3+} et un numéro atomique 58. Le cérium est un métal doux, ductile et argenté-blanc qui ternit lorsqu'il est exposé à l'air. Et bien qu'il montre souvent l'état d'oxydation de +3 caractéristiques de la série, il a également un état de +4 stable qui ne s'oxyde pas l'eau.

Le cérium a une structure électronique variable. L'énergie de l'électron 4F est presque la même que celle des électrons 5D et 6S externes qui sont délocalisés à l'état métallique, et seule une petite quantité d'énergie est nécessaire pour modifier l'occupation relative de ces niveaux électroniques. Cela donne naissance à des états à double valence.

Le phosphore YAG dopé au cérium est utilisé en conjonction avec des diodes électroluminescentes bleues pour produire de la lumière blanche dans la plupart des sources de lumière LED blanches commerciales.

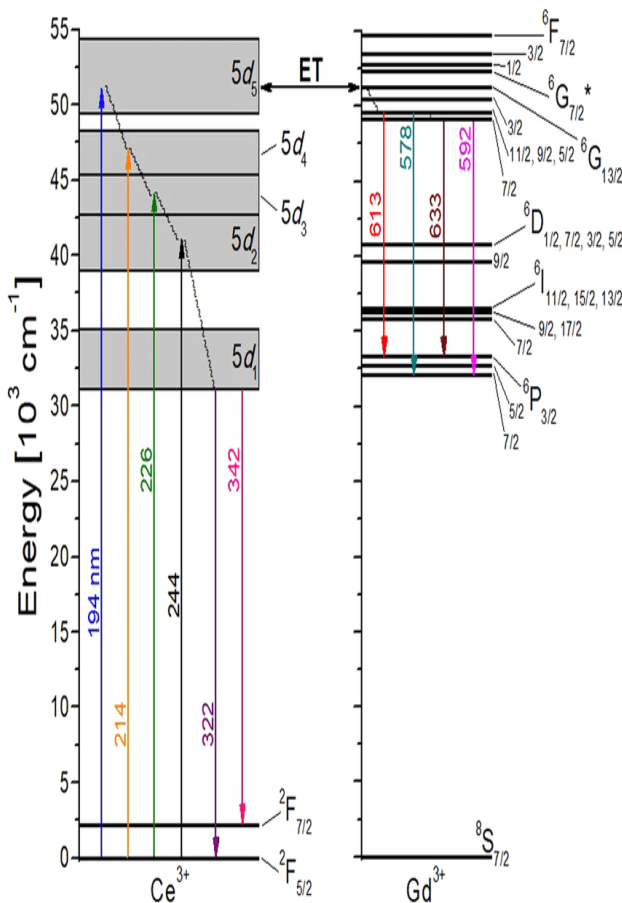


Figure I.12 Diagramme des niveaux d'énergie de Ce^{3+} et Gd^{3+} en $KGd_{0,996}Ce_{0,004}(PO_3)_4$ [49]

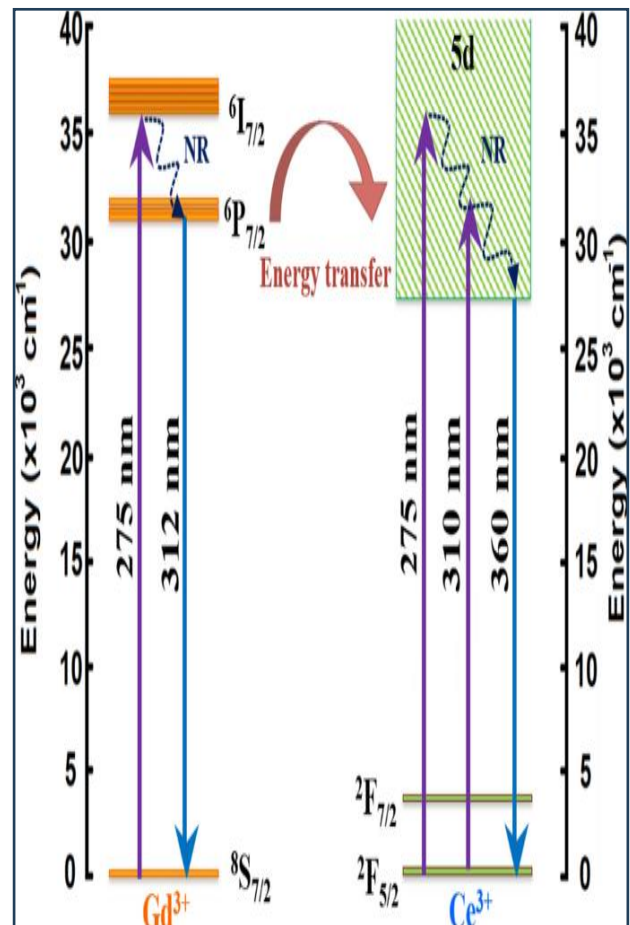


Figure I.13 : Le diagramme de niveau d'énergie possible pour les spectres PL des verres Ce : Gd. [50]

I.11. Diagrammes de phase du système Lu₂O₃-Al₂O₃ :

Le diagramme de phase binaire montre les phases stables à différentes températures et compositions pour le système Lu₂O₃ -Al₂O₃. sont essentiels pour comprendre les interactions thermodynamiques et les transformations entre l'oxyde de lutécium et l'oxyde d'aluminium. Ce système est particulièrement important pour la conception de matériaux céramiques avancés et de composés tels que les pérovskites et les grenats (garnets). [51,52].

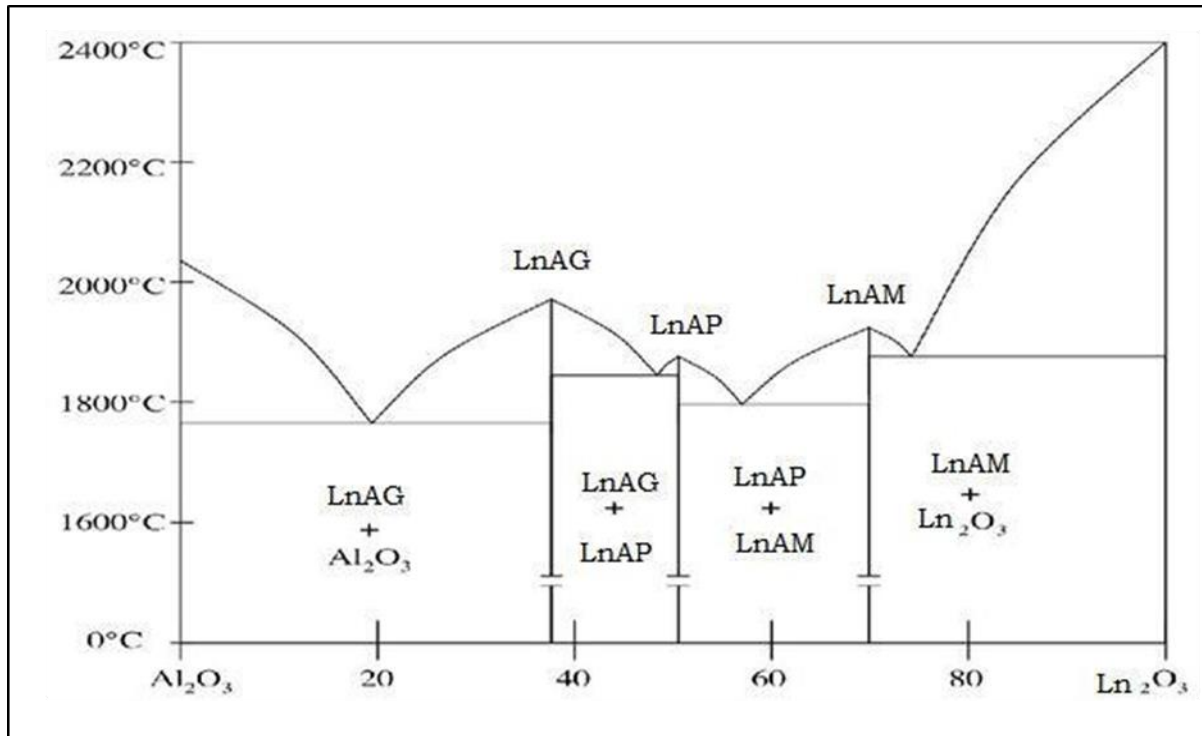


Figure I. 14 : Diagramme binaire du système Ln₂O₃-Al₂O₃ [53].

Le système aluminium-lanthanide comporte deux phases d'oxyde stables, Al₂O₃ et Ln₂O₃, ainsi que trois phases intermédiaires

En fonction du rapport Al₂O₃/Ln₂O₃ les phases se forment successivement selon les réactions suivantes : [51,52,53]

- Formation de LnAM (grenat monoclinique): $2\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ Équation I.1
Stable à des températures modérées.
- Formation de LnAP (Pérovskite) : $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{LnAlO}_3$ Équation I.2
Stable jusqu'à environ 1800°C.
- Formation de LnAG (Grenat Cubique) : $3\text{LnAlO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Équation I.3
Stable à des températures élevées (jusqu'à environ 2000°C).

CHAPITRE II

MÉTHODES DE SYNTHÈSE

ET TECHNIQUES DE

CARACTÉRISATION

Ce chapitre sera scindé en trois parties : dans la première nous détaillerons les différentes méthodes expérimentales de préparation. Dans la seconde nous décrirons les techniques physico-chimiques utilisées dans la caractérisation des poudres élaborées. Et enfin les étapes de la synthèse de ce nanomatériau.

II.1 Les méthodes de synthèse

Diverses voies de synthèse existent pour la préparation des pérovskites. La technique choisie pour former un matériau ne dépend pas seulement de la composition, mais aussi de l'état sous lequel il doit être utilisé (la taille des grains, la porosité, l'état de surface, l'homogénéité, etc.).

Divers procédés sont connus pour la synthèse d'oxydes mixtes. Par Voies solides ou liquides on va citer quelques-unes :

II.1.1 Synthés par voie liquide

II.1.1.a La méthode sol gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution (chlorures, citrates, hydroxydes...). Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. [54 ; 55]

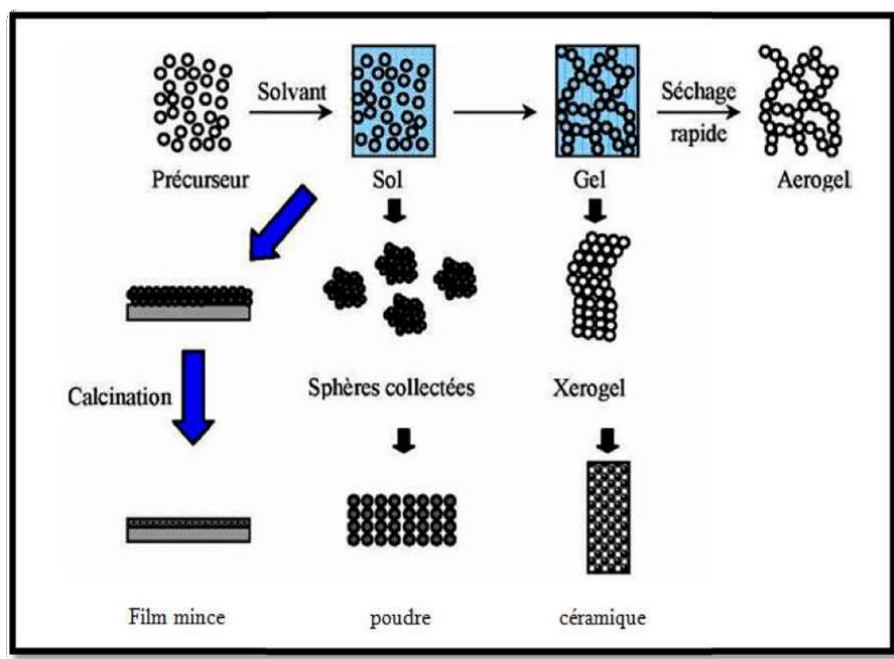


Figure II.1 : Les principales étapes d'une synthèse par voie sol-gel

II.1.1.b La méthode co-précipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel...), la coprécipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques. Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stœchiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, Le principe de cette méthode repose sur la dissolution des sels précurseurs métalliques qui occuperont un site A ou B de la structure pérovskite (nitrates, sulfates, ou acétate) en solution aqueuse. Les espèces issues de cette solution sont précipitées via l'ajout d'une base sous forme d'oxalate ou d'hydroxyde. Il est admis dans la littérature que l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH) ou l'ammoniaque (NH₃) sont souvent utilisés comme des agents précipitants[56]. Une fois que le précipité est filtré, il subit un lavage pour casser les agglomérats. Après un séchage, un traitement thermique permet l'obtention d'une phase pure d'oxydes. La taille moyenne des grains est à l'échelle nanométrique [57].

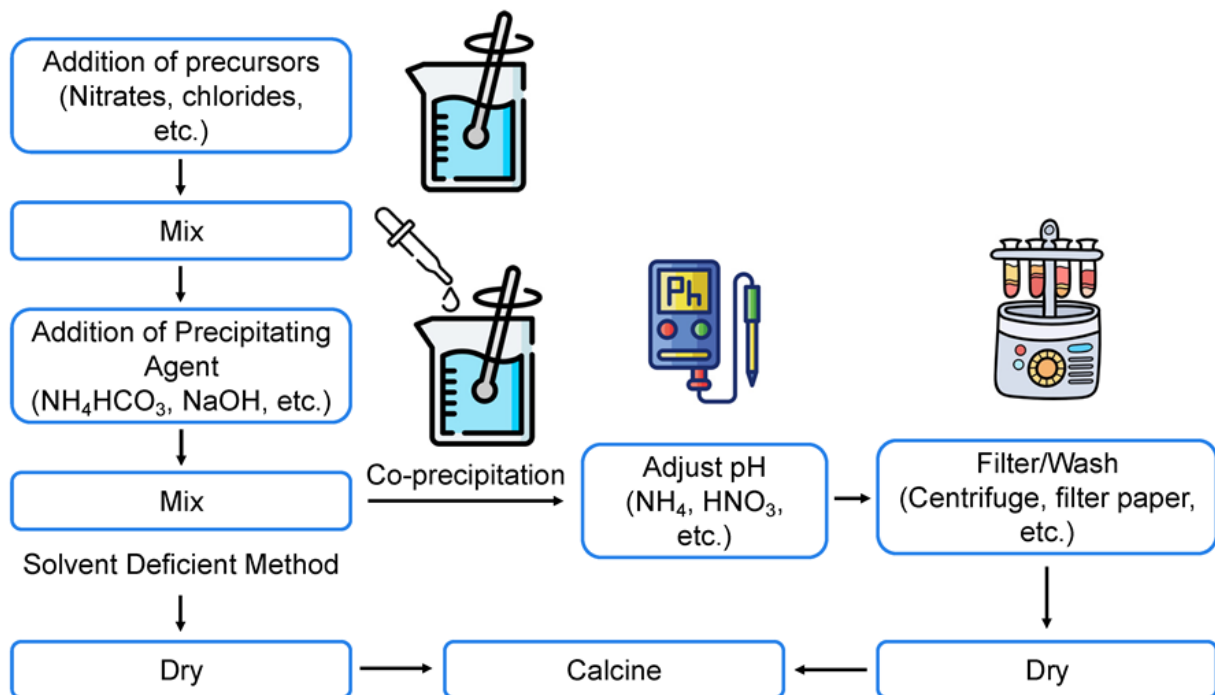


Figure II.2 : Différentes étapes de synthèse d'une pérovskite par la méthode de co-précipitation.

Les paramètres suivants jouent un rôle important lors du processus de préparation des solides via la méthode de co-précipitation.

- Contrôle de la température ambiante
- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique

II.1.2. Synthèse par voie solide

II.1.2.a. Méthode céramique

La méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides (produits de départ) pour les faire réagir et former ainsi le produit désiré. Cette méthode est largement utilisée dans l'industrie et au laboratoire [58 ;59].

La méthode céramique est caractérisée par le fait que les solides ne sont pas portés à leur température de fusion et les réactions s'effectuent à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des Réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant. En dépit d'une utilisation très répandue, cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients [60] :

- faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit).
- mise en jeu de hautes températures qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie.
- inhomogénéité de la composition du produit final obtenu, la composition moyenne étant différente de la composition souhaitée.

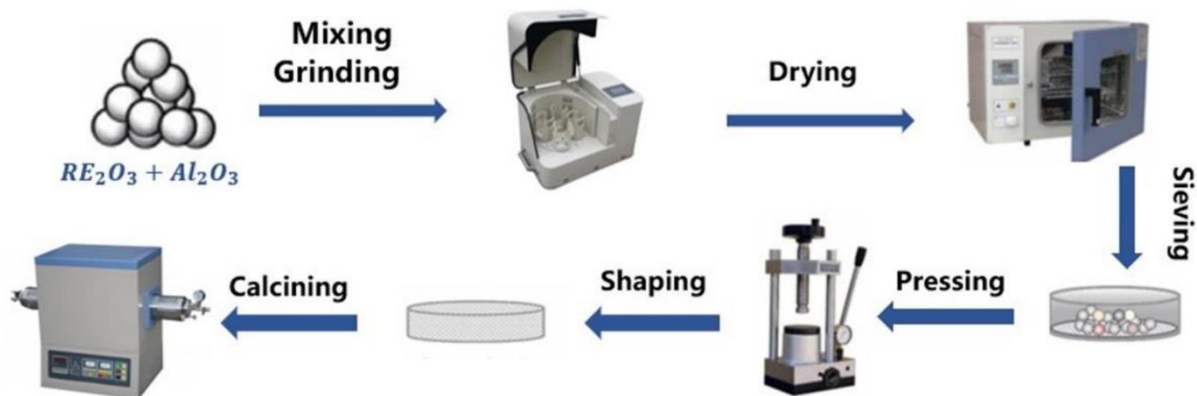


Figure II.3 : Différentes étapes de synthèse d'une pérovskite par la méthode de céramique

II.2 Technique de caractérisations

II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse qui permet de déterminer les caractéristiques structurales des matériaux, déterminer la taille moyenne des cristallites, et elle permet l'identification des phases présentes dans le composé par comparaison avec les diagrammes répertoriés dans les fichiers J.C.P.D.F.

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre de rayons X de type RIGAKU disponible à laboratoire LCPMM à de l'université de Blida 1 faculté des sciences, Le rayons X générés généralement par une anticathode de cuivre ($K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) (ou chrome ou cobalt),



Figure II. 4 : Le diffractomètre modèle RIGAKU.

Lorsqu'un matériau poly cristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plan donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg :

$$2d(hkl) \sin \theta = n \lambda \quad \text{l'équation II.1}$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

d (hkl) : distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl))

n : ordre de la réflexion (entier)

θ : Angle de diffraction

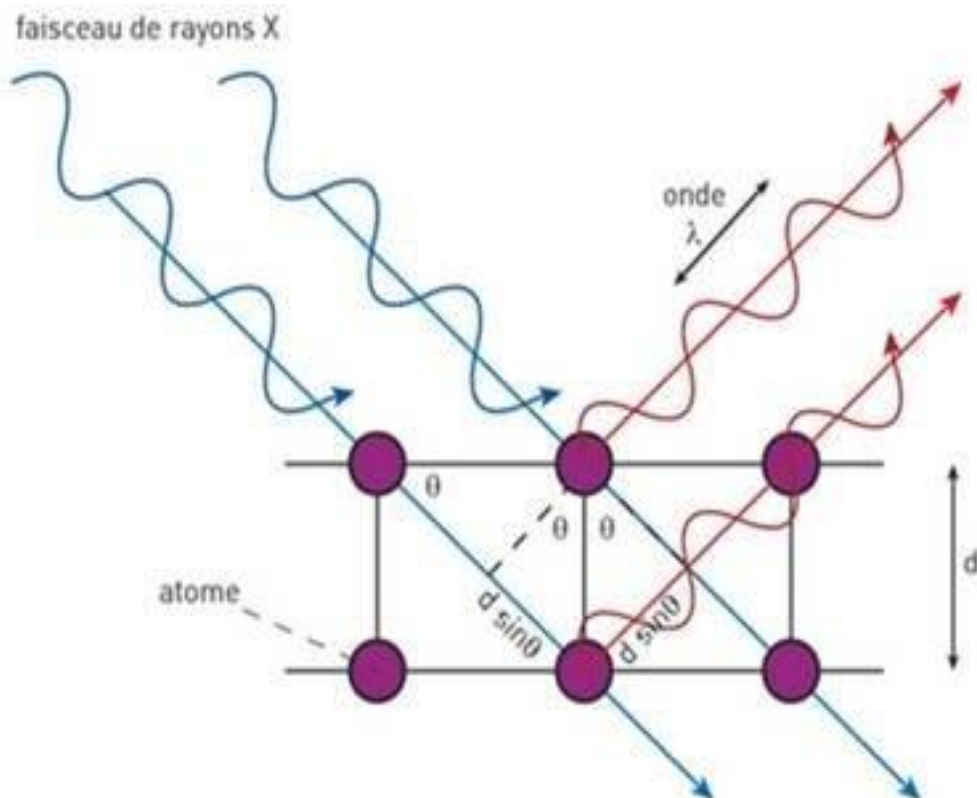


Figure II.5. Schéma de diffraction des rayons X par un réseau périodique d'un échantillon.[61]

Cette formule comporte deux paramètres expérimentalement variables, θ et λ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plan (hkl), un seul des deux paramètres peuvent être arbitrairement fixés. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :

- θ fixé, λ variable : méthode de Laué
- λ fixé, θ variable : méthode du cristal tournant méthode des poudres.

L'étude des diagrammes des diffractions des rayons x des poudres permet d'estimer les informations suivantes :

- Le paramètre de la maille à partir de la position des raies
- La position et la proportion des différents atomes dans la maille cristalline à partir de l'analyse de l'intensité des raies.
- La microstructure (la taille des cristallites et le taux de déformation) à partir de l'analyse de profil des raies.

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.

La relation de *Scherrer* [62]: $D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$ l'équation II.2

Avec :

D_{hkl} : Taille moyenne des cristaux.

k : Constante de Scherrer égale à $K=0,9$.

β : largeur du pic à mi-hauteur.

θ : angle de diffraction de la raie (hkl) , (en radian).

II.2.2. Analyses Thermique Différentielle (ATD)

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. [65]

L'ATD est généralement associé à une analyse thermogravimétrique (ATG) qui 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

le précurseur a été analysé par thermogravimétrie (ATG), sur un appareil de type **SETARAM Labsys Evo - gas option** et la Nature de gaz est N_2 le débit =40ml/min Sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 1000°C.



Figure II.6 : un appareil de type **SETARAM Labsys Evo**

II.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption, non destructives, les plus utilisées. Cette technique de caractérisation permet d'obtenir des informations sur les modes vibratoires de molécules [63,64]. La fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille. Les liaisons vont donc vibrer à des fréquences différentes, Les spectres des poudres étudiés représentent soit leur absorbance, soit leur transmittance T_r , en fonction du nombre d'onde dans un domaine de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . La transmittance de chaque échantillon est définie

comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon (I) et l'intensité du rayonnement de référence (I₀), ainsi : $Tr = I / I_0$

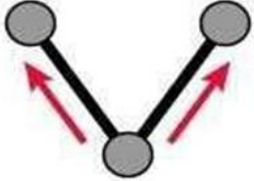
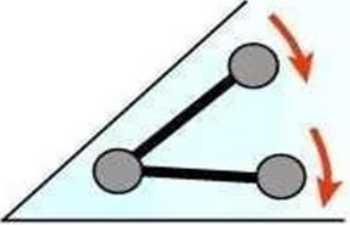
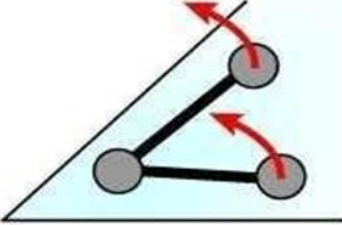
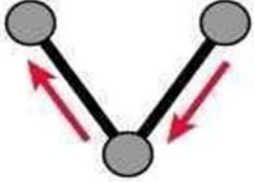
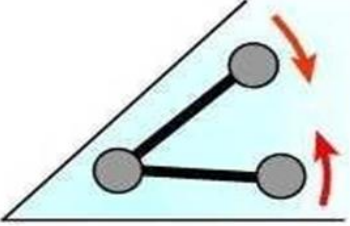
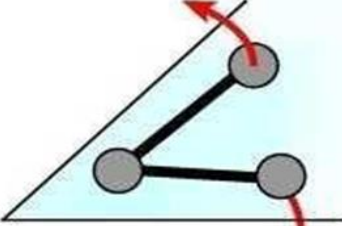
vibrations d'allongement (stretching)	vibrations de déformation (bending)	
	dans le plan	hors du plan
 <p>symétrique</p>	 <p>bascule (rocking)</p>	 <p>balancement (wagging)</p>
 <p>asymétrique</p>	 <p>cisaillement (scissoring)</p>	 <p>torsion (twisting)</p>

Figure II.7 Vibration des liaisons dans l'IR

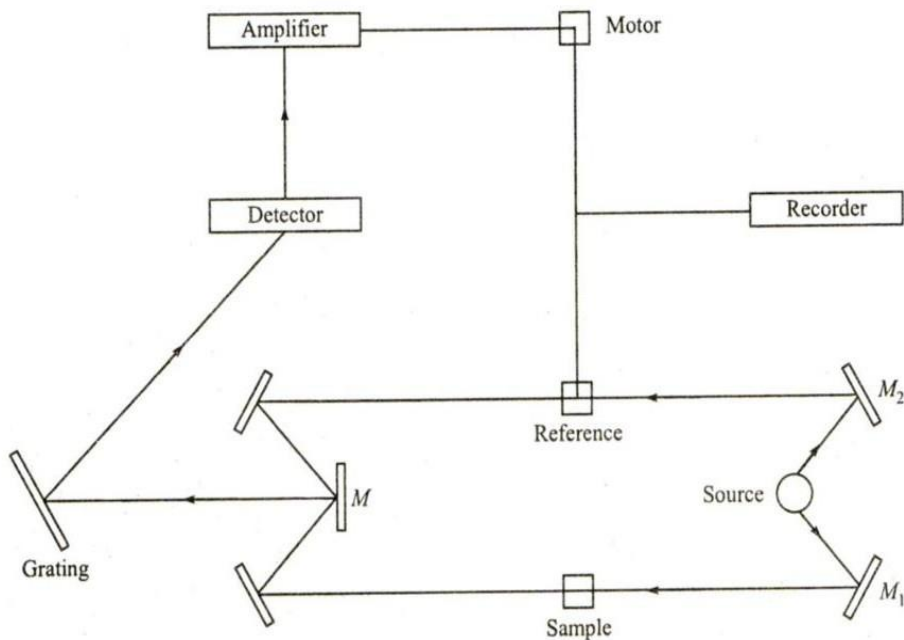


Figure II.8 : Schéma de principe du spectromètre FTIR. [44]

II.2.4 Spectroscopie UV visible :

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 2000 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Cette technique nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière.

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

Détermination d'énergie du gap E_g :

La bande interdite E_g pour un matériau à gap direct est déterminée à partir des spectres de Réflectance optique par extrapolation de la partie linéaire du diagramme de Tauc :

$$(F(R)h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$$



Figure II.9 : Spectrophotomètre UV Visible Agilent de type cary 5000 UV VIS NIR.

II.2.5 Spectroscopie de Photoluminescence

La photoluminescence est un phénomène physique par lequel une substance absorbe des photons avant d'en réémettre.

Les luminophores (phosphores) sont des matériaux qui possèdent comme principale propriété d'absorber de l'énergie fournie par une source excitatrice et de la restituer sous forme d'énergie lumineuse.

-Phosphorescence : restitution lente de la lumière absorbée

-fluorescence : émission de lumière de manière rapide.

Sont deux manifestations différentes de la photoluminescence.

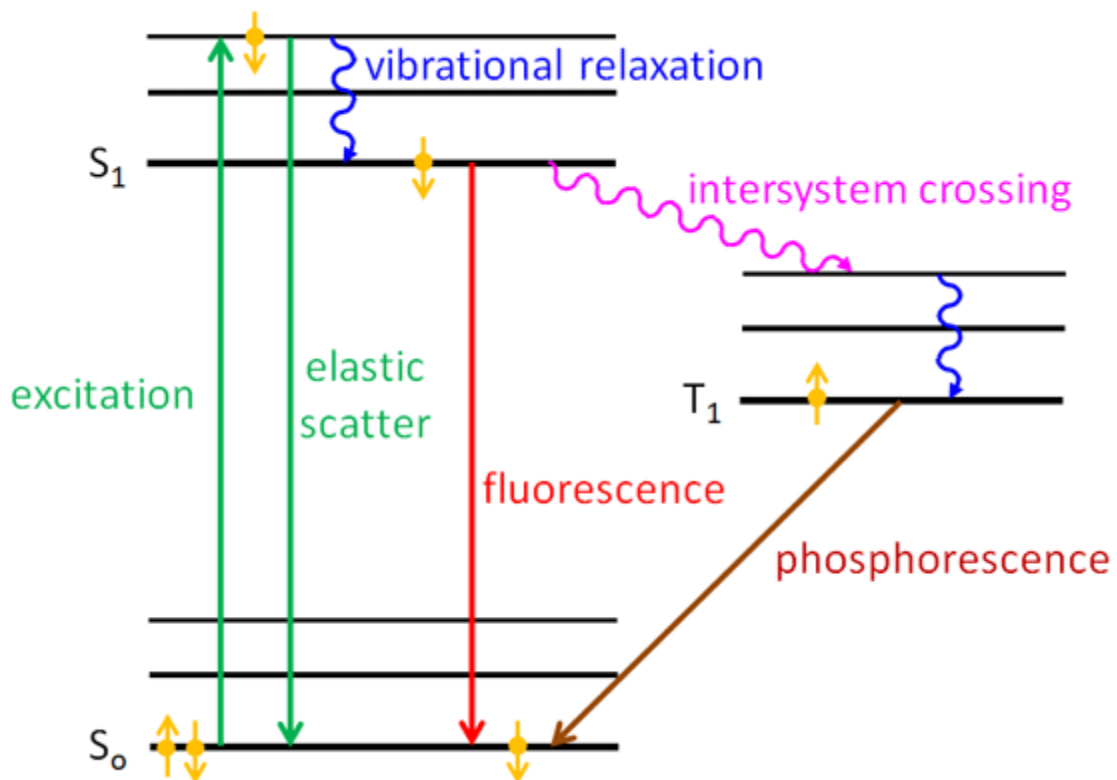


Figure II.10: Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski montrant la différence entre fluorescence et phosphorescence [66].

II.3. Préparation des pérovskites

Nous avons utilisé la méthode coprécipitation pour la préparation de quatre échantillons : GdAlO_3 non dopé, $\text{GdAlO}_3:1\% \text{Ce}^{3+}$, et $(\text{GdAlO}_3:0.5\% \text{Er}^{3+})$ avec deux Sources d'aluminium) au laboratoire de LPCMIA de l'université de Blida 1 faculté des sciences, département de physique.

II.3.1 Le matériel utilisé dans la synthèse



Figure II. 11 : Balance de type Sertorius Basic.

a-Le balance

Pour peser les matières premières. Nous avons utilisé une balance électronique de précision de type Sartorius Basic avec 3 décimales (1 mg) (Figure II-12).



Figure II. 12 : Mortier et pilon en agate.

b-Mortier

Un mortier de laboratoire est permis de broyer un échantillon solide et d'en obtenir une pâte ou une poudre à l'aide d'un marteau pilon. Le mortier doit être fait de bons matériaux, doit être suffisamment dur pour écraser la poudre et être visqueux pour que l'élément chimique mortier ou pilon ne rentre pas dans le mélange avec la poudre broyée

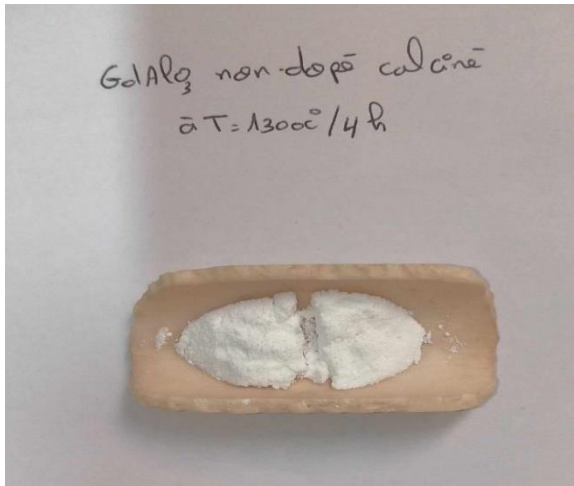


Figure II.1 3 : Creuset utilisé.

c-Creusets

Un creuset est un conteneur employé lors de manipulations à haute température. Le choix de qualité du matériau utilisé est très important de manière à éviter des interactions, réactions ou contaminations avec le produit fondu. L'alumine (ou oxyde d'aluminium) est inerte chimiquement vis à vis de la plupart des produits à fondre.

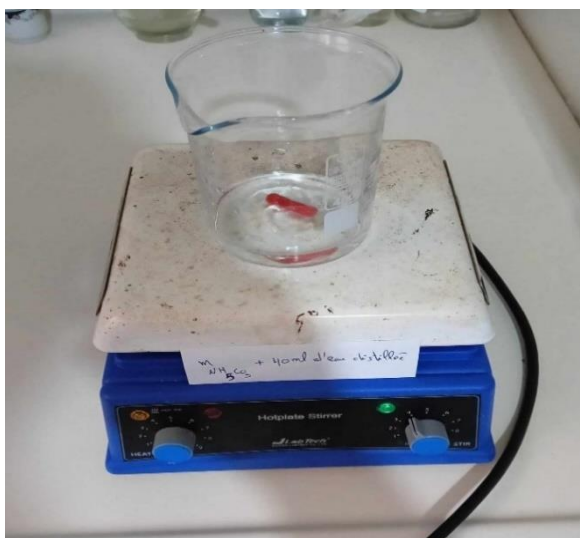


Figure II. 14 : Agitateurs magnétiques de type Labtch.

d-Agitateur thermique magnétique

Un agitateur est un équipement de laboratoire ayant pour but d'assurer l'homogénéisation d'un milieu (homogénéisation du point de vue des composants du milieu et/ou de la température). Nous avons utilisé un agitateur thermique magnétique de type HotplateStirrer. L'agitation est assurée par un barreau aimanté placé à l'intérieur du récipient contenant le liquide .



Figure II.1 5 : Le pH mètre.

e-Le pH-mètre

est un appareil électronique utilisé pour mesurer le pH (acidité ou basicité). Il s'agit généralement d'une électrode spéciale (électrode de verre) connectée à un compteur électronique qui mesure et affiche le pH. Son travail repose sur la corrélation entre la concentration en ions H_3O^+ (définition du pH) et la différence de potentiel électrochimique qui se produit dans Le pH-mètre lorsqu'il est immergé dans la solution à étudier.



Figure II.16: Étuve de type CARBOLITE PF 60.

f-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 de cette étuve est de 300 C°.



Figure II. 17 : Four cylindrique de type CARBOLITE.

g-Four tubulaire de marque CARBOLITE

Le four utilisé est un four tubulaire résistif de type CARBOLITE. La température maximale que le four peut atteindre est de 1500°C, le four équipé d'un régulateur de la gamme Eurotherm 3216 PID (Proportionnelle Intégrale Dérivée).

Le four se compose de deux parties distinctes :

- 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.

II.3.2. Synthèse de la pérovskite $GdAlO_3$: non dopé et dopé :

Produits de départs :

Tableau II.1 : les sels précurseurs et d'ammonium utilisés dans la préparation de la pérovskite

Précurseurs	Formule chimique	Pureté %	Concentration (mol/l)	Masse molaire (g/mol)
Nitrate de Gadolinium	$Gd(NO_3)_3$	99.999	0.24	343.264
Nitrate d'erbium	$Er(NO_3)_3$	99.9	0.24	353.273
Nitrate d'aluminium	$Al(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$	99.99	0.24	375.13
Sulfate d'aluminium	$NH_4 Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	99.8	0.24	357.266
Le bicarbonate d'ammonium	NH_5CO_3	99.9	1.5	79.0553

Les précurseurs utilisés pour synthétiser les quatre échantillons : $GdAlO_3$ non dopé, $GdAlO_3 : 1\%Ce^{3+}$, et ($doux GdAlO_3 : 0.5\%Er^{3+}$ avec différentes Source d'aluminium) sont pesés avec précision dans le Balance de type Sertorius Basic et sont dissoutes dans l'eau distillé a un volume $V=25ml$,puai on mélange ces sels précurseurs ou les met sous l'agitation magnétique Jusqu'à ce qu'il se dissolve dans l'eau et dans une fiole jaugée de 40 ml on met une masse égale à 4.750g de L'agent précipitant NH_5CO_3 et nous l'agitons pendant quelques minutes pour rendre homogène .

En verse le bécher qui contient la solution des sels précurseurs sur la solution d'ammonium goutte à goutte (voie inverse), On laisse ce mélange sous l'agitation pendant 30 min à température ambiante. Nous remarquons le dépôt des minéraux A et B, au moment où la solution s'est coulée et l'apparition de la mousse blanche avec la sortie du dioxyde de carbone CO_2 trouvé dans NH_5CO_3 .

Le mélange obtenu après l'agitation sera filtré à l'aide du papier filtre pour séparer du solvant. Le mélange obtenu après le filtre est blanc et cohérent en raison de l'étanchéité de l'eau.

Après la filtration on fait le lavage quatre fois avec de l'eau distillé et renvoyer le filtrage ; dans chaque lavage en mesure le pH. À la fin en fait le rinçage avec l'éthanol pour éliminer les impuretés.

Tableau II.2 : les Résultats de mesure de PH de l'échantillon : $GdAlO_3 : 1\% Ce^{3+}$

États	PH mesuré
0 Lavage	8.07
1er Lavage	8.21
2eme Lavage	8.24
3eme Lavage	8.33
4eme Lavage	8.40

Le précipité obtenu est séché dans Étuve de type CARBOLITE PF 60 à $T = 100^\circ C$ pendant 24h.

Lors de l'extraction d'échantillons, nous remarquons que la solution s'est transformée en solide (poudre) en le met dans un mortier pour bien broyer.

Pour transformer à l'état cristallin le produit obtenu après le broyage est ensuite calciné dans le Four cylindrique de type CARBOLITE. La température de calcination est $1300^\circ C$ pendant 4 heures avec une vitesse de chauffage de $3^\circ C/min$ et température de descend spontanément (Refroidissement naturel).

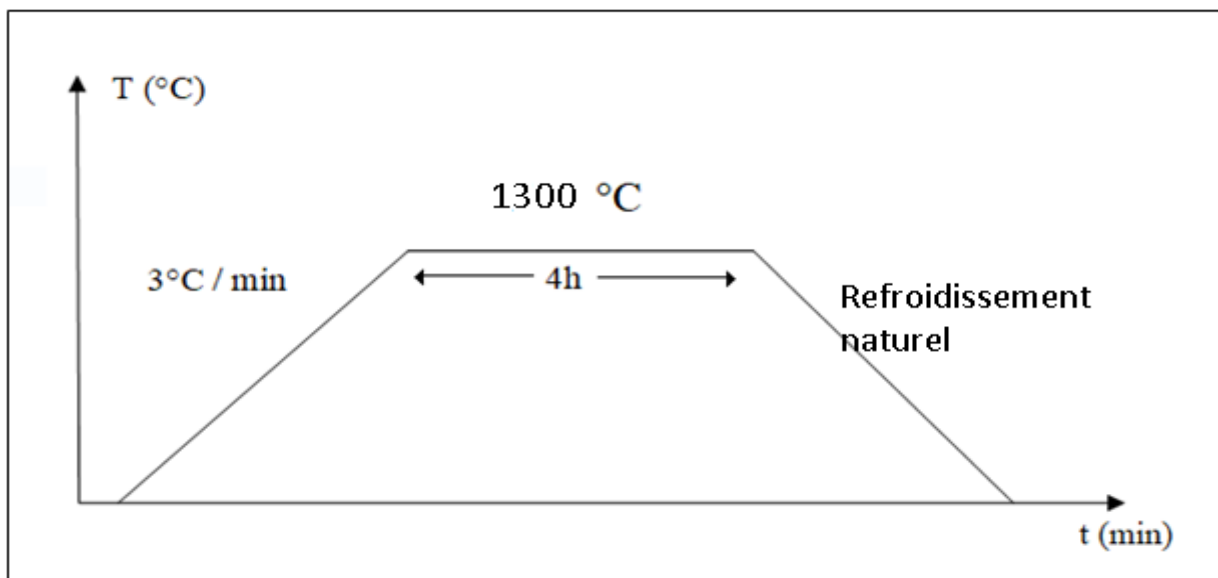


Figure II.18 : Graphe qui montre le schéma de calcination

Après la calcination on prend les échantillons qui contiennent les poudres, on les broie à l'aide d'un mortier et les pèse. Et enfin, nous obtenons l'échantillon final de pérovskite

Nous avons fait les autres échantillons de la même méthode, avec le changement de source d'aluminium et le dopage

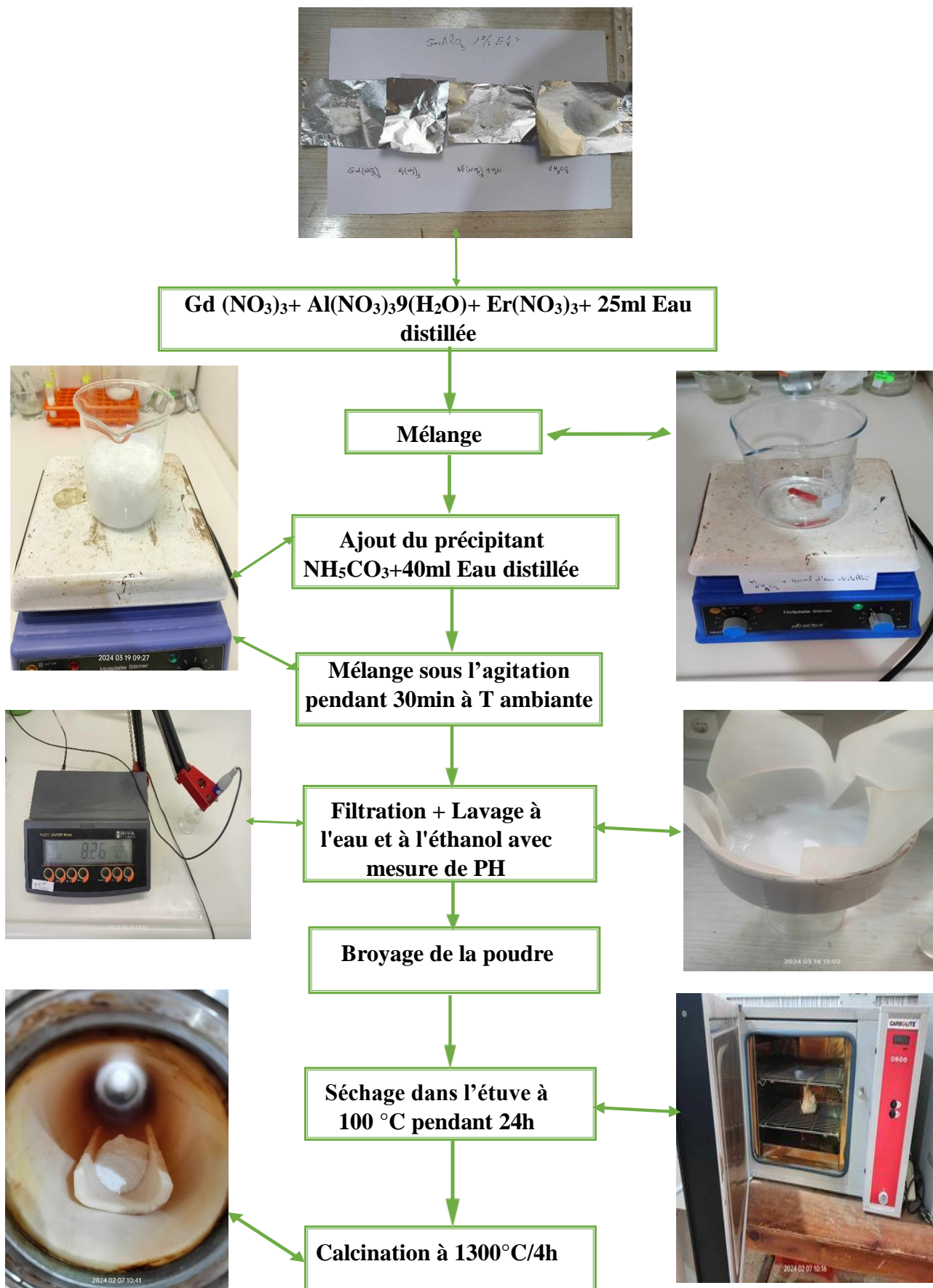


Figure II.19: Protocole opératoire de synthèse de la pérovskite GdAlO₃

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET

DISCUSSIONS

III. Caractérisations physico-chimique des pérovskites :

Dans cette partie, nous exposerons les résultats obtenus de caractérisation par différentes techniques physico-chimiques : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), Analyse thermique (A.T.G – DSC), Spectroscopie UV visible et Spectroscopie de Photoluminescence. L'interprétation de ces derniers va parvenir à la détermination des propriétés structurales et optique de l'échantillons et faire ressortir l'obtention de la structure pérovskite.

Tableau III.1. : Les Échantillons préparés :

Composé	Source d'aluminium	Agent précipitant	Température de calcination
GdAlO ₃	Al (NO ₃) ₃ 9(H ₂ O)	NH ₃ CO ₃	1300 C pendant 4h
GdAlO ₃ : 1% Ce ⁺³	Al (NO ₃) ₃ 9(H ₂ O)		
GdAlO ₃ : 0.5% Er ⁺³	Al (NO ₃) ₃ 9(H ₂ O)		
GdAlO ₃ : 0.5% Er ⁺³	NH ₄ Al (SO ₄) ₂ 12H ₂ O		

III.1. Analyse thermique (ATG-DSC) :

Dans le but d'estimer préalablement la température de calcination permettant l'obtention d'un oxyde bien cristallisé, le précurseur a été analysé par thermogravimétrie (ATG), sur un appareil de type **SETARAM Labsys Evo - gas option** Sous flux d'air et dans une plage de température qui va de la température d'ambiante jusqu'à une température de 1000°C. Le résultat obtenu pour le composé précurseur est représenté sur la Figure III.1

La courbe (ATG-DSC) du précurseur GdAlO₃ dopé 1%Ce³⁺, pendant le processus de perte de poids peut être partagée en trois étapes, dans les gammes de température de (1) 50-455 °C, (2) 455-715 °C et (3) 715-918 °C. [75]

- Une première partie (I) comprise entre 50 et 455°C, représente une perte de masse Importante de 22.901% environ, avec une inflexion à la température de 170°C, accompagné par un signal (DSC) à 165°C Celle-ci Peut être attribuée à l'élimination de l'eau et des matières organiques résiduelles.
- La seconde étape de perte de poids dans la plage de température de 455 et 715°C, représente Une perte de masse de 5.62 % environ. Peut être attribuée à l'élimination de l'eau résiduelle et au mécanisme de la Décomposition des petites quantités de nitrate.
- La troisième partie de perte progressive de poids de 715 à 918°C, représente une perte de

petite masse de (3,32%), accompagné par un signal (DSC) à 906.9°C correspond à formation du cristal GdAlO_3

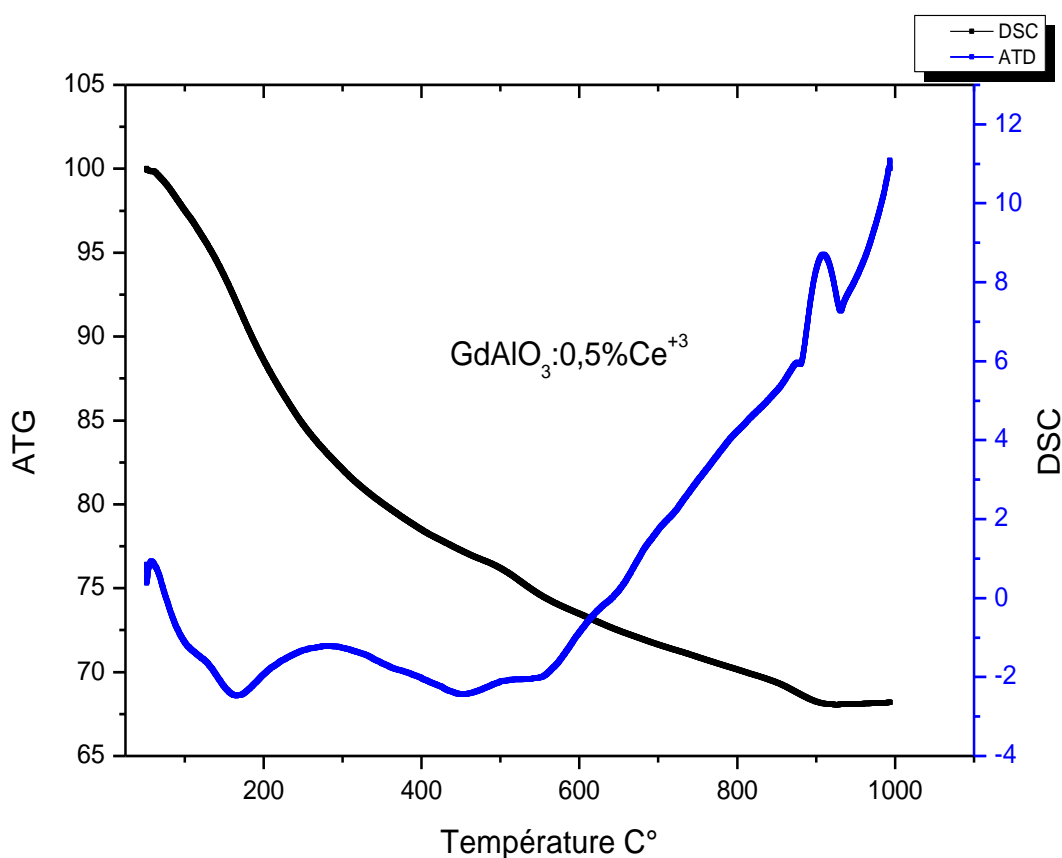


Figure III.1 : Le spectre thermogravimétrique (ATG/DSC) pour le composé $\text{GdAlO}_3:1\% \text{Ce}^{3+}$

III.2. Analyse par Diffraction des rayons X

Des analyses par diffraction des rayons X sur poudre ont été menées afin de permettre l'identification des phases en présence et la détermination des paramètres cristallins. Les diagrammes de diffraction obtenus sont exploités à l'aide du programme High Score Plus, qui permet notamment d'utiliser la banque de données cristallographiques JCPDS (Joint comité for Powder diffraction standards) pour identifier les phases présentes dans l'échantillon.

Les diagrammes de diffraction de rayons X enregistrés pour les différentes compositions de la pérovskite GdAlO_3 non dopé et dopé, après calcination à température $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4h, sont représentés sur les (Figures III.2, III.3, III.4).

Le composé présente indexée selon la fiche ASTM (Reference code :00-046-0395) Orthorhombique.

Certaines impuretés apparaissent également dans les spectres. Les raies supplémentaires indexées à la formation de :

Aluminum Oxide (alumina) Al_2O_3 : Reference code:00-047-1770 Tetragonal P43212 E (96)

Gadolinium Oxide Gd_2O_3 : Reference code:00-024-0430 Hexagonal P-3m1 E (164)

Grenat monoclinique $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, Reference code :00-046-0396 Monoclinic

Grenat Cubique $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Reference code :00-032-0383 Cubique Ia-3d (230)

DRX de GdAlO_3 non dopé :

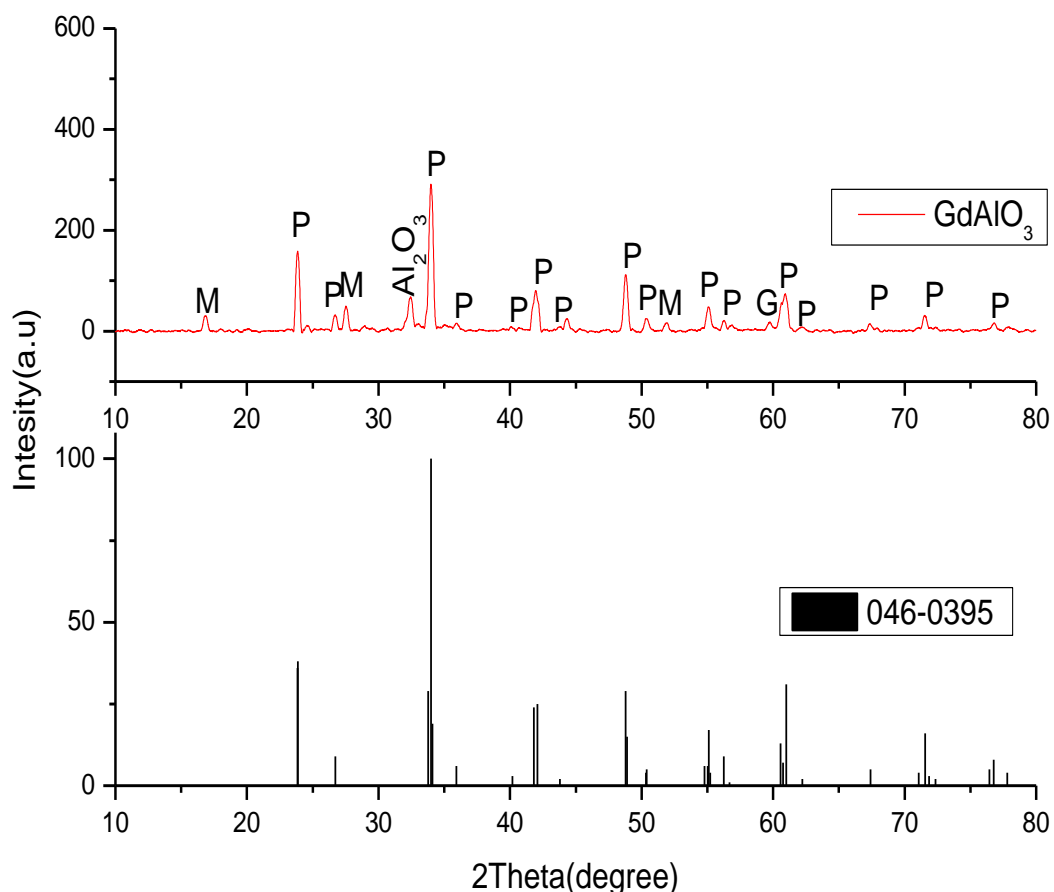


Figure III.2 : Diffractogramme des rayons X de composé GdAlO_3 non dopé

Les lettres G, P et M représentent respectivement les phases de grenat GdAG , de pérovskite GdAP et de monoclinique GdAM .

Le spectre DRX met en évidence la formation de plusieurs phases (polyphasée) :

- Majoritairement des Pérovskites (P) : Nous observons la présence des pics principaux de la phase pérovskite $GdAlO_3$
- Notamment des monoclinique (M) situés à 2θ égal à : 16.84° ; 27.52° ; 51.90° . Sont de moindre intensité.
- Une phase grenat a $2\theta=59.75^\circ$
- Une phase alumina a $2\theta=32.42^\circ$

Nous avons rapporté dans le tableau 3.1 toutes les valeurs de $2\theta(^\circ)$ des pics attribués à la Phase $GdAlO_3$

Tableau III.2 : Les pics principaux de la phase pérovskite $GdAlO_3$

Echantillon	Pics	Position $2\theta(^\circ)$	Réf $2\theta(^\circ)$	(hkl)	d [Å]	Largeur à mi- hauteur ($^\circ$)	Taille des Cristallites[Å]
$GdAlO_3$	1	23.852	23,830	1 1 0	3.72614	0.1320	601.6097
	2	26.685	26,720	1 1 1	3.33663	0.1920	413.3089
	3	33.994	33,990	1 1 2	2.63408	0.1200	661.7751
	4	35.993	35,920	0 2 1	2.49714	0.0720	1102.960
	5	40.173	40,180	2 1 1	2.24166	0.1440	551.4822
	6	41.815	41,800	0 2 2	2.15845	0.1200	661.7797
	7	48.884	48,780	2 2 0	1.86465	0.2888	274.9797
	8	50.42	50,390	2 2 1	1.80878	0.1920	413.6161
	9	55.04	55,020	2 2 2	1.66702	0.2400	330.8947
	10	56.24	56,250	1 3 1	1.63344	0.1920	413.619
	11	60.976	60,990	3 1 2	1.51735	0.0960	827.2435
	12	62.30	62,220	2 2 3	1.49028	0.6720	118.1779
	13	67.336	67,400	1 3 3	1.38778	0.2888	274.9869
	14	71.555	71,550	2 2 4	1.31713	0.2400	330.9028
	15	76.79	76,760	0 0 6	1.24019	0.1440	551.5096

Exemple de calcul de la Taille moyenne des particules :

La taille de la cristallite (D) peut être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense, en utilisant la formule de Scherrer : $D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$

L'évolution de la position de la raie la plus intense (1 1 2)

$$2\theta = 33.994^\circ \rightarrow \theta = 16.997^\circ \rightarrow \theta = 0.29665 \text{ rad}$$

Largeur à mi-hauteur FWHM : $\beta = 0.1200^\circ = 0.0020944 \text{ rad}$

Avec : $\lambda = 1.54 \text{ nm}$

$$\text{On trouve : } D_{(112)} = \frac{0.9 \lambda}{(0.0020944) \cos(0.29665)} = 661.775 \text{ [\AA]} = 66.1775(\text{nm})$$

Calcul des Paramètres de maille :

On prend 3 plan les plus intense :

$$(1 \ 1 \ 0) \text{ à } 2\theta = 23.852^\circ \rightarrow \theta = 11.926^\circ$$

$$(1 \ 1 \ 2) \text{ à } 2\theta = 33.994^\circ \rightarrow \theta = 16.997^\circ$$

$$(0 \ 2 \ 2) \text{ à } 2\theta = 41.815^\circ \rightarrow \theta = 20.907^\circ$$

On fait une application numérique à l'équation II.1 : $2d_{(hkl)} \sin \theta = n \lambda$ avec $n=1$; $\lambda=1.54$

Les paramètres de maille a , b et c du système orthorhombique peuvent être calculés à l'aide de la

$$\text{formule suivante : } d_{(hkl)} [\text{\AA}] = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad \text{l'équation III.1}$$

On remplace les $d_{(hkl)}$:

$$d_{(110)} = 3.72614 [\text{\AA}] = \frac{1}{\sqrt{\frac{1^2}{a^2} + \frac{1^2}{b^2} + \frac{0^2}{c^2}}}$$

$$d_{(112)} = 2.63408 [\text{\AA}] = \frac{1}{\sqrt{\frac{1^2}{a^2} + \frac{1^2}{b^2} + \frac{2^2}{c^2}}}$$

$$d_{(022)} = 2.15776 [\text{\AA}] = \frac{1}{\sqrt{\frac{0^2}{a^2} + \frac{2^2}{b^2} + \frac{2^2}{c^2}}}$$

On résout trois équations à trois inconnues on trouve :

Les Paramètres de maille :

$$a=5.245[\text{Å}]$$

$$b=5.294[\text{Å}]$$

$$c=7.448[\text{Å}]$$

Calcul Le volume

Le volume de la maille : $V = (\vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c})$ l'équation III.2

Avec : $\alpha=\beta=\gamma= 90^0$

$$V=5.245*5.294*7.448=206.8088 [\text{Å}^3]$$

Calcul de la densité :

La densité de la pérovskite GdAlO_3 est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\rho = \frac{ZM}{NV} \quad \text{l'équation III.3}$$

Où ρ est la densité en $(g. cm^{-3})$

Z est le nombre d'unités formulaires dans la maille conventionnelle = 4 GdAlO_3 /maille

M est la masse molaire du matériau = 232.2297 $(g. Mol^{-1})$

N est le nombre d'Avogadro (mol)

V est le volume de la maille en = $206.8088 * 10^{-24} (cm^3)$

$$\rho = \frac{4*232.2297}{(6.022e23)(206.8088e-24)} = 7,4588 \quad (g. cm^{-3})$$

Cette valeur est proche de la valeur rapportée dans la littérature [71].

DRX de $GdAlO_3:1\%Ce^{+3}$:

Les diagrammes de diffraction de rayons X enregistrés à température ambiante pour la composition $GdAlO_3:1\%Ce^{+3}$ après calcination à température 1300 C° pendant 4h, sont représentés sur la (Figure III.3).

Le spectre DRX met en évidence la formation de plusieurs phases (polyphasée) :

- Majoritairement des Pérovskites (P) : rapporté dans le tableau III.3
- Des monoclinique (M) situés à 2θ égal à : 16.77° ; 28.8° ; 44.33° ; 51.79° ; 59.96° .
- Une phase grenat a $2\theta=27.46^\circ$; 67.85°
- Une phase de Gd_2O_3 a $2\theta=32.34^\circ$

Dans nos conditions opératoires et pour ce cas de protocole de température de calcination la pérovskite $GdAlO_3:1\%Ce^{+3}$ est majoritaire mais pas pure. Comme rapporté par la littérature lors de la synthèse de $GdAlO_3$ par la méthode de Co-précipitation[51]

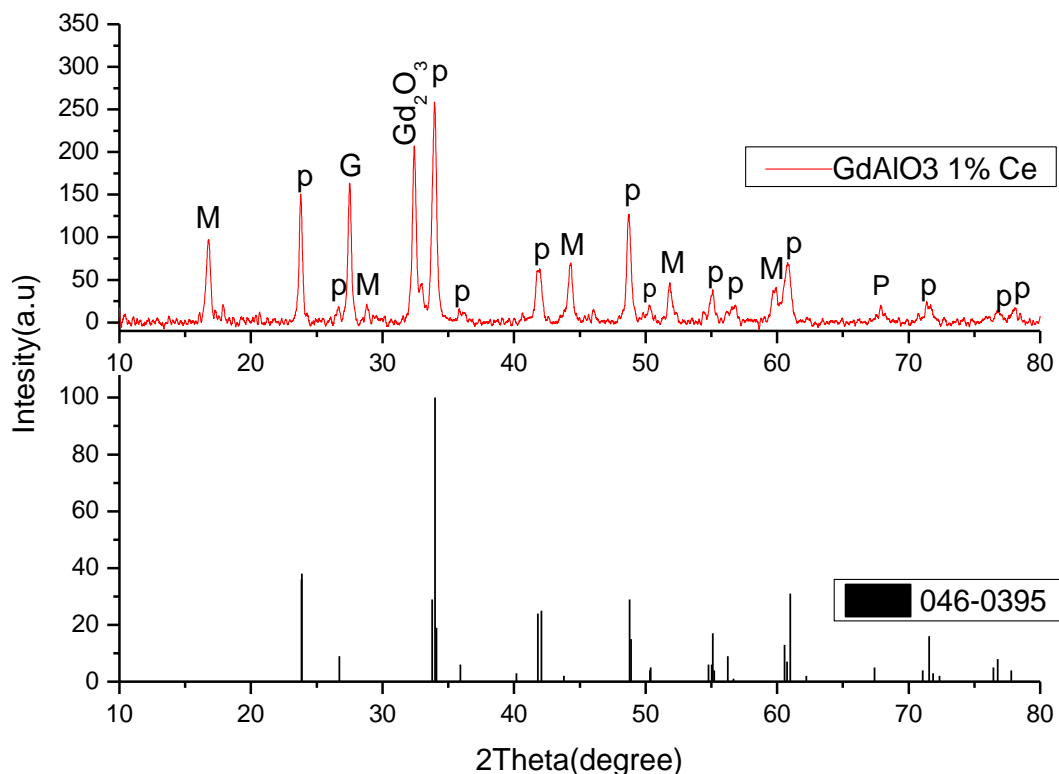


Figure III.3 Diffractogramme des rayons X de composé $GdAlO_3:1\%Ce^{3+}$

Les lettres G, P et M représentent respectivement les phases de grenat GdAG, de pérovskite GdAP et de monoclinique GdAM.

Nous avons rapporté dans le tableau III.3 les valeurs de $2\theta(^{\circ})$ des pics attribués à la Phase $GdAlO_3$

Tableau III.3 : Les pics principaux de la phase pérovskite $GdAlO_3 : 1\%Ce^{+3}$

Echantillon	Pics	Position $2\theta(^{\circ})$	Réf $2\theta(^{\circ})$	(hkl)	d [Å]
GdAlO ₃ :Ce ⁺³	1	23.731	23,830	1 1 0	3.72614
	2	26.62	26,720	1 1 1	3.33663
	3	33.96	33,990	1 1 2	2.63408
	4	35.836	35,920	0 2 1	2.49714
	5	41.843	41,800	0 2 2	2.15845
	6	48.657	48,780	2 2 0	1.86465
	7	50.279	50,390	2 2 1	1.80878
	8	55.148	55,100	1 1 4	1,66543
	9	56.66	56,690	3 1 1	1,62244
	10	60.92	60,990	3 1 2	1.51735
	11	67.88	67,400	1 3 3	1.38778
	12	71.408	71,550	2 2 4	1.31713
	13	76.683	76,760	0 0 6	1.24019

L'effet de la Source d'aluminium sur la phase :

DRX de $GdAlO_3 : 0.5\%Er^{+3}$:

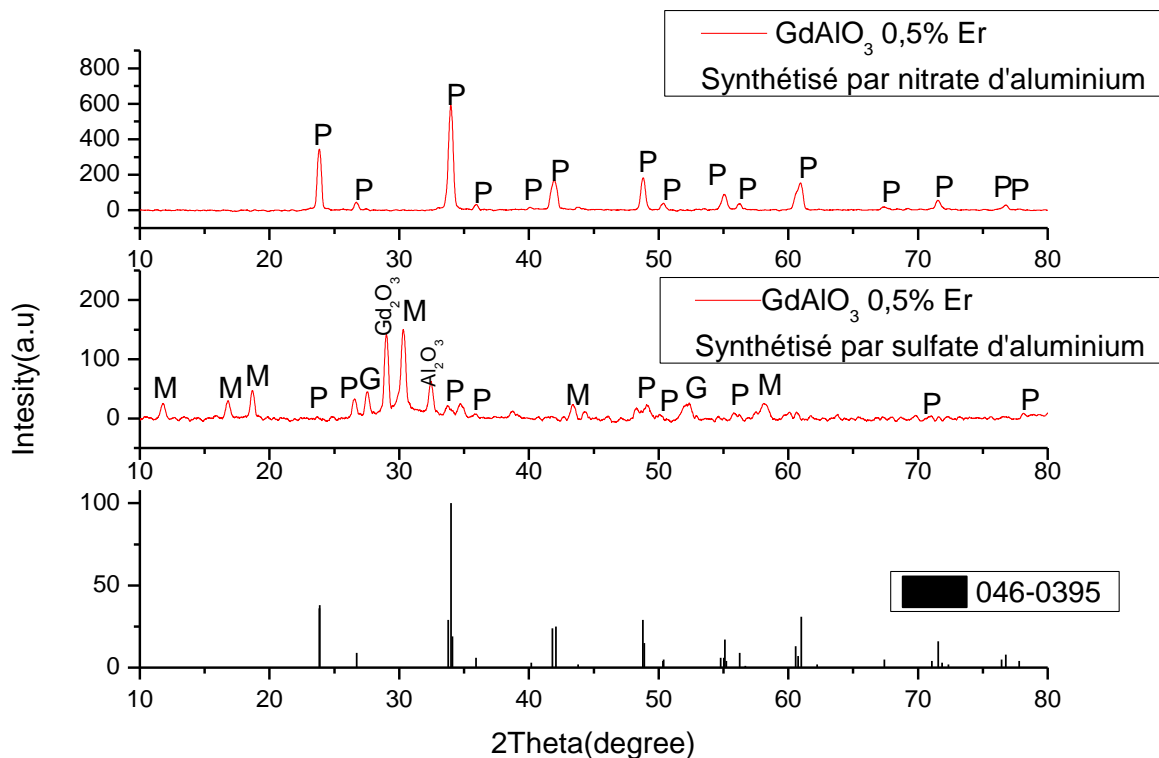


Figure III.4 : Diffractogramme des rayons X de composé $GdAlO_3 : 0.5\%Er^{3+}$ avec différentes sources d'aluminium

Les lettres G, P et M représentent respectivement les phases de grenat GdAG, de pérovskite GdAP et de monoclinique GdAM.

La Figure-III-1 montre les spectres de diffraction des rayons X (DRX) du doux système $GdAlO_3:0.5\%Er^{+3}$ après une synthèse par la méthode de Coprécipitation en utilisant les même condition (une solution de NH_5CO_3 comme agent responsable de la précipitation, même températures de calcination $T=1300$ pendant 4h) et même dopage avec le changement de source d'aluminium chez les deux échantillons.

Le premier échantillon (Synthétisé par Sulfate d'aluminium $NH_4 Al (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) a produit un mélange multi-phasé de :

$Gd_4Al_2O_9$ (LnAM) à $2\theta=11.71^\circ, 16.85^\circ, 18.59^\circ, 30.24^\circ, 43.40^\circ, 58.21^\circ$,

$GdAlO_3$ (LnAP) à $2\theta=23.71^\circ, 26.53^\circ, 33.86^\circ, 35.85^\circ, 48.31^\circ, 50.16^\circ, 56.22^\circ, 70.91^\circ, 78.00^\circ$

$Gd_3Al_5O_{12}$ (LnAG) à $2\theta=27.46^\circ, 52.27^\circ$

Gd_2O_3 et Al_2O_3 à $2\theta=28.97^\circ$ et 32.45° respectivement.

Tandis que le deuxième échantillon (avec Nitrate d'aluminium $Al (NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$) ne contient aucun pic de diffraction secondaires supplémentaire pour cet échantillon, indique que la structure est monophasée

Tableau III.4 : Les pics principaux de la phase pérovskite $GdAlO_3 :0.5\%Er^{+3}$ (avec Nitrate d'aluminium)

Echantillon	Pics	Position 2Thêta (°)	Réf 2Thêta (°)	(hkl)	d [Å]	Largeur à mi- hauteur (°)	Taille des Cristallites [Å]
GdAlO ₃ :0.5%Er ⁺³ avec Nitrate d'aluminium	1	23.813	23,830	1 1 0	3.72614	0.0840	945.3866
	2	26.7568	26,720	1 1 1	3.33663	0.0720	1102.9529
	3	33.9929	33,990	1 1 2	2.63408	0.1680	472.6965
	4	35.9755	35,920	0 2 1	2.49714	0.2880	275.74
	5	40.1748	40,180	2 1 1	2,24253	0.0960	827.2233
	6	41.7676	41,800	0 2 2	2.15845	0.1440	551.483
	7	42.0797	42,090	2 0 2	2,14508	0.1440	551.484
	8	48.7535	48,780	2 2 0	1.86465	0.1680	472.7032
	9	50.3305	50,390	2 2 1	1.80878	0.1440	551.4881
	10	55.0885	55,100	1 1 4	1,66543	0.2880	275.7456
	11	56.2301	56,250	1 3 1	1,63408	0.1920	413.619
	12	60.9759	60,990	3 1 2	1.51735	0.2880	275.7478
	13	67.3443	67,400	1 3 3	1.38778	0.0720	1103.0018
	14	71.5131	71,550	2 2 4	1.31713	0.2400	330.9028
	15	76.8120	76,760	0 0 6	1.24019	0.3360	236.3613
	16	77.8162	77,800	3 3 1	1,22666	0.0960	827.2659

Calcul des Paramètres et volume de maille :

D'après l'équations III.1 et l'équation III.2 on trouve :

En prend 3 plans les plus intense et On résout trois équations à trois inconnues on trouve :

Les Paramètres de maille :

$$a=5.248178 \text{ [Å]}$$

$$b=5.2912 \text{ [Å]}$$

$$c=7.448328 \text{ [Å]}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$\text{Le volume } V = (\vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c}) = 208.52935 \text{ [Å}^3\text{]}$$

$$\text{la densité } \rho = \frac{ZM}{NV} = \frac{4 \cdot 232.732}{(6.022 \times 10^{23})(208.52935 \times 10^{-24})} = 7,41324 \text{ (g. cm}^{-3}\text{)}$$

Avec : M de $\text{Gd}_{0.995}\text{AlO}_3 : 0.05 \text{ Er}^{3+} = 232.732 \text{ g/mol}$

III.3. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FT-IR) permet d'obtenir des informations sur le groupement fonctionnel des matériaux à partir des modes de vibration des liaisons en présence dans les échantillons.

Dans cette étude, les spectres infra-rouges en transmission ont été obtenus dans le domaine 375-4000 cm^{-1} .

L'interprétions des spectres infrarouges nécessite la connaissance les bandes d'absorption. En Littérature.

La Figure (III–6) montre les spectres infra-rouges obtenus pour les échantillons :

GdAlO₃ non dopé

GdAlO₃:0.5%Er⁺³ Synthétisé par Nitrate d'aluminium

GdAlO₃:0.5%Er⁺³ Synthétisé par Sulfate d'aluminium

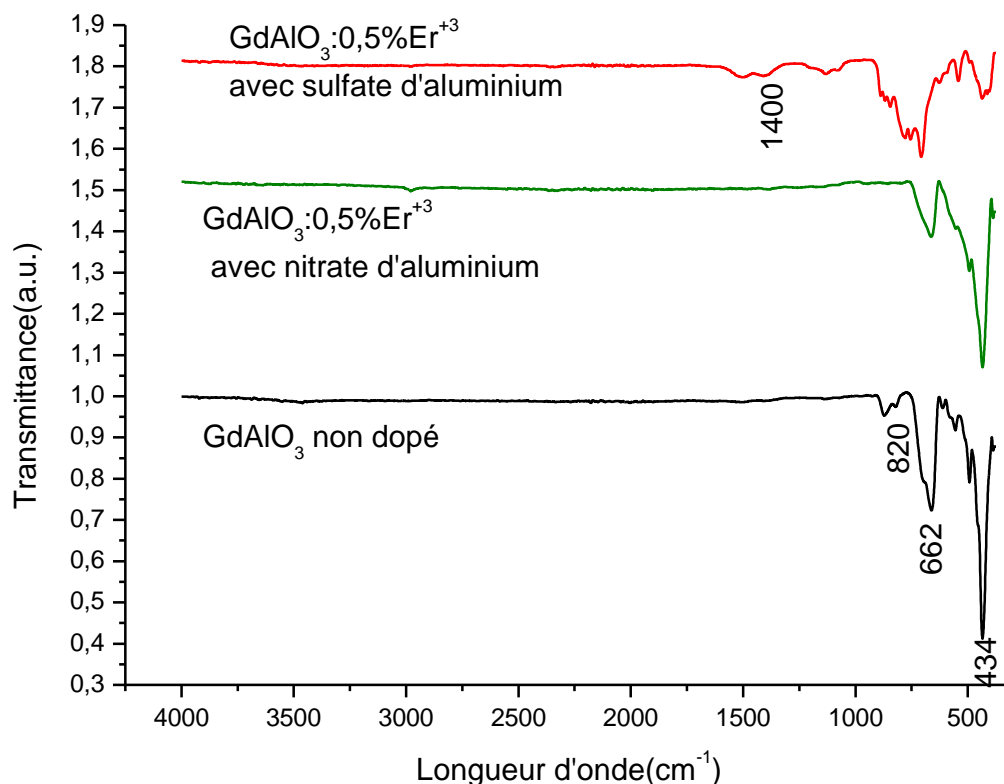


Figure III.5 : les spectres infra-rouges

Interprétation des spectres :

Nous allons traiter les plages spectrales communes entre les trois échantillons de notre matériau. On peut facilement distinguer la bande d'absorption à plusieurs pics successifs dans la plage spectrale de 375 à 1000 cm^{-1} .

Dans la région de 375 à 700 cm^{-1} deux bandes d'absorption fortes ont été observées autour de 670 cm^{-1} et 437 cm^{-1} sur le spectre IR ; Une bande de fréquence plus élevée d'environ 662 cm^{-1} a été attribué au mode de vibration d'élongation MO (Gd-O, Al-O fréquences de vibration d'élongation), qui implique le mouvement interne d'un changement de la longueur de la liaison M-O et la bande de fréquence inférieure d'environ 434 cm^{-1} correspond au mode de déformation qui est sensible à la variation d'angle de liaison MOM (M = Gd ou Al). Ces deux bandes sont liées à l'environnement entourant l'octaèdre MO₆ dans la pérovskite ABO₃ [72]

Une bande à 820 cm^{-1} caractérisent probablement les anions nitrates [74]

Les bandes de vibration d'élongation observées entre 1400 et 1596 cm^{-1} peuvent être attribuées aux C-O du carbone résiduel et les bandes entre 853 et 920 cm^{-1} peuvent être attribuées à la vibration de flexion C-H du carbone résiduel [73].

III.4. Caractérisation par Spectroscopie d'absorption Diffuse

Les mesures d'absorption optique ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre UV- visible-NIR de type « cary 5000 UV VIS NIR », à partir des données du spectre d'absorption UV-Visible dans la gamme spectrale (200-1600 nm).

Nous avons représenté les spectres d'absorption diffuse mesuré à température ambiante entre (200-1600 nm), du composé $\text{GdAlO}_3:0.5\%\text{Er}^{3+}$ Synthétisé par Nitrate d'aluminium Sur la Figure III.6 Nous l'avons divisé en trois plages :UV,visible,IR.

On observe sur les spectres d'absorption :

Un pic d'absorptions à la région UV à environ 271.9 nm peuvent être attribués aux transitions de l'ion Gd^{3+} de son état fondamental $^8\text{S}_{7/2}$ aux $^6\text{I}_{13/2}$

Des pics d'absorption à la région Visible 380 nm, 524 nm et 659 nm peuvent être attribués aux transitions de l'ion Er^{3+} de son état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$, aux états excités, $^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$. Successivement. Et la transition $^4\text{I}_{15/2}$ aux $^4\text{I}_{13/2}$ à environ 1378 nm dans la gamme de l'Infrarouge.

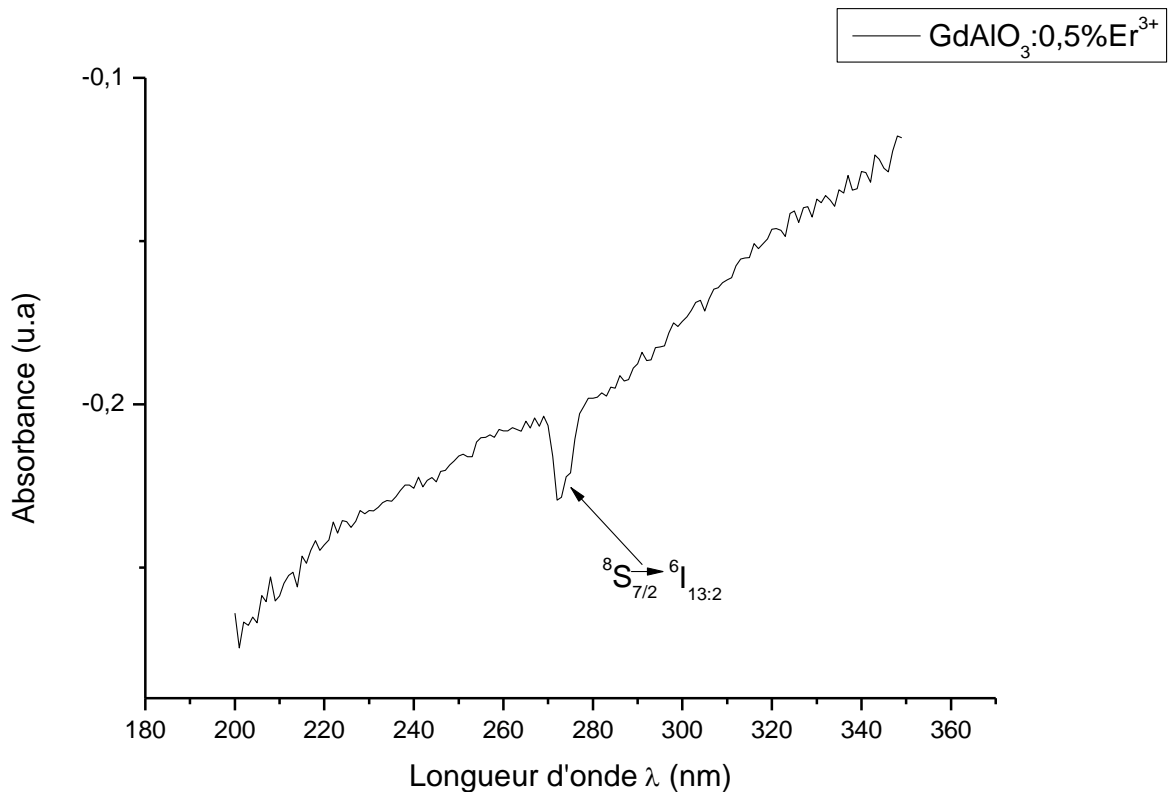


Figure III. 6 : spectres d'absorption diffuse dans la région UV

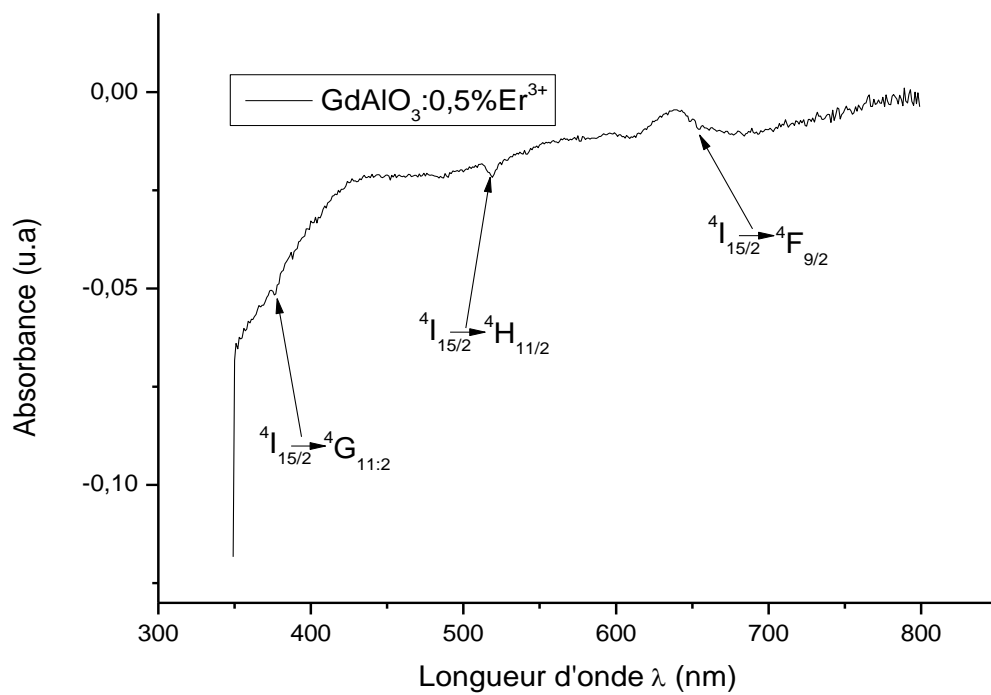


Figure III. 7 : spectres d'absorption diffuse dans la région Visible

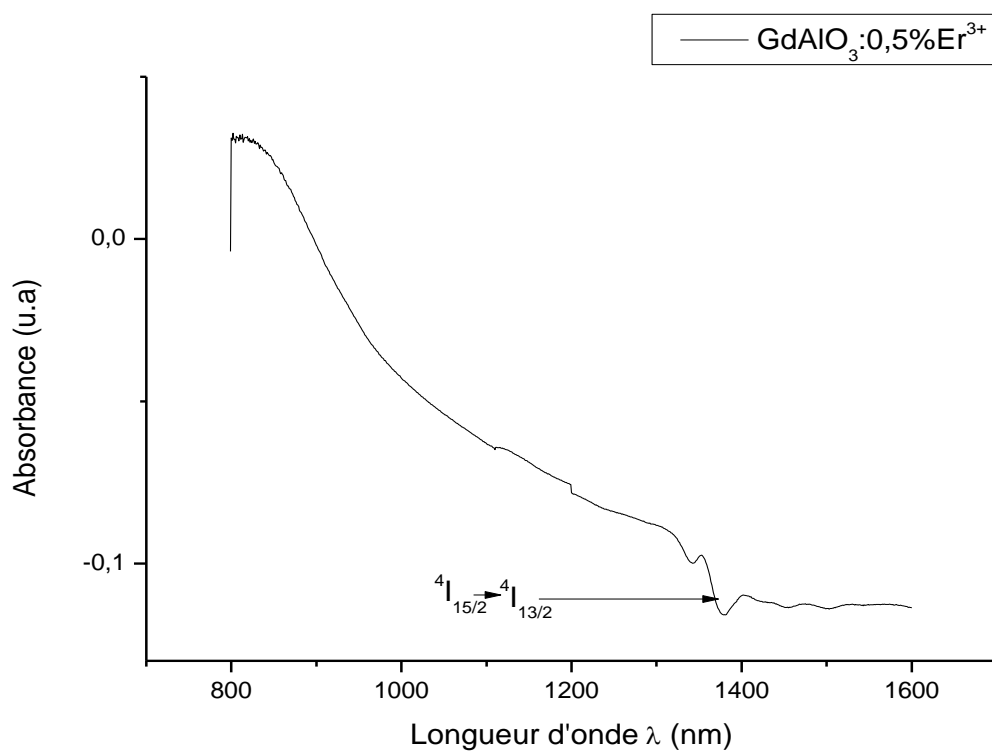


Figure III. 8 : spectres d'absorption diffuse dans la région IR

III.5. Caractérisation par la photoluminescence

Le caractéristique de photoluminescence (PL) de composé $\text{GdAlO}_3:0.5\%\text{Er}^{3+}$ Synthétisé par Nitrate d'aluminium et calcinés à $T=1300\text{ C}$ ont été examinées en utilisant de spectres d'excitation de photoluminescence (PLE).

Le spectre d'excitation : qui ont été examinés entre les longueurs d'onde de 200 et 500 nm, en plaçant 535 nm comme longueur d'onde d'émission tel qu'affiché sur la figure **III. 9**

Représente les bandes d'excitation dues à la transition 4f-4f des ions Er^{3+} à 353 nm, 363 nm, 376 nm, 405 nm, 441 nm, 447 nm et 485 nm, ayant des transitions de son état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ aux états excités : $^4\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{9/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$ (pic intense), $^2\text{G}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$ et $^4\text{F}_{7/2}$ respectivement. [34]

Comme représenté dans le spectre PLE, les pics d'excitation obtenus dans la région des longueurs d'onde inférieures étaient dus à l'absorption de Gd^{3+} : On trouve un petit pic de la transition $^8\text{S}_{7/2}$ aux $^6\text{I}_{11/2}$ à 277 nm [34]

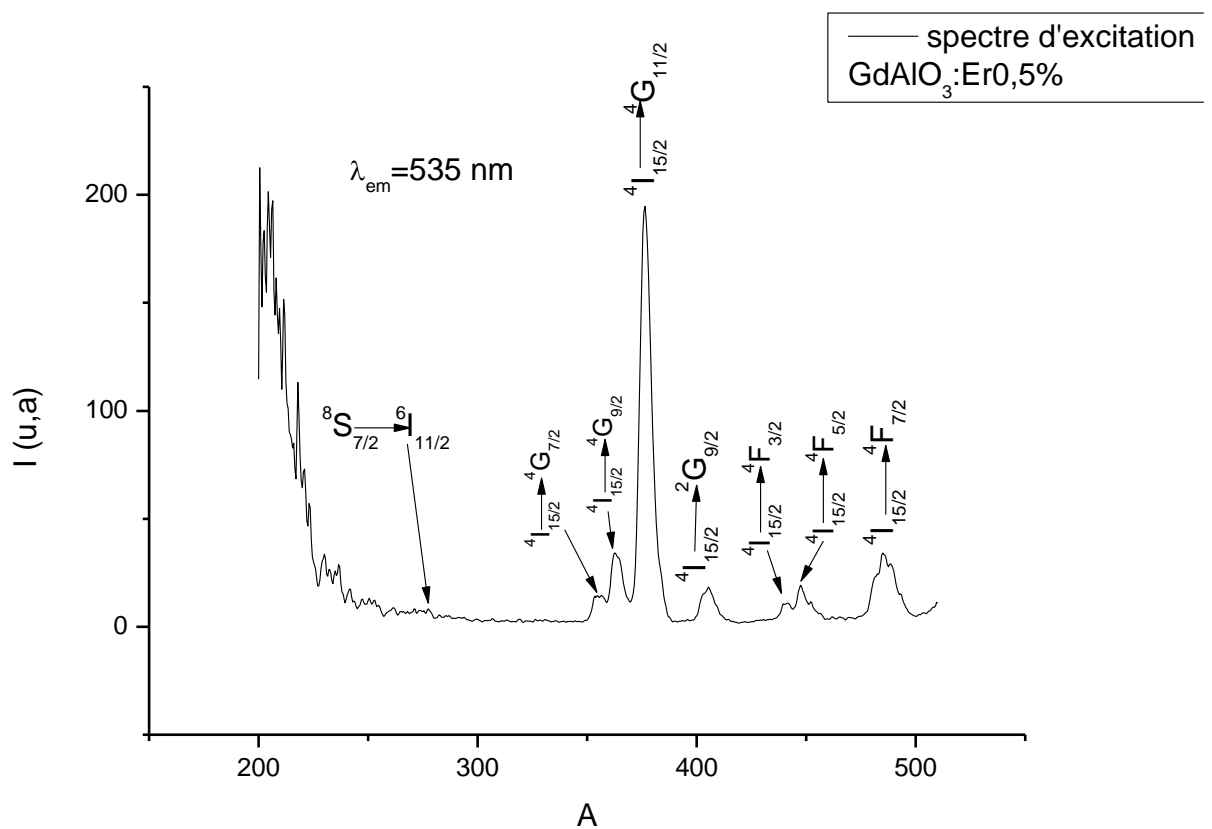


Figure III. 9 : Le spectre d'excitation

Le spectre d'émission :

Le composé $\text{GdAlO}_3 : 0.5\% \text{Er}^{+3}$ Synthétisé par Nitrate d'aluminium et calcinés à $T=1300 \text{ C}^\circ$ ont été suivis sous l'excitation de 375 nm. Le spectre PL est illustré à la figure **III. 10**. Qui ont été examinés entre les longueurs d'onde de 380 et 700 nm. Les bandes d'émission ont été obtenues à, 521 nm et 546 nm (dans la région verte) ayant des transitions $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ respectivement. [34]

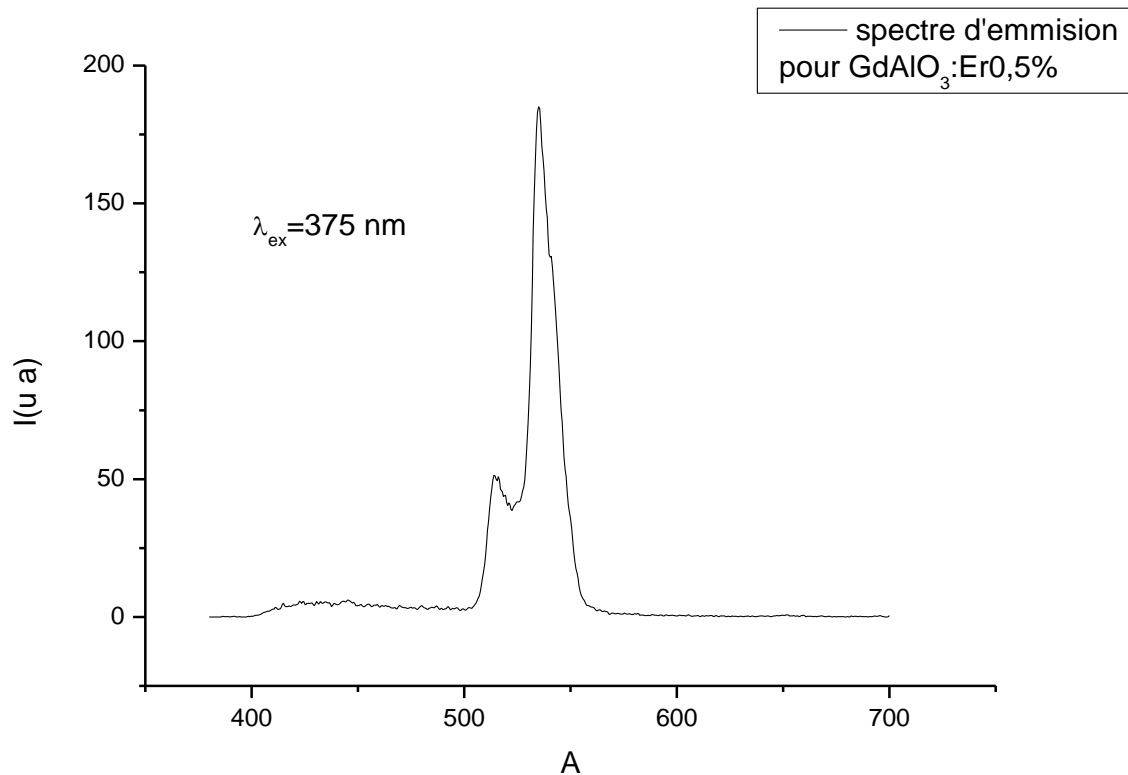


Figure III. 10 : Le spectre d'émission

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de cette investigation était de synthétiser des oxydes mixtes de type pérovskite de formule $GdAlO_3$ non dopé et dopé par Er^{3+} ou Ce^{3+} , Cette étude a été réalisée au laboratoire de recherche LPCMIA au département de physique de l'université Saad Dahleb Blida 1.

Le but principal en plus de l'élaboration est l'étude de la structure en détail. Il s'agit les Conditions de stabilité de la structure :

- Ionicité des liaisons anions-cations.
- Facteur de tolérance de Goldschmidt Grâce à quoi il est possible de savoir si la pérovskite est parfaite (cubique) ou déformée

L'élaboration des échantillons a été réalisée par la méthode de coprécipitation à une Température de calcination est $1300^{\circ}C$ pendant 4 heures avec une vitesse de chauffage de $3^{\circ}C/min$. Le choix de la méthode de synthèse est très important, du fait qu'il influence directement les propriétés cristallines du matériau synthétisé, s'est orienté vers cette méthode Parce qu'elle offre de multiples possibilités sur l'ajustement des paramètres de synthèse et donc sur le contrôle de l'état final de la poudre.

Plusieurs analyses sont utilisées pour l'identification structurale et Optical telles que : la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique et (ATG/DSC), l'analyse FTIR, la spectroscopie de l'absorption diffuse et la Spectroscopie de photoluminescence.

Les différentes méthodes d'analyse exploitées ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'analyse thermogravimétrique (ATG/DSC) pour le composé $GdAlO_3:0.5\%Ce^{3+}$ nous a permis d'identifier les différentes transformations qui ont lieu au cours d'un cycle de chauffage afin de déterminer la température de calcination et le domaine de stabilité de la phase pérovskite.
- L'étude par diffraction des rayons X et à l'aide des fiches JCPDS, nous a permis d'identifier la formation de la phase pérovskite du structure Orthorhombique.

Mais l'échantillon $\text{GdAlO}_3:0.5\%\text{Er}^{3+}$ Synthétisé par Nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ est le seul pur. Quant aux trois autres échantillons : GdAlO_3 non dopé, $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Ce}^{3+}$, et $\text{GdAlO}_3:0.5\%\text{Er}^{3+}$ Synthétisé par Sulfate d'aluminium la pérovskite est majoritaire mais pas pure avec la présence des phases de grenat GdAG, des monocliniques GdAM et oxyde Al_2O_3 et Gd_2O_3

- L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) pour les compositions : GdAlO_3 non dopé et dopé montre que Les deux bandes d'absorption la plus intense sont observées autour de 434 cm^{-1} et 662 cm^{-1} ; Elles sont affectées aux octaèdres AlO_6 caractéristique d'une phase pérovskite GdAlO_3 .
- Les résultats de la spectroscopie UV-Visible ont révélé des transitions d'absorption de Er^{3+} situées dans la région du visible et l'Infrarouge dans leur composé qui a été étudiés. Et un pic d'absorption à la région UV attribués aux transitions de l'ion Gd^{3+}

➤ Les résultats de la spectroscopie de la photoluminescence ont montré que :

Le spectre d'excitation avec 535 nm comme longueur d'onde d'émission présente de fortes émissions à 353 nm, 363 nm, 376 nm, 405 nm, 441 nm, 447 nm et 485 nm.

Et Le spectre d'émission sous l'excitation de 375 nm présente des bandes à 521 nm et 546 nm (dans la région verte)

L'utilisation de l'élément erbium (Er^{3+}) comme élément de dopage dans nos matériaux à une grande importance sur les applications optiques dans le domaine des phosphores.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] F. BOUKHTACHI et S. SAID, Préparation et caractérisations de matériaux oxydes type pérovskites à base de nickel et d'alcalino-terreux, Blida 1 : à Université Sand Dahlab, 19/10/2020, p. Blida 1.
- [2] T. Ishihara. Structure and Properties of Perovskite oxides. Chapitre dans Perovskite Oxide For Solid Oxide Fuel Cells, Fuel Cells and Hydrogen Energy, Springer Science, Business Media (2009) 1-16
- [3] Bose, S., & Roy, S. (2013). Structural and optical properties of GdAlO₃ nanoparticles. Journal of Applied Physics, 113(7), 074306. DOI : 10.1063/1.4793606
- [4] Lyu, J., et al. (2019). Structural characterization and photoluminescence properties of GdAlO₃ doped with Eu³⁺ ions. Journal of Alloys and Compounds, 779, 438-445. DOI : 10.1016/j.jallcom.2018.11.369
- [5] Song, J., & Chen, X. (2019). Gadolinium-based nanoparticles for diagnostic imaging and therapy. Journal of Nanomaterials, 2019, Article ID 2387424. DOI: 10.1155/2019/2387424
- [6] Yan, B., & Peng, M. (2018). Rare earth activated long lasting phosphor materials: Achievements and challenges. Advanced Materials, 30(19), 1706311. DOI: 10.1002/adma.201706311
- [7] Nikl, M., & Yoshikawa, A. (2015). Recent R&D trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection. Advanced Optical Materials, 3(4), 463-481. DOI: 10.1002/adom.201400537
- [8] Moses, W. W. (2002). Current trends in scintillator detectors and materials. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 487(1-2), 123-128. DOI:10.1016/S0168-9002(01)020226
- [9] Guo, X., Zhang, J., & Zhang, Z. (2015). GdAlO₃-based perovskites: A new family of multifunctional materials. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 393, 92-98. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.05.030

- [10] Cañadillas-Delgado, L., et al. (2014). Structural, magnetic and electronic properties of gadolinium aluminates. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(47), 476001. DOI: 10.1088/0953-8984/26/47/476001
- [11] Kim, S. H., & Hong, K. S. (2004). Synthesis and properties of gadolinium aluminate (GdAlO₃) ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(9), 1647-1652. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.01647.x
- [12] Jacobson, N. S. (2011). Corrosion of ceramic materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(9), 2844-2848. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04666.x
- [13] Bettinelli, M. (2012). Near-infrared laser materials doped with trivalent lanthanides: Review of trends and applications. *Optical Materials*, 34(11), 1895-1902. DOI: 10.1016/j.optmat.2012.05.008
- [14] Lupei, V., et al. (2010). Laser emission of Nd³⁺ in GdAlO₃. *Optical Materials*, 32(12), 1537-1540. DOI: 10.1016/j.optmat.2010.07.006
- [15] Phan, D. T., et al. (2013). Optical and dielectric properties of GdAlO₃ thin films. *Thin Solid Films*, 531, 409-412. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.02.067
- [16] Kaltoum A, synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes LaCr_{1-x}CuxO₃. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra (2015).
- [17] A. AYDI, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule MSnO₃-NaNbO₃ (M = Ba, Ca), faculté des Sciences de Sfax, 2005,
- [18] A. Malika, Synthèse, caractérisation et étude Des propriétés Piézo-électriques des céramiques de type PZT: Pb_{1-y}La_y [Zr_x Ti_z (Mo^{1/3} In^{2/3})^{1-(x+z)}]^{1-y/4} O₃, Université Mohamed Khider-Biskra, 2013, p. 13.
- [19] J. Lelièvre. Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type (A, A') (B)O₃ et (A, A') (BB')O₃. Thèse de doctorat en Sciences en Matériaux
- [20] A. Aydi, Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule MSnO₃-NaNbO₃ (M= Ba, Ca), thèse de doctorat, Université Bordeaux 1.

- [21] M. Lebid (2012), Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO₃, mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [22] Ohtomo, A., Muller, D. A., Grazul, J. L., & Hwang, H. Y. Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices. 419, 378-380 (2002).
- [23] J. Khelifi. Étude de l'effet du désordre cationique sur les propriétés physiques des manganites de type pérovskite de formule générale (La_{1-x}Nd_x)^{2/3}(Ca_{1-y}Sr_y)^{1/3}MnO₃. Thèse de doctorat en Physique (2014), Université de Sfax Tunisie.
- [24] Mitchell, R.H., Perovskites : modern and ancient, Almaz Press. (2002).
- [25] Jiang, L. Q., Guo, J. K., Liu, H. B., Zhu, M., Zhou, X., Wu, P., & Li, C. H. (2006). Prediction of lattice constant in cubic perovskites. Journal of Physics and Chemistry of Solids,
- [26] L. Pauling, The chemina bond, vol. 152. Cornell University Press Ithaca, 1967.
- [27] Goldschmidt, V. M. (1926). Die gesetze der krystallochemie. Naturwissenschaften, 14(21), 477-485
- [28] TILLEY, Richard JD. «Perovskites: structure-property relationships». John Wiley & Sons, 2016.
- [29] KARIMA, Bounab, LYNDA, Djoudi, et ZELIKHA, Necira. «Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure perovskite SrCo_{1-x}Cu_xO₃ (x=0- 0,1-0,2-0,3)
- [30] Deisenhofer, J., Braak, D., Von Nidda, H. A. K., Hemberger, J., Eremina, R. M., Ivanshin, V. A., ... & Tokura, Y. Observation of a Griffiths phase in paramagnetic
- [31] Xiang Li , Yaofang Zhang , Weimin Kang , Zirui Yan , Yan Shen , ... & Jiale Huo .Anti-perovskite nitrides and oxides: Properties and preparation
- [32] Site internet, <http://www.Empa-perovskite.com>, Materials Science & Technology
- [33] Mete, E., Shaltaf, R., & Ellialtıođlu, Ş. (2003). Electronic and structural properties of a 4 d perovskite: cubic phase of SrZrO₃. Physical Review B, 68(3), 035119.

- [34] Petrović, M., Chellappan, V., & Ramakrishna, S. (2015). Perovskites: solar cells & engineering applications—materials and device developments. *Solar Energy*, 122, 678-699.
- [35] Bednorz, J. G., & Müller, K. A. (1984). $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$: an XY quantum ferroelectric with transition to randomness. *Physical Review Letters*, 52(25), 2289.
- [36] Samantaray, C. B., Sim, H., & Hwang, H. (2004). Electronic structure and optical properties of barium strontium titanate ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) using first-principles method. *Physica B: Condensed Matter*, 351(1-2), 158-162.
- [37] Baettig, P., Schelle, C. F., LeSar, R., Waghmare, U. V., & Spaldin, N. A. (2005). Theoretical prediction of new high-performance lead-free piezoelectrics. *Chemistry of materials*, 17(6), 1376-1380.
- [38] Wang, H., Wang, B., Li, Q., Zhu, Z., Wang, R., & Woo, C. H. (2007). First-principles study of the cubic perovskites BiMO_3 (M= Al, Ga, In, and Sc). *Physical Review B*, 75(24), 245209.
- [39] Frederikse, H. P. R., Thurber, W. R., & Hosler, W. R. (1964). Electronic transport in strontium titanate. *Physical Review*, 134(2A), A442
- [40] Koonce, C. S., Cohen, M. L., Schooley, J. F., Hosler, W. R., & Pfeiffer, E. R. (1967). Superconducting transition temperatures of semiconducting SrTiO_3 . *Physical Review*,
- [41] Henrich, V. E. (1985). The surfaces of metal oxides. *Reports on Progress in Physics*, 48(11), 1481.
- [42] MAHBOUB Mohammed Sadok, « Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composés $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{2.5-x}$ ($x=0, 0.5$) », Thèse de Doctorat, Université Frère Mentouri de Constantine (2012).
- [43] KHIARI Saïdi, THESE, Etude spectroscopique des cristaux dopés terres rares, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA.
- [44] Belkhir TIOUA, THESE, Amplification Optique dans les verres dopés par Er^{3+} et Co-dopés (Er^{3+} , Yb^{3+}) dans les Systèmes $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O- WO}_3$, Université Mohamed Khider – Biskra

- [45] Karima Ouannes, THESE, Etude structurale et spectroscopique des verres d'antimoine dopés par les terres rares trivalents Er 3+ , Université Mohamed Khider Biskra
- [46] Dieke, G., Crosswhite, H. et Crosswhite, H. (1968). Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. Interscience Publishers.
- [47] Abdelhakim BEDRA, THESE, Etude des propriétés spectroscopiques et structurales des ions terres rares dans les verres à base d'oxydes lourds, Biskra – Khider Mohamed U
- [48] Pawan Kumar et al, Emerging green light emission of Er 3+-activated single phased GdAlO 3 phosphors for lighting applications
- [49] SCIENTIFIC REPORTS , Single crystal growth, optical absorption and luminescence properties under VUV-UV synchrotron excitation of type III Ce3+:KGd(PO3)4, a promising scintillator material
- [50] E. Kaewnuam , N. Wantana , Y. Ruangtaweep , M. Cadatal-Raduban , K. Yamanoi , H. J. Kim , P. Kidkhunthod & J. Kaewkhao , The influence of CeF3 on radiation hardness and luminescence properties of Gd2O3–B2O3 glass scintillator
- [51] Guo, X., et al. (2015). "GdAlO3-based perovskites: A new family of multifunctional materials." Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 393, 92-98. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.05.030
- [52] Navrotsky, A., & Kleppa, O. J. (1967). "The thermodynamics of cation distributions in simple spinels and model for oxygen ion ordering in spinel structure." Journal of Chemical Physics, 47, 156. DOI: 10.1063/1.1702276
- [53] BOUKERIKA ALLAOUA, ELABORATION PAR VOIE SOL-GEL ET CARACTERISATION DES MATERIAUX INORGANIQUES DE TYPE GRENATS (Y, LU) 3AL5O12 ACTIVES AUX IONS CERIUM, THESE DE DOCTORAT, U. DE JIJEL,
- [54] H.Schmidt. Considérations about the sol-gel process: From the classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies.J Sol-Gel Sci Technol (2006).
- [55] X.Guo , Q. Zhang. Synthesis and application of several sol–gel- derived Materials via sol–gel process combining with other technologies: a review. J Sol-Gel Sci Technol

- [56] A.A. Aziz. Perovskite Oxid-Based Photocatalysts for Excellent Visible Light–Driven Photocatalysis and Energy Conversion. Chapitre dans Plant Nanobionics, Nanotechnology in the Life Sciences, Springer Nature Switzerland (2019)35-54 .
- [57] Q. Nghi Pham. Elaboration et caractérisation d’oxydes pérovskites pour capteurs de pH- Etude du mécanisme de fonctionnement de ces capteurs. Thèse de doctorat en Science (2006) Université de Maine (France).
- [58] G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkamp, Preparation of Solid Catalysts, *Wiley-VCH Verlag GmbH*, ISBN 9783527298266, 1999.
- [59] C.PERCA, Structure cristalline et magnétique de perovskites $\text{RBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ (où $\delta = 0$ et $0,5$), *Université Paris Sud de Paris XI*, 2005.
- [60] MOHAMED BENCHIKHI LE 20 NOVEMBRE 2012 TITRE : ELABORATION PAR CHIMIE DOUCE ET CARACTERISATIONS DE SEMI-CONDUCTEURS NANOMETRIQUES A BASE DE SULFURES (DE TYPE CuIn_2S_4) ET D’OXYDES (DE TYPE Cu_2O)
- [61] Synthesis and self assembly of functionalized nanorods applied to the photo catalytic oxidation reduction
- [62] Rosa Brito, V. A. Rodríguez, Janet Figueroa and Carlos R. Cabrera “Adsorption of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and aminopropyltrimethoxysilane at platinum electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 520 ,Issues 1-2, Février 2002, Pages 47-52
- [63] W. Brügel. An introduction to infrared spectroscopy, Methuen & Co. Ltd. (1962).
- [64] R.T. Conley. Infrared Spectroscopy. Alin and Bacon Inc. (1966).
- [65] A.G.Murillo, thèse de l’université Claude Bernard Lyon I (2002)
- [66] Theory of Fluorescence and Phosphorescence
<https://www.oceanopticsbook.info/view/scattering/level-2/theory-fluorescence-and-phosphorescence>
- [71] Jinkai Li et al , Development of Eu^{3+} activated monoclinic, perovskite, and garnet compounds in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase diagram as efficient red-emitting phosphors
- [72] Hongtao Cui, Marcos Zayat, David Levy Epoxide assisted sol–gel synthesis of

perovskite-type $\text{LaM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($M = \text{Ni,Co}$) nanoparticles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 3035–3040.

- [73] Mya Theingi, Kay Thi Tun, Nwe Nwe Aung. Preparation, Characterization and Optical Property of LaFeO_3 Nanoparticles via Sol-Gel Combustion Method. *SciMedicine Journal* Vol. 1, No. 3 (2019)
- [74] Y. Ohno, S. Nagata, H. Sato, *Solid State Ionics* 9 (1983) 1001.
- [75] S.K. Saji a, R. Vinodkumar et al, Optical and dielectric characterization of gadolinium aluminate ceramic nanoparticles synthesized by combustion technique
- [76] Emerging green light emission of Er^{3+} -activated single phased GdAlO_3 phosphors for lighting applications
- [77] *Journal of the American Ceramic Society*-Li et al Vol. 95. No. 3
- [78] Isha Gupta et al, Structural and photophysical measurements of Er^{3+} doped $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ nanophosphors for NUV excitable solid-state lighting applications