

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université SAAD DAHLEB Blida 1

Faculté des sciences

Département de physique



THESE DE DOCTORAT

En physique

Spécialité : Fondamentale et appliquée

**Etude et élaboration des matériaux oxydes de type $A_3Al_5O_{12}$
(A : Y, Lu, Gd) dopés terres rares et propriétés physiques**

Par :

Imane LANEZ

Devant le jury composé de :

B. CHEKNANE	Professeur, Université Saad Dahleb, Blida 1	Président
L. GUERBOUS	Directeur de Recherche, CRNA, Alger	Examineur
E.A. GHEZAL	Professeur, Université Ziane Achour, Djelfa	Examineur
B. BOUTAHRAOUI	MCA, Université Saad Dahleb, Blida 1	Examineur
B. REKIK	Professeur, Université Saad Dahleb, Blida 1	Directeur de thèse
M. DERBAL	Professeur, Université Saad Dahleb, Blida 1	Co-directeur

Blida, Juin 2024

الملخص

تعتبر المواد من نوع العقيق المكعب ($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) ذات أهمية كبيرة في مجال البصريّات، وذلك من خلال أدائها الهيكلي والحراري. في هذا البحث، قمنا بدراسة تركيب العقيق المعتمد على عنصر القادولينيوم $\text{Ln} : \text{Gd}^{3+}$ ، الذي يجعل المركب أكثر كثافة، كما يعزز نقل الطاقة إلى العنصر المنشط لتحصيل مردود ضوئي قوي. إن تكوين هذا المركب بناءً على هذا العنصر معقد بسبب عدم الاستقرار الحراري وتعرضه للتحلل أثناء تكوينه. لهذا السبب، تم استخدام ثلاثة طرق لتكوينه من أجل معرفة إمكانية الحصول على مادة أحادية الطور، وذلك بإضافة عنصر اللوتيسوم Lu كمنبث. هذه الطرق هي: تفاعل الحالة الصلبة، التبريد السريع، والترسيب المشترك. التقنيتان الأولىتان وهما ذواتا طابع فيزيائي صلب، أعطتا مواد متعددة الأطوار؛ العقيق والبيروفسكايت مع تحسن طفيف في البنية بطريقة التبريد، من ناحية أخرى، فإن طريقة الترسيب المشترك والتي هي ذات طابع كيميائي، مكنتنا من الحصول على العقيق المكعب، $\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (أحادي الطور ذات الزمرة الفضائية $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ مع ثوابت الشبكة $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c = 12.05 \text{ \AA}$ وذلك بإشراك اثنين من عوامل الترسيب في هذه الطريقة KOH و NH_4HCO_3).

عدة عوامل مؤثرة تم إدراجها لتقييم خصائص المواد التي تم الحصول عليها، منها: درجة الحرارة، مصدر الألمنيوم المستخدم، وطريقة المعايرة بين المواد الأولية وعامل الترسيب. تم استخدام تقنيات التوصيف المختلفة، بما في ذلك: EDS, SEM, BET, Photoluminescence, Raman, FTIR, DRX, لتقييم المواد التي تم الحصول عليها حيث أشارت النتائج إلى أن المركب $\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3}\text{AG}$ بالمعايرة بالوضع العكسي مع نترات الألمنيوم مقارنة بالكبريتات المكلسة عند $T = 1150^\circ\text{C}$ هو أفضل عينة أحادية الطور ومتجانسة وموحدة.

الكلمات المفتاحية : العقيق، طريقة الترسيب المشترك، معايرة، DRX, , أحادي الطور, Raman .

RESUME

Les matériaux de type grenat cubique ($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) présentent une grande importance dans le domaine de l'optique, vue de leurs performances propriétés structurales et thermiques. Dans cette recherche, nous avons étudié la faisabilité de la synthèse des grenats à base de Gd^{3+} , ce qui rend le composé plus dense et favorise un transfert d'énergie vers les activateurs terres rares pour obtenir un rendement lumineux puissant. La formation de ce composé à base de cet élément est délicate en raison de l'instabilité thermique et de sa décomposition au cours de sa formation. Pour cette raison, trois méthodes de synthèse ont été utilisées afin d'approcher la formation de la phase pure en ajoutant le lutécium (Lu) comme stabilisateur, il s'agit de ; la méthode de réaction à l'état solide, la méthode de trempe, et la co précipitation. Les deux premières techniques, qui sont par voie solide, nous ont donné des solutions multiphasés ; des grenats et des pérovskites avec une légère amélioration pour la méthode de trempe. En revanche, la méthode de co précipitation par voie chimique, exprimée par deux agents précipitants intervenant dans cette méthode (KOH et NH_4HCO_3). Plusieurs effets ont été introduit pour évaluer les propriétés des matériaux obtenus, notamment ; température de synthèse, source d'aluminium utilisée et le mode de versement entre les précurseurs et l'agent précipitant. Diverses techniques de caractérisation, y compris DRX, FTIR, Raman, photoluminescence, BET, SEM et EDS, ont été utilisées pour évaluer les propriétés des matériaux obtenus. Les résultats structuraux des grenats élaborés avec l'agent NH_4HCO_3 montrent que la monophasé a été identifiée pour le composé $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à partir de $T=1150^\circ\text{C}$, ce qui s'est amélioré au fur et à mesure qu'on augmente la température, ou il cristallise dans un système cubique de groupe d'espace Ia-3d avec des paramètres de maille $a=b=c=12.05\text{\AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Pour les conditions optimales, les résultats montrent que la synthèse de ce composé par titration avec un mode inverse au nitrate d'aluminium par rapport aux sulfate, calcinés à $T=1150^\circ\text{C}$, est le meilleur échantillon monophasé, homogène et uniforme.

Mots clés : Grenat, Co précipitation, Titration, DRX, Monophasé, Raman.

ABSTRACT

Cubic garnet materials ($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) are of great importance in the field of optics, thanks to their exceptional structural and thermal properties. In this research, we investigated the feasibility of synthesizing garnets based on Gd^{3+} , which makes the compound denser and promotes energy transfer to rare-earth activators to achieve high light yield. The formation of this element-based compound is delicate due to thermal instability and decomposition during formation. For this reason, three synthetic methods have been used to approach the formation of the pure phase by adding lutetium (Lu) as a stabilizer: the solid-state reaction method, the quenching method and co precipitation. The first two solid technics gave us multiphase solutions; garnets and perovskites with a slight improvement for the quenching method. On the other hand, the chemical co precipitation method, expressed by the two precipitating agents involved in this method (KOH and NH_4HCO_3). Several effects were introduced to evaluate the properties of the materials obtained, including; synthesis temperature, aluminum source used and the pouring mode between the precursors and the precipitating agent. Various characterization techniques, including XRD, FTIR, Raman, photoluminescence, BET, SEM and EDS, were used to evaluate the properties of the materials obtained. Structural results for garnets elaborated with the NH_4HCO_3 agent show that single-phase was identified for the compound $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ from $T = 1150^\circ\text{C}$, which improved with increasing temperature, or it crystallizes in a cubic system of space group Ia-3d with cell parameters $a=b=c=12.05\text{\AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. For the optimum conditions, the results show that the synthesis of this compound by titration with a reverse mode to aluminum nitrate versus sulfate, calcined at $T=1150^\circ\text{C}$, is the best single-phase, homogeneous and uniform sample.

Keywords: Garnet, Co precipitation, Titration, XRD, single-phase, Raman.

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire Physico-Chimique des Matériaux Inorganiques et de Leurs Applications LPCMIA dans l'équipe de croissance cristalline et propriétés des matériaux inorganiques à l'université Saad Dahleb Blida 1.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur REKIK Brahim, professeur à l'université de Blida 1 d'avoir dirigé cette thèse, pour sa disponibilité et ses précieux caractères humains, son soutien et sa patience, ainsi que pour tous ses avertissements scientifiques qui ont été des repères très importants dans ma formation. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet de recherche.

Je souhaite à remercier chaleureusement Monsieur DERBAL Mourad, professeur à l'université de Blida 1, qui m'ont fait l'honneur de codiriger ce travail de thèse pour ses encouragements et ses conseils scientifiques tout au long de ce projet.

J'adresse également mes remerciements à Madame BOUAMRA KHALI Faiza, maître de conférence à l'université de Blida 1 et la directrice du LPCMIA, de tout soutiens liés au laboratoire.

Je veux exprimer ma sincère gratitude à Mr CHEKNANE Benamar, professeur et Vice-recteur à l'université de Blida 1 pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Je suis très honorée qu'il me fasse l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je remercie Monsieur GUERBOUS Lakhdar, Directeur de Recherche/Chercheur Expert-Senior/HDR et Directeur de Division de Physique au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur GHEZAL Elhadj Ahmed, Professeur à l'université Ziane Achour – Djelfa, d'avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens également à remercier BOUTAHRAOUI Belkacem à l'université Saad Dahleb, Blida1, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à remercier Madame KEZZIM Amina, maître de conférence à l'université de Blida 1 pour sa disponibilité et surtout ses remarques adéquates apportées à ce travail de thèse.

Je remercie Monsieur LANEZ Touhami professeur à l'université Echahid Hamma Lakhder à EL-OUED et le directeur du laboratoire Valorisation et Technologies des Ressources Sahariennes (VTRS).

Je remercie les ingénieures "Amina et Khadija" du laboratoire de Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire (LCPMM) à l'université Saad Dahleb, Blida1.

Je remercie madame ZERMANE Faiza professeur à l'université Saad Dahleb, Blida1, et la directrice du laboratoire Chimie Physique des Interfaces des Matériaux Appliquées à l'Environnement (CPIMAE).

Je remercie Monsieur LEBBOU Khierreddine, directeur de recherche au CNRS et directeur du laboratoire Saphir Lab à l'institut ILM de l'Université Claude Bernard Lyon1, France.

Un grand merci aux enseignants et enseignantes du laboratoire LPCMIA, spécialement le chef de département de physique madame K. M'HAMMEDI.

Un grand merci aux doctorantes du laboratoire LPCMIA, spécialement ma chère collègue doctorante N. BOUCHELAREM qu'est toujours être présente quand j'en ai besoin.

Je tiens à remercier tout particulièrement ma famille et mes amis.

Enfin le meilleur merci à mes parents, sans eux rien ne serait possible....

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES, TABLEAUX, ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE 20

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES 24

I.1. Introduction 24

I.2. L'étude de l'effet de la taille ionique des terres rares sur la structure des pérovskites et grenats cubiques 24

I.2.1. Les phases stables du système binaire $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 25

I.2.1.1. Les oxydes Ln_2O_3 25

I.2.1.1.1. L'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3) 26

I.2.1.1.2. L'oxyde de lutécium (Lu_2O_3) 26

I.2.2. Les structures des différentes variétés d'alumine 27

I.2.3. Les phases intermédiaires : grenat monoclinique, pérovskite, et grenat cubique 28

I.2.3.1. Les grenats monocliniques $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (LnAM) 28

I.2.3.2. Description de la pérovskite (LnAP) 29

I.2.3.3. La structure cristallographique du grenat cubique (LnAG) 31

I.3. Les grenats cubiques multi composants 34

I.3.1. Le composé $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y})_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}$ 34

I.3.2. Les critères de stabilité de la structure grenat cubique 34

I.3.3. L'effet de l'ajout de galium Ga dans les matrices grenats cubiques 35

I.3.4. L'étude de l'ajout des lanthanides Ln^{3+} dans les matrices grenats cubiques 36

I.3.4.1. Le composé $(\text{Gd}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 38

I.3.4.2. Les propriétés physiques de la matrice $(\text{Gd}, \text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 40

I.3.4.3. Les avantages du gadolinium sur la structure grenat aluminat 41

I.3.4.4. L'influence de l'ajout du lutécium 41

I.3.5. L'étude théorique de la stabilité du composé (Gd, Lu) ₃ Al ₅ O ₁₂	42
I.4. Les propriétés optiques de l'ion Er ³⁺ dans la matrice YAG	46
I.5. Les propriétés optiques de l'ion Eu ³⁺ dans la matrice YAG	47
I.6. Les méthodes de synthèse	48
I.6.1. La méthode réaction à l'état solide	49
I.6.2. La méthode de trempe	49
I.6.3. La méthode co précipitation	50
I.7. Conclusion	51
CHAPITRE II : SYNTHESE , TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION	53
II.1. Introduction	53
II.2. Synthèse des pérovskites LnAlO ₃ et des grenats cubiques Ln ₃ Al ₅ O ₁₂ (Ln : Gd, Lu, Y) par la méthode réaction à l'état solide	53
II.2.1. Description des étapes de synthèse par la méthode réaction à l'état solide	53
II.2.2. Synthèse des pérovskites GdAlO ₃ et grenats cubiques (Gd _{1-x} Lu _x) ₃ Al ₅ O ₁₂ non dopés et dopés terres rares par la méthode réaction à l'état solide	54
II.2.3. Protocole de synthèse de la méthode réaction à l'état solide	54
II.3. Synthèse des pérovskites LnAlO ₃ et des grenats cubiques Ln ₃ Al ₅ O ₁₂ (Ln : Gd et Lu) par la méthode de trempe	58
II.3.1. Trempe à l'air	58
II.3.2. Trempe à l'eau	59
II.3.3. Trempe à l'huile	60
II.3.4. Préparation des pastilles des grenats cubiques et pérovskites	60
II.3.4.1. Préparation des pastilles	60
II.3.4.2. Chauffage des pièces pastillées	61
II.3.4.3. Refroidissement des pièces pastillées	62
II.4. Synthèse des grenats cubiques Ln ₃ Al ₅ O ₁₂ ; Ln : (Gd+Lu) par la méthode de co précipitation	66
II.4.1. Préparation des précurseurs : nitrates de gadolinium et nitrates de lutécium	66
II.4.1.1. Les précurseurs utilisés	67
II.4.1.2. Les différentes sources d'aluminium	68

II.4.1.3. Les agents chimiques	68
II.4.1.4. Les différentes voies de la méthode co précipitation	68
II.4.1.4.1. La voie normale ou directe (normal strike : NS)	69
II.4.1.4.2. La voie inverse ou indirecte (reverse strike :RS)	69
II.4.2. Synthèse des matériaux grenats de type (Gd, Lu) ₃ Al ₅ O ₁₂ par co précipitation	69
II.4.2.1. Le protocole expérimentale 1	69
II.4.2.2. Le protocole expérimentale 2	71
II.5. Techniques expérimentales de caractérisation	75
II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)	75
II.5.1.1. L'identification structurale par logiciel High Score Plus	76
II.5.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	77
II.5.2.2. Préparation des pastilles et appareillage de mesure	77
II.5.3. Spectroscopie Raman	78
II.5.3.1. Caractérisations vibrationnelles par Raman des Ln ₃ Al ₅ O ₁₂ ; (Ln = Gd, Lu)	79
II.5.4. La photoluminescence (PL)	80
II.5.5. Microscope électronique à balayage (MEB)	81
II.5.6. La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)	81
II.5.7. Mesure de surface spécifique par la méthode BET (Brunauer-Emmett et Teller)	82
II.6. Conclusion	83
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	84
Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)	
III.1. Introduction	84
III.2. Les pérovskites et les grenats élaborés par la méthode de réaction à l'état solide	84
III.2.1. L'analyse structural par DRX des composés LnAlO ₃ et Ln ₃ Al ₅ O ₁₂	84
III.2.1.1. Les résultats DRX des composés pérovskites LnAP (LnAlO ₃ ; Ln = Gd, Lu et Y)	84
III.2.1.2. Les résultats DRX des composés grenats cubiques Ln ₃ Al ₅ O ₁₂ (Ln : Lu, Y et Gd)	86
III.2.1.2.1. L'effet de température sur la formation des composés (Gd _{0.8} Lu _{0.2}) ₃ Al ₅ O ₁₂	86
III.2.1.2.2. L'influence de lutécium dans la solution solide (Gd _{1-x} Lu _x) ₃ Al ₅ O ₁₂ (x = 0,2-	87

0,3) calcinés à T=1450°C

III.2.1.2.3. L'effet de concentration de dopage des composés (Gd _{0.8} Lu _{0.2}) ₃ Al ₅ O ₁₂ dopés Erbi- um	89
III.2.1.2.4. L'effet de l'élément dopant erbium et europium dans les composés (Gd _{0.8} Lu _{0.2}) ₃ Al ₅ O ₁₂	90
III.2.2. Le mode d'action de fluorure de lithium (LiF)	91
III.2.2.1. Les composés [(Gd _{1-x} Lu _x) _{1-y} Eu _y] ₃ Al ₅ O ₁₂ où x= 0.2, 0.3, 0.85, 0.9, 0.95, 0.98, 1 et y=2 et 5at% Eu ³⁺ sans et avec LiF	91
III.2.3. L'étude vibrationnelle par FTIR et Raman	93
III.2.3.1. Caractérisations vibrationnelles par FTIR des composés Ln ₃ Al ₅ O ₁₂ ; (Ln = Gd, Lu)	93
III.2.3.1.1. Les composés [(Gd _{0.8} Lu _{0.2}) _{1-y} Er _y] ₃ Al ₅ O ₁₂ avec (y = 2 et 5at%)	93
III.2.3.1.2. Les composés [(Gd _{1-x} Lu _x) _{0.95} Eu _{0.05}] ₃ Al ₅ O ₁₂ dopés 5 at% Eu ³⁺ avec (x = 0,2 et 0,3)	93
III.2.3.2. Caractérisations vibrationnelles par Raman des composés grenats	95
III.2.3.2.1. Les composés (Gd _{1-x} Lu _x) ₃ Al ₅ O ₁₂ avec (x =0.2, 0.3, 0.85, 0.98 et 1)	95
III.2.4. L'étude optique par la photoluminescence	96
III.2.4.1. Les composés (Gd _{1-x} Lu _x) ₃ Al ₅ O ₁₂ avec x=0.2 et 0.3 dopés Er ³⁺ (y = 2 et 5 at%)	96
III.2.4.2. Les composés (Gd _{1-x} Lu _x) ₃ Al ₅ O ₁₂ , x=0.2 et 0.3 dopés 5at%Eu ³⁺	99
III.2.4.2.1. Le facteur de symétrie des composés (Gd _{1-x} Lu _x) ₃ Al ₅ O ₁₂ , x=0.2 et 0.3 dopés 5at%Eu ³⁺	102
III.3. Les composés pérovskites et grenats élaborés par la méthode de trempe	102
III.3.1. L'analyse structural par DRX des composés LnAlO ₃ et Ln ₃ Al ₅ O ₁₂	103
III.3.1.1. Les résultats DRX des composés pérovskites LuAlO ₃	103
III.3.1.2. Les grenats cubiques GAG synthétisés par la méthode de trempe	104
III.3.1.2.1. L'étude comparative de la formation des grenats cubiques Ln ₃ Al ₅ O ₁₂ (Ln : Lu et Y et Gd) élaborés par les méthodes réaction à l'état solide et la trempe	105
III.3.1.2.2. Les composés grenat cubiques (Gd _{0.8} Lu _{0.2}) ₃ Al ₅ O ₁₂	106
III.4. Conclusion	109
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION	111
Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)	

IV.1. Introduction	111
IV.2. L'analyse structural par DRX des composés grenats élaborés par la méthode co précipitation	111
IV.2.1. Formation des précurseurs	111
IV.2. 2. Les différents agents précipitants utilisés	113
IV.2.2.1. Les résultats DRX des composés $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés avec l'agent KOH	113
IV.2.2.2. L'effet de l'agent KOH	114
IV.2.2.3. Les résultats DRX des composés $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés avec l'agent NH_4HCO_3	114
IV.2.2.3.1. L'effet de l'agent NH_4HCO_3 (AHC)	119
IV.2.2.3.2. L'effet de température	120
IV.2.2.3.3. L'effet de la voie de co précipitation	121
IV.2.2.3.4. L'effet de la source d'aluminium	121
IV.3. Les résultats vibrationnels par FTIR et Raman	124
IV.3.1. Les résultats FTIR des $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nano poudres	124
IV.3.2. Les résultats Raman des $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nano poudres	126
IV.3.2.1. Diffusion Raman dans la première région excitée à 785 nm	126
IV.3.2.2. Diffusion Raman dans la deuxième région excitée à 633nm	127
IV.4. Résultats par SEM, BET et EDS des $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nano poudres	131
IV.4.1. Les résultats morphologiques SEM des nano poudres $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	131
IV.4.2. Les résultats BET des $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nano poudres	131
IV.4.3. Les résultats EDS des $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nano poudres	134
IV.5. Conclusion	136
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	138
REFERENCES	142

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Diagramme binaire du système Ln_2O_3 - Al_2O_3	25
Figure I.2. Structure cubique bixbyite de Ln_2O_3	26
Figure I.3. Structure hexagonale de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	28
Figure I.4. La maille élémentaire de la structure monoclinique	29
Figure I.5. Diagrammes des phases pour le système Al_2O_3 - RE_2O_3	30
Figure I.6. Structure cristalline de pérovskite orthorhombique LnAP	31
Figure I.7. Structure cristalline du grenat cubique LnAG	32
Figure I.8. Arrangement des ions Ln^{3+} , Al^{3+} et O^{2-} dans les sites dodécaédriques, tétraédriques et octaédriques de la structure grenat	32
Figure I.9. Cartographie des compositions qui forment les phases grenats monocliniques, pérovskites et les grenats cubiques	33
Figure I.10. Monocristal $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.02})_3(\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_5\text{O}_{12}$ GGAG : Ce^{+3} élaboré par la méthode Czochralski	36
Figure I.11. Les différents composés $(\text{Y,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ dopés cérium	39
Figure I.12. Exemple des diffractogrammes DRX des phases grenats purs $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{AG}$	44
Figure I.13. Exemple des diffractogrammes DRX des composés $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calcinés aux différentes températures	45
Figure I.14. Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} dans la matrice YAG	47
Figure I.15. Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} et les transitions dipolaires électriques possible dans la matrice YAG	48
Figure I.16. Variation du ratio Y : Al du précipité dans le cas de synthèse YAG par voie directe (a) et par voie inverse (b)	51
Figure II.1. Profil du traitement thermique	54
Figure II.2. Différentes étapes de synthèse par la méthode réaction à l'état solide	55
Figure II.3. Les composés pérovskites et grenats cubiques élaborés par la méthode réaction à l'état solide	56
Figure II.4. Les composés $(\text{Gd}_{0.02}\text{Lu}_{0.98})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés 5at% d'euporium sans et avec la présence du LiF.	56
Figure II.5. Différentes structures trempées : a) à l'air à 860 °C, b) à l'huile à 775 °C c) à l'eau à 400 °C	59
Figure II.6: Ensemble de moulage des pastilles	61

Figure II.7: Presse à pastiller	61
Figure II.8. Les pastilles des pérovskites et grenats cubiques avant la trempe	62
Figure II.9. Les différentes étapes de refroidissement des pastilles de LuAlO_3 , $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec $x=0.2$ et 0.3 élaborés par la méthode de trempe	63
Figure II.10. Les pastilles après la trempe dans l'air et l'eau avant et après le broyage	64
Figure II.11. Les différentes étapes de préparation de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$	67
Figure II.12. Schéma présentatif des différentes étapes utilisés de protocole expérimentale 1 de la synthèse par la méthode de co précipitation	70
Figure II.13. Organigramme de synthèse des composés $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par la méthode co précipitation de protocole expérimentale 1.	70
Figure II.14. Schéma présentatif des différentes étapes utilisés de protocole expérimentale 2 de la synthèse par la méthode de co précipitation.	71
Figure II.15. Organigramme de synthèse des échantillons $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par la méthode co précipitation de protocole expérimentale 2	72
Figure II.16. Les différentes étapes de synthèse des grenats cubiques $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par la méthode co précipitation	73
Figure II.17. Les cycles de traitement thermique utilisés pour la synthèse des échantillons $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés avec l'agent NH_4HCO_3	74
Figure II.18. Appareille de diffraction des rayons X (DRX)	75
Figure II.19. Exemple d'un traitement du spectre DRX par logiciel High Score Plus.	76
Figure II.20. Photographie du spectromètre Shimadzu FTIR-8300 en mode de transmittance	77
Figure II.21. Micro spectromètre RAMAN de type Horiba Jobin	78
Figure II.22. Différentes informations données par la spectroscopie Raman	79
Figure II.23. Spectrophotomètre	81
Figure II.24. Appareil SEM équipé par un détecteur EDS	82
Figure III.1. Diffractogrammes DRX des composés GdAlO_3 calcinés aux différentes températures (a) : $T=1000$, (b) : 1200 et (c) : 1450°C), élaborés par la méthode réaction à l'état solide	85
Figure III.2. Diffractogrammes DRX des composés : (a) : GdAlO_3 ; (b) : YAlO_3 ; et (c) : LuAlO_3 synthétisés par la méthode réaction à l'état solide à $T = 1450^\circ\text{C}$	86
Figure III.3. Diffractogrammes DRX des échantillons $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calcinés aux différentes températures : (a) : $T = 1000$; (b) : 1150 ; (c) : 1300 et (d) : 1450°C .	87
Figure III.4. Diffractogrammes DRX des échantillons : (a) : $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et (b) :	88

(Gd_{0.8} Lu_{0.2})₃Al₅O₁₂ et calcinés à T = 1450 °C

Figure III.5. Diffractogrammes DRX des échantillons (Gd_{0.8}Lu_{0.2})₃Al₅O₁₂ dopés : (a) : 2% et (b) : 5% Er³⁺ calcinés à T = 1300 °C 89

Figure III.6. Diffractogrammes DRX des échantillons (Gd_{0.8} Lu_{0.2})₃Al₅O₁₂ dopés : (a) : 5at% Er³⁺ et (b) : 5at% Eu³⁺ calcinés à T= 1450 °C. 90

Figure III.7. Diffractogrammes DRX des échantillons (Gd_{1-x}Lu_x)₃Al₅O₁₂ où x= 0.2, 0.3, 0.85, 0.9, 0.95, 0.98, 1 respectivement, calcinés à T = 1450 °C 92

Figure III.8. Spectres FTIR des échantillons de (Gd_{0.8} Lu_{0.2})₃Al₅O₁₂ dopés (a) : 2 at% Er³⁺ calciné à T = 1300 °C ; (b) : 5 at% Er³⁺ calciné à T = 1450 °C 93

Figure III.9. Spectres FTIR des composés : [(Gd_{1-x}Lu_x)_{1-y}Eu_y]₃Al₅O₁₂ calciné à T = 1450 °C. (a) (x=0.2, y=0) et (b) (x=0.2, y=5%), (c) (x=0.3, y=5%) 94

Figure III.10. Spectres Raman des composés (Gd_{1-x}Lu_x)₃Al₅O₁₂ ou x=0.2, 0.3, 0.85, 0.98, 1 95

Figure III.11. Spectre PL de l'échantillon [(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{0.95}Er_{0.05}]₃Al₅O₁₂ 97

Figure III.12. Spectre PL de l'échantillon [(Gd_{0.7} Lu_{0.3})_{0.95}Er_{0.05}]₃Al₅ O₁₂ 98

Figure III.13. Spectre PL de l'échantillon [(Gd_{0.8} Lu_{0.2})_{0.98}Er_{0.02}]₃Al₅O₁₂ 98

Figure III.14. Spectre PL de l'échantillon [(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{0.95}Eu_{0.05}]₃Al₅O₁₂ 100

Figure III.15. Spectre PL de l'échantillon [(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_{0.95}Eu_{0.05}]₃Al₅O₁₂ 100

Figure III.16. Diffractogrammes DRX des composés LuAlO₃ élaborés par différentes températures et différentes méthodes de synthèse : (a) : par réaction à l'état solide ; (b) et (c) par la méthode de trempe. 103

Figure III.17. Diffractogrammes DRX des composés Gd₃Al₅O₁₂ trempés dans deux milieux différents : (a) : l'air ; (b) : l'eau 104

Figure III.18. Diffractogrammes DRX des échantillons Ln₃Al₅O₁₂ avec (Ln : Lu et Y et Gd) (a) : Gd₃Al₅O₁₂ ; (b) Y₃Al₅O₁₂ ; (c) Lu₃Al₅O₁₂ calcinés à T=1450°C 106

Figure III.19. Diffractogrammes DRX des composés (Gd_{0.8}Lu_{0.2})₃Al₅O₁₂ synthétisés :(a) par réaction à l'état solide calciné à T=1450°C ; (b) et (c) trempés dans l'eau calcinés à T=1300 et 1450°C respectivement 106

Figure III.20. Diffractogrammes DRX de composés : (a) et (b) (Gd_{0.8}Lu_{0.2})₃Al₅O₁₂ non dopés synthétisés par la méthode de trempe (dans l'eau), calcinés à T = 1150 et 1450°C ;(c) et (d) (Gd_{0.8}Lu_{0.2})₃Al₅O₁₂ dopés 5 % Eu³⁺ et 5% Er³⁺ élaborés par réaction à l'état solide à T=1450°C respectivement 108

Figure IV.1. Diffractogramme DRX de Gd(NO₃)₃ 112

Figure IV.2. Diffractogramme DRX de Lu(NO₃)₃.(H₂O)₃ 112

Figure IV.3. Diffractogrammes DRX de (Gd_{0.8}Lu_{0.2})₃Al₅O₁₂ pour différentes températures (a) T=1000°C, (b) T=1150°C, (c) T=1300°C, (d) T=1400°C 113

Figure IV.4. Diffractogrammes DRX des échantillons GdLuAl_NG calcinés à différentes 115
températures : (a) GdLuAl_NG (NS) à 1000 °C, (b) GdLuAl_NG (NS) et (c) GdLuAl_NG
(RS) à 1150 °C

Figure IV.5. Diffractogrammes DRX des échantillons GdLuAl_5G : (a) GdLuAl_5G (RS) 116
non calciné ; (b) GdLuAl_5G (RS) à 1000 °C ; (c) GdLuAl_5G (RS) à 1150 °C ; (d)
 GdLuAl_5G (NS) à 1150 °C ; et (e) GdLuAl_5G (NS) à 1300 °C

Figure IV.6. Vue des pics principaux de diffraction 2θ (420) entre 32° et 34° de (a) 116
 GdLuAl_5G (RS) calciné à 1000°C ; (b) GdLuAl_5G (RS), (c) GdLuAl_5G (NS) et (d)
 GdLuAl_NG (RS), (e) GdLuAl_NG (NS) calciné à 1150°C ; (f) GdLuAl_5G (NS) calciné à
1300 °C

Figure IV.7. Le raffinement Rietveld des échantillons : (a) GdLuAl_NG (NS) et (b) 117-118
 GdLuAl_5G (RS) : calciné à $T=1000^\circ\text{C}$, (c) GdLuAl_NG (NS), (d) GdLuAl_NG (RS) et (e)
 GdLuAl_5G (NS) et (f) GdLuAl_5G (RS) calciné à $T=1150^\circ\text{C}$ et (g) GdLuAl_5G (NS) calciné
à $T=1300^\circ\text{C}$

Figure IV.8. Représentation schématique de la structure cristalline de la phase pure de 124
($\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3}$) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, comprenant des tétraèdres AlO_4 , des octaèdres AlO_6 et des
dodécaèdres (Gd/Lu)

Figure IV.9. Spectres FTIR des échantillons : (a) GdLuAl_5G (RS) calciné à 1000°C, (b) 125
 GdLuAl_5G (RS), (c) GdLuAl_NG (RS), (d) GdLuAl_NG (NS), (e) GdLuAl_5G (NS)
calcinés à 1150°C, (f) GdLuAl_5G (NS) calciné à 1300°C

Figure IV.10. Spectres Raman des échantillons excités à 785 nm: (a) GdLuAl_NG 128
(RS) calciné à 1150°C, (b) excité à 633 nm pour : ∇ GdLuAl_5G (RS), * GdLuAl_NG (RS),
 Δ GdLuAl_NG (NS), $\diamond$ GdLuAl_5G (NS) calciné à 1150°C, $\circ$ GdLuAl_5G (NS) calciné à
1300°C

Figure IV.11. Micrographies SEM et les histogrammes des échantillons : (a) GdLuAl_5G 132-134
(RS) calciné à 1000°C, (b) GdLuAl_5G (RS), (c) GdLuAl_NG (RS), (d) GdLuAl_NG (NS),
(e) GdLuAl_5G (NS) calciné à 1150°C, (f) GdLuAl_5G (NS), calciné à 1300°C

Figure IV.12. Les analyses EDS des échantillons : (a) GdLuAl_5G (RS) calciné à 1000°C, 134-135
(b) GdLuAl_5G (RS), (c) GdLuAl_NG (RS), (d) GdLuAl_NG (NS), (e) GdLuAl_5G (NS)
calciné à 1150°C, (f) GdLuAl_5G (NS) calciné à 1300°C

.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Récapitulatif des structures des polymorphes de l'alumine	28
Tableau I.2: La structure électronique des terres rares et des ions III + correspondants	37
Tableau I.3 : Récapitulatif des expériences des phases cristallines observées des poudres $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}$ ($x = 0,01, 0,5, 0,75$ et 1) calcinées à diverses températures $T=1000 ; 1100 ; 1200 ; 1300^\circ C$	39-40
Tableau II.1: Récapitulatif des expériences pour les échantillons pérovskite et grenat cubique élaborés par la méthode réaction à l'état solide	57-58
Tableau II.2 : Récapitulatif des expériences des échantillons pérovskites et grenats cubiques synthétisés par la méthode de trempe	65
Tableau II.3 : Récapitulatif des différentes conditions expérimentales des échantillons $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3Al_5O_{12}$ et $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ synthétisés par la méthode de co précipitation	74-75
Tableau III.1: Les différentes électronégativités χ des échantillons $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ ($x = 0,2, 0,3$)	96
Tableau III.2 : Les caractéristiques des composés GAG trempé dans deux milieux différents (l'air et l'eau) calcinés à $1300^\circ C$	105
Tableau III.3 : Les caractéristiques des composés $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3Al_5O_{12}$ élaborés par les méthodes de trempe et réaction à l'état solide	107
Tableau III.4: Les caractéristiques des composés $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3Al_5O_{12}$ non dopés et dopés 5at% Er^{3+} et Eu^{3+} élaborées par les méthodes de trempe et réaction à l'état solide	108-109
Tableau IV.1: Classification des composés grenats en fonction des conditions expérimentales de la co précipitation	115
Tableau IV.2 : Les paramètres structuraux du $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ après le	119

raffinement Rietveld.

Tableau IV.3 : La taille des cristallites calculée à partir des diffractogrammes DRX en fonction de température de calcination 122-123

Tableau IV.4 : Les fréquences expérimentales et positions des bandes de phonons actifs dans Raman avec les modes Raman de premier et deuxième ordre de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ par rapport aux différents grenats cubiques 129-130

LISTE DES ABREVIATIONS

Ln^{3+}	Lanthanide
Ln_2O_3 (R)	Sesquioxyde
$\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$: LnAM (M)	Grenat monoclinique
LnAlO_3 : LnAP (P)	Pérovskite
$\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: LnAG (G)	Grenat cubique
T	Température
Gap (BI)	Bande interdite
ABX_3	Structure générale de pérovskite
Cz	Czochralski
μ -PD	Micro- Pulling Down
a	Paramètre de maille
r	Rayon ionique
LiF	Fluorure de lithium
KOH	Bromure de potatium
AHC	Ammonium Hydrogen carbonate bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3)
NS	Normal strike (voie directe 'normal' de co précipitation)
RS	Reverse strike (voie indirecte 'inverse' de co précipitation)
DRX	Diffraction des rayon X
Θ	Angle de Bragg
λ	Longueur d'onde ($\lambda=1.054\text{\AA}$)
FTIR	Spectroscopie infrarouge transformée de Fourier
KBr	Bromure de Potassium
PL	Photoluminescence
BET	Brunauer, Emmett et Teller
SEM	Microscopie Electronique à Balayage
EDS	Spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie

(h k l)	Plans inter réticulaire
M	Métal
CTB	Bandes de transfert de charge
χ	Electronégativité
D	Diamètre de pastille
L	Longueur de pastille
h	Coefficient de convection thermique
CN	Nombre de coordinance
H	Acide nitrique (HNO ₃)
N	Nitrate “Gd(NO ₃) ₃ / Lu(NO ₃) ₃ ”
M	Molarité (concentration molaire)
GdLuAl _N G (N)	(Gd _{0,7} Lu _{0,3}) ₃ Al ₅ O ₁₂ avec une source nitrate d’aluminium
GdLuAl _S G (S)	(Gd _{0,7} Lu _{0,3}) ₃ Al ₅ O ₁₂ avec une source sulfate d’aluminium
D _{DRX}	La taille des grains par DRX
d _{hkl}	La distance inter réticulaire
β (FWHM)	La largeur à mi hauteur
R _p	Les facteurs de fiabilité : Probabilité de Réussite
R _{wp}	Les facteurs de fiabilité : Facteur de Fiabilité Pondéré
Biso	les paramètres thermiques isotropes
NIR (Near infrared)	Proche de l’infrarouge
D _{BET}	La taille moyenne des particules par BET
1RAMs	Les modes actifs Raman de premier ordre
2RAMs	Les modes actifs Raman de deuxième ordre
ρ	Masse volumique (g/cm ³)
S _{BET}	Surface spécifique (m ² /g)

INTRODUCTION GENERALE

Le sujet de recherche est principalement consacré à l'élaboration et l'étude des propriétés physiques des phases grenats cubiques ($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) où Ln présente gadolinium (Gd^{3+}), Lutécium (Lu^{3+}) et yttrium (Y^{3+}). Diverses études ont porté sur ce type de matériaux en raison de leurs propriétés structurales, optiques ou électroniques. Un intérêt spécifique a été accordé sur la structure des grenats cubiques, en tenant compte plusieurs paramètres tels que la taille ionique, la méthode d'élaboration, et la température de synthèse... Le composé $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ c'est le grenat le plus connu en raison de son excellente stabilité chimique, sa grande résistance et son isotropie optique [1], notamment sa capacité à accepter à incorporer une quantité importante de Ln^{3+} trivalent pour diverses applications optiques. Des nouvelles compréhensions acquises dans le domaine des matériaux et des nouvelles structures permettent d'obtenir des phases multi composants stables thermodynamiquement afin d'améliorer le rendement optique. Le composé $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ est l'un des matériaux grenats cubiques les plus connus particulièrement utiliser à l'optique qui a été largement exploré grâce à : sa propriété intrinsèque $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ de Gd^{3+} , peut être exploitée par un transfert d'énergie efficace de Gd^{3+} vers l'activateur [2]. Cependant, cette phase présente un inconvénient majeur, son instabilité à des températures supérieures à 1300°C à cause de son large rayon ionique ($1.053\text{\AA}$) dans la coordinance 8, entraînant sa décomposition en pérovskite de gadolinium (GdAlO_3) et en alumine (Al_2O_3) à des températures plus élevées. En conséquence, la substitution de Gd^{3+} par Lu^{3+} , qui possède une taille ionique plus faible ($0.977\text{\AA}$), a été proposée pour stabiliser la structure du grenat GAG. Parmi les grenats stables à base de terbium $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ se distinguent par la présence des cations Ln^{3+} les plus grands occupant le site dodécaédrique [3]. Le rayon du cation Tb^{3+} est de $1.040\text{\AA}$ pour la coordination 8, tandis que la taille ionique moyenne de Gd^{3+} et Lu^{3+} est de $1,0454\text{\AA}$. Certains chercheurs ont rapporté que lorsque Gd^{3+} est substitué par 10% de Lu^{3+} , devient stable à 1300°C [2]. La recherche des nouvelles techniques d'élaboration dans le domaine des matériaux est concurrentielle et reste l'une des sources d'innovation pour le développement de systèmes optiques. La littérature décrit plusieurs méthodes de synthèse d'oxydes mixtes à structure pérovskite et grenat cubique, telles que la réaction à l'état solide, la mécano synthèse (ex : méthode de trempe), la synthèse par combustion, la méthode sol-gel, la synthèse par co précipitation, la méthode hydrothermale, etc... Nous nous intéressons particulièrement aux méthodes les plus couramment utilisées, en présentant quelques exemples des techniques utilisées permettant la formation des solides aux propriétés exceptionnellement intéressantes, pouvant être classées en deux catégories : Synthèse par voie physique et Synthèse par voie chimique.

INTRODUCTION GENERALE

Il est bien connu que le système $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ existe sous trois phases cristallines différentes : $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (LnAM avec une structure monoclinique), LnAlO_3 (LnAP avec une structure de pérovskite), et $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LnAG avec une structure de grenat cubique) [4]. La phase LnAG est considérablement plus stable que les deux autres phases intermédiaires dans les réactions conventionnelles à l'état solide. La méthode traditionnelle de réaction à l'état solide nécessite généralement des températures élevées, cette méthode présente certains inconvénients inévitables, tels qu'une température élevée, la formation des particules agglomérées, des impuretés dues au flux introduit, un traitement thermique prolongé (de l'ordre de dizaines d'heures), et un mélange mécanique répété pour obtenir le résultat souhaité. Ainsi, la méthode mécanique de traitement des métaux, basée sur le chauffage d'une pièce métallique suivi d'un refroidissement plus ou moins rapide, se révèle être une alternative intéressante. Ce processus de refroidissement brutal permet de figer instantanément, d'où le nom de « trempe ». Cependant, il est important de noter que les temps de chauffage de maintien et de refroidissement, les températures utilisées et l'atmosphère ambiante peuvent avoir un impact significatif sur les performances finales du matériau. Afin de surmonter les inconvénients des méthodes de synthèse par voie solide, plusieurs techniques de synthèse humide (voie chimique) ont également été utilisées [1] avec succès ces dernières années visent à former des phases pures, considérées comme des mélanges intimes des cations réactifs au niveau atomique, ce qui entraîne d'augmenter la vitesse de réaction et diminuer le temps et la température de synthèse. La méthode de co précipitation se distingue comme une technique simple offrant des nombreux avantages. En évitant l'augmentation de température afin de synthétiser des matériaux homogènes de grande pureté. De plus elle conduit à l'obtention des matériaux sous forme des poudres très fines stables à l'air et à l'humidité ce qui les rend adaptés aux applications de luminescence.

Dans le cadre de cette thèse trois méthodes d'élaboration ont été utilisées : réaction à l'état solide, la trempe et la co précipitation afin d'obtenir des phases pures et stables.

Les matériaux grenats de type $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ possèdent une structure cubique (groupe d'espace Ia-3d₂), avec la présence des différents sites cationiques : le site dodécaédrique occupé par Ln^{3+} : (Gd+Lu), et les sites octaédrique et tétraédrique occupés par Al^{3+} . La synthèse de ces matériaux, qu'ils soient non dopés ou dopés par les ions terres rares, fera l'objectif d'une étude approfondie de leurs propriétés structurales, élaborées à l'aide des différentes méthodes mentionnées précédemment.

INTRODUCTION GENERALE

Cette thèse se compose de quatre chapitres, structurés comme suit :

Le premier chapitre présente l'état de l'art et les généralités sur l'effet de la taille ionique des éléments terres rares qui forment des phases grenats cubiques stables en se basant sur les diagrammes de phase. Les différentes structures des phases intermédiaires telles que Ln_2O_3 , $\text{Ln}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, LnAlO_3 et $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ainsi leurs changements polymorphiques sont exposés. Les propriétés physico-chimiques des matrices grenats multi composants à base de gadolinium et lutécium, qu'elles soient non dopées ou dopées erbium (Er^{3+}) et europium (Eu^{3+}), sont discutées. Le choix des dopants est justifié en raison des rayons ioniques d'erbium ($1.004\text{\AA}$) et d'euporium ($1.066\text{\AA}$), comparés par rapport au gadolinium. Ensuite, les différentes méthodes de synthèse par voie solide : la réaction à l'état solide et la trempe, ainsi que la méthode par voie humide, la co précipitation sont détaillées.

Le deuxième chapitre est dédié aux protocoles des différentes méthodes utilisées pour élaborer les matériaux pérovskites LnAlO_3 (Ln : Lu et Gd) et grenats cubiques $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: (Ln : Y, Lu et Gd), dopés ou non dopés Er^{3+} et Eu^{3+} . Ce chapitre est exposé également les différentes techniques expérimentales utilisés pour caractériser ces matériaux par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie Raman, spectrophotomètre (photoluminescence :PL), la microscopie électronique à balayage (SEM), la microscopie à dispersion d'énergie (EDS), et Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Le troisième chapitre est basé sur l'étude des résultats structurales, vibrationnelles et optiques des matrices pérovskites et grenats cubiques, non dopés ou dopés Er^{3+} et Eu^{3+} . Ces matériaux sont élaborés par les méthodes de voie solide : la réaction à l'état solide et la trempe, afin d'évaluer la formation des phases pures en fonction plusieurs paramètres comme la composition chimique, la température, l'élément dopant et les concentrations du dopage, l'influence du milieu de trempe (air et eau) etc...

Le quatrième et le dernier chapitre est consacré à l'étude des résultats structurales, vibrationnelles et morphologiques des matériaux $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par la voie chimique de co précipitation par les deux voies : normale et inverse. Une attention particulière est portée à l'étude des propriétés des solutions solides $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ synthétisés à partir de deux sources d'aluminium différentes : le nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et le sulfate d'aluminium $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en utilisant deux agents différents : hydroxyde de potassium (KOH) et bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3).

INTRODUCTION GENERALE

Et finalement dans la conclusion générale de cette thèse, nous présenterons un bilan des résultats les plus importants obtenus dans cette recherche sur les matériaux grenats (Gd, Lu)₃Al₅O₁₂ et identifierons les perspectives de développement dans un avenir proche.

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

I.1. Introduction

La structure cristalline de la matrice hôte de type grenat cubique présente un intérêt particulier lors de l'incorporation des éléments activateurs tels que les éléments de terres, en vue de conférer les propriétés structurales, thermiques, mécaniques, vibrationnelles, morphologiques, et optiques recherchées. Parmi ces matrices destinées aux applications optiques, les matériaux pérovskites et les grenats cubiques multi composants qui sont adaptés aux diverses utilisations, telles que : les lasers à solide, la fluorescence, la scintillation [1], [5]. Notamment la collection des éléments chimiques compose l'arrangement de la phase cristalline grenat cubique pure ou pérovskite est influencée par plusieurs facteurs qui seront présenter dans les sections suivantes tels que l'effet de la taille ionique des éléments constitutifs du matériau, la température, la méthode de synthèse, la concentration de solution solide, l'élément dopant...

I.2. L'étude de l'effet de la taille ionique des terres rares sur la structure des pérovskites et grenats cubiques

Les matériaux pérovskites et les grenats de nature oxyde ont des propriétés structurales, optiques, électriques et thermiques significatives, et ils possèdent des variétés allotropiques dépendant de divers paramètres, tels que la température, la méthode de synthèse et les rayons ioniques des éléments spécifiques du composé. L'une des caractéristiques marquantes de ces oxydes est la structure cubique, considérée comme un système hautement symétrique, des grandes sections efficaces d'absorption étendues, ce qui les rend très intéressants pour les applications optiques [6]. La structure pérovskite (LnAlO_3) - où Ln est un élément lanthanide - et le grenat cubique ($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) ainsi que leur variation polymorphe au sein de ces composés, sont illustrés dans le diagramme de phase du système $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui dépend directement de taille des ions, de l'homogénéité des cations, et la formation de ces phases par les réactifs Ln_2O_3 et corindon Al_2O_3 en fonction de la température de synthèse, à travers les phases intermédiaires LnAM (lanthanide aluminium monoclinique, $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$), LnAP (lanthanide aluminium pérovskite, LnAlO_3) et LnAG (lanthanide aluminium grenat, $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) [7].

Ces phases LnAM, LnAP et LnAG sont formées successivement d'après les réactions suivantes [7] :

Formation du grenat monoclinique : $2 \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (I.1)

Formation de la pérovskite : $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{LnAlO}_3$ (I.2)

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

Formation du grenat cubique : $3\text{LnAlO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (I.3)

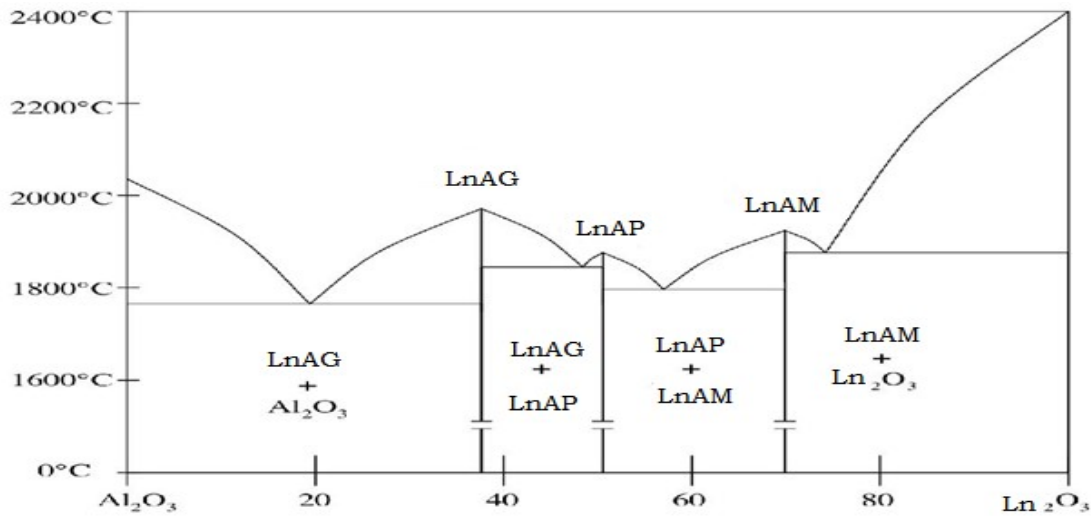


Figure I.1. Diagramme binaire du système Ln_2O_3 - Al_2O_3 [1].

Le diagramme de phase représente le pourcentage de chaque oxyde (Ln_2O_3 , Al_2O_3) considéré comme une phase stable pour former la phase souhaitée dans la stœchiométrie 3 : 5 des phases grenats en fonction de la température. La figure I.1 illustre le diagramme de phase montrant la transition de phase grenat cubique entre les phases grenats monocliniques et pérovskite.

I.2.1. Les phases stables du système binaire Ln_2O_3 / Al_2O_3

Dans le diagramme de phase [1] du système binaire Ln_2O_3 / Al_2O_3 , considéré identiquement une phase thermiquement stable comme décrit ci-dessus, la structure du sesquioxyde Ln_2O_3 avec l'alumine Al_2O_3 a une phase 4 : 2 dans la stœchiométrie de la phase grenat monoclinique, 1 : 1 pour la pérovskite, 3 : 5 pour le grenat cubique.

I.2.1.1. Les oxydes Ln_2O_3

Les sesquioxydes de terres rares Ln_2O_3 présentent, selon la température et le numéro atomique, trois structures cristallographiques principales : le type A- Ln_2O_3 hexagonal, le type B- Ln_2O_3 monoclinique et le type C- Ln_2O_3 cubique bixbyite (dérivée de la structure cubique fluorite) [7]. La structure cristalline cubique à face centrées de C- Ln_2O_3 avec ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Dy}, \text{etc.}$) appartient au groupe d'espace Ia-3 ou les ions oxygène occupent les sites

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

tétraédriques. Cependant, cette structure est déficitaire en ions oxygène car $\frac{1}{4}$ des sites d'oxygène sont vides [1].

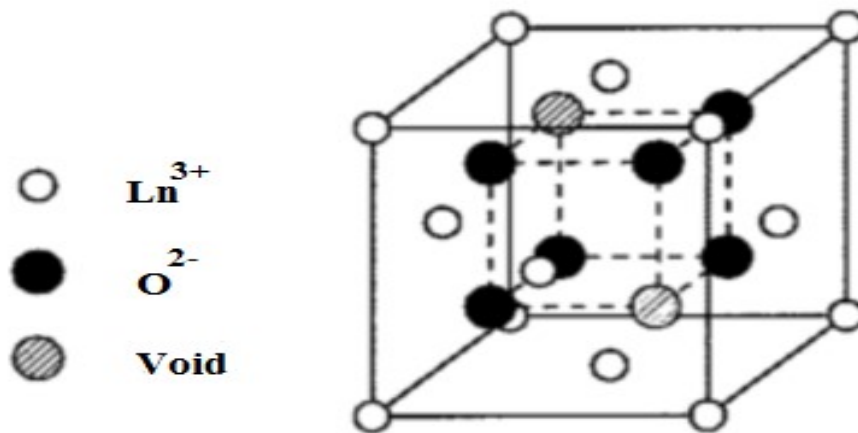


Figure I.2. Structure cubique bixbyite de Ln_2O_3 [1].

I.2.1.1.1. L'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3)

L'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 est un composé inorganique qui cristallise dans le système cubique à basse température, puis devient monoclinique vers 1200°C . Il subit une transformation en structure hexagonale vers $T = 2100^\circ\text{C}$ pour ensuite revenir à une forme cubique près de sa température de fusion ($T_f = 2350^\circ\text{C}$). Ces différentes morphologies sont dérivées de la structure de fluorure de calcium (fluorite : CaF_2), où le sous-réseau anionique est conservé et les cations supplémentaires occupent des sites vacants. La phase monoclinique de Gd_2O_3 peut être conservée à la température ambiante si le refroidissement du cristal est rapide [8]. La transformation de phase entre les variétés monoclinique et cubique en effet, assez lente puisqu'il s'agit d'une transformation reconstructive de forte énergie d'activation (environ $786 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [8]. Parmi les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxide, TCO), l'oxyde Gd_2O_3 se distingue par une large bande interdite (environ $4,9 \text{ eV}$) ce qui en fait un matériau transparent dans une plage spectrale allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Ainsi, Gd_2O_3 se présente comme une matrice hôte appropriée pour mettre en évidence la luminescence des ions terre rares [9].

I.2.1.1.2. L'oxyde de lutécium (Lu_2O_3)

L'oxyde de lutécium Lu_2O_3 est un composé solide blanc de structure cubique, essentiel en tant que matière première pour la fabrication des cristaux laser. Il trouve également des

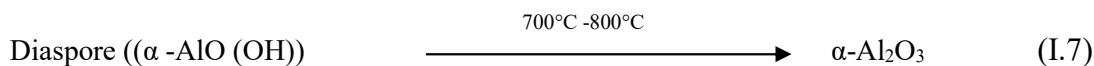
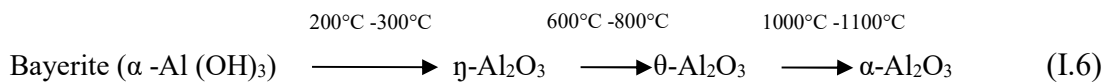
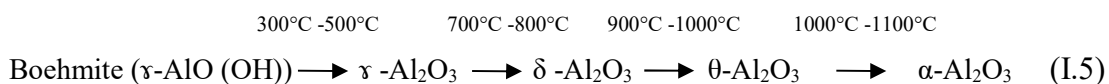
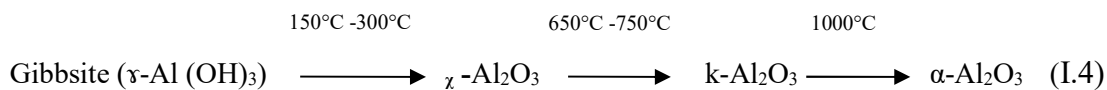
CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

applications particulières dans la production des céramiques, les verres, de phosphores et des lasers. La bande interdite de l'oxyde de lutécium est de 5,3 eV, avec une conductivité thermique $K = 12,5 \text{ W/mK}$, et capacité calorifique $C_p = 97,53 \text{ J/Kmol}$ [10].

I.2.2. Les structures des différentes variétés d'alumine

L'alumine cristallise sous différentes formes, dont une stable ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), et d'autres métastables ($\gamma, \delta, \theta, \kappa, \epsilon, \eta, \chi \text{ Al}_2\text{O}_3$) [11]. Elle peut également se présenter à l'état amorphe. Les phases métastables sont souvent considérées comme des alumines de transition (au basse température). Les phases $\alpha, \gamma, \delta, \theta$ et κ sont observables sous forme d'alumine pure. En plus de celle-ci, il existe plusieurs variétés métastables et différentes phases hydratées. A l'état naturel, la combinaison de l'aluminium, de l'oxygène conduit à la formation de trois structures polymorphes de trihydroxyde d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$) telles que : la gibbsite $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, la bayérite $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ et le nordstrandite $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$. Ces structures se distinguent par leur système cristallin : alpha, bêta, et gamma. La gibbsite est le minéral le plus fréquemment rencontré [12].

La transformation en alumine de transition par calcination des hydrates fait appel à des processus complexes schématisés comme suit [11] :



Le tableau I.1 résume les différentes structures d'alumine [13].

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

Tableau I.1 : Récapitulatif des structures des polymorphes de l'alumine

	Maille	Symétrie	Structure oxygène	Atome/ Maille	Site cristallographique
α -Al ₂ O ₃	Hexagonal	R-3C	HCP	30	O : 1 ; Al : 1
Θ -Al ₂ O ₃	Monoclinique	C2/m	CFC	20	O : 3 ; Al : 2
γ -Al ₂ O ₃	Monoclinique	P21/m	CFC	40	O : 8 ; Al : 6
κ -Al ₂ O ₃	Orthorhombique	Pna2 ₁	HCP	40	O : 6 ; Al : 4

La forme la plus stable de l'oxyde d'aluminium est l'alumine α -Al₂O₃. Dans cette structure, les ions oxygène forment une structure hexagonale compacte, tandis que les ions aluminium occupent 2/3 des sites octaédriques comme illustré dans la figure I.3 [12].

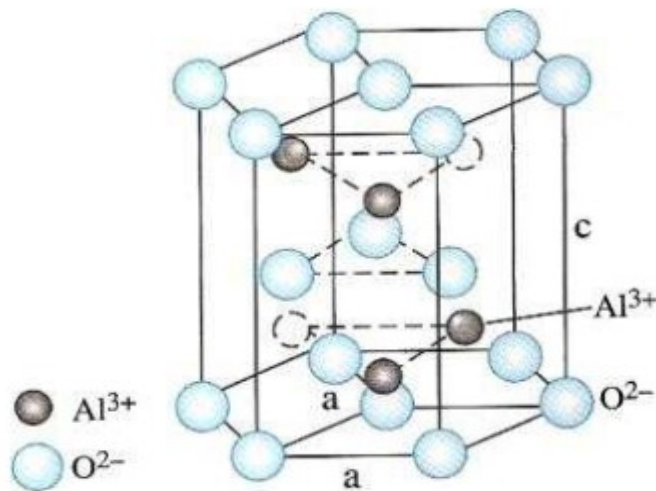


Figure I.3. Structure hexagonale de α -Al₂O₃ [1].

I.2.3. Les phases intermédiaires : grenat monoclinique, pérovskite, et grenat cubique

I.2.3.1. Les grenats monocliniques Ln₄Al₂O₉ (LnAM)

La phase grenat monoclinique (Ln₄Al₂O₉) cristallise dans un système monoclinique, où chaque ion Al³⁺ est coordonné avec 4 ions O²⁻ aux sites tétraédriques, tandis que les atomes

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

Ln^{3+} sont coordonnés de manière symétrique, moitié 6 fois et moitié 7 fois coordonnée (symétrie du site C_1) [15]. La maille élémentaire de LnAM représentée dans la figure I.4.

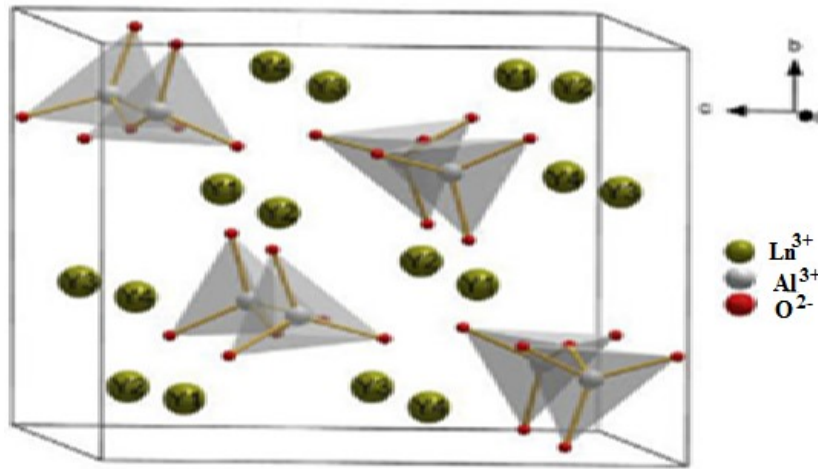


Figure I.4. La maille élémentaire de la structure monoclinique [15].

I.2.3.2. Description de la pérovskite (LnAP)

Le terme ‘‘pérovskite’’ a été initialement introduit par le géologue Gustav Rose vers 1830, en l’honneur du minéralogiste russe Lev Alexevich Von Perovsky. À l’origine, la pérovskite était un minéral précieux composé du titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple. Aujourd’hui, le terme ‘‘pérovskite’’ englobe une gamme de composés partageant tous la même disposition atomique, noté ABX_3 . Dans cette notation, A représenté le cation le plus grand, B le cation le plus petit, et X l’anion. Cet anion peut être composé des éléments tels que l’oxygène, de fluor, de chlore, de brome, d’iode, les sulfures ou les hydrures.

La figure I.5 montre une série de diagramme de phase pour le système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$. Ces diagrammes montrent le changement polymorphique des structures en fonction de mélange stoechiométrique. Lorsque le rapport $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ atteint la valeur 2/1, cela correspond à la formation du grenat monoclinique $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, tandis que le rapport 3/5 indique la formation du grenat cubique ($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Ces résultats mettent en évidence la complexité des structures pour différentes compositions. Il est notable que, à l’équilibre, Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Y_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 et Yb_2O_3 ne génèrent pas des pérovskites lors de leur réaction avec Al_2O_3 . Au lieu de cela, ils se dissocient pour former les deux phases du grenat. Lu_2O_3 ne forme plus des pérovskites mais forme seulement le grenat cubique. Des travaux plus récents menés par Yoshikawa et al. [16], ont révélé la présence de plusieurs réactions eutectiques dans ce système.

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

Il a été constaté que La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 et Pm_2O_3 ne forment pas d'eutectiques avec Al_2O_3 . En revanche, Sm_2O_3 , Eu_2O_3 et Gd_2O_3 forment des réactions eutectiques de la type Al_2O_3 / REAlO_3 . De plus, Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 et Y_2O_3 forment également des réactions eutectiques, mais de type Al_2O_3 / $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [16].

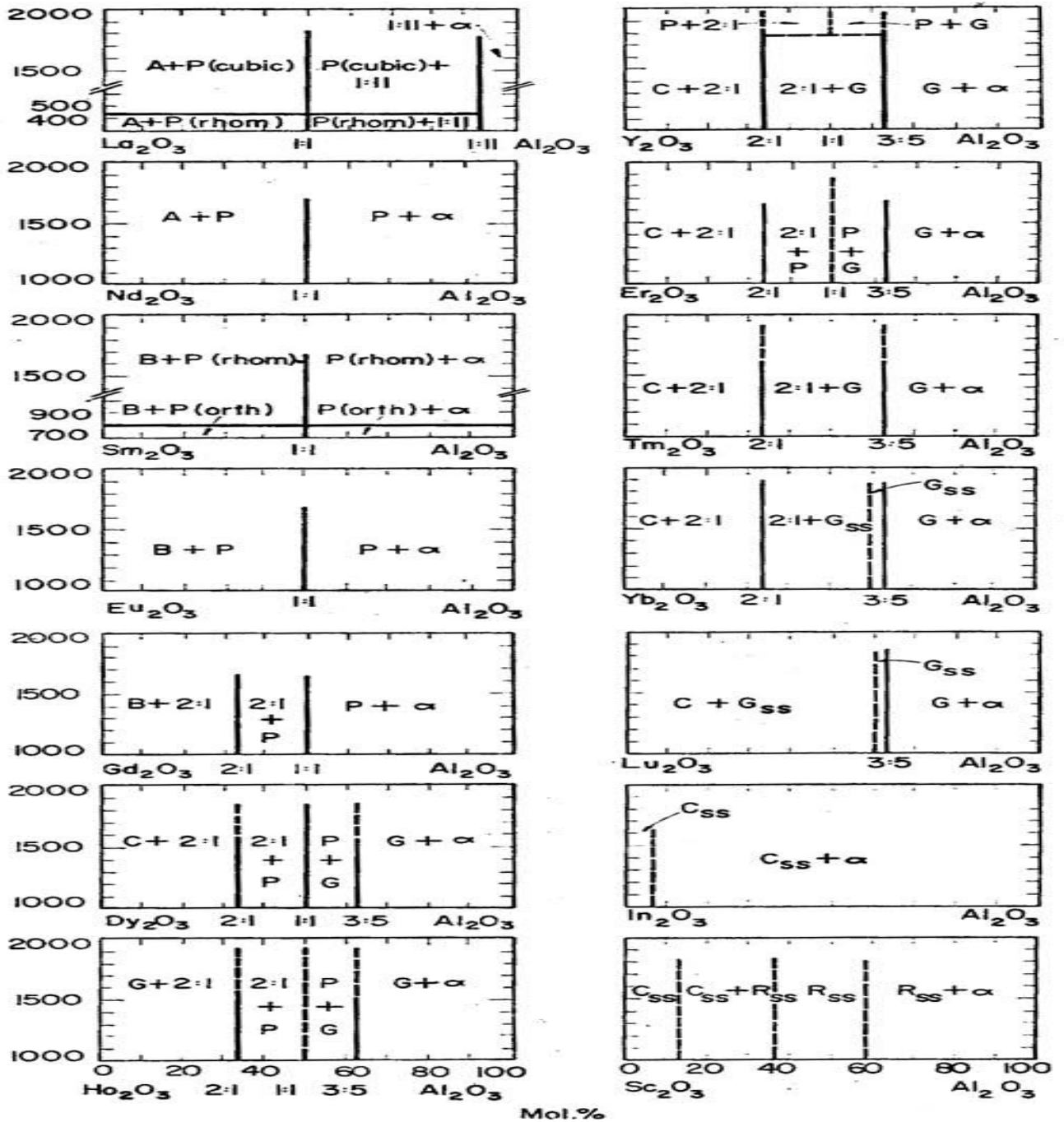


Figure I.5. Diagrammes de phases pour le système Al_2O_3 - RE_2O_3 .

Types de structure : A, oxyde de terre rare de type A ; B, oxyde de terres rares de type B ; C, oxyde de terres rares de type C ; G, grenat ; 1 : 11, bêta alumine ; P, pérovskite ; R, symétrie rhomboédrique inconnue ; α , corindon [16].

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

La stabilité thermique des composés du système binaire $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ dépend principalement du rayon ionique de Ln^{3+} , étant liée au retrait des lanthanides [17]. Mizuno et al. [3] ont identifié deux composés intermédiaires de Ln_2O_3 dans une étude précédente du diagramme de phase de $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Plus tard, sur le même diagramme, ils ont également mis en évidence l'existence du grenat monoclinique ($\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$). Les composés grenats cubiques ($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) basés sur les lanthanides (Ln) ont été observés pour des rayons ioniques relativement petits ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y}$) [16], tandis que les grenats monocliniques ($\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) et les pérovskites (LnAlO_3) ont été largement observés en tant que des phases intermédiaires dans la synthèse de LnAG par des réactions à l'état solide [4]. Expérimentalement, la synthèse des matériaux grenats cubiques stables reste difficile. Guo et al. [16] ont signalé que la phase YAG se forme comme une phase secondaire lorsqu'ils ont tenté de produire de la phase pure pérovskite YAP, même dans leurs expériences pour élaborer une phase pure de YAG, ils ont obtenu une composition de grenat monoclinique YAM, et de YAP. Sim et al ont également rencontré plusieurs phases lorsqu'ils ont essayé de synthétiser du YAG. En particulier, lors de leurs expériences de former du YAG en phase pure à partir de précipités d'hydroxyde, ils ont constaté que, à des températures élevées, certaines réactions ont conduit à la formation des pérovskites hexagonales intermédiaires au lieu des pérovskites orthorhombiques pratiquement attendues qui se sont ensuite converties en YAG et YAM [16].

De nombreuses études initiales ont rapporté que les pérovskites présentaient principalement une structure cubique ou pseudo cubique Cette structure peut être distordue aux autres structures correspondent aux symétrie plus basses, leurs mailles présentent alors des légères déformations de type quadratique, orthorhombique, rhomboédrique ou hexagonale [16]. La structure pérovskite obtenu expérimentalement cristallise dans un système orthorhombique est présentée dans la figure I.6.

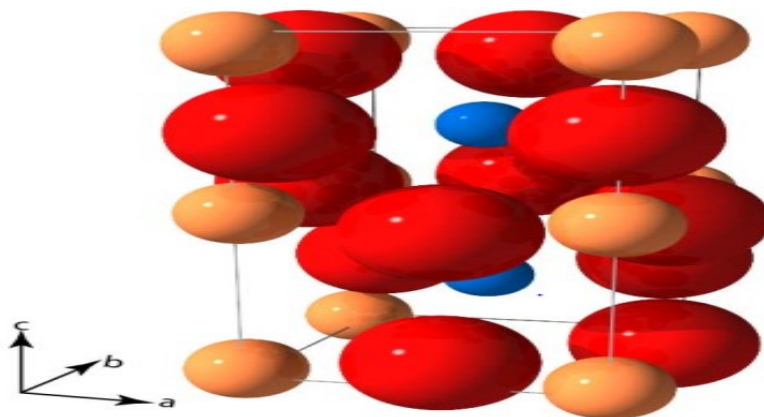


Figure I.6. Structure cristalline orthorhombique de pérovskite LnAP [16].

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

La formation des phases pérovskites est réalisable avec un effort substantiel. Guo et al. ont réussi à convertir des compositions déséquilibrées de Y-Al-O en YAP ou YAG en utilisant un procédé de broyage à billes à haute énergie, une technique empruntée à la métallurgie [16].

Le grenat d'aluminate d'yttrium ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) est parmi les matériaux grenats cubiques, noté (YAG) [1]. Les trois classes des composés, notamment les grenats cubiques, ont suscité un intérêt considérable dans la recherche en raison de leur multifonctionnalité, avec une attention particulière portée au (YAG), qui est le plus étudié. Les céramiques pérovskites YAP et les grenats YAG sont bien connues en tant que des matériaux laser à l'état solide lorsqu'elles sont dopées avec Nd^{3+} , Yb^{3+} [18] et Er^{3+} [1]. De plus, elles ont été activement développées en tant que luminophores émettant dans le rouge par dopage à l'euporium (Eu^{3+}) [19], et sont considérées comme des scintillateurs pour l'imagerie médicale [20] lorsqu'elles sont activées par des terres rares émettant de la lumière dans le domaine visible. Les matériaux YAG dopés Ce^{3+} [21] sont parmi les luminophores jaunes les plus importants, trouvant une large gamme d'applications dans l'éclairage et l'affichage [22], [23].

I.2.3.3. La structure cristallographique du grenat cubique (LnAG)

Les grenats sont une catégorie de minéraux appartenant aux nésosilicates, cristallisant dans le système cristallin cubique. Ils représentent une classe des matériaux multifonctionnels ou les grenats d'aluminate à base de lanthanide "LnAG" sont utilisés dans des diverses applications [1]. De plus, la structure cristalline cubique du LnAG permet une densification du matériau par frittage jusqu'à obtenir un état complètement transparent. Les céramiques transparentes LnAG trouvent des applications potentielles dans l'industrie et peuvent jouer un rôle essentiel dans le développement de scintillateurs avancés pour les applications médicales par rayons X.

Le composé grenat cristallise dans une structure cubique centrée de type bcc (body centered cubic), qui est composé de 160 atomes et possède le groupe d'espace Ia-3d ou (O_h^{10}) N°230 [24], cette structure comprend 8 unités de formule, ce qui équivaut à 160 ions de formule générale $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Dans cette structure, les anions d'oxygène O^{2-} occupent les positions générales X, Y, Z dans le site 96h. En conséquence, trois types de sites interstitiels ont été définis pour accueillir d'autres ions avec les symétries ponctuelles suivantes :

$[\text{Ln}_3^{3+}]$: en site dodécaédrique 24c (D_2).

$[\text{Al}_2^{3+}]$: en site octaédrique 16a (C_{3i}).

$[\text{Al}_3^{3+}]$: en site tétraédrique 24d (S_4).

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

Les figures I.7 et I.8 mettent en évidence que chaque ion oxygène est situé au sommet commun de deux polyèdres, tel qu'un dodécaèdre et un octaèdre et un tétraèdre [25], cette disposition entraîne une répartition des ions oxygène à différentes positions cristallographiques fixes [1].

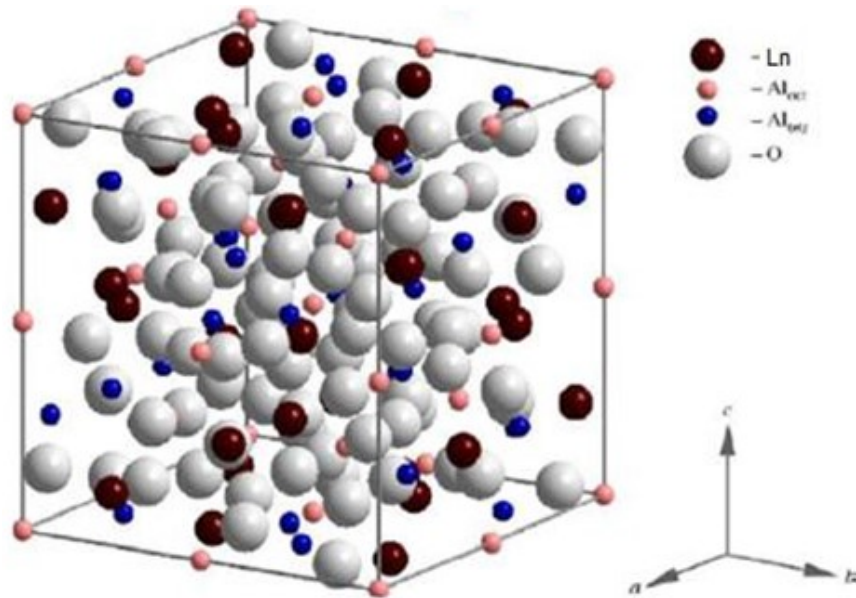


Figure I.7. Structure cristalline du grenat cubique LnAG [26].

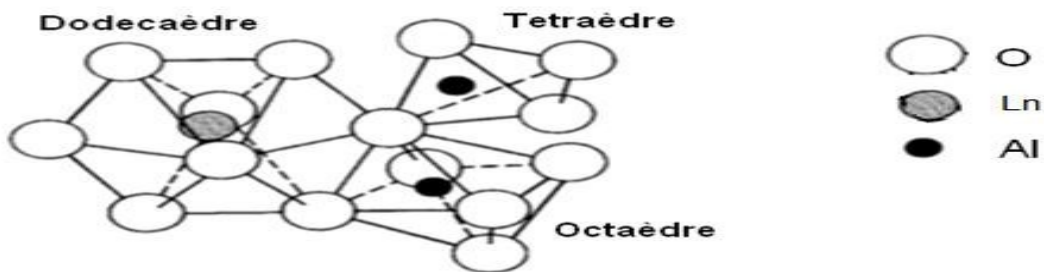


Figure I.8. Arrangement des ions Ln^{3+} , Al^{3+} et O^{2-} dans les sites dodécaédriques, tétraédriques et octaédriques de la structure grenat [1].

La figure I.9 montre la possibilité d'avoir les phases pérovskites et grenats cubiques en fonction des différents rayons des éléments chimiques étudiés.

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

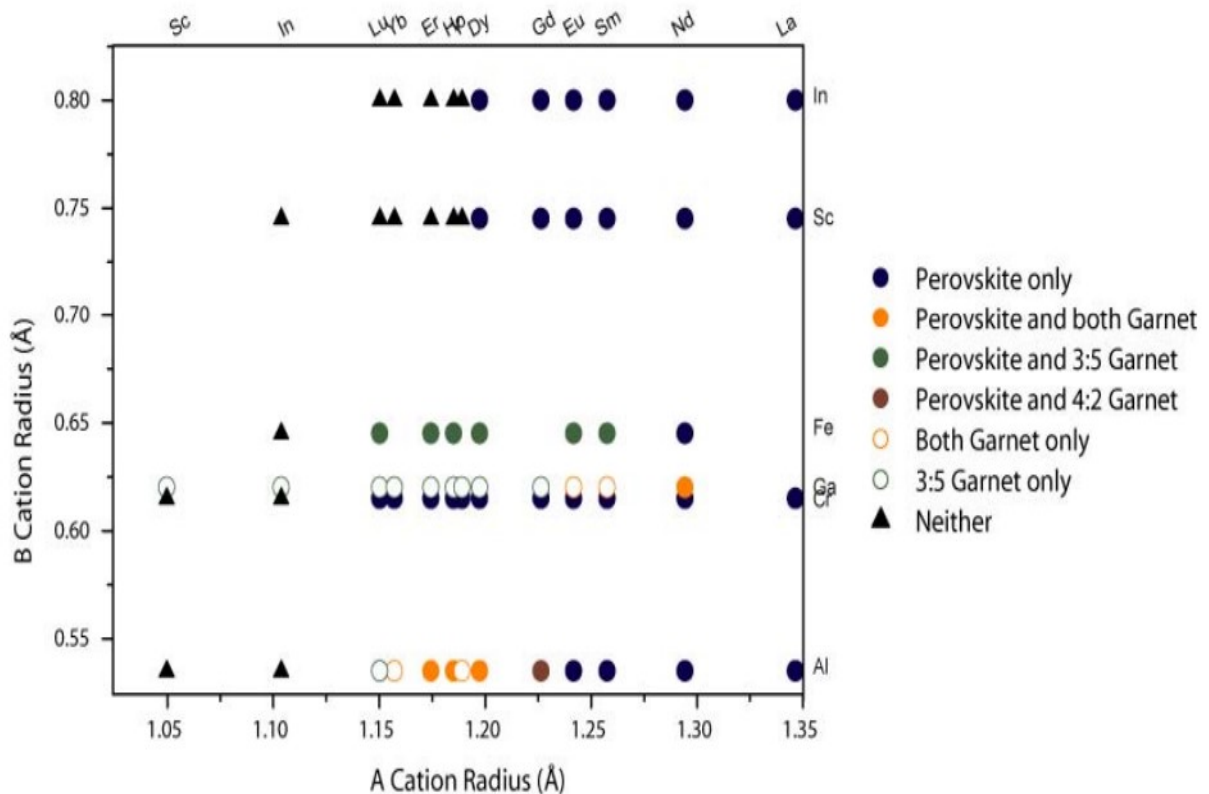


Figure I.9. Cartographie des compositions qui forment les phases grenats monocliniques, pérovskites et les grenats cubiques [16].

En résumé, il existe un équilibre très délicat entre les phases pérovskite et grenat. Par conséquent, les méthodes de traitement thermique peuvent induire des transformations entre ces différentes phases, mais il reste difficile d'obtenir des échantillons purs de l'une ou l'autre de ces phases, qu'il s'agisse de grenat ou pérovskite.

I.3. Les grenats cubiques multi composants

Les matériaux grenats cubiques multi composants non dopés et dopés aux terres rares [5] suscitent une attention particulière [20], [27]. Le domaine de recherche d'élaboration des nouveaux matériaux pour des applications spécifiques, est actuellement très concurrentiel. Ces matériaux se caractérisent par leur grande dureté et leur bonne conductivité électrique, ce qui rend adaptés à des applications de pompage à haute puissance. Grace à la symétrie cubique de ces matériaux, ils présentent des propriétés isotropes, ce qui réduit considérablement la diffusion de la lumière aux joints de grains, ce qui est extrêmement bénéfique pour les applications optiques [1].

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

I.3.1. Le composé $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y})_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}$

Les monocristaux de $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y})_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}$ sont généralement dopés par cérium (Ce^{3+}) ou du praséodyme (Pr^{3+}) pour étudier leurs propriétés de scintillation. Ces cristaux peuvent être réalisés par la méthode de Czochralski (Cz) [5] ou par la méthode Micro Pulling-Down (μPD) [28], [29]. Les matériaux grenats multi composants de type $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y})_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$, ont montré une efficacité lumineuse exceptionnellement élevée, atteignant 50000 ph/MeV [29]. La préparation de solutions solides multi composants est d'un grand intérêt en raison de la possibilité d'améliorer les propriétés de scintillation grâce à la gestion de la largeur de la bande interdite et à l'ingénierie des défauts. En modifiant la structure de la bande électronique de la matrice hôte et en positionnant les niveaux de Ce^{3+} dans sa bande interdite, il est possible de réduire l'impact négatif des pièges des électrons sur les processus de transfert d'énergie, ce qui permet d'améliorer le rendement de la lumière de scintillation [29].

I.3.2. Les critères de stabilité de la structure grenat cubique

La structure grenat est thermodynamiquement stable uniquement pour les ions de terres rares plus petits que Gd^{3+} (Tb^{3+} , Lu^{3+} , Y^{3+} ...), tandis qu'elle est absente pour les ions de terres rares plus grands que Gd^{3+} (La^{3+} , Eu^{3+} ...). Par conséquent, la formation de la structure grenat dépend fortement du rayon des ions de terres rares. Le gadolinium est l'élément limite pour la formation de structure grenat, ainsi que la phase grenat $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ reste stable jusqu'à $T=1300$ °C, après elle subit une décomposition thermique en pérovskites GdAlO_3 et Al_2O_3 , à des températures plus élevées, atteignant $T=1500$ °C [3].

La seule méthode de croissance permettant d'obtenir la phase pure de $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a été réalisée à l'aide de la méthode du flux. La croissance cristalline à partir du bain fondu n'est pas envisageable, car ce composé ne forme pas une structure cohérente, ce qui signifie que les phases initiale et finale différentes. En conséquence, la phase $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ est thermodynamiquement instable. Afin d'éviter la décomposition thermique et stabiliser la structure cristalline du grenat $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (GAG), deux solutions sont suggérées [30] :

- * La substitution de l'aluminium Al^{3+} par des ions trivalents de grande taille ionique, de manière à élargir les sites interstitiels pour les adapter au gadolinium.
- * La substitution partielle des ions Gd^{3+} par des ions lanthanides Ln^{+3} de faible rayon ionique dans le but de réduire la taille ionique.

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

I.3.3. L'effet de l'ajout de gallium Ga dans les matrices grenats cubiques

Le composé $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) est thermodynamiquement stable contrairement $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (GAG), et des monocristaux (GGG) peuvent être obtenus à partir de bains fondus par des méthodes de tirage telles que Micro-Pulling-Down, Cz, zone flottante, LHPG.... En conséquence, les ions Ga^{3+} considérés le choix principal pour stabiliser les grenats cubiques à base de gadolinium et d'aluminium (GAG). Kanke et al. [30] ont également révélé que la structure cristalline du grenat enrichi en gadolinium peut être thermodynamiquement stable si une fraction des atomes d'aluminium au rayon ionique ($0,535 \text{ \AA}$ en coordonnées VI) au site octaédrique est remplacée par des rayons ioniques plus grands, tels que Ga ($0,620 \text{ \AA}$) [21].

Dans le cas d'autres matériaux grenats cubiques stables à base d'aluminium tels que le YAG et LuAG, etc., des études théoriques ont montré que l'effet de l'ajout de gallium à la structure du YAG influe sur la structure électronique de la bande d'énergie, y compris la bande de conduction, bande de valence et bande interdite [32], [33]. En ce qui concerne les propriétés optiques, il est possible d'optimiser le rendement optique, la phosphorescence, les performances laser et la scintillation en fonction des exigences de l'application souhaitée [34], [35], et [36].

La figure I.10 montre un monocristal de $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ (GGAG : Ce) [30] élaboré par Czochralski de 2 pouces de diamètre. Ce cristal affiche d'excellentes propriétés notamment une densité élevée et un rendement lumineux amplifié [31].



Figure I.10. Monocristal $(\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.02})_3(\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6})_5\text{O}_{12}$ GGAG : Ce^{3+} élaboré par la méthode Czochralski [31].

La présence des anti sites d'impuretés au sein de la bande interdite est influencée par la température de fusion et de la technique de croissance utilisée. Dans le cas de l'ajout de gallium, qui a un rayon ionique plus grand que celui de l'aluminium, cela entraîne une augmentation du paramètre de maille, ce qui réduit la largeur de la bande interdite. Cette

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

modification de la bande interdite permet d'éviter la formation d'anti sites d'électrons et de phénomène de piégeages dans la bande de conduction, ce qui conduit à un meilleur rendement lumineux, adapté aux besoins spécifiques de l'application recherchée. Par exemple, dans le cas du YAG et du LuAG, les différences observées sont liées au processus de recombinaison retardé provoqué par la capture d'électrons par divers pièges à électrons associés aux défauts anti sites (par exemple : les défauts anti YAl et anti LuAl ou les cations Y et Lu occupent les sites octaédriques des cations Al) [34], [36]. Pour obtenir des performances plus efficaces, il est nécessaire de doper le matériau au gallium afin de supprimer les effets des pièges à électrons peu profonds (tels que les défauts des anti sites), qui sont situés dans la bande de conduction, ce qui permet de réduire l'énergie au bas de la bande de conduction [34], [36].

I.3.4. L'étude de l'ajout des lanthanides Ln^{3+} dans les matrices grenats cubiques

Une deuxième approche pour stabiliser la phase $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ consiste à substituer les ions Gd^{3+} par l'un des ions Ln^{3+} plus petite taille, ce qui donne lieu à la formation des composés de solutions solides de formule chimique $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ln}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. L'occurrence et la stabilité thermique de ces composés présents dans le système $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ dépendent fortement du rayon ionique de Ln^{3+} .

Le tableau I.2 présente les rayons ioniques attribués à tous les éléments de terres rares dans la coordinance 8 [6].

Tableau I.2: La structure électronique des terres rares et des ions III + correspondants [37], [39].

Z	Elément	Symbole	Configuration électronique		r (Å°)
			Atome	ion (3+)	
39	Yttrium	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]	1.019
57	Lanthane	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	1.16
58	Cérium	Ce	[Xe] 4f ² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹	1.143
59	Praséodyme	Pr	[Xe] 4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ²	1.126
60	Néodyme	Nd	[Xe] 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ³	1.109
61	Prométhium	Pm	[Xe] 4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	1.093

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

62	Samarium	Sm	[Xe] 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	1.079
63	Europium	Eu	[Xe] 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	1.066
64	Gadolinium	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	1.053
65	Terbium	Tb	[Xe] 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	1.04
66	Dysprosium	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	1.027
67	Holmium	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	1.015
68	Erbium	Er	[Xe] 4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	1.004
69	Thulium	Th	[Xe] 4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	0.994
70	Ytterbium	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	0,985
71	Lutécium	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	0,977

La taille ionique effective moyenne a été calculée du système (Gd_{1-x}Ln_x)₃Al₅O₁₂ avec des éléments dopants tels que : (Y et Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy et Tb) [3]. Les rayons ioniques de ces éléments dopants (1,019, 0,977, 0,985, 0,994, 1,004 1,015, 1,027 et 1,04 Å), respectivement dans la coordinance 8 sont relativement inférieurs à Gd³⁺. En conséquence, ces systèmes présentent des rayons ioniques plus petits que Gd³⁺, et sont donc capables de former des phases grenats cubiques thermodynamiquement stables. En particulier, les composés (Gd_{1-x}Lu_x)₃Al₅O₁₂ sont présentés par la phase Gd₃Al₅O₁₂ stabilisés par Lu³⁺ co-dopés ; Yb³⁺/Er³⁺ [39], Yb³⁺/Tm³⁺[40], Yb³⁺/Ho³⁺[41], Tb³⁺/Eu³⁺[42], Tb³⁺/Ce³⁺[43], et Tb³⁺/Dy³⁺[44], forment effectivement des phases grenats cubiques pures.

I.3.4.1. Le composé (Gd, Y)₃Al₅O₁₂

L'ajout d'yttrium et de gadolinium dans les sites dodécaédriques des grenats présente deux avantages. D'une part, cela permet d'augmenter la densité théorique des matériaux grenats à base d'yttrium et d'aluminium, tels que Y₃Al₅O₁₂. D'autre part, cela stabilise la phase grenat cubique Gd₃Al₅O₁₂, car sans Y³⁺, les grenats Gd₃Al₅O₁₂ formés de manière incongruente et instables [45]. Une découverte récente a introduit ce que l'on appelle les grenats multi composants. Ils sont élaborés en mélangeant de manière équilibrée les ions Gd³⁺ et Y³⁺ dans la structure (LnAG), créant ainsi une nouvelle catégorie des matériaux affichant un rendement lumineux considérablement amélioré par rapport au YAG [46]. Cependant, certaines études

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

ont montré que l'augmentation de la fraction de Gd^{3+} dans le composé $(Gd, Y)_3Al_5O_{12}$ augmente la probabilité de formation de la phase pérovskite, tandis que l'augmentation de la fraction Y^{3+} favorise la formation de la phase grenat pure [47].

La limite de substitution de Gd^{3+} dans la matrice $(Gd, Y)_3Al_5O_{12}$ pour obtenir une phase grenat pure monocristalline dépend de la méthode de croissance cristalline. Pour la méthode Micro-Pulling-Down (μ -PD) [28], cette limite est d'environ 40 %, tandis que pour la méthode Czochralski (Cz) [28], elle est d'environ 30 %. Au-delà de ces taux de substitution de Gd^{3+} , c'est-à-dire pour des substitutions plus élevée, des phases secondaires tels que $\alpha-Al_2O_3$ et des phases pérovskites ont été observées. Par conséquent, la substitution maximale de Gd^{3+} permettant d'obtenir une céramique monophasée de $(Gd, Y)_3Al_5O_{12}$ correspond à une formule du type $(Gd_{2,25}Y_{0.75}Al_5O_{12})$, ce qui signifie que la teneur en gadolinium est de 75 %. Il n'est généralement pas possible d'atteindre une substitution totale de 100 % ($Gd_3Al_5O_{12}$) [28].

La figure I.11 représente le composé $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$ dopés cérium Ce^{3+} : $Y_2Gd_1(Ga_xAl_{1-x})_5O_{12}$ dopé Ce1% ($x = 0, 1, 2, 3, 4$ et 5) tiré par μ -PD[48], 2 : monocristal Ce1%:(Gd_2Y_1) $Ga_{2.7}Al_{2.3}O_{12}$ élaboré par Cz ($15*25*2.5\text{ mm}^3$) [49] , 3 : transparent céramique Ce:GYGAG par réaction à l'état solide [50].

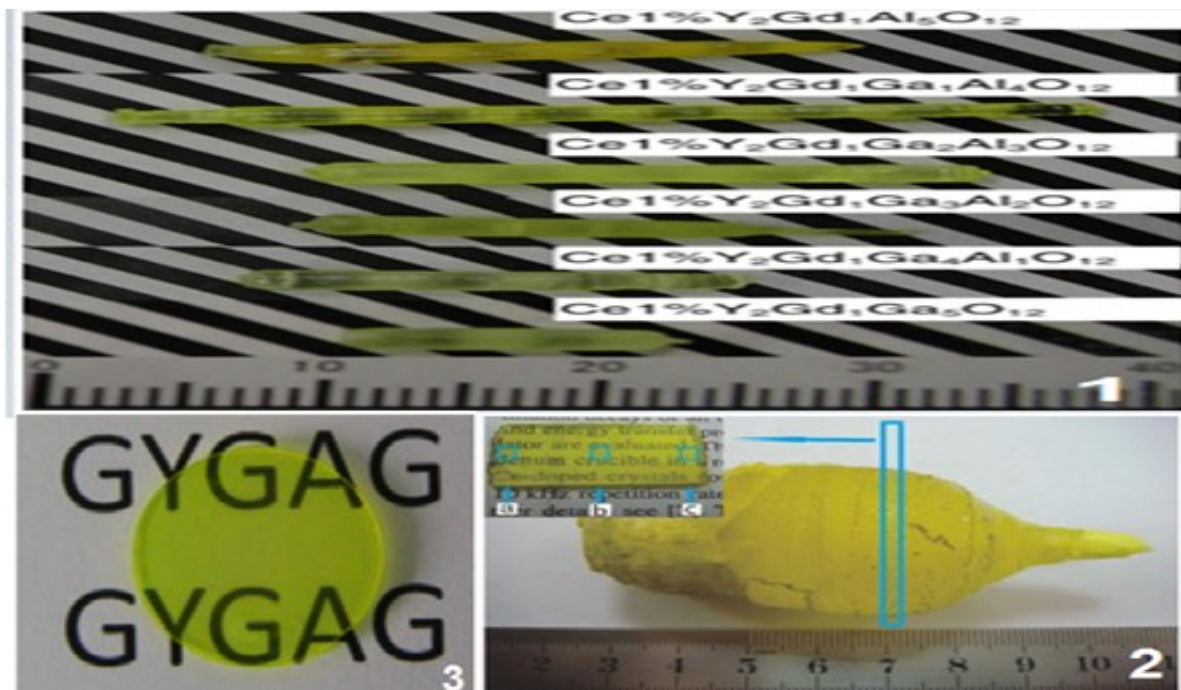


Figure I.11. Les différents composés $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$ dopés cérium.

Le tableau I.3 montre l'évolution des phases dans le composé $(Gd, Y)_3Al_5O_{12}$ dopé avec un rapport stœchiométrique initial de $(Y/Gd)_2O_3$ de 3 : 5 : Al_2O_3 . Pour obtenir une phase pure de

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

(Gd, Y)₃Al₅O₁₂, un processus à haute température est nécessaire. Il montre comment les différentes phases, notamment le grenat monoclinique, les pérovskites hexagonales et orthorhombiques, et les grenats cubiques à base d'yttrium et de gadolinium, évoluent en fonction des conditions de synthèse. Il est important de remarquer que la formation de la phase pérovskite hexagonale, de structure H résulte de la transformation cristalline cubique qui se produit lorsque la matière première, γ -Al₂O₃, réagit avec les sesquioxydes Y₂O₃/Gd₂O₃ synthétisés par la méthode de réaction à l'état solide à des températures de calcination spécifiques [51].

Tableau I.3 : Récapitulatif des expériences des phases cristallines observées des poudres (Y_{1-x}Gd_x)₃Al₅O₁₂ (x = 0,01, 0,5, 0,75 et 1) calcinées à diverses températures T=1000 ; 1100 ; 1200 ; 1300°C [51].

		Calcination température (°C)			
X	Compositions prévus	1000	1100	1200	1300
0.01	(Y _{0.99} Gd _{0.01}) ₃ Al ₅ O ₁₂	M, R	M, P, H	G, P, M, A	G, P, A
0.5	(Y _{0.5} Gd _{0.5}) ₃ Al ₅ O ₁₂	H, M, R	H, M, P	H, P	P
0.75	(Y _{0.25} Gd _{0.75}) ₃ Al ₅ O ₁₂	M, P, H	H, P	P	P
1	Gd ₃ Al ₅ O ₁₂	M, P, H	H, P	P	P

M : Les grenats monocliniques Ln₄Al₅O₁₂, H : hexagonal LnAlO₃, P : pérovskites LnAlO₃, G : Ln₃Al₅O₁₂, R : sesquioxydes Ln₂O₃ et A : α -Al₂O₃ [51].

Lors du frittage sous vide à des températures supérieures à 1600°C, l'échantillon de composition x=1 a été décomposé en raison de l'élargissement causée par la formation de grenat. Cependant, les autres échantillons sont des grenats monophasés après le frittage, ce qui permet de produire des céramiques transparentes [51].

I.3.4.2. Les propriétés physiques de la matrice (Gd, Lu)₃Al₅O₁₂

La matrice d'aluminate de gadolinium et de lutécium, couramment désignée sous le nom de (Gd, Lu)₃Al₅O₁₂, suscite actuellement un vif intérêt en raison de ses propriétés physiques exceptionnelles, ce qui la rend adapté à un large éventail d'applications dans les domaines de l'éclairage, de la visualisation et de l'optique [2]. Cette catégorie de matrice présente notamment une résistance mécanique remarquable et reste stable à des températures élevées, même dans des conditions d'irradiation extrêmes, telles que l'exposition à des sources

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

d'énergie très élevée [1]. La structure cristalline cubique du grenat facilite la fabrication des cristaux scintillants transparents destinés aux détecteurs de rayons X et de rayons gamma à haute énergie. Grâce à l'indice de réfraction isotrope des matériaux cubiques, il est possible de fabriquer des céramiques transparentes en comprimant des précurseurs microcristallins ou nanocristallins [21]. Les céramiques transparentes présentent des avantages économiques par rapport aux monocristaux, tout en offrant une résistance mécanique plus élevée. De plus, il est possible d'incorporer des concentrations relativement importantes d'ions lanthanides dans cette matrice sans altérer sa structure ni provoquer l'extinction de la luminescence, même à des concentrations élevées [24], [45], [52]. La limite supérieure de concentration est principalement déterminée par la différence de rayons ioniques entre les ions de terres rares [3]. Dans notre cas, avec la solution solide $(\text{Gd}, \text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, les ions dopants tel qu' Er^{3+} ou Eu^{3+} ont été choisis pour cette étude. Notamment, le rayon ionique de l'erbium ($r = 1,004 \text{ \AA}$) est plus petit que Gd^{3+} , tandis que le rayon ionique de l'euprécium ($r = 1,066 \text{ \AA}$) est plus grand que celui du gadolinium. Le lutécium, avec un rayon ionique de coordination 8 ($r = 0,977 \text{ \AA}$), joue un rôle important en tant que stabilisant de la phase grenat cubique à base de gadolinium ($r_{\text{Gd}^{3+}} = 1,056 \text{ \AA}$). En présence de lutécium, la décomposition en pérovskite GdAlO_3 et en alumine Al_2O_3 , comme indiqué dans le diagramme de phase $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ est évitée. Cette stabilité diffère du diagramme de phase du système $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16], où le lutécium forme naturellement une phase grenat cubique stable. De plus, la substitution de Lu^{3+} par Gd^{3+} augmente la densité théorique de la phase $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [2], et élève la valeur d'électronégativité du système $(\text{Gd}, \text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [53], ainsi que l'augmentation de la teneur de lutécium dans la solution solide $(\text{Gd}, \text{Lu})\text{AG}$ a pour effet de réduire la température de synthèse pour la formation des matériaux grenats [2]. Cela est attribué à l'influence du lutécium, qui agit comme un stabilisateur de la phase GAG en empêchant sa décomposition et la formation des phases indésirables de pérovskite et d'alumine [2].

I.3.4.3. Les avantages du gadolinium sur la structure grenat aluminate

Parmi les matériaux grenats cubiques les plus connus, essentiellement dédiés à l'optique, le $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, a été largement exploré en raison de plusieurs avantages significatifs : La transition intrinsèque $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ de l'ion Gd^{3+} permet un transfert d'énergie efficace vers les ions activateurs : Eu^{3+} , Ce^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} etc... Ainsi, l'élément Gd^{3+} peut sensibiliser les émissions de ces ions, améliorant encore l'intensité des émissions [3]. La structure du réseau du GAG est plus covalente que celle du YAG en raison de la plus faible électronégativité du Gd^{3+} ($\chi = 1,20$) par rapport au Y^{3+} ($\chi = 1,22$) et au Lu^{3+} ($\chi = 1,27$). Cette caractéristique

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

favorise une augmentation de l'intensité de la luminescence, avec de nouvelles caractéristiques d'émission [4].

En outre, la phase GAG présente une densité théorique et un poids atomique plus élevés que YAG [53]. Pour les applications de scintillation, un matériau doit avoir une densité théorique élevée afin d'assurer un pouvoir d'arrêt très élevé des rayons X. Dans ce contexte, le composé $Gd_3Al_5O_{12}$ est préférable au YAG en tant que matrice hôte [2], en raison de la masse atomique plus élevée du Gd (157 uma) par rapport à celle de Y (89 uma). Par conséquent, les céramiques transparentes à base de GAG peuvent constituer un nouveau type de matériau de scintillation. De plus, la décomposition thermique de la phase GAG en pérovskites $GdAlO_3$ et Al_2O_3 à des températures plus élevées a été identifiée comme la raison pour laquelle les propriétés des phosphores à base de GAG des céramiques transparentes n'ont été que rarement documentées jusqu'à présent. Pour éliminer cette décomposition thermique et stabiliser la structure cristalline du grenat GAG, une approche consiste à substituer les ions Gd^{3+} dans le composé GAG par Ln^{3+} , formant ainsi $(Gd,Ln)AG$ [3].

I.3.4.4. L'influence de l'ajout du lutécium

L'incorporation de lutécium Lu^{3+} améliore la densité théorique déjà élevée du GAG (5,97 g cm^{-3}). Étant donné que le Gd^{3+} est moins coûteux sur le marché par rapport au Lu^{3+} , la solution solide $(Gd_{1-x}Lu_x)AG$ peut avantageusement remplacer le LuAG en tant que matériau de scintillation à la fois économique et avec haute densité. L'augmentation de la proportion de Lu^{3+} simplifie considérablement la voie de réaction, réduit la température de formation du grenat, tout en conduisant à un rétrécissement de la taille du réseau et en augmentant la densité théorique du matériau. Comparé aux autres terres rares, Lu^{3+} possède une taille ionique réduite, ce qui en fait une référence efficace pour stabiliser la phase GAG [2].

I.3.5. L'étude théorique de la stabilité du composé $(Gd, Lu)_3Al_5O_{12}$

Parmi les méthodes d'élaboration des matériaux grenats multi-composants, la synthèse de composé $(Gd, Lu)_3Al_5O_{12}$ par la méthode de co précipitation qui a été examinée par Li et al. [2]. Leurs expériences ont démontré que le grenat est stabilisé le système à une température $T = 1300^{\circ}C$, dès lors que la proportion de 10% en lutécium. Afin d'obtenir un GAG stable par la substitution de Gd^{3+} par Lu^{3+} , il est nécessaire que la taille moyenne des lanthanides est comparable à celle de terbium ($r = 1.04 \text{ \AA}$). Selon la théorie, pour stabiliser $(Gd_3Al_5O_{12})$, il a été prédit que l'ajout de 17% de lutécium [2], [3], la formation du grenat stabilisée par le lutécium pourrait être confirmée. Cela a été étudié en calculant la taille moyenne des

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

lanthanides Gd et Lu, afin de confirmer la formation de la solution solide grenat (Gd, Lu)₃Al₅O₁₂.

$$\sum r_i * C\% = r_{moy} * C_{moy} \quad (I.8)$$

$$r_{Lu} * C_{Lu} + r_{Gd} * C_{Gd} = r_{Tb} 100\%$$

$$C_{Lu} * 0.977 + (1 - C_{Lu}) * 1.053 = 1.04 * C_{Tb}$$

$$C_{Lu} (0.977 - 1.053) = 1.04 - 1.053$$

$$C_{Lu} \sim 17\%$$

La relation I.8 montre le calcul de la taille moyenne de la solution solide (Gd, Lu)₃Al₅O₁₂, qui permet de déterminer la valeur minimale du stabilisateur de lutécium nécessaire pour obtenir la phase Gd₃Al₅O₁₂ stable. Tb³⁺ est un cation lanthanide qui constitue la limite de former une phase LnAG stable, et en raison de sa taille, ce cation peut être utilisé comme une référence pour étudier la stabilisation du réseau GAG [3]. En utilisant la taille ionique moyenne des ions (Gd_{0.9}Lu_{0.1})³⁺ (~0,1045 nm), et comme Li et al [3] ont analysé la quantité minimale nécessaires d'autres petits ions Ln³⁺ pour stabiliser les phases GAG, ils ont prédit que la valeur x serait d'environ 0,5 pour Tb³⁺, 0.3 pour Dy³⁺ (0,1027 nm), 0.22 pour Y³⁺ (0,1019 nm), 0.2 pour Ho³⁺ (0,1015 nm), 0.15 pour Er³⁺ (0,1004 nm), 0.13 pour Tm³⁺ (0,0994 nm) et 0,11 pour Yb³⁺ (0,0985 nm). La taille ionique de l'ion de ytterbium Yb³⁺ (rYb=0.985°A) est plus proche de celle de Lu³⁺ (rLu=0.977°A), qui est considéré comme le plus petit stabilisateur pour Gd₃Al₅O₁₂. Certaines expériences se fondent sur des études théoriques et expérimentales de Li et al., qui discutent la stabilité des phases GAG [54].

Le paramètre de maille du système (Gd_{1-x}Yb_x)₃Al₅O₁₂, conforme à la loi de Vegard, ce qui indique que le grenat est une solution solide homogène.

La relation linéaire (I.9) a été simulée par rapport aux différents éléments terres rares [54] au moyen d'une formule linéaire :

$$a = 2.49r + 9.48 \quad (I.9)$$

Où a est le paramètre de maille, r le rayon ionique en Angströms. En utilisant la formule linéaire avec les paramètres de maille déterminés pour l'échantillon avec x = 0,1, le grenat de cette composition a été calculé, et le résultat est (Gd_{0.83}Yb_{0.17})₃Al₅O₁₂, par conséquent, pour obtenir une phase GAG pure sans décomposition, il est théoriquement suffisant d'ajouter 17% et pratiquement 10% d'ytterbium (Yb³⁺) [54]. D'après d'autres rapports, parmi les grenats d'aluminium de terres rares, Tb₃Al₅O₁₂ est celui qui possède le plus grand cation Ln³⁺, et il n'a

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

pas besoin d'un cation stabilisateur, car son cation Tb^{3+} a un rayon de 1,040 Å pour une coordination 8. Pour former un grenat à base de Gd, il est nécessaire d'ajouter un élément stabilisateur dont la taille moyenne égale à celle de Tb^{3+} au maximum, En prenant l'exemple de (Gd/Yb)AG avec la composition $(Gd_{0.83}Yb_{0.17})_3Al_5O_{12}$, on obtient un complément une taille moyenne calculée égale à 1,042Å, ce qui est proche de la valeur de Tb^{3+} . Par conséquent, il est déduit que la taille maximale du cation dans LnAG est 1.042Å, ce type de grenat est synthétisé à 1650 ° C [54]. L'effet de stabilisation est similaire pour l'élément terre rare Lu^{3+} lorsqu'il remplace 10% des sites occupés par Gd^{3+} dans la structure du GAG à 1300°C [3], ou lorsque la taille ionique moyenne des $Ln^{3+} \sim 1.0454$ [3], [54]. La synthèse par la méthode de co précipitation a montré que les grenats $(Gd_{1-x}Ln_x)AG$ peuvent être obtenus avec une pureté des phases élevée, en incorporant les quantités calculées de dopants dans chaque cas (figure I.12). Ces résultats peuvent servir de base pour la conception de matériaux flexibles en combinant adéquatement les différents types de stabilisants afin d'obtenir diverses fonctionnalités optiques.

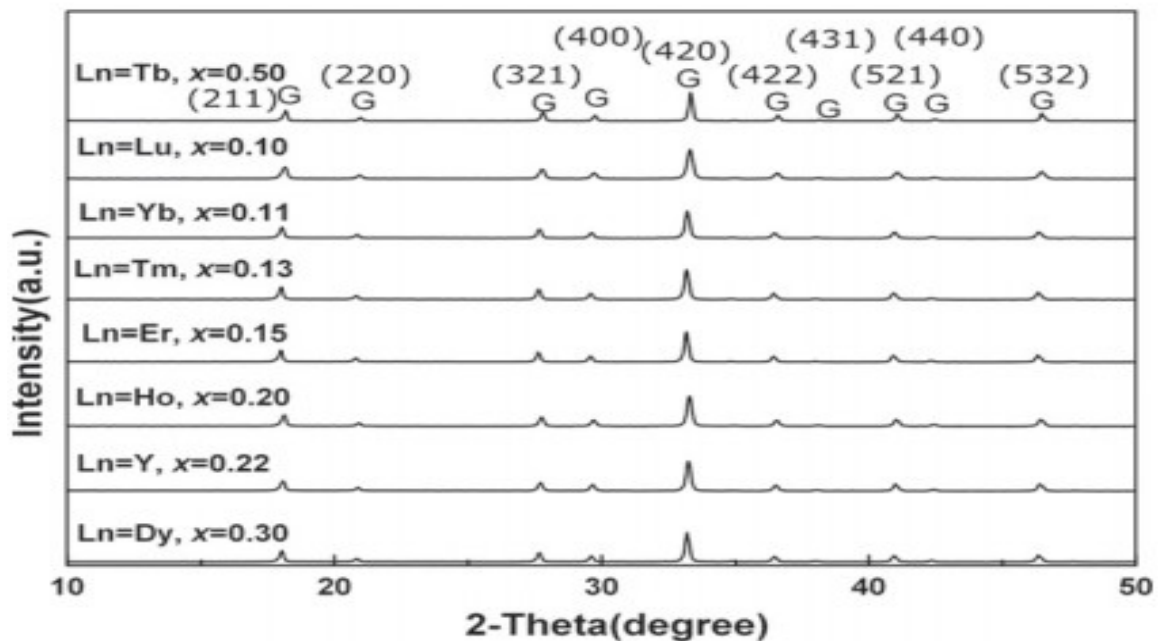


Figure I.12. Exemple des diffractogrammes DRX des phases grenats purs $(Gd_{1-x}Ln_x)AG$ [3].

D'après la figure I.12, on peut conclure que l'échantillon non dopé $(Gd_{1-x}Lu_x)AG$ ($x = 0$) est toujours une phase mixte de LnAG et de LnAP jusqu'à 1500°C, ce qui signifie que le grenat pur ne peut pas être obtenu par coprécipitation. Cela suggère que GAG est instable à des températures supérieures à 1300 ° C et se décompose en $Gd_3Al_5O_{12} \rightarrow GdAlO_3 + Al_2O_3$. Une observation plus détaillée indique que la phase LnAG montre de plus en plus de pics de

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

diffraction des rayons X à mesure que la teneur en Lu^{3+} augmente, ce qui indique que la substitution par Lu^{3+} a tendance à abaisser la température de cristallisation de LnAG, comme le confirme la figure I.13 qui montre les diffractogrammes DRX des composés $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calcinés à différentes températures.

Les teneurs de Lu correspondantes (valeurs x) sont indiquées sur la figure I.12, et les lettres R, M, P et G représentent les phases suivantes : (Ln_2O_3) , $(\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9)$, (LnAlO_3) et $(\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})$ respectivement, ou Ln : Gd, Lu pour les échantillons $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Pour des concentrations de Lu différente de 0, tous les pics sont marqués appartiennent à la phase LnAG. Il est important de noter que Al_2O_3 ne présente pratiquement aucun pic de diffraction des rayons X dans le mélange de phases à n'importe quelle température de calcination, bien qu'il soit absolument nécessaire pour la cristallisation LnAM, LnAP et LnAG [2].

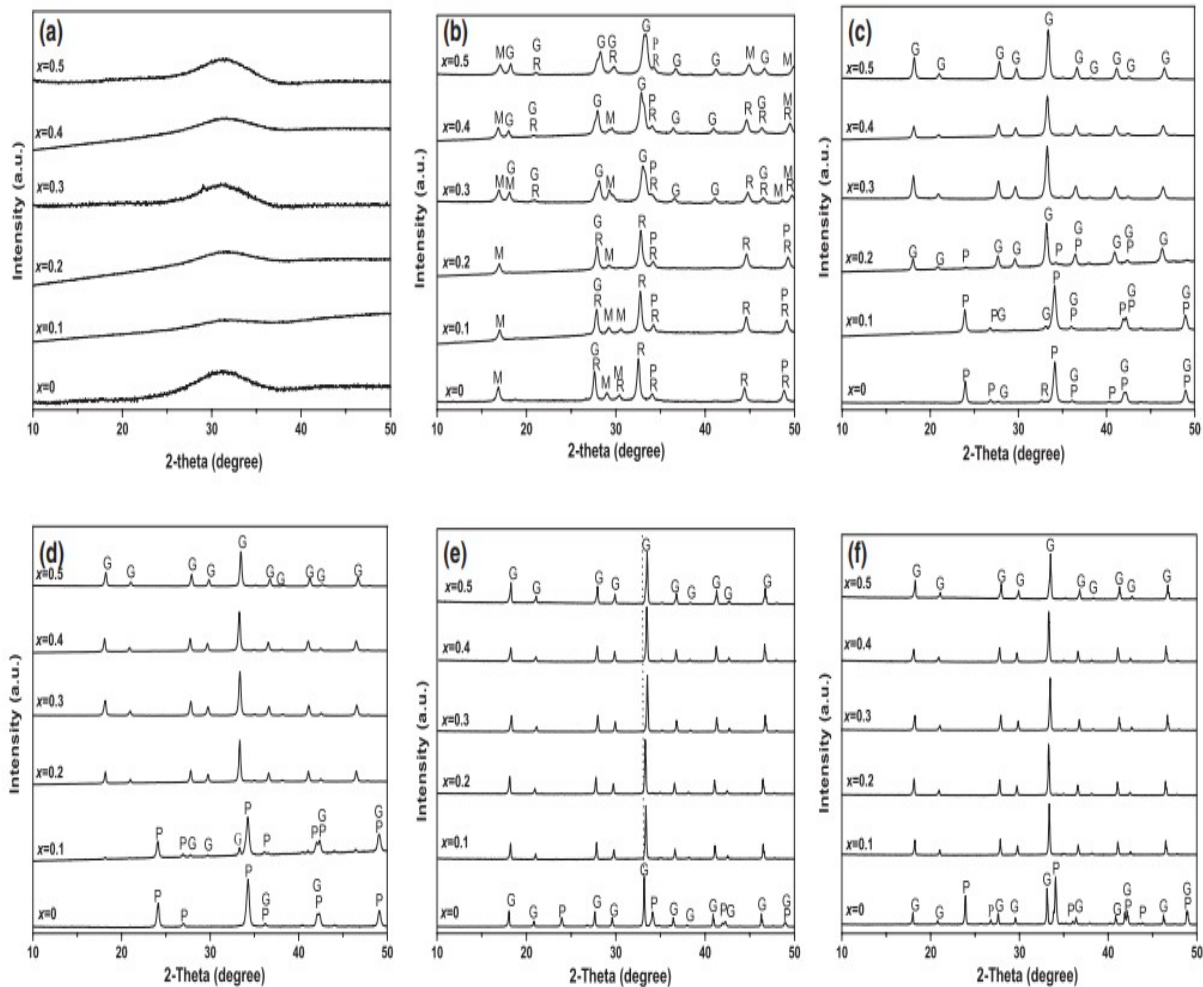


Figure I.13. Exemple des diffractogrammes DRX des composés $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calcinés aux différentes températures, avec (a) 800 ° C, (b) 900 ° C, (c) 1000 ° C, (d) 1150 ° C, (e) 1300 ° C, et (f) 1500 ° C [2].

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

Avec l'augmentation de la teneur en Lu^{3+} , les pics DRX de la phase LnAG se sont progressivement décalés vers des valeurs élevées de l'angle (2θ) (figure I.12(e)), indiquant que la maille unitaire de la structure cristalline se rétrécit progressivement. Cela est dû au fait que le rayon ionique de Lu^{3+} est plus petit que celui de Gd^{3+} , de sorte que les résultats montrent clairement que la substitution par Lu^{3+} peut effectivement stabiliser la structure grenat de GAG contre la désintégration, et 10 % de Lu^{3+} est reste suffisant [2].

La stabilisation et la cristallisation favorisées de LnAG par l'incorporation de Lu^{3+} peuvent être expliquées en examinant la structure du grenat. Comme les cations Ln^{3+} occupent les sites dodécaédriques au sein du polyèdre AlO_4 , et que les dodécaèdres ont une forme et des dimensions géométriques fixes, il existe une taille critique pour que les cations Ln^{3+} pénètrent dans ces espaces interstitiels. Le remplacement partiel de Gd^{3+} par Lu^{3+} , de taille plus petite ($1,053 \text{ \AA}$ pour Gd^{3+} et $0,977 \text{ \AA}$ pour Lu^{3+}) [2], permet aux Ln^{3+} de s'intégrer plus facilement dans leurs sites cristallographiques.

I.4. Les propriétés optiques de l'ion Er^{3+} dans la matrice YAG

L'ion erbium Er^{3+} ($Z=68$) appartient au groupe des terres rares ($Z=57$ à $Z=71$), tout comme l'yttrium $Z=39$ et le scandium $Z=21$. Les terres rares se caractérisent par des sous-couches d'électrons 4f incomplètes, tandis que les couches externes 5s et 5p sont également incomplètes. L'insensibilité quasi totale des niveaux d'énergie occupés par les électrons 4f vis-à-vis du champ cristallin conduit à des transitions électroniques entre niveaux d'énergie discrets, ce qui se traduit par l'absorption ou l'émission de lumière avec des propriétés monochromatiques très remarquées. Ces couches non incomplètes confèrent également des propriétés magnétiques et optiques spécifiques aux terres rares : telles que des moments magnétiques très élevés (en particulier pour Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} et Er^{3+}), des spectres d'absorption et d'émission aux bandes étroites, etc. Les terres rares partagent des réactivités chimiques similaires, et la sous-couche 4f a peu d'impact sur leur la réactivité. De plus, leurs rayons ioniques sont proches, ce qui facilite leur substitution sans modifier la structure cristalline [1]. L'ion terre rare Er^{3+} trivalent introduit dans le cristal de YAG en tant que dopant remplace l'ion Y^{3+} dans le site dodécaédrique du D_2 localement symétrique. Chaque ion Er^{3+} est entouré de 8 ions oxygène O^{2-} dans le site dodécaédrique (figure I.7). La figure I.14 présente le diagramme d'énergie de l'ion erbium Er^{3+} dans la matrice $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [1].

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

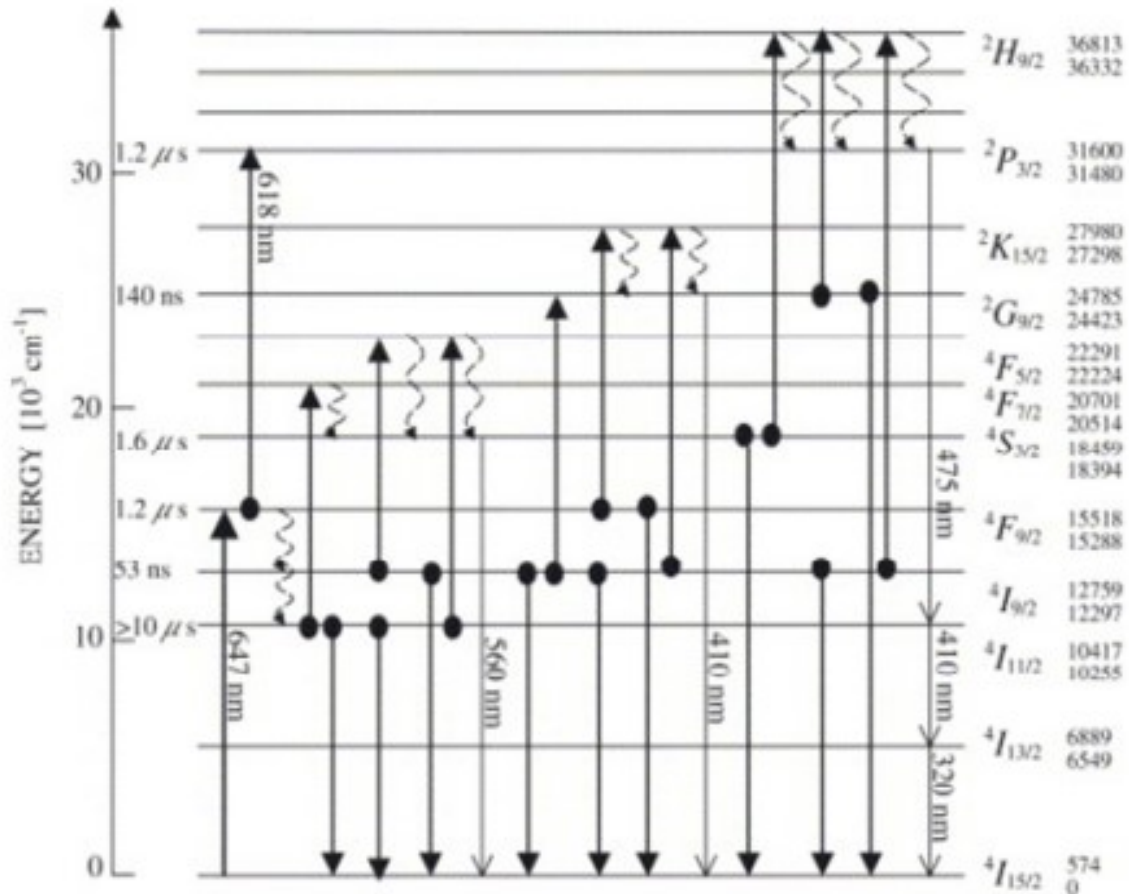


Figure I.14. Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} dans la matrice YAG [1].

I.5. Les propriétés optiques de l'ion Eu^{3+} dans la matrice YAG

L'ion Europium (Eu^{3+}) dans la matrice grenat cubique présente des propriétés lumineuses particulières, influencées par le champ cristallin. Cette particularité provient de la configuration électronique des ions Eu^{3+} , qui est $[\text{Xe}] 4f_6$. Les états excités sont générés par des transitions à l'intérieur du site "intra-site" ($f \rightarrow f$ ou $f \rightarrow d$), ainsi que par des transitions transfert de charge du ligand vers Eu^{3+} [55]. L'émission des ions Eu^{3+} est constituée de raies spectrales fines qui résultent de la désexcitation radiative du niveau $^5\text{D}_0$ vers niveau $^7\text{F}_J$. La nature de ces émissions dépend de la symétrie du site. Ainsi, en présence d'un centre de symétrie, les transitions dipolaires électriques $f \rightarrow f$ sont strictement interdites. Seules les transitions magnétiques sont autorisées. Cependant, dans des sites non Centro symétriques, les transitions dipolaires électriques sont partiellement autorisées, en raison de l'interaction (hybridation) entre les orbitales $4f$ et $5d$. C'est pourquoi la transition à $J = 2$ est très forte, rendant ainsi toutes les émissions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ d' Eu^{3+} sont visibles. Par conséquent, le matériau émet une fluorescence de couleur rouge, avec une tendance vers l'orange lorsque les sites sont

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

centrosymétriques. La figure I.15 illustre le diagramme de niveau d'énergie des ions Eu^{3+} dans la matrice YAG. Les propriétés luminescentes des luminophores $(\text{Gd,Lu})\text{AG}:\text{Eu}^{3+}$ sont influencées par plusieurs facteurs, notamment le traitement thermique, la surface spécifique (taille des particules) de la poudre, ainsi que la teneur en Lu^{3+} et Eu^{3+} [56]. La bande de transfert de charge (CTB) est composée des raies d'émission $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$) d' Eu^{3+} , dominée par la transition dipolaire magnétique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, et seulement légèrement perturbée en raison de la précision de la symétrie locale, qui pour un groupe de points D_{2h} hautement symétrique, fait en sorte que le spectre d'émission soit principalement dirigé par la transition dipolaire magnétique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ plutôt que par la transition dipolaire électrique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ [7].

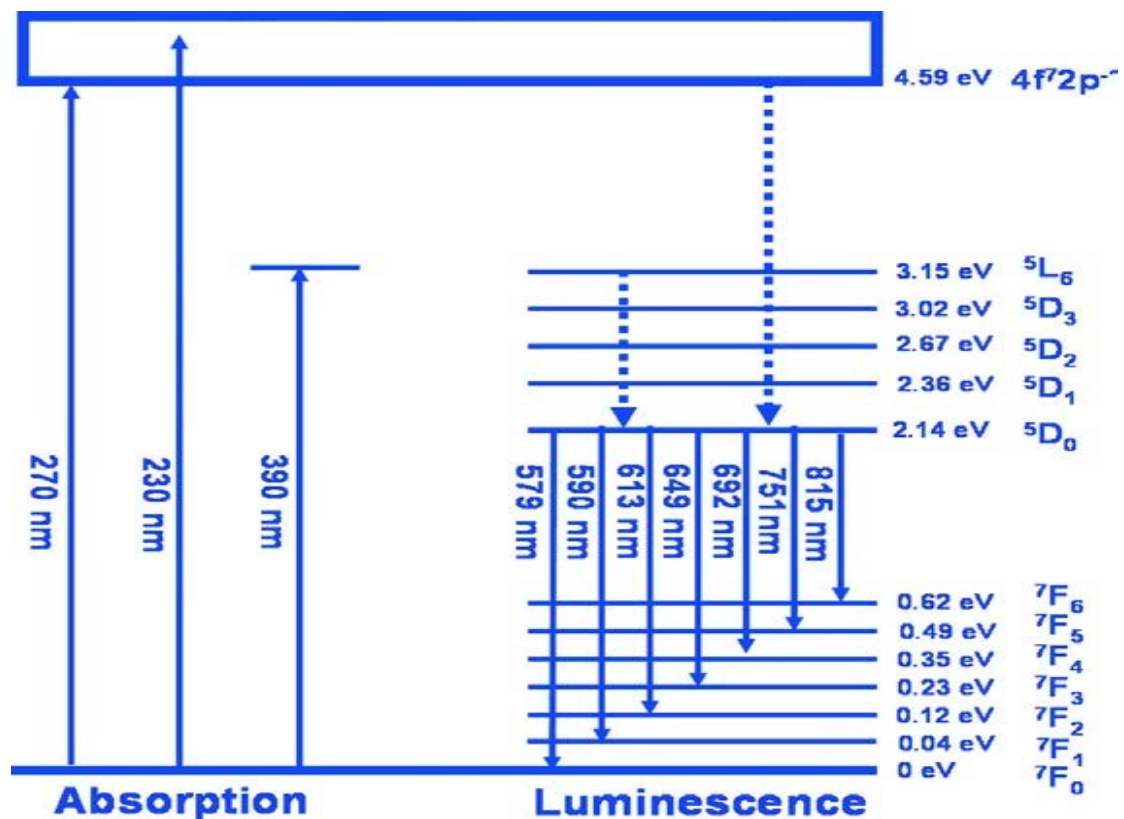


Figure I.15. Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} et les transitions dipolaires électriques possible dans la matrice YAG [57].

Les pics d'intensité les plus élevés montrent la pureté et la cristallinité élevées des particules de luminophore. La transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ d' Eu^{3+} est autorisée uniquement dans les groupes ponctuels C_s , C_n et C_{nv} , ce qui se traduit par un spectre d'émission caractéristique d'un phosphore bien cristallisé dans la matrice $(\text{Gd,Lu})\text{AG}$ dopée Eu^{3+} . A mesure que la concentration d' Eu^{3+} augmente, l'intensité d'émission augmente en raison de la création de plus de centres optiques. L'apparition de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ peut être attribuée à une légère perturbation des sites Eu^{3+} en raison de la distorsion induite dans le réseau cristallin par

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

le dopage Eu^{3+} , en particulier lorsque les ions Lu^{3+} et Eu^{3+} se trouvent en périphérie des particules. Par conséquent, pour obtenir une luminescence efficace, il est nécessaire de minimiser la quantité des ions Lu^{3+} dans la matrice grenat, à condition que la structure du grenat reste stable [7].

I.6. Les méthodes de synthèse

Il est bien connu que la taille, la structure et la forme des matériaux inorganiques exercent une influence significative sur leurs propriétés optiques, électriques, optoélectroniques et photocatalytiques. De plus, il est établi que les propriétés des matériaux sont directement liées aux méthodes utilisées pour leur synthèse [1]. Par conséquent, le contrôle du processus de fabrication des matériaux inorganiques, afin d'obtenir différentes morphologies et tailles, revêt une grande importance pour l'atteinte des propriétés souhaitées. Les méthodes de synthèse de poudre peuvent varier, englobant notamment des techniques telles que les mélanges d'oxydes, précipitation en solution, et la précipitation en émulsion).

I.6.1. La méthode réaction à l'état solide

Cette méthode est l'une des méthodes les plus fréquemment employées pour la préparation des matériaux solides, notamment les oxydes métalliques mixtes. C'est une méthode relativement simple et idéale pour la production en grande quantité du matériau requis [58]. En général, cette procédure implique le broyage de proportions appropriées de poudres d'oxyde, de carbonate, ou d'oxalate des métaux concernés dans un mortier en agate, suivi d'un traitement thermique des réactifs à haute température pendant plusieurs heures. Cependant, ce procédé présente plusieurs inconvénients : le broyage initial ainsi que le traitement thermique des réactifs à haute température, conduisent à une mauvaise homogénéité, une stœchiométrie du produit final peu satisfaisante et la présence de phases résiduelles indésirables. Les particules obtenues se présentent sous forme d'agrégats, qui doivent être broyées afin d'obtenir une poudre fine [59].

I.6.2. La méthode de trempe

La trempe est une opération métallurgique qui fait partie du traitement thermique. Elle consiste à chauffer le matériau à une température appelée température de transition de phase ou de solution chimique, en fonction de l'objet de la trempe. Le matériau est maintenu à cette température aussi longtemps qu'il faut pour homogénéiser la masse à transformer, puis il est refroidi à une vitesse suffisamment rapide pour figer le processus de transformation inverse

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

qui pourrait se produire à des températures élevées, notamment la diffusion d'éléments chimiques dans les solides cristallins [38]. Les éléments chimiques qui se trouvent piégés dans la phase à basse température créent des contraintes au sein de la structure cristalline, ce qui contribue à améliorer certaines propriétés mécaniques de la pièce trempée. Le mécanisme de déformation plastique des métaux qui survient lors du retour au repos, implique le déplacement d'irrégularités cristallines, appelées "dislocations". La contrainte introduite dans le métal par la trempe rend le déplacement de ces dislocations plus difficile, car elle augmente le niveau d'énergie nécessaire pour les déplacer d'une maille à l'autre. En conséquence, la résistance élastique du matériau se rapproche de sa résistance à la rupture [59].

I.6.3. La méthode co précipitation

La méthode de co précipitation est une technique connue sous le nom chimie douce, couramment utilisée dans l'industrie chimique pour la synthèse de poudres inorganiques nano structurées et ultra dispersées à partir de solutions. Elle implique la précipitation simultanée de deux ou plusieurs sels métalliques en solution à l'aide d'un agent précipitant, suivie d'une décomposition thermique du précipité. Cette méthode se distingue des méthodes classiques de synthèse à l'état solide de composés et de matériaux qui sont également largement utilisés dans la fabrication de céramiques. Les principales différences entre les produits obtenus par co précipitation et ceux issus de la synthèse à l'état solide résident dans la petite taille des grains (cristallites), les températures généralement plus basses ($<600\text{ }^{\circ}\text{C}$) et le temps de formation de phase plus court. Les facteurs clés qui influencent la morphologie, la taille et les propriétés du matériau final sont l'agent précipitant, la température et le temps de décomposition [60]. Cette méthode se caractérise par sa simplicité, son faible coût, sa maîtrise et sa polyvalence pour la synthèse de systèmes d'oxydes métalliques mixtes à des températures relativement basses ($<600\text{ }^{\circ}\text{C}$) et à pression atmosphérique. Elle est également l'une des méthodes les plus anciennes pour la synthèse des oxydes mixtes [61]. Au cours de ce processus, les cations métalliques requis sont mélangés sous forme de sels solubles dans une solution aqueuse homogène contenant des nitrates, carbonates, hydroxydes, oxalates ou citrates (utilisés comme agents précipitants). Le précipité se forme en raison de la co précipitation de ces espèces solubles grâce à un effet ionique commun. Après formation, le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, puis il est séché et chauffé à la température souhaitée dans une atmosphère appropriée pour obtenir le produit final. Cependant, chaque synthèse exige des conditions spécifiques qui lui sont propres [17]. En ajustant des paramètres tels que l'agitation, la température de réaction, la concentration et le

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

pH, il est possible d'obtenir des matériaux ayant différentes morphologies. Il est important de noter que cette méthode ne pas être pratique si les réactifs présentent des solubilités et des taux de précipitation très divergents, et que les conditions expérimentales générales pour la synthèse de divers oxydes métalliques ne sont pas disponibles.

La méthode co précipitation peut être réalisée de deux manières différentes (voie directe et voie inverse), selon la façon dont la solution de précurseur est mélangée avec le précipitant [1]. La principale différence entre ces deux voies réside dans la vitesse à laquelle le pH de la solution saline évolue au fil du temps. Cette méthode de co précipitation peut être effectuée dans l'une ou l'autre voies. Par exemple, Sang et al. ont comparé la synthèse en utilisant des nitrates et du bicarbonate d'ammonium (AHC), et ont examiné l'impact du choix de la méthode sur le rapport Y/Al obtenu dans le précipité, comme illustré dans la figure I.16 [1].

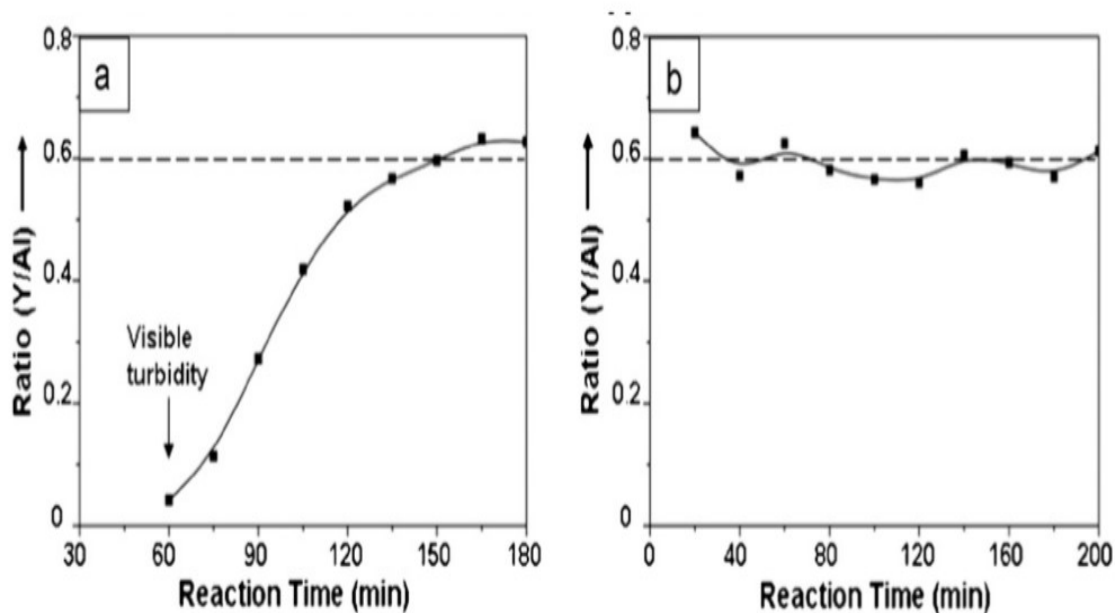


Figure I.16. Variation du ratio Y : Al du précipité dans le cas du synthèse YAG par voie directe (a) et par voie inverse (b) [1].

Ces recherches démontrent que, dans le cas de la précipitation directe, le précurseur d'aluminium se forme en premier, suivi par le précurseur d'yttrium qui apparaît à la surface du précurseur d'aluminium, résultant en un phénomène de précipitation sélective. Le rapport $Y : Al = 0,6$ correspondant à la phase YAG, n'a été obtenu qu'après 150 min de réaction. En revanche, dans le cas de la précipitation inverse, le rapport $Y : Al$ a été atteint dès le début en raison de la formation simultanée de précurseurs d'yttrium et d'aluminium [1].

CHAPITRE I : L'ETAT DE L'ART ET LES GENERALITES

I.7. Conclusion

Après avoir présenté les concepts fondamentaux des sesquioxydes Ln_2O_3 , les grenats monocliniques $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, les pérovskites LnAlO_3 et les grenats cubiques $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (G) dans ce chapitre, y compris leur composition, leur études physico-chimiques et leurs structures, nous avons choisi d'étudier la synthèse des matériaux pérovskites LnAlO_3 et grenats cubiques $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, non dopés et dopés par des ions activateurs, en utilisant des différentes méthodes d'élaboration : réaction à l'état solide, la trempe et la co précipitation. Les propriétés structurales remarquables des matrices à base de gadolinium et de lutécium, obtenues grâce à ces différentes techniques de synthèse, revêtent un intérêt particulier pour une meilleure compréhension du comportement et de la substitution des ions terres rares dans ces différents matériaux.

Dans le chapitre suivant, nous aborderons la synthèse des matériaux grenats cubiques et pérovskite à partir des oxydes de lutécium et de gadolinium étudiés, ainsi que les différentes caractérisations structurales, morphologiques, vibrationnelles et optiques des matrices synthétisées. Pour une interprétation précise des résultats obtenus, nous fournirons une brève description des diverses techniques expérimentales utilisées.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

II.1. Introduction

Le choix de la technique de synthèse pour former des matériaux dépend non seulement de leur composition, mais également de leur état (la taille des grains, la porosité, état de surface, homogénéité, etc...) qui doit être utilisé [1]. Il existe deux principales voies de synthèse : la synthèse par voie physique et la synthèse par voie chimique. Ce chapitre exprime les différentes méthodes d'élaboration de matériaux pérovskite et de grenat cubique ayant des stœchiométries 1 :1 et 3 :5, respectivement, sous forme des poudres ou des pastilles. Ces matériaux sont basés sur des solutions solides, ayant une formule générale contenant du gadolinium et du lutécium. La composition choisie pour la synthèse des phases $(\text{Gd,Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ non dopées, et dopées aux terres rares élaborés par la méthode de réaction à l'état solide, la méthode de trempe, ainsi que la méthode chimique la co précipitation.

II.2. Synthèse des pérovskites LnAlO_3 et des grenats cubiques $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Ln : Gd, Lu, Y) par la méthode réaction à l'état solide

La méthode réaction à l'état solide est utilisée pour synthétiser les composés pérovskites LnAlO_3 et les grenats cubiques $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ non dopée ou dopée terres rares qui implique la réaction des oxydes métalliques correspondants (Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , Al_2O_3) à des températures élevées. Pour obtenir la phase LnAG pure, en particulier sans des impuretés ou des phases indésirables comme LnAM ou LnAP, il est nécessaire de chauffer le mélange des poudres à des températures supérieures à 1500°C [2].

II.2.1. Description des étapes de synthèse par la méthode réaction à l'état solide

La première étape de la synthèse implique la préparation de la phase pure à partir des matières premières. Dans le but d'étudier la structure des pérovskites à base de gadolinium ou certains grenats de terres rares, notamment ceux stabilisés par lutécium, et d'analyser l'impact de la teneur de Gd^{3+} sur les propriétés physiques des grenats, nous avons réalisé une synthèse en utilisant la méthode de réaction à l'état solide. Les matières premières de base sont les poudres commerciales (Lu_2O_3 , Gd_2O_3 , Al_2O_3 , Eu_2O_3 , Er_2O_3), avec une pureté annoncée supérieure à 99% (réactifs à 99,99 %).

Après avoir pesé les poudres, nous les avons broyées dans un mortier en agate. Ensuite, les produits mélangés ont été placés dans une nacelle en alumine, qui a servi de creuset pour la méthode réaction à l'état solide. Ces nacelles ont été soigneusement positionnées au centre de la zone chauffée à l'intérieur du four. Nous avons également utilisé l'étuve pour sécher les

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

poudres oxydes. Les synthèses ont été effectuées en soumettant les échantillons à différents paliers de température et durée, suivant un programme de chauffage et de refroidissement spécifique, comme indiqué dans le profil du traitement thermique (Figure II.1) :

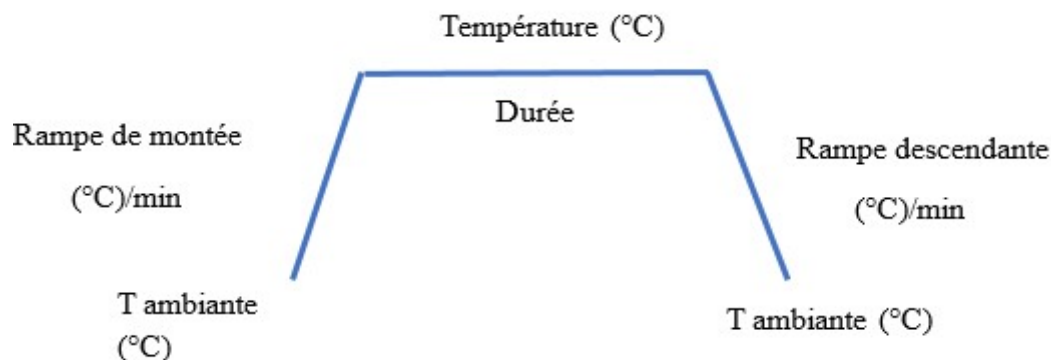


Figure II.1. Profil du traitement thermique.

Les détails spécifiques concernant la synthèse et le traitement thermique de chaque échantillon sont fournis dans les sections suivantes.

II.2.2. Synthèse des pérovskites GdAlO_3 et grenats cubiques $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ non dopés et dopés terres rares par la méthode réaction à l'état solide

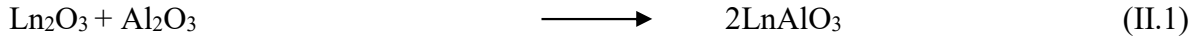
La synthèse par la méthode réaction à l'état solide consiste à sélectionner des produits commerciaux dans des proportions stœchiométriques et à soumettre les matériaux à des cycles thermiques, éventuellement sous atmosphère contrôlée. Pendant ces cycles, les matériaux réagissent par diffusion dans la phase solide pour former la phase souhaitée. Dans cette section, nous nous particulièrement intéressés à la synthèse des composés suivants : LnAlO_3 , ou Ln représente Gd et $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, avec Ln : Y, Lu et Gd de formules chimiques suivantes : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ou une combinaison de $((\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_{1-y}\text{B}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, non dopés et dopés erbium (Er^{3+}) ou europium (Eu^{3+})[4]. Les valeurs de x prennent : 0.2, 0.3, 0.80, 0.85, 0.9, 0.95 et 1, tandis que y=2% et 5%. Le dopant B peut être de (Er^{3+}) ou de l'euporium (Eu^{3+}). Ces échantillons ont été calcinés à différentes températures pendant plusieurs heures.

II.2.3. Protocole de synthèse de la méthode réaction à l'état solide

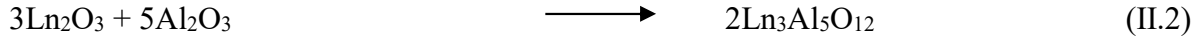
La synthèse des composés pérovskite LnAlO_3 et des grenats $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Ln : Y, Lu et Gd), non dopés et dopés par Er^{3+} et Eu^{3+} a été réalisée par la méthode réaction à l'état solide en suivant les réactions chimiques suivantes :

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

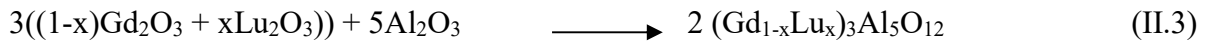
(a)- Pour les composés pérovskite à base de gadolinium : (LnAlO_3) , Ln : (Gd)



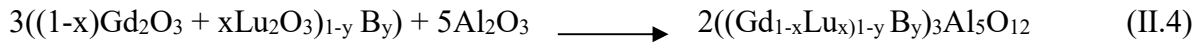
(b)- Pour les composés grenats à base d'yttrium ou lutécium : $(\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})$, Ln : (Y ou Lu)



(c)- Pour les composés grenats non dopés à base de gadolinium et lutécium : $(\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})$, Ln : (Gd+Lu)



(d)- Pour les composés grenats dopés à base de gadolinium et lutécium : $(\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})$, Ln : (Gd+Lu), B : Er^{3+} ou Eu^{3+}



Les différentes étapes de synthèse des composés pérovskite et grenat cubique sont illustrées dans la figure II.2.



Figure II.2. Différentes étapes de synthèse par la méthode réaction à l'état solide.

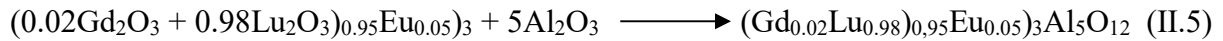
La figure II.3 présente quelques exemples des échantillons élaborés par la méthode réaction à l'état solide.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION



Figure II.3. Les composés pérovskites et grenats cubiques élaborés par la méthode réaction à l'état solide.

D'après la référence [62], l'ajout de fluorure de lithium (LiF) contribue à améliorer la réaction de formation des matériaux de la famille des grenats $(\text{Gd,Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Pour les teneurs sélectionnées, les composés dopés à 5% en europium, de formule $(\text{Gd}_{0.02}\text{Lu}_{0.98})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ont été élaborés en présence de 10% de LiF. La réaction chimique est exprimée par l'équation suivante :



La figure II.4 présente les échantillons de $(\text{Gd}_{0.02}\text{Lu}_{0.98})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés 5at% en europium, tant avec quasiment sans et la présence du fondant LiF, qui ont soumis à des traitements à différentes températures pendant des durées prolongées.

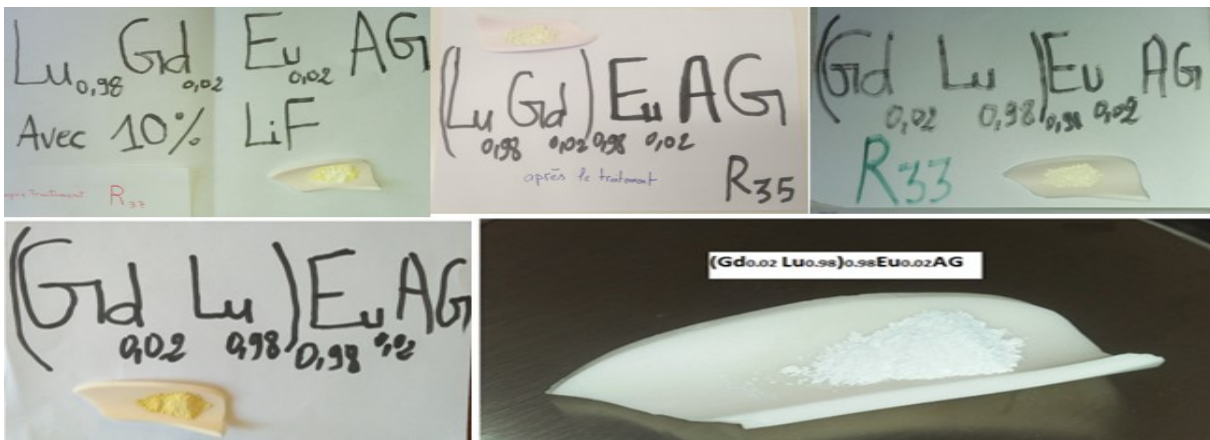


Figure II.4. Les composés $(\text{Gd}_{0.02}\text{Lu}_{0.98})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés 5at% d'europium sans et avec la présence du LiF.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

Le tableau II.1 résume tous les synthèses de type pérovskite et grenat cubique avec les différentes concentrations de solution solide, non dopés et dopés Er^{3+} ou Eu^{3+} , ainsi que les conditions de synthèse, y compris la formule chimique des composés, la température de calcination et la durée avec la rampe.

Tableau II.1: Récapitulatif des expériences des échantillons pérovskites et grenats cubiques élaborés par la méthode réaction à l'état solide.

Les échantillons synthétisés par la méthode réaction à l'état solide		
Compositions	Température / Durée	Rampe
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1000 °C /15h	5 °C/min
$[(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_{0.98}\text{Er}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1000 °C /15h	5 °C/min
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1150 °C /24h	2 °C/min
$[(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_{0.98}\text{Er}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1150 °C /24h	2 °C/min
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1150 °C /24h 1300°C /24h	2°C/min 5 °C/min
$[(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_{0.98}\text{Er}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1300°C /24h	5 °C/min
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1300°C /24h	5 °C/min
$[(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_{0.95}\text{Er}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1300°C /24h	5 °C/min
$[(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1300°C /24h	5 °C/min
$[(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_{0.95}\text{Er}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1300°C /48h	5 °C/min
$[(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1300°C /48h	5 °C/min
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1450°C /72h	5 °C/min
$[(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_{0.95}\text{Er}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1450°C /72h	5 °C/min
$[(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1450°C /72h	5 °C/min
$[(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_{0.95}\text{Er}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1450°C /72h	5 °C/min
$[(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1450°C /72h	5 °C/min
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1450 °C / 50h	5 °C/min
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1450°C /50h	5 °C/min
GdAlO_3	1000°C /24h	5 °C/min
$(\text{Lu}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1000 °C /24h	5 °C/min
GdAlO_3	1200°C /24h	5 °C/min
$(\text{Lu}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1200°C /24h	5 °C/min

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

$GdAlO_3$	1450°C /24h	5 °C/min
$(Lu_{0.95}Gd_{0.05})_3Al_5O_{12}$	1450°C /24h	5 °C/min
$(Lu_{0.9}Gd_{0.9})_3Al_5O_{12}$	1200°C /16h 1450°C /16h	5 °C/min 5 °C/min
$(Lu_{0.85}Gd_{0.15})_3Al_5O_{12}$	1200 °C /16h 1450°C /16h	5 °C/min 5 °C/min
$[(Lu_{0.98}Gd_{0.02})_{0.98}Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$	1200°C /24h 1450°C /24h	5 °C/min 5 °C/min
$[(Lu_{0.98}Gd_{0.02})_{0.98}Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$	1450°C /72h	5 °C/min
$[(Lu_{0.98}Gd_{0.02})_{0.98}Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$	1450°C /72h	15 °C/min
$[(Lu_{0.98}Gd_{0.02})_{0.98}Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$ nouvelle composition avec l'ajout de LiF	1300°C /15h	2 °C/min
$[(Lu_{0.98}Gd_{0.02})_{0.98}Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$	1450°C /50h	2 °C/min

II.3. Synthèse des pérovskites $LnAlO_3$ et des grenats cubiques $Ln_3Al_5O_{12}$ (Ln : Gd et Lu) par la méthode de trempe

La méthode de trempe vise à obtenir des structures déséquilibrées (hors d'équilibre), que ce soit à l'échelle cristalline ou microscopique, dans les conditions spécifiques où elles sont requises. Le principal mode de traitement thermique implique la modification de la structure et des propriétés de l'alliage par un processus de chauffage à une température donnée un maintien à cette température, suivi d'un refroidissement à une vitesse plus ou moins accélérée et d'une trempe dans l'eau, l'huile ou l'air [59].

II.3.1. Trempe à l'air

La trempe à l'air est la méthode la plus simple à mettre en œuvre, et elle est particulièrement adaptée aux aciers à outils ayant une bonne trempabilité. Cependant, il convient de noter que plus la vitesse de refroidissement est rapide, plus le risque de déformation est élevé. Le refroidissement rapide par trempe ne permet pas la germination ou la croissance des nouvelles phases. La diffusion à longue distance, nécessaire pour la séparation du carbone et des éléments d'alliage, nécessite plus de temps pour produire un effet significatif [63], [64].

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

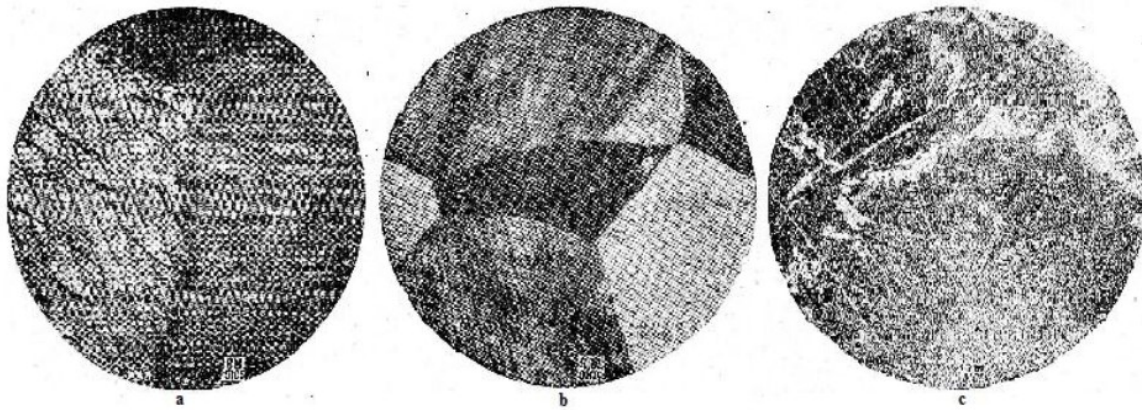


Figure II.5. Différentes structures trempées : a) à l'air à 860 °C, b) à l'huile à 775 °C c) à l'eau à 400 °C [63].

La trempe repose sur les principes suivants [65] :

- Maintenir une phase moins stable à des températures plus basses qu'à des températures plus élevées lors d'un processus de refroidissement suffisamment rapide, ce qui empêche sa transformation en structure d'équilibre. Eviter certaines transitions qui conduisent à des structures d'équilibre qui n'ont pas le temps de se produire lors d'un refroidissement trop rapide, favorisant ainsi d'autres transitions, généralement hors d'équilibre.

La trempe est effectuée dans le but de :

- Maintenir les éléments en état de sursaturation pour augmenter la résistance mécanique ou les préparer à un revenu ultérieur, qui consiste la base du durcissement par précipitation de nombreux alliages.
- Obtenir une phase hors d'équilibre plus favorable que la structure d'équilibre, soit en conservant la phase initiale (par exemple, la rétention de l'austénite par recuit dans les aciers inoxydables), soit par des transformations déséquilibrées (par exemple, la formation de martensite des aciers).

II.3.2. Trempe à l'eau

L'eau est le moyen de refroidissement le moins coûteux et, dans la pratique courante, elle offre un refroidissement très efficace. Cependant, il est important de noter que la vitesse de refroidissement n'est pas constante pendant la trempe à l'eau. L'eau présente l'avantage de nettoyer les surfaces et d'améliorer les échanges thermiques. Lorsque la géométrie de la pièce le permet, l'eau peut facilement créer des bulles de vapeur piégées, ce qui ralentit localement

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTÉRISATION

le refroidissement du métal. Si la température de l'eau augmente, sa capacité de refroidissement diminue considérablement, ce qui rallonge le temps nécessaire pour atteindre la température désirée [63].

Par conséquent, une trempe à l'eau réussie nécessite une surveillance constante des éléments suivants :

- La température de l'eau.
- L'agitation des pièces dans l'eau.
- Le cycle de l'eau et, le cas échéant, son renouvellement.

II.3.3. Trempe à l'huile

Il existe plusieurs types d'huiles de trempe, comprenant :

- les huiles de base (minérale ou synthétique).
- Les additifs, qui visent à modifier la capacité de refroidissement, ou à améliorer certaines propriétés (notamment la résistance à l'oxydation). Lors de la trempe à l'huile, la vitesse de refroidissement n'est pas constante. Elle est maximale lorsque la température de surface de la pièce est encore élevée, généralement, entre 400 et 600 °C, selon le type de l'huile utilisée. Cela signifie que la vitesse de refroidissement à l'huile est plus lente que celle de la trempe à l'eau correspondante. En outre, lorsque la température augmente, la viscosité de l'huile diminue [64].

II.3.4. Préparation des pastilles des grenats cubiques et pérovskites

Les matières premières sont pesées selon une stœchiométrie souhaitée de 3 :5 pour former la phase grenat cubique $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et 1 :1 pour les pérovskites LnAlO_3 avec (Ln : Lu, Gd).

II.3.4.1. Préparation des pastilles

Après la pesée, ces matières sont comprimées en pastilles au Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire (LCPMM), à l'université Saad Dahleb, Blida1.

La méthode de trempe exige l'utilisation des pastilles compactes ayant de bonnes propriétés mécaniques, Pour cela, les poudres d'oxydes sont compactées sous une pression uniaxiale de 5 Kbar à l'aide d'une presse mécanique (pastilleuse). Les pastilles ainsi préparées sont conservées dans l'étuve à 100 °C en vue d'un traitement thermique.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION



Figure II.6: Ensemble de moulage des pastilles.

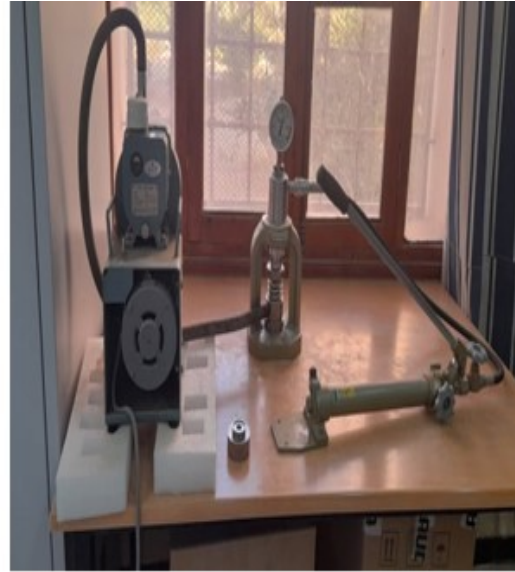


Figure II.7: Presse à pastiller.

II.3.4.2. Chauffage des pièces pastillées

La première étape de chaque traitement thermique consiste à chauffer les pastilles à la température requise. Lorsqu'il s'agit de chauffer un échantillon décomposé ou en état métastable, ce processus doit être effectué très lentement, sur plusieurs dizaines d'heures, afin d'obtenir une grande dureté et d'améliorer la résistance, etc...

Par exemple, lors de la formation de la phase grenat cubique à base de gadolinium ($Gd_3Al_5O_{12}$), cette phase se décompose en deux phases, à savoir le pérovskite ($GdAlO_3$) et l'alumine (Al_2O_3), dans la plage de température entre 1300 et 1500°C [7]. Pendant cette plage de température, le matériau est maintenu à la température requise jusqu'à la fin du chauffage, c'est-à-dire jusqu'à ce que les phases se soient transformées. Ensuite, le matériau est soumis à un refroidissement rapide lors de trempe. La figure II.8 présente des images des poudres pastillées respectant les stœchiométries de 1 : 1 pour les pérovskites $LnAlO_3$ et de 3 : 5 pour les grenats cubiques ($Ln_3Al_5O_{12}$) avec Ln représentant Gd et Lu.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

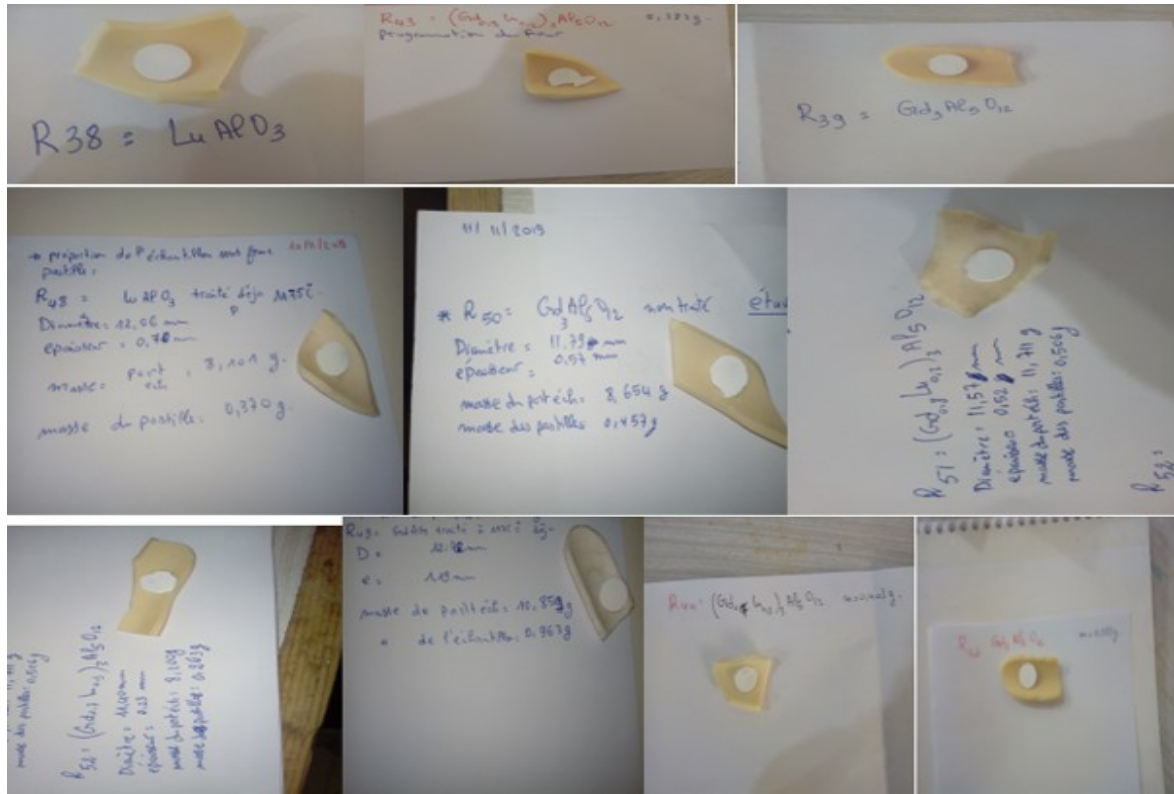


Figure II.8. Les pastilles des pérovskites et grenats cubiques avant la trempe.

II.3.4.3. Refroidissement des pièces pastillées

Le choix du régime de refroidissement dépend principalement de la structure souhaitée. On vise généralement un refroidissement rapide pour augmenter la productivité, mais il est essentiel de prendre en compte les risques de fissuration et de déformation des pièces. Le refroidissement peut être effectué dans des bains utilisant de l'eau ou de l'air. Le milieu de trempe doit garantir un refroidissement uniforme sur toute la section des pastilles [65]. Les figures II.9 et II.10 montrent les pastilles traitées et trempées pour un refroidissement à l'air ou dans l'eau.

Les différentes étapes de synthèse des matériaux pérovskite à base de lutécium LuAlO_3 (LuAP) des matériaux grenats à base de gadolinium $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (GAG), ainsi que des phases GAG stabilisées avec 20 et 30% de lutécium, sont présentées dans la figure II.9. Ces échantillons n'ont pas soumis à un thermiquement thermique. En revanche, la figure II.10 montre des échantillons de la même composition après calcination à différentes températures et rampes de chauffage, avec deux milieux de trempe différents : l'air et l'eau.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION



Figure II.9. Les différentes étapes de refroidissement des pastilles de LuAlO_3 , $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec $x=0.2$ et 0.3 élaborés par la méthode de trempe.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION



Figure II.10. Les pastilles après la trempe dans l'air et l'eau avant et après le broyage.

Le tableau II.2 résume toutes les expériences réalisées par la méthode de trempe pour étudier la stabilité des phases métastables, telles que les pérovskites à base de lutécium $LuAlO_3$ et les

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

grenats cubiques à base de gadolinium $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ainsi que les composés grenats cubiques stabilisés par Lu de formule chimique $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Tableau II.2 : Récapitulatif des expériences des échantillons pérovskites et grenats cubiques synthétisés par la méthode de trempe.

Les échantillons synthétisés par la méthode d trempe					
Composition (Pastilles)	Température °C/ durée (h)	Rampe (°C/min)	Milieu de trempe	Diamètre (mm)	Epaisseur (mm)
LuAlO_3	1175/99h	5 °C/min	Trempé dans l'eau	~12	~0.5
LuAlO_3	1450/80h	5 °C/min	Trempé dans l'eau	~12	~0.5
$\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1450/99h	5 °C/min	Trempé dans l'eau	~12	~0.5
$\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1300/72h	2 °C/min	Trempé dans l'air	~12	~0.5
$\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1300/72h	2 °C/min	Trempé dans l'eau	~12	~0.5
$\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1450/ 72h	5 °C/min	Trempé dans l'eau	~12	~0.5
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1450/72h	2 °C/min	Trempé dans l'eau	~12	~0.5
$(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1300/72h	2 °C/min	Trempé dans l'eau	~12	~0.5
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1450/72h	5°C/min	Trempé dans l'eau	~12	~0.5
$(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1450/60h	5 °C/min	Trempé dans l'eau	~12	~0.5

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

II.4. Synthèse des grenats cubiques $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; Ln : (Gd+Lu) par la méthode de co précipitation

La synthèse par voie chimique, précisément par la méthode co précipitation est utilisée pour obtenir des phases stables des composés grenats cubiques $(\text{Gd}, \text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ multi-composants. Cette méthode implique la préparation des solutions contenant divers précurseurs sachant que : des nitrates de gadolinium, de lutécium et d'aluminium. Ensuite, ces solutions sont rendues insolubles par l'ajout d'ammoniaque (ou de ses dérivés), de bases fortes comme la soude, ou de composés comme l'urée, entraînant la formation d'hydroxydes ou de carbonates [17], [66].

Le processus de synthèse comprend deux étapes :

- 1- Préparation des précurseurs sous forme nitrates de gadolinium et lutécium.
- 2- La synthèse par la co précipitation des matériaux grenat de type $(\text{Gd}, \text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

II.4.1. Préparation des précurseurs : nitrates de gadolinium et nitrates de lutécium

Selon les références [67], et [68], les nitrates de gadolinium $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ et les nitrates de lutécium $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ ont été synthétisés en dissolvant la quantité nécessaire de Gd_2O_3 et Lu_2O_3 respectivement dans de l'acide nitrique, chauffés à $T = 80^\circ\text{C}$. Ces réactions chimiques sont obtenues selon les équations suivantes :



Après ces étapes, les deux produits finals sont sous forme gélatineux, ce qui a conduit à les placer dans l'étuve à une température de $T = 60^\circ\text{C}$ pendant 24 heures pour sécher les précurseurs, à savoir les nitrates de gadolinium et de lutécium, avant de les utiliser afin de synthétiser la phase grenat $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Cette étape est essentielle en raison de la nature hygroscopique de ces composés, qui tendent à s'hydrater et à former des nitrates de gadolinium $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ et des nitrates de lutécium $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$, en réagissant fortement avec l'atmosphère.

Les différentes étapes de préparation des nitrates de gadolinium et de lutécium sont présentées dans la figure II.11.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION



Figure II.11. Les différentes étapes de préparation de $Gd(NO_3)_3$ et $Lu(NO_3)_3$.

II.4.1.1. Les précurseurs utilisés

Nitrate de gadolinium $Gd(NO_3)_3$: est un solide blanc obtenu en préparant l'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 dans l'acide nitrique HNO_3 , selon la stœchiométrie souhaitée. Ce sel est soluble dans l'eau. Comme tous les nitrates, le nitrate de gadolinium un agent oxydant.

Nitrate de lutécium $Lu(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_3$: est un solide hydraté préparé en faisant réagir l'oxyde de lutécium Lu_2O_3 avec l'acide nitrique HNO_3 , comme indiqué dans l'équation chimique équilibrée. Il est soluble dans l'eau. Les nitrates sont d'excellents précurseurs pour la production de composés de très haute pureté et de certains catalyseurs et nanomatériaux.

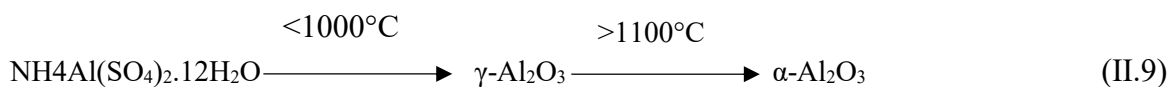
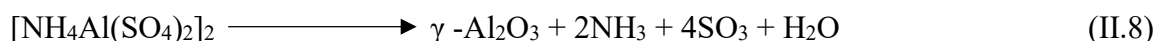
CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

II.4.1.2. Les différentes sources d'aluminium

Il existe plusieurs types des précurseurs à base d'aluminium. Parmi ces précurseurs les nitrates et sulfates d'aluminium qui sont utilisés dans la littérature pour la synthèse des matériaux grenat élaborés par la méthode co précipitation. Les nitrates d'aluminium et les sulfates d'aluminium de formule chimique $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ respectivement sont solubles dans l'eau et dans l'éthanol.

Nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) : il s'agit d'un solide cristallin blanc qui a une décomposition rapide en milieu humide. Il est obtenu en dissolvant de l'aluminium ou de l'hydroxyde d'aluminium dans de l'acide nitrique dilué, suivi de la cristallisation.

Sulfate d'aluminium et d'ammonium $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: il s'agit d'un sel de sulfate double cristallin blanc, généralement sous forme de dodécahydrate. Il est utilisé en petites quantités dans diverses applications spécialisées. Les équations (II.8) [69] et (II.9) [70] décrivent la transformation du sulfate en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lors de la calcination, ou il se convertit en forme plus stable présenté par l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



II.4.1.3. Les agents chimiques

Hydroxyde de potassium KOH : il s'agit d'une base solide largement utilisée dans la fabrication de produits chimiques inorganiques à base de potassium, ainsi que dans d'autres industries nécessitant un agent fiable pour le contrôle du pH.

Bicarbonate d'ammonium (AHC) : c'est un sel de formule chimique NH_4HCO_3 , Il est soluble dans l'eau et peut se décomposer thermiquement pour produire l'ammoniac (NH_3), du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O).

II.4.1.4. Les différentes voies de la méthode co précipitation

La méthode de co précipitation de chimie douce peut être réalisée en deux voies, en modifiant la manière de verser l'agent précipitant ou les précurseurs sont ajoutés. Ces différentes façons de versement jouent un rôle plus important pour obtenir à un précipité plus cohérent [71]. Ces deux voies sont les suivantes :

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

II.4.1.4.1. La voie normale ou directe (normal strike : NS) : dans cette approche, l'agent précipitant est ajouté goutte à goutte dans la solution des précurseurs contenant les cations mixtes.

II.4.1.4.2. La voie inverse ou indirecte (reverse strike RS) : dans cette manière inverse, la solution des cations mixtes est ajoutée goutte à goutte à la solution de précipitant.

II.4.2. Synthèse des matériaux grenats de type $(\text{Gd}, \text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ par co précipitation

Après la préparation des nitrates de gadolinium $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ et nitrates de lutécium $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$, ainsi que l'existence d'une source commerciale d'aluminium (nitrate ou sulfate), l'étape suivante consiste à effectuer la synthèse par co précipitation des phases grenat cubiques de formule chimiques : $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec $x=0.2$ et 0.3 , Le précipité est obtenu en utilisant une base comme : KOH , NH_4HCO_3 [1] etc. L'agitation est assurée à l'aide d'un barreau aimanté placé à l'intérieur du récipient contenant le liquide à homogénéiser. Les particules ou les impuretés non dissoutes dans les solutions ont été éliminées à l'aide d'un papier filtre. Après la filtration, on utilise généralement l'étuve pour sécher les produits résultants, ces tout étapes avant la calcination des poudres obtenues.

Dans ce travail, les matériaux grenat cubique $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ont été synthétisé par la méthode de co précipitation. Le protocole de synthèse utilisé pour cette technique est détaillé ci-dessous :

II.4.2.1. Le protocole expérimentale 1

Les précurseurs utilisés pour synthétiser les nanoparticules par la méthode co précipitation sont les nitrates (nitrate de gadolinium $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, nitrate de lutécium $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ et nitrate d'aluminium nonahydraté $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, L'hydroxyde de potassium KOH a été utilisé comme agent réactif responsable à la précipitation.

Les masses des précurseurs, calculées en respectant la stœchiométrie, sont solubles dans 60 ml d'eau distillée dans un bécher, puis la solution des sels métalliques trivalents a été mélangée sous agitation magnétique pendant 20 min et chauffée à une température $T=60^\circ\text{C}$, (figure II.12). La solution de base (KOH) a ensuite été ajoutée goutte à goutte à la solution des sels métalliques (en mesurant le pH). L'ajout de base (KOH) est arrêté lorsque le pH était atteint 11, et l'est maintenu sous agitation à 100°C pendant 2 heures. Le produit final a été lavé plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH neutre de 7. Ensuite, le produit

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

recupéré est séché dans l'étuve pendant 24 heures. La poudre obtenue est broyée et calcinée à une température $T = 1000, 1150, 1300$, et $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4 heures.

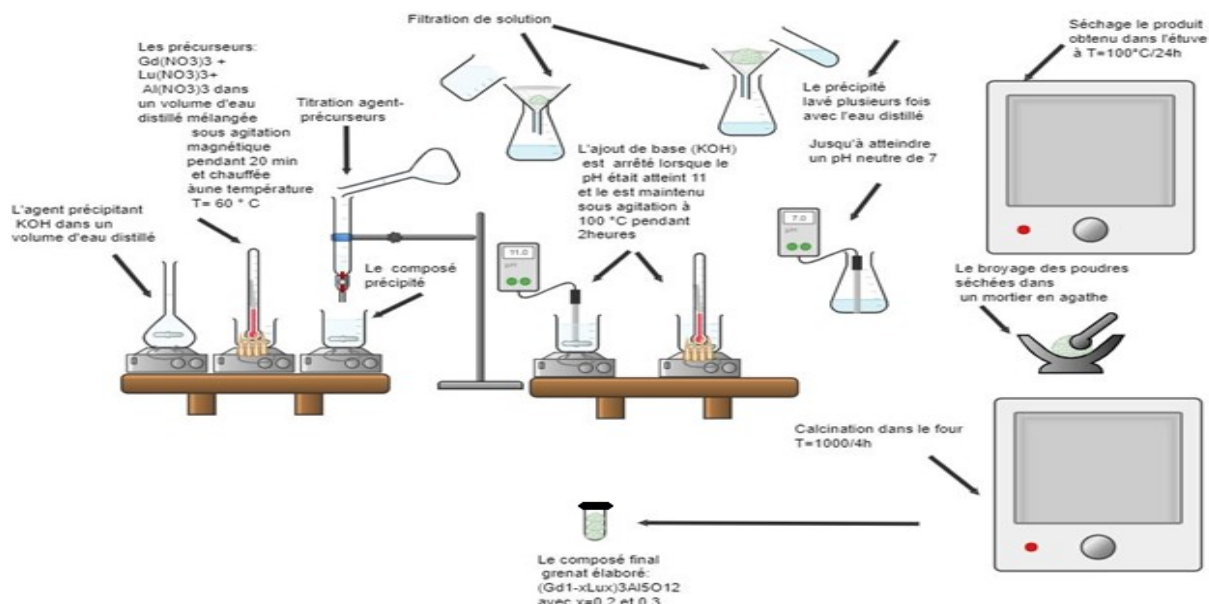


Figure II.12. Schéma présentatif des différentes étapes utilisées de protocole expérimentale 1 de la synthèse par la méthode de co précipitation.

La figure II.13 montre l'organigramme de synthèse des matériaux grenat à base de lutécium et de gadolinium, résumant toutes les étapes de protocole expérimentale 1.

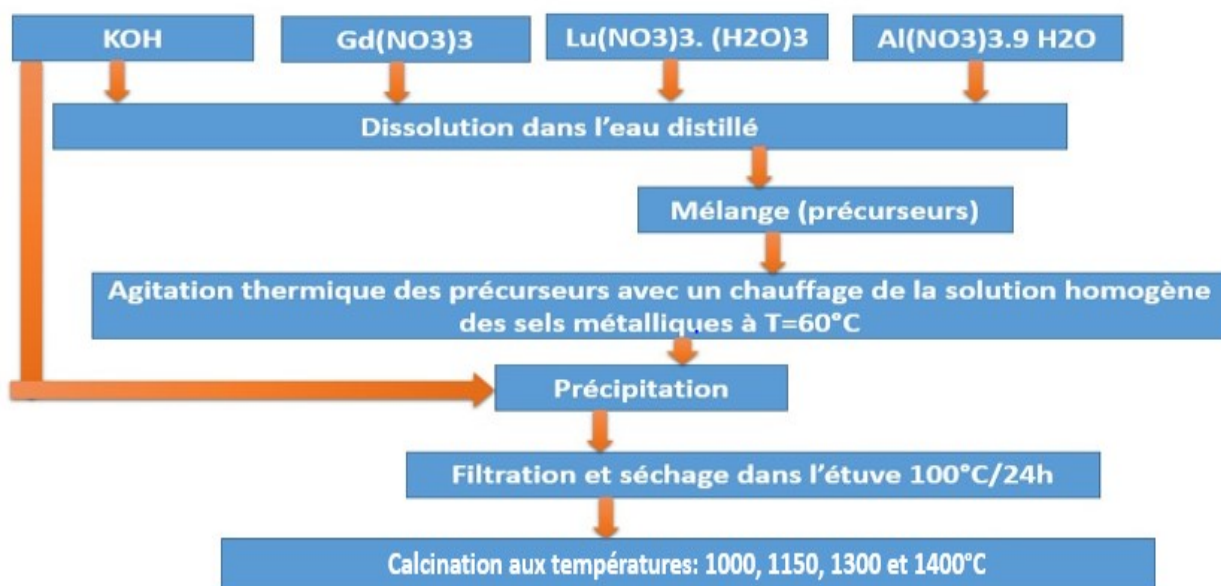


Figure II.13. Organigramme de synthèse des composés $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par la méthode co précipitation de protocole expérimentale 1.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

II.4.2.2. Le protocole expérimentale 2

Dans ce deuxième protocole, l'agent précipitant utilisé est le bicarbonate d'ammonium (AHC) de formule NH_4HCO_3 plutôt que la base KOH. Ce protocole permet de synthétiser des matériaux grenats cubiques $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec une concentration de 20% et 30% de lutécium dans leur chimie, comme représenté par l'équation chimique. Le protocole expérimentale 2 implique la préparation des précurseurs à base des sesquioxydes Gd_2O_3 , et Lu_2O_3 , en les dissolvant dans l'acide nitrique. Les précurseurs résultants sont : $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, avec ($\text{Ln} = \text{Gd}$ et Lu) et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (de volume 100 ml de la solution mixte de sel mère avec une source nitrate d'aluminium et de volume de 150 ml de cette solution mixte mais avec une source sulfate d'aluminium), le précurseur précipité est obtenu par l'addition goutte à goutte des solutions mixte dans un volume de 100 ml d'une solution de bicarbonate d'ammonium de molarité 2 M et 1.5 M respectivement, sous agitation douce au température ambiante. Dans tous les cas, la concentration totale a été maintenue constante à 0,075 M de Gd^{3+} et Lu^{3+} et à 0,125 M de Al^{3+} , de sorte que le rapport atomique (Gd+Lu) : Al de (3 :5) pour former la structure du grenat cubique.

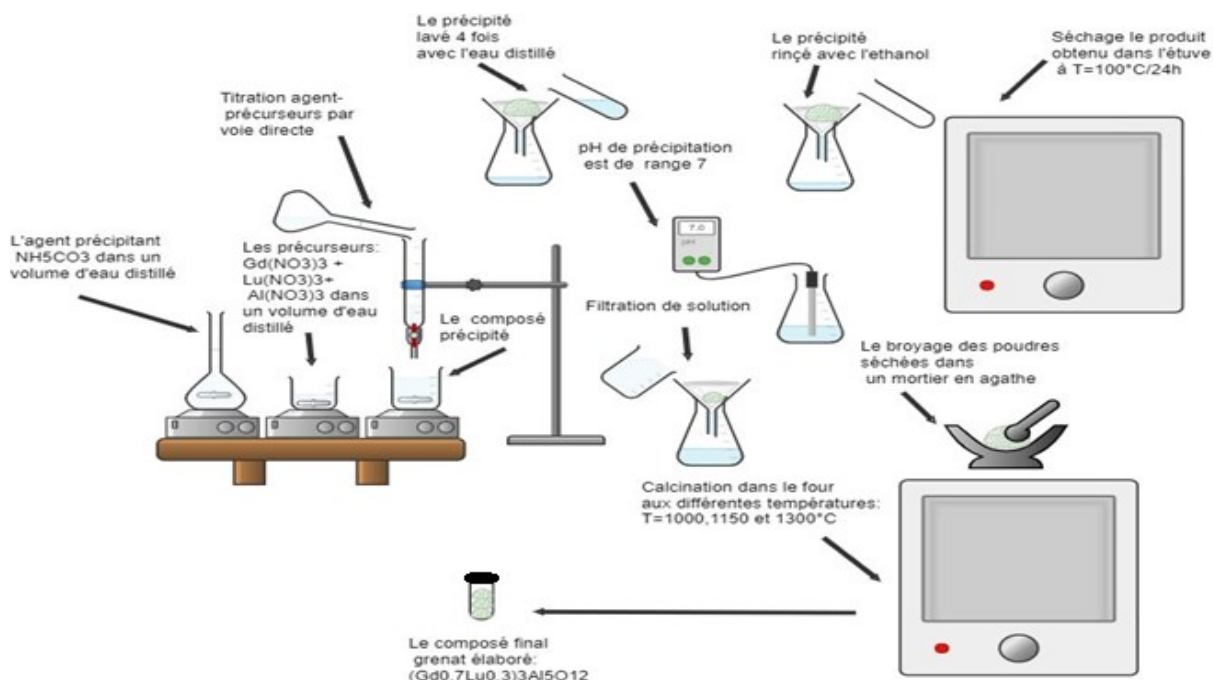


Figure II.14. Schéma présentatif des différentes étapes utilisées de protocole expérimentale 2 de la synthèse par la méthode de co précipitation.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

La teneur en Lu exprimée sous la forme du rapport atomique $x = \text{Lu} / (\text{Gd} + \text{Lu}) \times 100$, est modifiée pour étudier son effet sur les propriétés des précurseurs et des poudres de LnAG résultantes. Le précipité est laissé sous agitation à la température ambiante pendant 30 min, puis récupéré par un papier filtre, lavé à l'eau distillée pour 4 fois, rincé à l'éthanol et séché à l'air à $T=100^\circ\text{C}$ pendant 24 heures dans une étuve. La poudre séchée a été légèrement broyée avec un pilon et un mortier en agate puis calcinée à l'air aux différentes températures prédéterminées à $T = 1000^\circ\text{C}$, 1150°C et 1300°C . Les figures II.14 et II.15 présentent le protocole et l'organigramme de synthèse respectivement des matériaux grenat à base de lutécium et de gadolinium, résumant toutes les étapes de le protocole expérimentale 2.

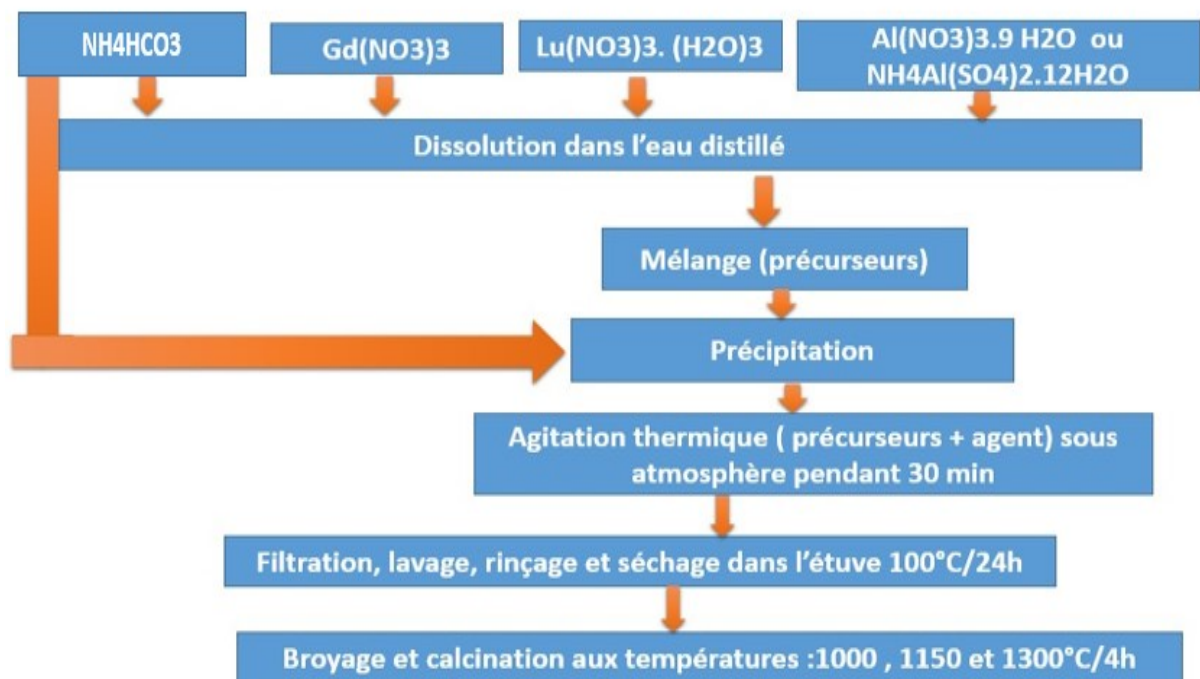


Figure II.15. Organigramme de synthèse des échantillons $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par la méthode de co-précipitation de protocole expérimentale 2.

La figure II.16 présente la synthèse par la méthode de co-précipitation présentée par des images montrant les différentes étapes de la synthèse des poudres $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ en utilisant l'agent bicarbonate d'ammonium (AHC), réalisée par la méthode de coprécipitation dans le protocole expérimentale 2.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION



Figure II.16. Les différentes étapes de synthèse des grenats cubiques $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par la méthode co précipitation.

La figure II.17 présente les profils de température de calcination des matériaux grenat cubique $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par la méthode co précipitation avec la présence de NH_4HCO_3 comme un agent précipitant, calcinés aux différentes températures ($T=1000, 1150, 1300^\circ\text{C}$). Ces profils de température montrent comment les échantillons sont chauffés et maintenus à différentes températures pendant le processus de calcination.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

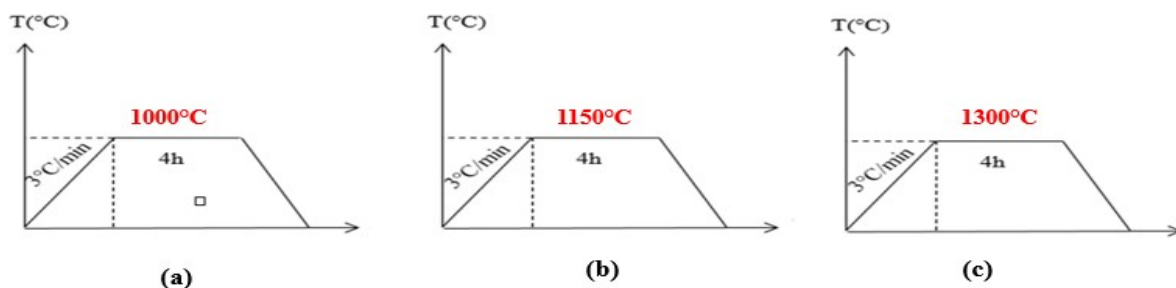


Figure II.17. Les cycles de traitement thermique utilisés pour la synthèse des échantillons $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés avec l'agent NH_4HCO_3

Le tableau II.3 résume toutes les expériences réalisées par la méthode de co-précipitation pour les différents agents chimiques (KOH ou NH_4HCO_3), ainsi que les différentes sources de nitrate ou de sulfate d'aluminium. Il indique également les deux voies de la méthode co-précipitation (directe et inverse) utilisées pour élaborer des matériaux grenat cubiques de formule chimique $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Tableau II.3 : Récapitulatif des différentes conditions expérimentales des échantillons $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ synthétisés par la méthode de co précipitation.

Les échantillons synthétisés par la méthode de co précipitation					
Compositions	Agent précipitant	Source d'aluminium	Mode de versement	Température / Durée	Rampe
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	KOH	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Normal	1000°C/4h	3°C/min
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	KOH	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Normal	1150°C/4h	3°C/min
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	KOH	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Normal	1300°C/4h	3°C/min
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	KOH	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Normal	1400°C/4h	4°C/min
$(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	NH_4HCO_3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Normal	1000°C/4h	3°C/min
$(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	NH_4HCO_3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Normal	1150°C/4h	3°C/min
$(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	NH_4HCO_3	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Inverse	1150°C/4h	3°C/min
$(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	NH_4HCO_3	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Normal	1150°C/4h	3°C/min
$(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	NH_4HCO_3	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Normal	1300°C/4h	3°C/min

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

$(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	NH_4HCO_3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Inverse	1150°C/4h	3°C/min
$(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	NH_4HCO_3	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Inverse	1000°C/4h	3°C/min

Toutes les étapes de la synthèse ont été réalisées au niveau de laboratoire physico-chimique des matériaux inorganiques et leurs applications "LPCMIA", département de physique, université de Saad Dahleb, Blida 1.

II.5. Techniques expérimentales de caractérisation

II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette méthode consiste à exposer l'échantillon à un faisceau de rayons X monochromatique, produisant un rayonnement diffracté, qui est ensuite capturé par un détecteur sous forme d'intensité. Elle sert principalement à identifier des structures cristallines déjà, mais peut également aider à découvrir de nouvelles structures liées à des propriétés catalytiques.

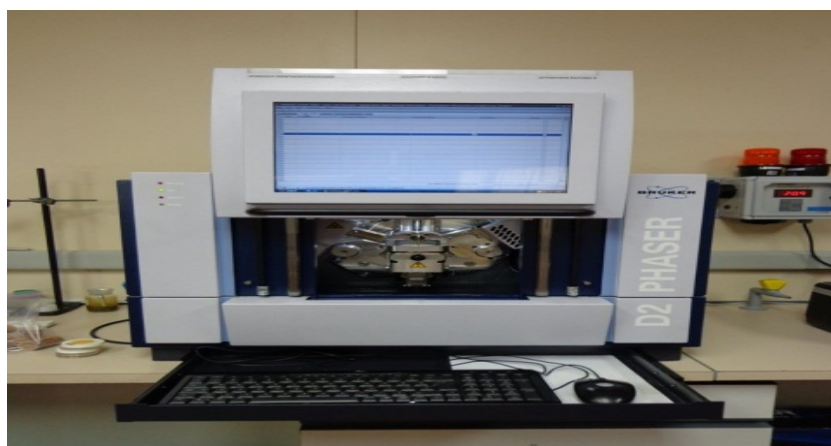


Figure II.18. Appareille de diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X des poudres est une technique de caractérisation largement utilisée pour l'identification de structures cristallines, elle se base essentiellement sur la relation de Bragg [61] :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.10})$$

Tel que :

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

λ est la longueur d'onde du faisceau incident : ($\lambda=1.54\text{\AA}$).

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

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTÉRISATION

θ représente l'angle de Bragg.

II.5.1.1. L'identification structurale par logiciel High Score Plus

La détection des pics de diffraction des rayons X est automatisée via le logiciel high score plus (c'est l'application la plus courante utilisée pour l'identification des espèces cristallines "les poudres" étudiées). La recherche des pics de diffraction dans les diffractogrammes DRX est effectuée automatiquement à partir des bases de données du high score qui traite le spectre pour avoir un spectre lisse à partir de la ligne de base soustrait le fond continu, également de corriger la contribution du rayonnement $K\alpha_2$ ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$), lorsque celle-ci n'est pas éliminée par le monochromateur, corrigeant ainsi la position du maximum d'intensité.

En se basant sur les pics de diffraction les plus intenses, High Score Plus peut identifier les composés cristallins en les comparant à une base de données (fiches JCPDS-ICDD) qui répertorie tous les composés connus et leurs propriétés. Généralement, la composition chimique d'un échantillon n'est pas complètement inconnue, et il est possible de guider le logiciel en fournissant des informations élémentaires ou structurales connues. La figure II.19 montre un modèle expérimental de diffraction des rayons X (DRX) du composé grenat ($Gd_{0.7}Lu_{0.3}$) Al_5O_{12} , traité par le logiciel High Scor Plus pour l'identification de la structure, en le comparant avec la base de données JCPDS convenable.

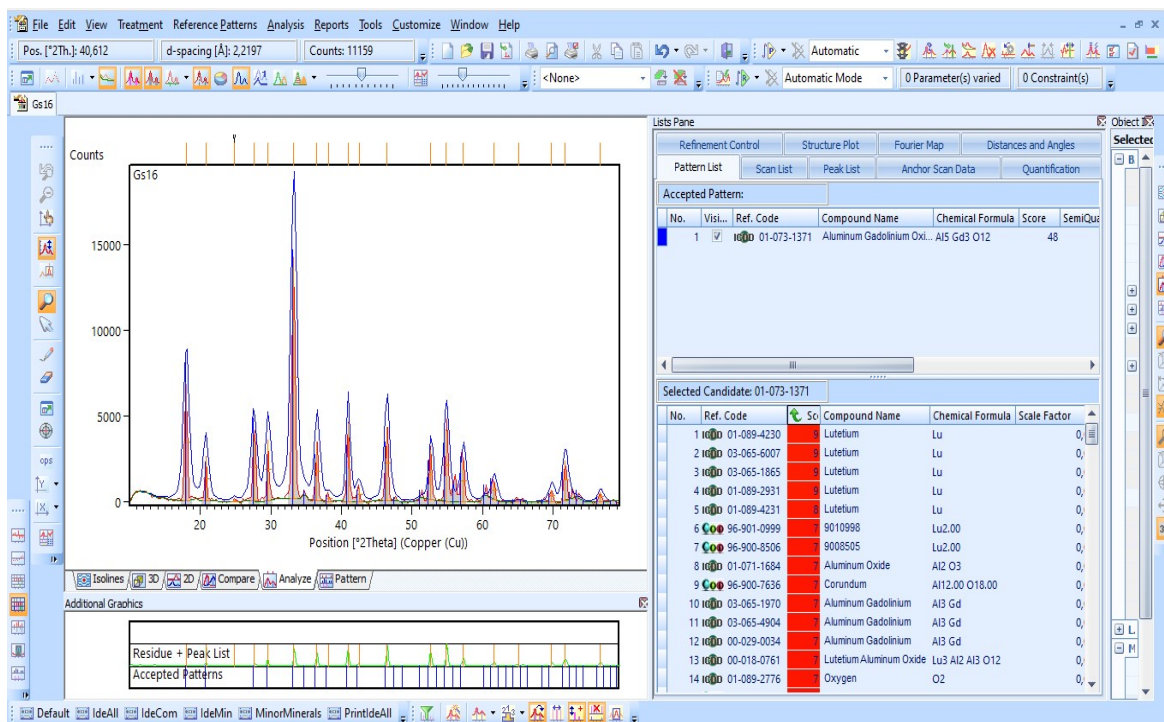


Figure II.19. Exemple d'un traitement du spectre DRX par logiciel High Scor Plus.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

II.5.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FTIR) est une méthode efficace pour caractériser un grand nombre de molécules organiques et inorganiques. Elle est particulièrement utile pour caractériser les clusters synthétisés, car chaque cluster possède une signature distinctive, ce qui permet de déterminer la nature du produit obtenu. La spectroscopie infrarouge fournit des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être utilisée pour identifier les composés étudiés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant des moments dipolaires, génère des spectres présentant des bandes d'absorption, dont les positions sont caractéristiques des liaisons vibrationnelles des composés analysés [58].

II.5.2.2. Préparation des pastilles et appareillage de mesure

La poudre résultante, élaborées par les différentes méthodes de synthèse, est soigneusement mélangée avec un matériau solide non absorbant, en l'occurrence de bromure de potassium (KBr). Le mélange consiste en 2 mg de la poudre broyée combinés avec 198 mg du KBr. Ensuite, ce mélange est comprimé sous haute pression pour former des pastilles. Le choix du bromure de potassium est motivé par sa large plage de transmission.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés au laboratoire de valorisation des technologies des ressources sahariennes "VTRS" à l'université d'EL-OUED, en utilisant un spectromètre de type Shimadzu FTIR-8300, couvrant la gamme de fréquence 400 et 4000 cm^{-1} (figure II.20).

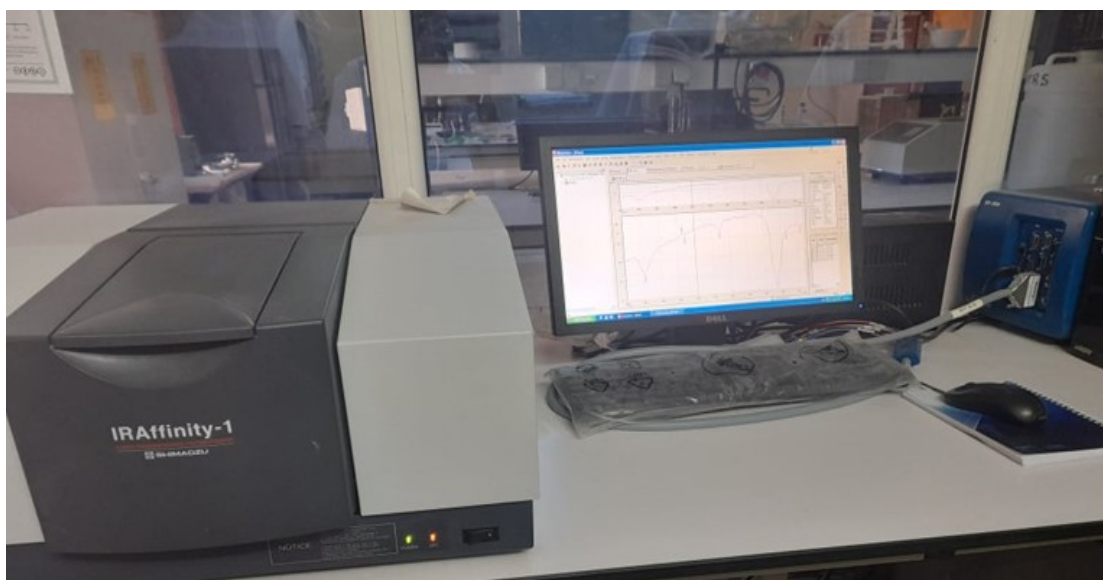


Figure II.20. Photographie du spectromètre Shimadzu FTIR-8300 en mode de transmittance.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTÉRISATION

II.5.3. Spectroscopie Raman

Cette technique, tout comme la spectroscopie infrarouge, explore les états d'énergie vibrationnelles et rotationnelles des molécules pour fournir des informations sur la structure des composés et leur environnement... En spectroscopie Raman, l'analyse se fait en excitant le matériau à l'aide d'une source de lumière monochromatique puissante, généralement un laser. Le matériau réémet ensuite un rayonnement qui est collecté puis analysé par un détecteur approprié, comme illustré dans la figure II.21.

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Lorsque le rayonnement lumineux monochromatique, émis par un laser, interagit avec la matière, une petite fraction des photons est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Il existe deux types de diffusions : élastique et inélastique. Dans le cas de la diffusion élastique, il n'y a pas d'échange d'énergie entre les molécules et les photons incidents, et la longueur d'onde du photon diffusé reste inchangée, ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La diffusion Raman, quant à elle, correspond à la diffusion inélastique des photons incidents par le matériau examiné. Cette diffusion inélastique se produit lorsque l'énergie est échangée entre les photons incidents et les phonons optiques du matériau. On distingue deux cas dans la diffusion Raman : le décalage de Stokes et le décalage anti-Stokes [72].



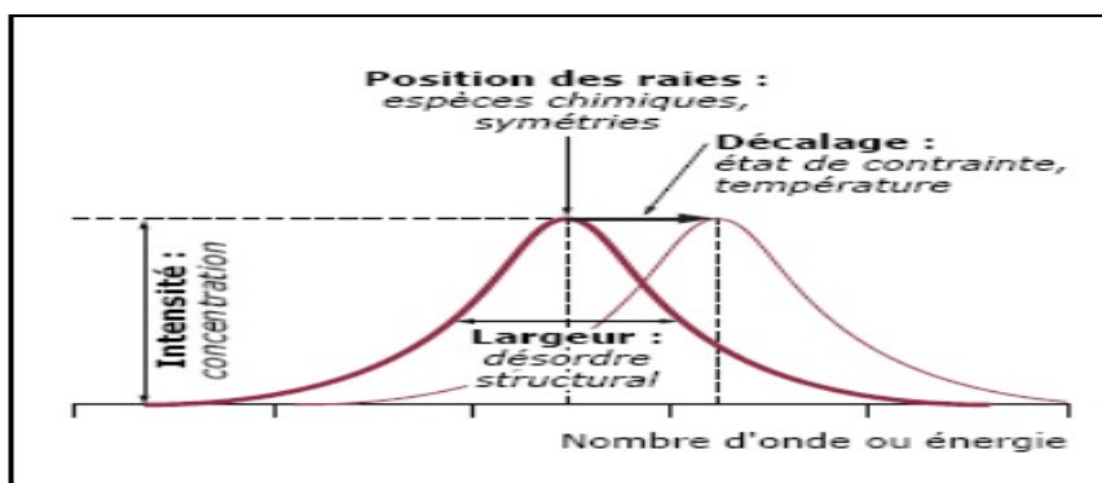
Figure II.21. Micro spectromètre RAMAN de type Horiba Jobin

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTÉRISATION

II.5.3.1. Caractérisations vibrationnelles par Raman des $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Lu}$)

La spectroscopie Raman est une technique puissante pour étudier la structure des composés. Elle fournit des informations sur les propriétés du matériau et l'environnement des atomes, les liaisons interatomiques, la symétrie, et la structure cristalline. Le spectre Raman (figure II.22) est essentiellement une empreinte structurale du composé analysé. Il offre des informations qualitatives et quantitatives sur le matériau :

- 1- La position (fréquence) des pics dans le spectre Raman est caractéristique des vibrations moléculaires et fournit des informations sur les propriétés chimiques du composé.
- 2- La largeur à mi-hauteur des pics peut indiquer un certain degré de désordre structural dans le matériau.
- 3- L'intensité du pic est directement liée à la concentration des espèces détectées.
- 4- Le décalage de fréquence des pics peut varier en fonction des contraintes et de la température auxquelles le matériau est soumis.



II.22. Différentes informations données par la spectroscopie Raman [73].

La spectroscopie Raman consiste à adresser une lumière monochromatique à l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. Les informations obtenues à partir de l'analyse des spectres Raman sont caractéristiques des vibrations moléculaires au sein de l'échantillon. Dans cette étude, la spectroscopie Raman a été réalisée dans la gamme de fréquence de $100\text{-}950\text{ cm}^{-1}$. Deux lasers d'excitation ont été utilisés : un laser à diode avec une longueur d'onde de 785 nm , et un laser à gaz He-Ne à 633 nm , qui se situe dans le domaine du spectre électromagnétique visible et proche infrarouge. Les lasers à diode présentent des avantages

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

tels que de leur stabilité, leur faible coût, leur compacité et la réduction des interférences liées à la fluorescence de fond [74]. Les lasers He-Ne historiquement les premiers lasers à gaz démontrés, ont été choisis pour des applications dans le domaine visible du spectre en raison de leur meilleure cohérence et qualité de faisceau par rapport aux lasers à diode fonctionnant à des longueurs d'onde similaires, et ils sont également économiques.

II.5.4. La photoluminescence (PL)

Cette technique basée sur un phénomène dans lequel les ions luminescents d'un échantillon deviennent excités après avoir absorbé des photons à une longueur d'onde spécifique. Ensuite, ils se désexcitent de manière radiative ou non radiative, émettant ainsi un rayonnement sous forme de fluorescence. La spectroscopie d'émission, ou photoluminescence résolue en temps, est particulièrement utile lorsque l'on souhaite différencier les émetteurs luminescents présent dans une même matrice hôte, mais ayant des durées de vie différentes. Pour cela, la photoluminescence résolue en temps nécessite un laser pulsé [72].

Un dispositif ICCD (Intensified Charge-Coupled Device) est couramment utilisé pour effectuer la photoluminescence résolue en temps. Ce dispositif offre une grande flexibilité et la rapidité d'exécution par rapport aux systèmes plus traditionnels. L'ICCD peut acquérir des spectres en quelques secondes, et l'utilisation de fibres optiques permet d'éliminer la nécessité d'un alignement optique complexe. Dans ce processus, le faisceau laser traverse un diaphragme, passe à travers une lentille convergente ($f_1=250\text{mm}$), puis est focalisé sur la poudre à l'aide d'un prisme. Le support de poudre est incliné de sorte que la lumière incidente soit balayée pour éviter la réflexion de la fluorescence émise.

Le spectrophotomètre utilisé au sein du matériaux laser du Laboratoire de Interaction Lumière Matière (ILM) à l'université Claude Bernard (Lyon, France), est présenté dans la figure II.23.

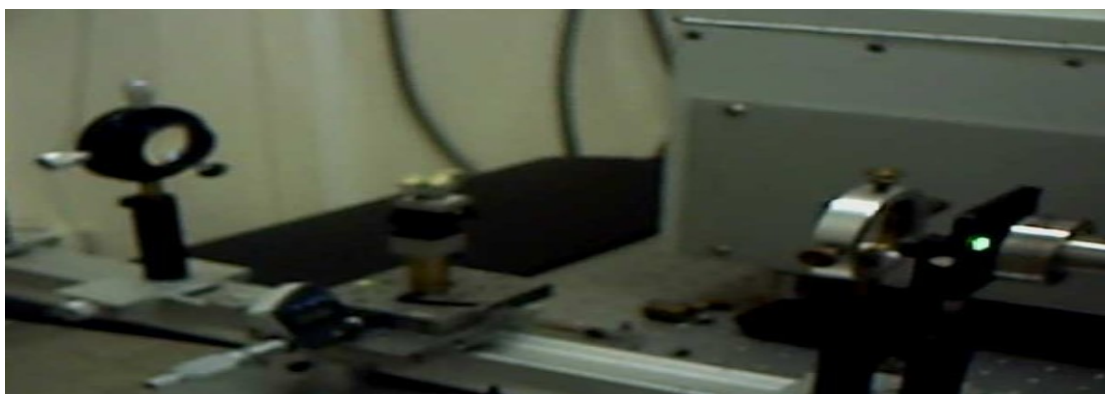


Figure II.23. Spectrophotomètre

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION

II.5.5. Microscope électronique à balayage (MEB)

Microscope électronique à balayage 'MEB' est une technique utilisée pour examiner la topographie de la surface des échantillons. Il fournit des informations sur la structure et la texture de la surface de l'échantillon, permettant de déterminer la taille et la forme des particules individuelles ou des agglomérats en fonction du niveau de grossissement choisi. Cette technique repose sur la détection des électrons secondaires émis de la surface de l'échantillon en réponse à un faisceau d'électrons primaires très fins balayant sa surface. Lors de ces interactions électron-matière, différents types d'électrons peuvent être réémis :

Les électrons secondaires : ils étaient initialement liés aux atomes de la surface et sont émis après avoir absorbé une partie de l'énergie des électrons primaires. Les images obtenues avec ces électrons secondaires montrent la topographie de la surface et fournissent des informations sur la taille des grains et des agglomérats.

Les électrons rétrodiffusés : ils sont générés par l'interaction des électrons primaires avec les noyaux atomiques de l'échantillon. Ce mode électronique permet d'identifier la répartition des différentes phases dans un matériau composite, mais il ne fournit pas d'information sur la topographie de surface. Sauf indication contraire, les microphotographies présentées dans ce rapport ont été obtenues en mode électronique rétrodiffusé [75].

II.5.6. La spectroscopie à dispersion d'énergie EDS

L'analyse EDS, abréviation de Spectroscopie à Dispersion d'énergie, repose sur la détection des photons émis lors de la désexcitation des électrons des atomes sous l'effet d'électrons incidentes. Ce rayonnement X fournit des informations qualitatives et quantitatives sur les éléments chimiques présents dans l'échantillon. Par conséquent, l'analyse EDS permet de déterminer la composition et la distribution des éléments dans l'échantillon. En fonction du mode sélectionné, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire à des points spécifiques (avec un volume d'environ $1 \mu\text{m}^3$) ou de réaliser une analyse en moyenne sur une surface pour former un profil de concentration par une certaine distance ou pour cartographier la composition de la surface [75].

La figure II.24 présente un aperçu de l'équipement utilisé. Le microscope électronique (SEM) avec une tension d'accélération de 15 kV est équipé d'un système de spectrométrie à dispersion d'énergie par rayons X (EDS) permettant de déterminer les composants chimiques, et il est contrôlé par le programme Pro Suit.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTERISATION



Figure II.24. Appareil SEM équipé par un détecteur EDS

II.5.7. Mesure de surface spécifique par la méthode BET (Brunauer-Emmett et Teller)

La méthode BET, basée sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (BET en 1938), permet de mesurer la surface spécifique d'un matériau en déterminant la quantité d'adsorption nécessaire pour former une monocouche à la surface de l'échantillon. Le processus d'adsorption multicouche de gaz à basse température est utilisé dans cette méthode. Les isothermes (BET) sont employées pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant. L'isotherme BET est exprimée par la relation suivante [76] :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.11})$$

V : Volume de vapeurs adsorbé à la pression p par gramme de solide.

P₀ : La pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température expérimentale.

V_m : Le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir complètement la surface solide monocouche d'adsorption.

C : Constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche l'énergie de condensation de l'adsorbat

$$C = \exp \left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right) \quad (\text{II.14})$$

CHAPITRE II : SYNTHÈSE, TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET OUTILS DE CARACTÉRISATION

Avec :

H_f : chaleur différentielle (cal).

H_L : chaleur latente d'évaporation (cal).

L'équipement de mesure utilisé pour la détermination de la surface spécifique BET de l'échantillon $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ était le modèle TriStar II3020 d'Instrument Corporation de MICROMERITICS. Il s'agissait d'un ASAP 2020 Plus de l'unité 1 de la version 2.00 avec le numéro de série 3197. Ce dispositif a été employé pour mesurer la surface spécifique en utilisant la méthode d'adsorption d'azote (N_2) à une température de bain analytique de 77 Kelvin (K).

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mené une série de synthèses des matériaux pérovskites (LnAlO_3) ou les grenats cubiques $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, en utilisant les différentes méthodes d'élaboration, notamment la réaction à l'état solide, la trempe et la co précipitation. Chacune de ces méthodes a ses propres exigences en terme de type des produits de base, de géométrie de l'échantillon synthétisé et d'échelle de la poudre résultante. Chaque expérience a été planifiée pour explorer l'évolution de la phase désirée, en modifiant divers paramètres tels la concentration de la solution solide, la température, la durée, la rampe, les différents milieux de trempe pour la méthode de trempe, ainsi que le pH, les différents agents précipitants, la source d'aluminium et la voie de versement dans le cas de la co précipitation. Après la synthèse de ces matériaux, nous avons procédé aux différentes techniques d'analyse : structural par DRX, vibrationnel par FTIR et Raman, optique par photoluminescence, et morphologie par SEM/EDS et BET. A travers de ces analyses on verra prochainement les différents résultats pour évaluer les propriétés des matériaux synthétisés par les voies solides (méthodes réaction à l'état solide et la trempe).

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

III.1. Introduction

Les caractéristiques physiques des matériaux cristallins sont influencées par divers paramètres tels que la composition, la taille ionique, et la méthode de synthèse... Dans ce chapitre, nous explorerons les différentes caractérisations des matériaux pérovskite LnAlO_3 (P) et grenat cubique $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (G), avec Ln représente Gd, Lu ou Y élaborés par les deux méthodes : réaction à l'état solide et la trempe. Il est connu que ces méthodes d'élaboration par voie solide nécessitent des températures de synthèse élevées pour former les matériaux pérovskite et grenat cubique pure [2]. Ces composés non dopés et dopés par des ions activateurs erbium Er^{3+} et europium Eu^{3+} seront examinés pour étudier les propriétés structurales par diffraction des rayons X (DRX), ainsi que les propriétés optiques par FTIR, Raman, et photoluminescence. L'étude de la stabilité des phases étudiées à travers la formation des phases intermédiaires Ln_2O_3 (R) ; $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (M) ; LnAlO_3 (P) et la phase grenat cubique (G) calcinées aux différentes températures sera discuté via les différentes conditions expérimentaux de synthèse.

III.2. Les pérovskites et les grenats élaborés par la méthode de réaction à l'état solide

Suite à la synthèse des matériaux pérovskites et des matériaux grenats cubiques par la méthode réaction à l'état de solide, des caractérisations ont été réalisées afin de déterminer les caractéristiques de ces composés. Les différents résultats des composés élaborés seront présentés et discutés dans les sections suivantes.

III.2.1. L'analyse structural par DRX des composés LnAlO_3 et $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Les résultats de DRX des composés LnAlO_3 et $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborées ont été indexés afin d'identifier la structure cristalline des matériaux obtenue avec tous les changements polymorphiques. Les propriétés structurelles telles que les paramètres de maille, les distances inter réticulaires, les plans (hkl), ainsi quelques caractéristiques structurelles des composés comme les positions atomiques et les groupes d'espace etc.... sont déterminées par l'analyse des diffractogrammes à l'aide de high score plus. Les paramètres de maille ont été calculés par le raffinement Rietveld en comparant le spectre calculé avec le spectre expérimental.

III.2.1.1. Les résultats DRX des composés pérovskites LnAP (LnAlO_3 ; Ln = Gd, Lu et Y)

Afin d'atteindre la monphasée du composé pérovskite à base de gadolinium (GdAlO_3 : GAP), un mélange stœchiométrique de 1 :1 entre Gd_2O_3 et Al_2O_3 a été soumis à plusieurs

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

traitements thermiques nécessitant une longue durée (dizaines heures). La figure III.1 présente le diffractogrammes DRX de GAP, calcinée à différentes températures ($T = 1000, 1200$ et $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$).

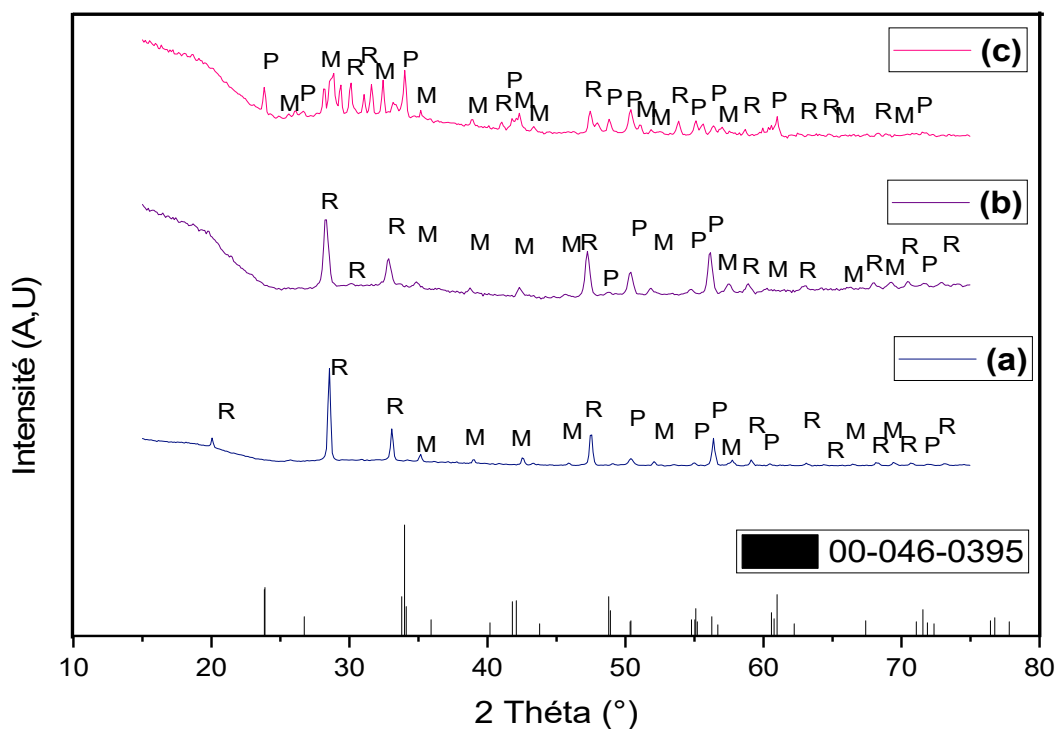


Figure III.1. Diffractogrammes DRX des composés GdAlO_3 calcinés aux différentes températures (a) : $T=1000$, (b) : 1200 et (c) : $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$), élaborés par la méthode réaction à l'état solide.

La figure III.1 illustre l'influence de la température sur la formation de pérovskite. Les figures III.1(a et b), et à $T=1000$ et $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, il est évident que la formation de pérovskite (GAP) n'a pas pu réaliser totalement car la réaction n'est pas complète. On observe que l'apparition des phases $\text{Gd}_2\text{O}_3(\text{R})$ et grenat monoclinique (M) est notable en tant que phases majoritaires. La phase prédominante $\text{Gd}_2\text{O}_3(\text{R})$ n'a pas réagi complètement pour former pérovskite en raison de faible température. Lorsque la température atteint $T=1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figure (III.1.(c))), on observe une disparition partielle des phases (R) et (M) [77]. Le taux d'apparition des pics des phases P augmente, et les pics les plus intenses appartiennent à (P). Le diffractogrammes DRX permet d'identifier clairement la présence de la phase pérovskite GdAlO_3 (JCPDS 00-046-0395), qui cristallise dans une structure orthorhombique de groupe d'espace Pbnm. Selon le diagramme de phase $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, la formation de la pérovskite à base de gadolinium est favorisée en raison de la taille ionique large du gadolinium [16]. Les

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

échantillons élaborés de GdAlO_3 nécessitent l'augmentation de température pour former des phases pérovskites pures.

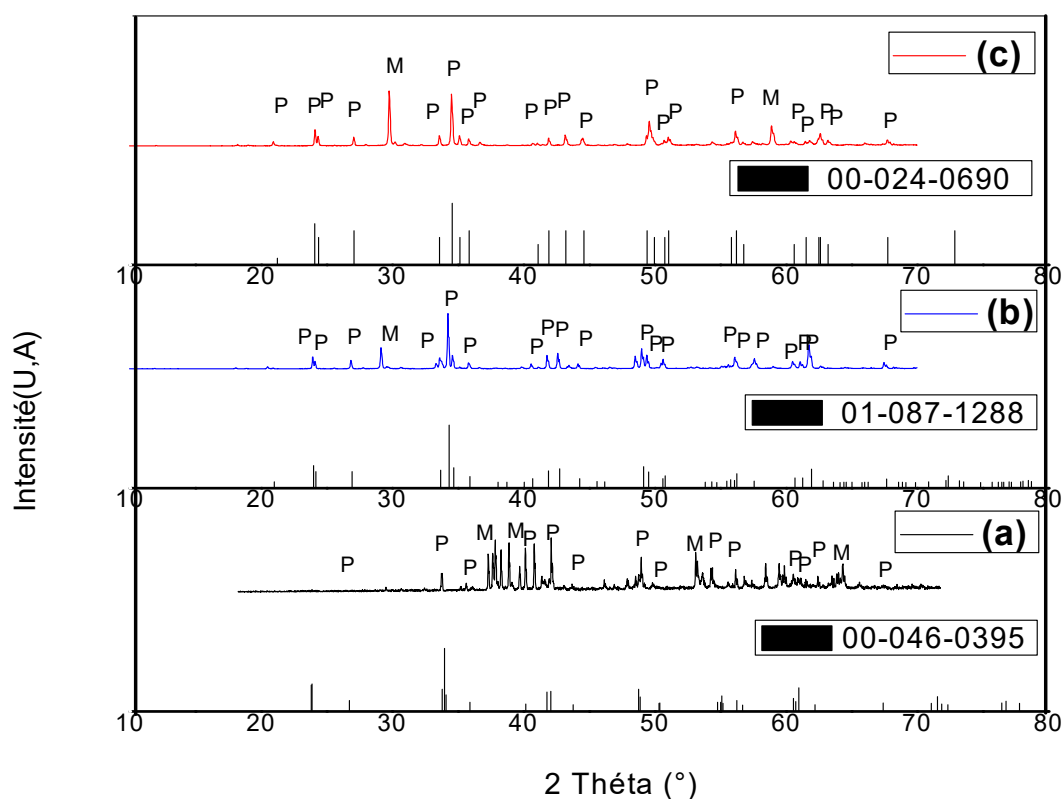


Figure III.2. Diffractogrammes DRX des composés : (a) : GdAlO_3 ; (b) : YAlO_3 ; et (c) : LuAlO_3 synthétisés par la méthode réaction à l'état solide à $T = 1450^\circ\text{C}$.

En se basant sur le diagramme de phase du système Ln_2O_3 , $-\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ln : Gd, Lu, Y), et dans le but de synthétiser des pérovskites LnAP , l'identification des phases pour tous les échantillons à l'aide du high score plus indique la présence de la phase pérovskite à base de lutécium LuAP conformément à la fiche JCPDS 00-024-0690, ainsi que l'apparition de la phase pérovskites à base de l'yttrium YAP selon la fiche JCPDS 01-087-1288. De plus, la pérovskite de gadolinium GdAP est en accord avec la fiche JCPDS 00-046-0395, ou les pics du diffractogrammes appartiennent à la phase LnAP : (Ln : Gd, Lu, Y) du système cristallin orthorhombique, avec l'émergence de deux phases supplémentaires, les sesquioxides Ln_2O_3 et les grenats monocliniques $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, comme le montre la figure III.2 (a, b, et c).

III.2.1.2. Les résultats DRX des composés grenats cubiques $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Ln : Lu, Y et Gd)

III.2.1.2.1. L'effet de température sur la formation des composés $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

Dans le processus de formation des phases grenats d'aluminate de lanthanide (LnAG), Ln : Gd, Lu et Y synthétisées par la méthode réaction à l'état solide aux différentes températures. Les réactions ont conduit à la formation du grenat LnAG, avec l'apparition des phases secondaires $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, LnAlO_3 et $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ en fonction de température de calcination [2].

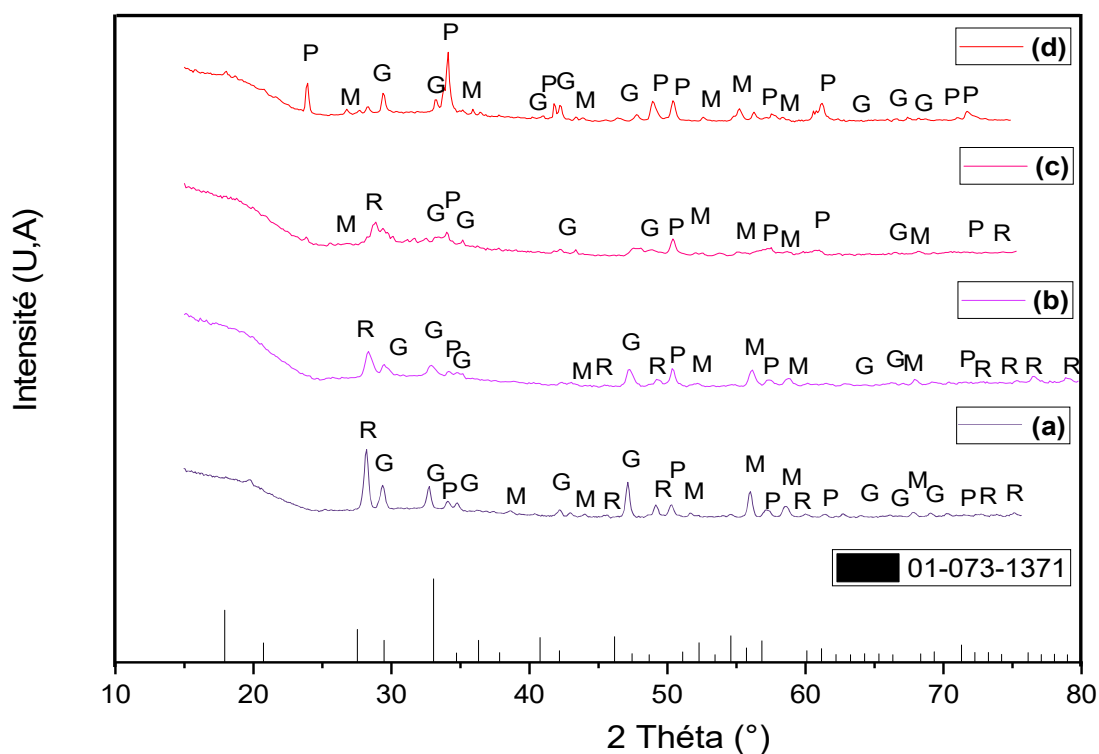


Figure III.3. Diffractogrammes DRX des échantillons $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calcinés aux différentes températures : (a) : $T = 1000$; (b) : 1150 ; (c) : 1300 et (d) : 1450°C .

La figure III.3(a-d) présente les diffractogrammes DRX des composés $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ non dopés élaborés par la méthode réaction à l'état solide. Ces résultats mettent en évidence l'évolution des phases, telles que les sesquioxides Ln_2O_3 , LnAM , LnAP et LnAG , avec Ln : Gd et Lu, en fonction de température de calcination ($T = 1000, 1150, 1300$ et 1450°C). Nous observons au cours de cette étude que la température augmente, la formation des phases pérovskite devient plus prédominante. Pour obtenir la phase grenat cubique $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ par la méthode réaction à l'état solide, il est nécessaire d'augmenter la température de synthèse [2].

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

III.2.1.2.2. L'influence de lutécium dans la solution solide $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0,2-0,3$) calcinés à $T=1450^\circ\text{C}$

Afin d'évaluer l'effet de la présence de lutécium en tant que stabilisateur dans le composé GAG, la figure III.4 (a et b) présente les diffractogrammes DRX en fonction de la teneur de Lutécium pour les échantillons $(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Gd}_{0,7}\text{Lu}_{0,3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calcinés à 1450°C .

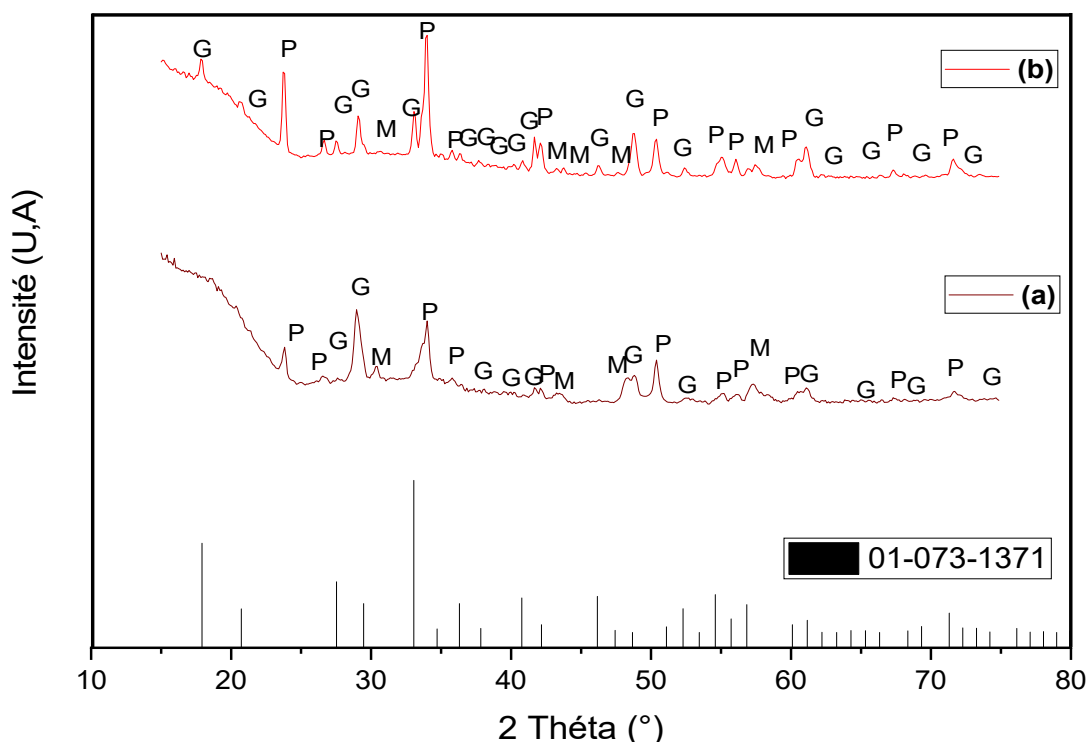


Figure III.4. Diffractogrammes DRX des échantillons : (a) : $(\text{Gd}_{0,7}\text{Lu}_{0,3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et (b) : $(\text{Gd}_{0,8}\text{Lu}_{0,2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et calcinés à $T = 1450^\circ\text{C}$.

La présence des phases R, M et P s'explique par la différence significative de rayon ionique entre le gadolinium ($r_{\text{Gd}} = 1.053\text{\AA}$) et l'aluminium ($r_{\text{Al}} = 0.54\text{\AA}$), d'environ $1\text{\AA}$ dans le grenat $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Cette exigence interdit la formation du grenat cubique, surtout à des concentrations élevées de gadolinium (Gd). Par conséquent, elle favorise la formation des autres structures R, M et P [4], comme illustré dans le diagramme de phase du système binaire $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. On observe également une diminution des intensités des pics les plus marqués des phases (P), et un agrandissement des pics des phases (G) pour $x=0.3$ par rapport à $x=0.2$ (figure III.4). Cette diminution est liée à l'effet compensateur du lutécium (Lu^{3+}) ayant une taille ionique plus faible ($r_{\text{Lu}} = 0.977\text{\AA}$) que Gd^{3+} . Cette substitution donne une taille moyenne de $1,0454\text{\AA}$ pour $x=0.3$ [78], [7], favorisant ainsi une stabilisation relative de la

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

phase (G) par la diminution progressive des phases secondaires. La structure du grenat est plus stable lorsque les ions de terres rares sont plus petits que Gd^{3+} , ce dernier présentant une limite pour la formation de la structure de grenat [2], [56]. Ainsi, en augmentant la température de calcination avec l'augmentation de la teneur en lutécium, la prédominance sera aux phases grenat cubique, qui est en accord avec la fiche JCPDS 01-073-1371. Cette phase cristallise dans un système cubique avec un groupe d'espace Ia-3d et un paramètre de maille d'environ de 12,00 Å, ce qui est proche du rayon ionique de $Tb_3Al_5O_{12}$ [53]. Il est également remarquable que les pics de diffraction correspondant à Al_2O_3 sont absents, car la partie restante d' Al_2O_3 réagit avec les phases intermédiaires R, M, et P pour former du grenat GAG pur à des températures plus élevées pour les composés élaborés par la méthode de réaction à l'état solide [2].

III.2.1.2.3. L'effet de concentration de dopage des composés $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3Al_5O_{12}$ dopés Erbium

La figure III.5 illustre les diffractogrammes DRX des échantillons $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3Al_5O_{12}$ dopés 2 et 5% d'erbium Er^{3+} , après calcination à $T = 1300^\circ C$.

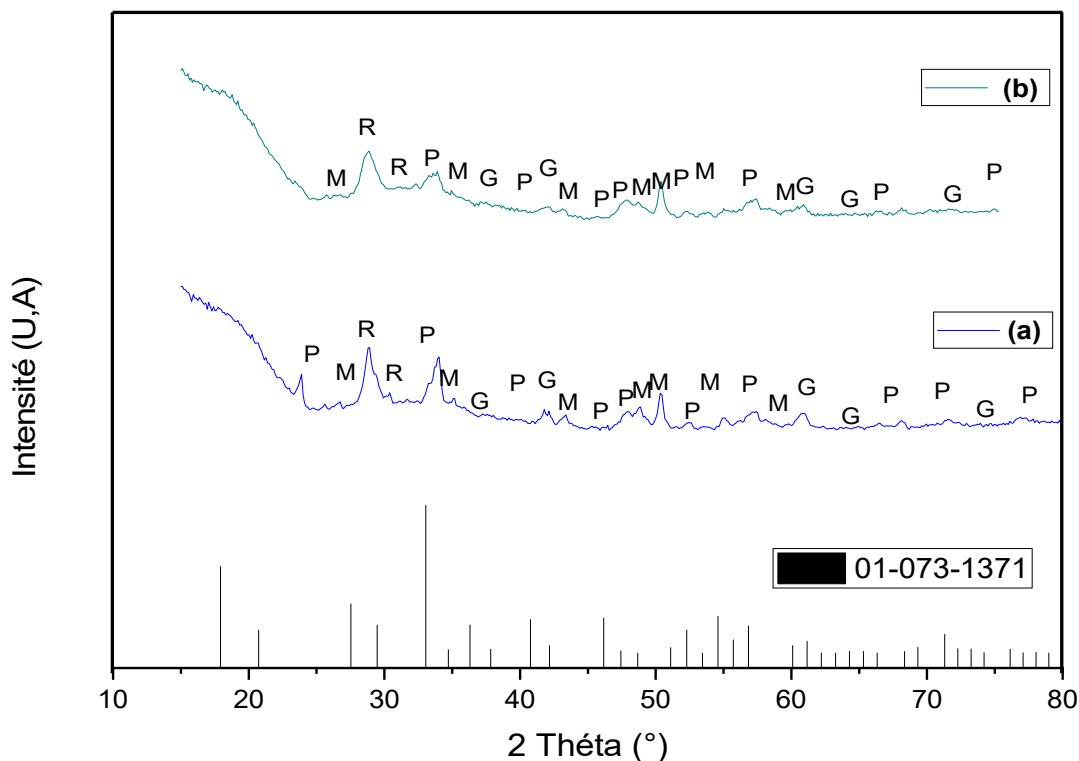


Figure III.5. Diffractogrammes DRX des échantillons $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3Al_5O_{12}$ dopés : (a) : 2 % et (b) : 5% Er^{3+} calcinés à $T = 1300^\circ C$.

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

Ces résultats indiquent que les positions des pics des échantillons dopés 2 et 5% Er^{3+} (figure III.5(a et b)) sont identiques. Cependant, les intensités des phases secondaires R, M et P notamment affaiblies pour le composé dopé à 5%, en comparaison avec celui dopé 2% en Er^{3+} dans la matrice $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Cela met en évidence la contribution de l'erbium Er^{3+} ayant un rayon ionique ($r = 1.004\text{\AA}$) à la stabilisation du grenat GAG, de manière similaire à l'effet observé avec le lutécium (Lu).

III.2.1.2.4. L'effet de l'élément dopant erbium et europium dans les composés $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Dans le but d'observer le comportement structural du grenat en présence d'un élément ayant une taille ionique plus petite que le Gd et un autre ayant une taille ionique plus grande. La figure III.6 présente les composés $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés 5 % d' Er^{3+} (a) et 5% Eu^{3+} (b), calcinés à $T=1450^\circ\text{C}$.

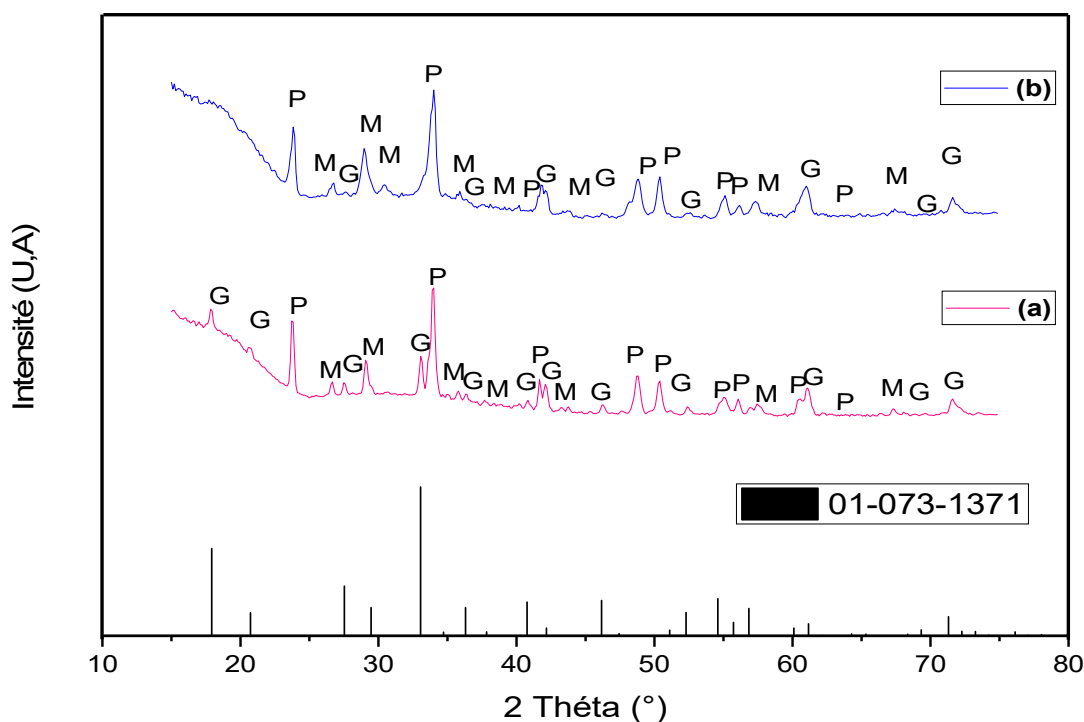


Figure III.6. Diffractogrammes DRX des échantillons $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés : (a) : 5at% Er^{3+} et (b) : 5at% Eu^{3+} calcinés à $T= 1450^\circ\text{C}$.

Les systèmes $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont facilement formé la phase grenat en raison de leur faible rayon ionique dans la coordination 8 [3]. Le choix de la solution solide $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé Eu^{3+} a été fait en vue de la formation de la phase G pure pour obtenir une meilleure performance optique [2]. Les systèmes $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, n'ont pas

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

pu former les phases grenats en raison de la taille ionique de l'élément Gd. En conséquence, on observe une augmentation de la présence des phases pérovskites dans le cas du dopage par l'euprimum, ainsi que la stabilisation de ce composé pour former des phases grenats pures, nécessitant la substitution d'un élément stabilisant avec un rayon ionique plus faible que celui du gadolinium ($r_{Gd} < 1,053 \text{ \AA}$).

III.2.2. Le mode d'action de fluorure de lithium (LiF)

Lors de la synthèse des poudres phosphorescentes $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})Al_5O_{12}$ dopé dysprosium (Dy^{3+}) élaborées par la méthode réaction à l'état solide à haute température, l'ajout de LiF a été démontré comme réduisant la température à $T=1473K$ [62]. Le fluorure de lithium (LiF) a été choisi comme matériau de flux dans le but de diminuer la température de frittage et d'améliorer l'efficacité du phosphore. Ce choix a été implémenté en ajoutant 10 % en poids de LiF aux différentes compositions stœchiométriques. Les composés grenats cubiques et pérovskites élaborés sont : $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{2.97}Dy_{0.03}Al_5O_{12}$, $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{2.94}Dy_{0.06}Al_5O_{12}$, $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{2.91}Dy_{0.09}Al_5O_{12}$, $Gd_{0.98}Dy_{0.02}AlO_3$, $(Gd_{0.78}La_{0.2})Dy_{0.02}AlO_3$ et $(Gd_{0.78}Lu_{0.2})Dy_{0.02}AlO_3$. Le LiF joue un double rôle en accélérant la cinétique de frittage et abaisser la température en limitant également la diffusion du carbone [1].

III.2.2.1. Les composés $[(Gd_{1-x}Lu_x)_{1-y}Eu_y]_3Al_5O_{12}$ où $x=0.2, 0.3, 0.85, 0.9, 0.95, 0.98, 1$ et $y=2$ et 5at% Eu^{3+} sans et avec LiF

Dans le but d'améliorer et de comparer la structure grenat cubique, les composés $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$, avec une teneur de lutécium variable où $x=0.2, 0.3, 0.85, 0.9, 0.95, 0.98, 1$ avec $y=2$ et 5at% sont synthétisés par la méthode réaction à l'état solide calcinés à $T=1450^\circ C$ pendant dizaines des heures, avec l'absence et la présence de 10% LiF. L'indexation des diffractogrammes DRX de ces composés (figure III.7) montre l'apparition des phases (R), (M), (P), et (G). En raison de forte concentration de lutécium. Les composés élaborés sont comparés avec la fiche JCPDS 01-073-1368 correspondant au grenat cubique à base de lutécium $Lu_3Al_5O_{12}$ [79], [80]. La stœchiométrie 3/5 : $(Gd_2O_3 + Lu_2O_3) / Al_2O_3$ de la solution solide permet de former $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$.

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

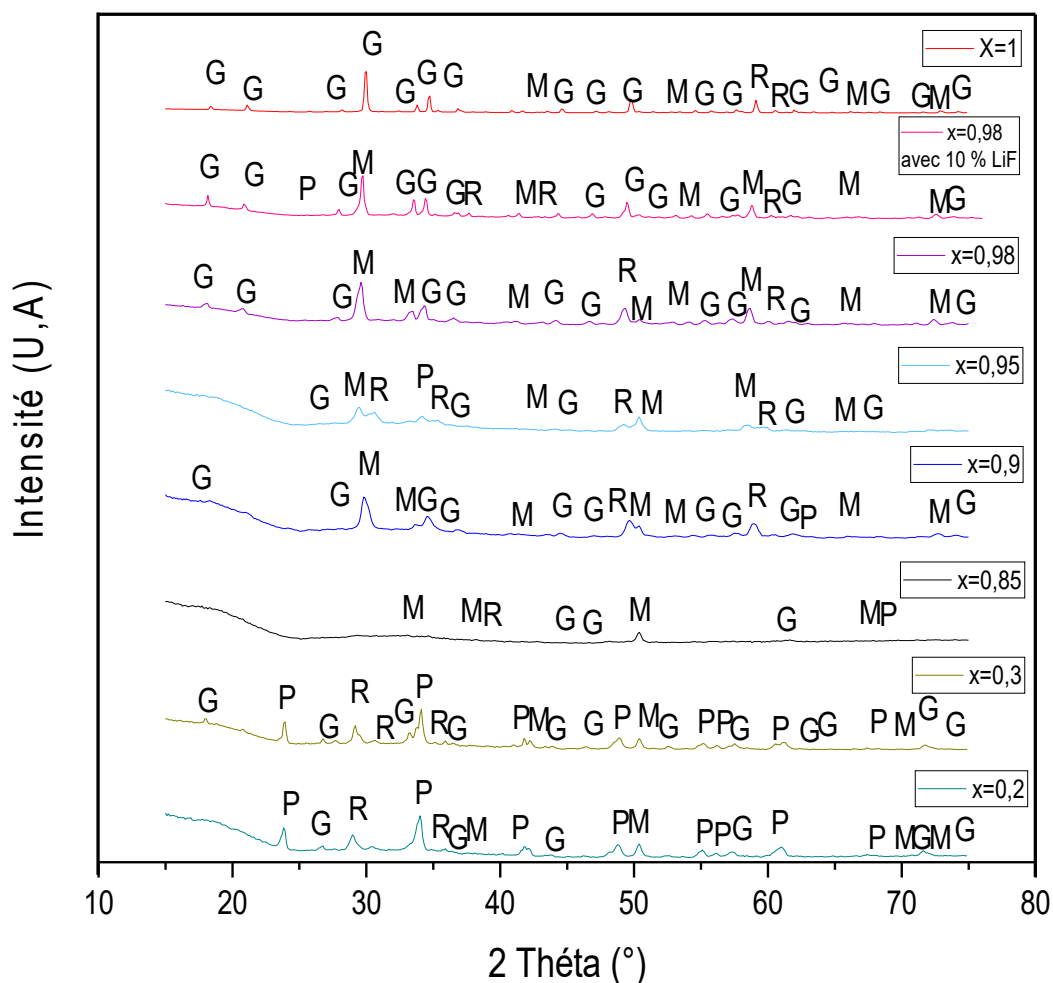


Figure III.7. Diffractogrammes DRX des échantillons $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ où $x = 0.2, 0.3, 0.85, 0.9, 0.95, 0.98, 1$ respectivement, calcinés à $T = 1450^\circ\text{C}$.

On peut remarquer que la plupart des phases les plus intenses sont des pérovskites, à $x = 0,2$, $0,3$, ou la teneur en Gd^{3+} est élevée. En augmentant la teneur en Lu^{3+} , $x = 0,85$ et $0,9$, la solution solide donne la naissance à d'autres phases, telles que (R) et (M) et (G). Si la teneur en Lu est supérieure à $x=0,98$ (avec et sans LiF) et $x= 1$, la plupart des pics sont des grenats à base de lutécium, expliquées par la petite taille de Lu et l'impossibilité de former des pérovskites entre Lu_2O_3 et Al_2O_3 [16]. Ces résultats montrent une multiplicité des phases malgré l'augmentation de la concentration de lutécium. L'ajout de LiF dans l'objet de former la phase grenat à basse température de synthèse, un paramètre très important dans l'obtention de la phase (G) pure synthétisée par la méthode de réaction à l'état solide, qui nécessite généralement une température plus élevée.

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

III.2.3. L'étude vibrationnelle par FTIR et Raman

III.2.3.1. Caractérisations vibrationnelles par FTIR des composés $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; (Ln = Gd, Lu)

III.2.3.1.1. Les composés $\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec (y = 2 et 5at%)

La figure III.8 présente les spectres FTIR des composés $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_{1-y}\text{Er}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec des variations de concentrations $x=0.2-0.3$ et $y=2\%$ et 5% .

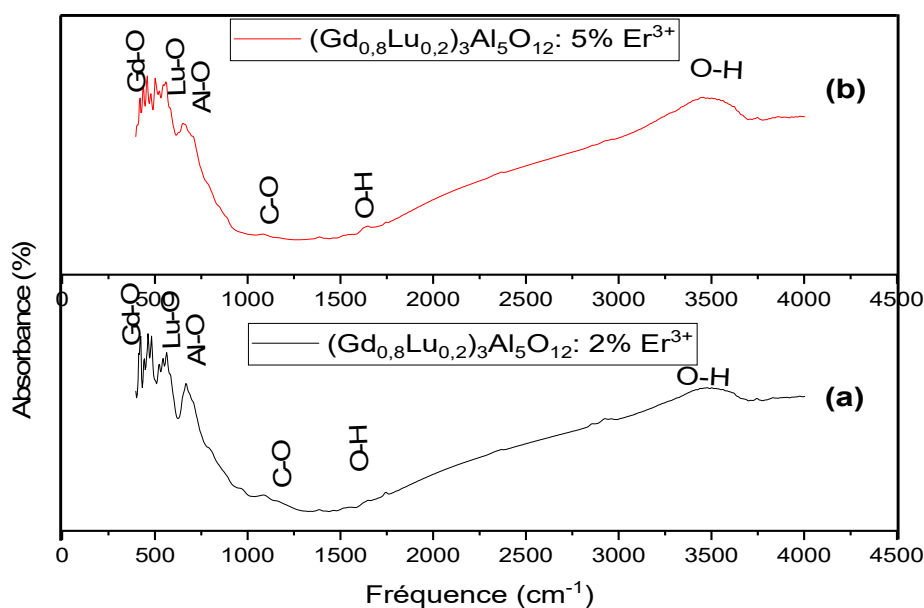


Figure III.8. Spectres FTIR des échantillons de $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés (a) : 2 at% Er^{3+} calciné à $T = 1300^\circ\text{C}$; (b) : 5 at% Er^{3+} calciné à $T = 1450^\circ\text{C}$.

Cette figure montre les bandes caractéristiques de Gd-O et Al-O dans les phases GdAlO_3 et $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, et pour toutes les phases apparues mentionnées précédemment dans l'étude structurale. En raison de la faible différence de concentration de l'élément dopant (2 et 5 at% Er^{3+} dans le composé $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), une légère variation d'intensité ainsi que des faibles décalages des bandes de vibrations [4] sont remarqués.

III.2.3.1.2. Les composés $[(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés 5 at% Eu^{3+} avec (x = 0,2 et 0,3)

Les spectres FTIR des composés $[(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ou $x = 0,2$ et $0,3$, non dopés et dopés 5 at% Eu^{3+} élaborés à $T = 1450^\circ\text{C}$, sont présentés dans la figure III.9.

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

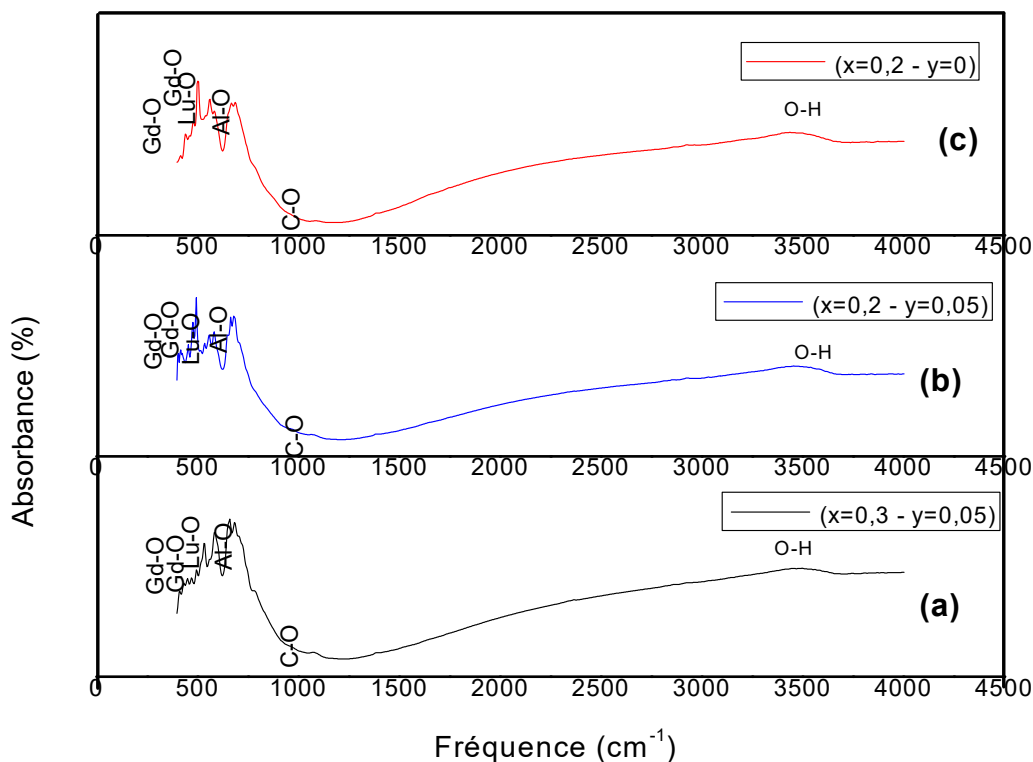


Figure III.9. Spectres FTIR des composés : $[(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_{1-y}\text{Eu}_y]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calcinés à $T = 1450\text{ }^\circ\text{C}$.
 (a) $(x=0.2, 0\%)$ et (b) $(x=0.2, y=5\%)$, (c) $(x=0.3, y=5\%)$.

Les pics externes d'absorption proches de $3000\text{--}3710\text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux modes d'élongation de H_2O [81]. Les pics autour ~ 3467 et 3495 cm^{-1} [2], ainsi que près de 1643 cm^{-1} [56], sont liés à l'hydratation de l'eau en structure ou en surface adsorbée, attribués aux modes d'élongation et déformation de vibrations O–H, respectivement. La bande d'absorption observée dans la gamme de $3500\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ est indicative pour les groupes hydroxyles (OH) [58]. La bande à 1070 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation de C – O [58], et les bandes autour de 1518 et 1393 cm^{-1} résultent au élongation asymétrique de C – O, par la liaison $\text{--C}=\text{C--}$ dans le composé synthétisé, représenté par le pic à 1564 cm^{-1} , qui est dû à l'absorption de carbone atmosphérique. Les pics à 1175 et 1385 cm^{-1} , ainsi que les bandes $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, peuvent être attribués aux vibrations d'élongation des groupes --CO--OH [56], [58]. Pour les pics d'absorption interne du grenat à base de gadolinium $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ non dopés et dopés par l'euporium [56] ils apparaissent à 600 cm^{-1} correspondant aux vibrations M–O ou M : (Gd, Lu et Al) [56]. Ces résultats coïncident avec les résultats DRX.

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

III.2.3.2. Caractérisations vibrationnelles par Raman des composés grenats

III.2.3.2.1. Les composés $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec $(x = 0.2, 0.3, 0.85, 0.98 \text{ et } 1)$

Comme indiqué par les résultats DRX, en raison de la synthèse des matériaux grenats cubiques par la méthode réaction à l'état solide qui nécessite l'augmentation de la température, les (R), (M), (P) apparaissent au cours de la synthèse. La théorie du groupe décrit les modes actifs dans le Raman classifiés par la représentation irréductible au centre de la première zone de Brillouin [82]. Dans cette section, les spectres Raman des composés $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec $x = 0.2, 0.3, 0.85, 0.98$ et 1 calcinés à $T=1450^\circ\text{C}$, sont présentés où les modes de vibration sont identifiés pour chacun des échantillons élaborés (figure III.10).

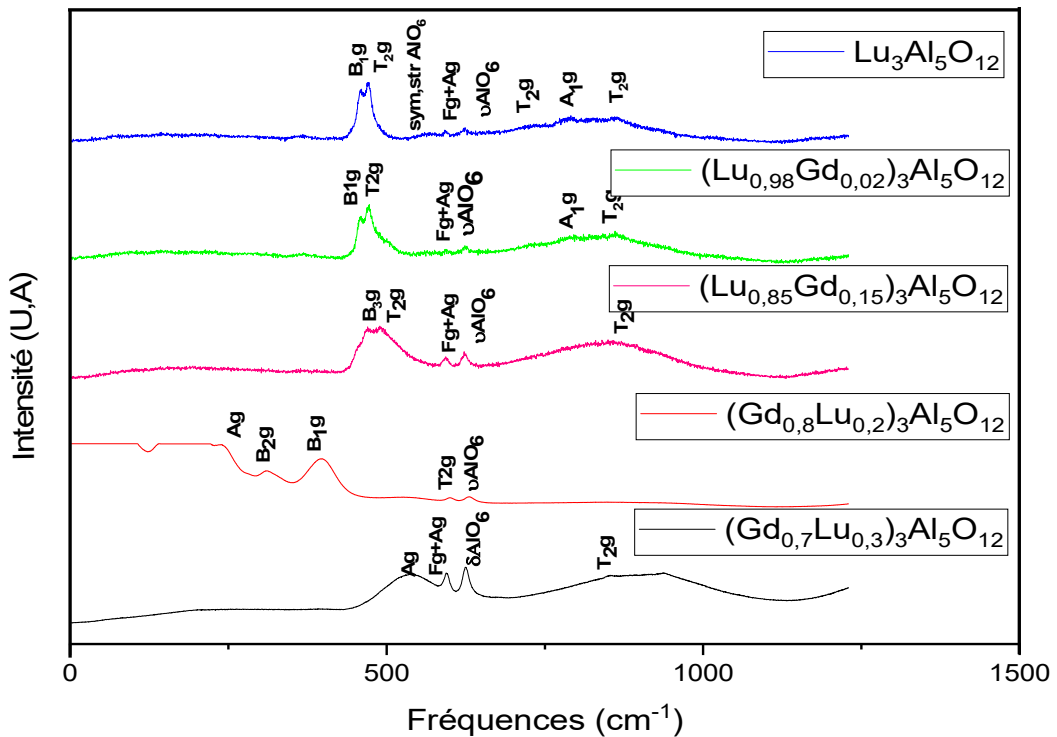


Figure III.10. Spectres Raman des composés $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ou $x=0.2, 0.3, 0.85, 0.98, 1$.

Les spectres montrent que pour $x=1$, des bandes caractéristiques des modes vibrationnels élongation symétrique (symt, str AlO_6) et T_{2g} situés à 560 cm^{-1} et 708 cm^{-1} de la phase grenat (LnAG) [83], [84], [85] sont remarquées, respectivement avec l'apparition d'autres modes identifiés par rapport aux (M, P, et R). Pour les concentrations x inférieures à 1, ces bandes caractéristiques disparaissent. Les modes de vibration associées aux différentes fréquences sont présentées par les spectres et indexés par rapport aux modes (Fg+Ag), Ag et T_{2g} pour les phases Ln_2O_3 [86], [87], ainsi que les modes B_{1g} , νAlO_6 , B_{3g} et Ag pour LnAlO_3 [82], [83]. En ce qui concerne la phase grenat monoclinique, elle est moins étudiée dans la littérature par rapport aux autres phases [88].

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

III.2.4. L'étude optique par la photoluminescence

III.2.4.1. Les composés $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec $x=0.2$ et 0.3 dopés Er^{3+} ($y = 2$ et 5 at%)

Les figures III.11, III.12 et III.13 montrent les spectres d'émission des composés $[(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_{1-y}\text{Er}_y]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ étudiés dans le domaine visible avec une longueur d'onde d'excitation égale à 489 nm pour observer les différentes transitions de l'élément dopant erbium Er^{3+} dans la matrice $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Deux émissions d'erbium dans le visible de longueurs d'onde de (520 nm jusqu'à 565 nm) ont été détectés dans cette étude : $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ respectivement, elles sont partagées en trois régions : la première région correspondant aux transitions $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ des grenats cubiques [39], la seconde coïncide avec ces transitions qui sont apparues dans les pérovskites [89], ainsi que le troisième intervalle des transitions d'erbium pour les sesquioxides [90]. La figure III.11 montre le spectre d'émission de $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 5 at% Er^{3+} , notant que les transitions de l'erbium dans Gd_2O_3 (549 et 563 nm) ont complètement disparu en raison de la concentration de saturation d'erbium pour cette phase [39]. De plus, les transitions de l'élément activateur Er^{3+} dans les grenats et les pérovskites ont tendance à s'affaiblir par rapport à la figure III.12, qui montre le spectre d'émission de l'échantillon $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 5 at% Er^{3+} en raison de la position des transitions d' Er^{3+} dans (Gd_2O_3) , qui séparent ces transitions dans les phases pérovskite et grenat pour l'échantillon $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 5 at% Er^{3+} . L'attribution de Gd^{3+} , qui présente une covalence du réseau et des bandes de transfert de charge (CTB) plus élevées en raison de sa faible électronégativité dans les systèmes $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [39] dopés par des terres rares [3]. Le tableau III.1 montre les différentes valeurs d'électronégativité χ des éléments Gd et Lu dans les composés $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ par rapport à χ de $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Tableau III.1: Les différentes électronégativités χ des échantillons $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0,2, 0,3$).

Valeurs d'électronégativité de $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [4]				
LuAG	YAG	GAG	$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
1.27	1.22	1.2	1.214	1.221

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

Lorsque la teneur de Gd^{3+} augmente, les intensités d'émission d' Er^{3+} deviennent généralement élevées en raison du transfert d'énergie de gadolinium vers l'activateur erbium dans les grenats $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ et pérovskites $GdAlO_3$ qui apparaissent [3], [78]. Cependant, pour la phase Gd_2O_3 dopée par l'erbium, cela peut entraîner un phénomène de quenching [90], [91], [92]. Dans notre cas, l'échantillon $((Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{0.95}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$ où la teneur de gadolinium est élevée, montre l'apparition de l'effet de quenching de l' Er^{3+} dans la phase Gd_2O_3 . En revanche, pour l'échantillon $((Gd_{0.7}Lu_{0.3})_{0.95}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$, qui a une teneur de gadolinium plus faible, une meilleure émission est observée en raison du transfert d'énergie de Gd^{3+} vers l'erbium Er^{3+} dans les phases grenat, pérovskite, ainsi que l'effet du dopage par l'erbium sur les phases Gd_2O_3 dans l'échantillon élaboré $((Gd_{0.7}Lu_{0.3})_{0.95}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$.

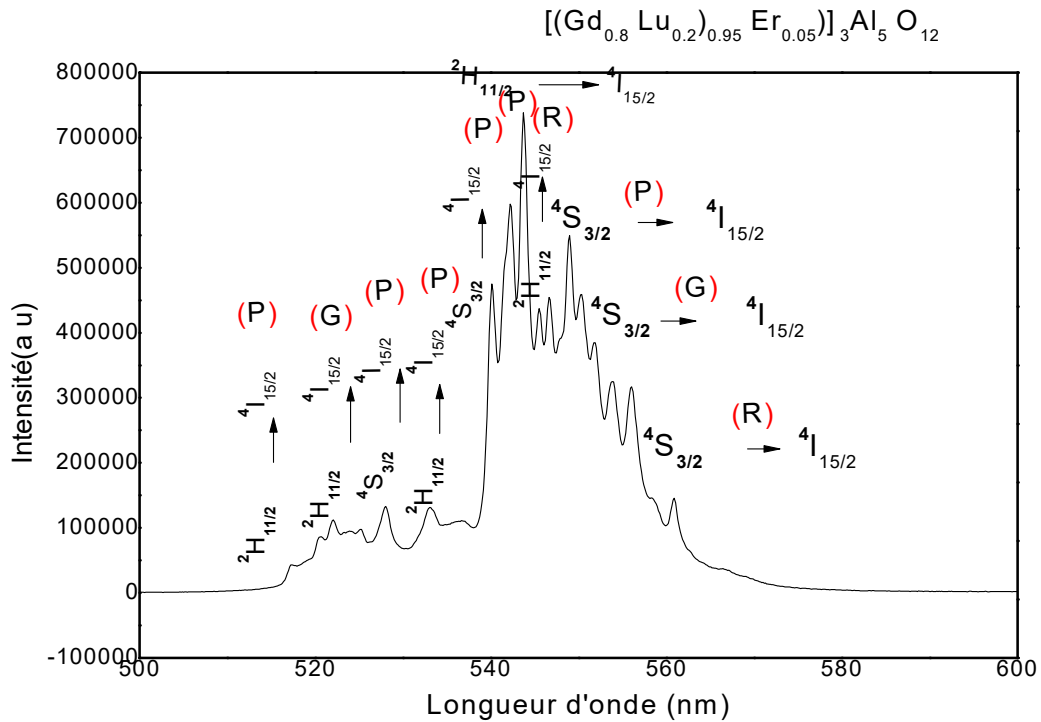


Figure III.11. Spectre PL de l'échantillon $[(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{0.95}Er_{0.05}]_3Al_5O_{12}$

Les figures III.12 et III.13 illustrent les spectres PL des échantillons $[(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_{0.95}Er_{0.05}]_3Al_5O_{12}$ et $[(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{0.98}Er_{0.02}]_3Al_5O_{12}$ calcinés aux différentes températures ($T=1300$ et 1450 °C), respectivement. L'intensité de l'émission augmente avec l'augmentation de la concentration de l' Er^{3+} et la température de calcination [3].

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

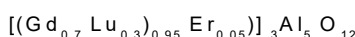


Figure III.12. Spectre PL de l'échantillon $[(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_{0.95}\text{Er}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

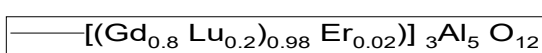


Figure III.13. Spectre PL de l'échantillon $[(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_{0.98}\text{Er}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Cependant, les spectres de photoluminescence des échantillons $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés 2 et 5% Er^{3+} , montrent que l'échantillon grenat dopé avec 2at% Er^{3+} a une émission plus forte que celui de $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés 5 at % erbium [4]. De plus, l'émission tend à se détériorer avec l'augmentation de l'incorporation de lutécium, ce qui peut être attribué à la distorsion du réseau en raison de fort écart de la taille entre Gd^{3+} et Lu^{3+} [53], Le tableau III.1 montre également que l'électronégativité a une tendance à augmenter avec l'augmentation de Lu dans

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

ces systèmes étudiés. La meilleure luminescence de l'échantillon avec $x = 0,3$ pourrait être due à sa cristallinité plus élevée du composé $[(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_{0.95}Er_{0.05}]_3Al_5O_{12}$, car il a déjà cristallisé en phase grenat à basse température par rapport au composé $[(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{0.98}Er_{0.02}]_3Al_5O_{12}$ [53].

Il est important de noter qu'un léger décalage dans les échantillons $[(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{0.98}Er_{0.02}]_3Al_5O_{12}$ et $[(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_{0.95}Er_{0.05}]_3Al_5O_{12}$ peut être dû à la quantité de gadolinium substituée par le lutécium dans la solution solide $x = 0,2$ et $0,3$, avec la différence des concentrations du dopant Er^{3+} , ainsi que l'effet de la température de synthèse [39], mais, en général, cela ne modifie pas la forme des spectres de photoluminescence.

III.2.4.2. Les composés $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$, $x=0.2$ et 0.3 dopés 5at% Eu^{3+}

Les figures III.14 et III.15 présentent les spectres d'émission des systèmes $[(Gd_{1-x}Lu_x)_{0.95}Eu_{0.05}]_3Al_5O_{12}$ étudiés dans le domaine visible sous excitation à $\lambda=360$ nm pour l'élément dopant europium. En raison des transitions d' Eu^{3+} en tant qu'élément activateur des composés $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ dopés Eu^{3+} [55], on remarque que pour l'effet du gadolinium (Gd^{3+}) dans les échantillons élaborés $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ dopés Eu^{3+} , si la teneur de gadolinium augmente, les intensités d'émission d' Eu^{3+} deviennent plus élevées en raison du transfert d'énergie du gadolinium vers l'élément activateur europium dans toutes les phases apparues, Ln_2O_3 , $Ln_4Al_2O_9$, et $LnAlO_3$ ainsi que $Ln_3Al_5O_{12}$ [7], $Ln^{3+} : (Gd^{3+}, Lu^{3+} \text{ et } Eu^{3+})$. La concentration optimale d'euporium est estimée à 5 at % [7], [56]. Il est également à noter qu'un léger décalage de la position des longueurs d'ondes dans les échantillons $[(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{0.95}Eu_{0.05}]_3Al_5O_{12}$ et $[(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_{0.95}Eu_{0.05}]_3Al_5O_{12}$ peut être dû à la quantité de gadolinium substituée par le lutécium dans la solution solide ou $x = 0,2$ et $0,3$ ainsi que l'effet de la température de synthèse [2], mais en général, cela ne modifie pas les caractéristiques du spectre PL. Tous les échantillons dopés Eu^{3+} ont des émissions plus fortes dans le domaine de visible qui présentent des transitions d'émission d' Eu^{3+} dans la plage de [550-780 nm]. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ d' Eu^{3+} située autour de (580 nm) est interdite pour les sites à faible symétrie, ou les matériaux ne présentent pas un centre d'inversion [7], [56]. Les transitions caractéristiques de grande intensité des $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ environ 700 nm peuvent être attribuées à la présence des phases mixtes [55], [93]. Deux types de transitions avec des larges pics centrés sur une plage de longueurs d'onde (de 580 à 640 nm), permettent de diviser cette plage en deux régions: dans la première région l' Eu^{3+} qui a des transitions du dipôle électrique $^5D_0-^7F_2$ est plus forte que celle du magnétique $^5D_0-^7F_1$ et qui prend des sites non

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

centrosymétriques des points de symétrie $m3$, C_1 ou C_s correspondant aux sesquioxydes de bixbyite cubiques Ln_2O_3 avec le groupe d'espace $Ia-3$ et la structure grenat monoclinique de $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ avec le groupe d'espace P_{21}/c , ainsi que la structure pérovskite orthorhombique des phases LnAlO_3 avec le groupe d'espace $Pbnm$ [7], [55].

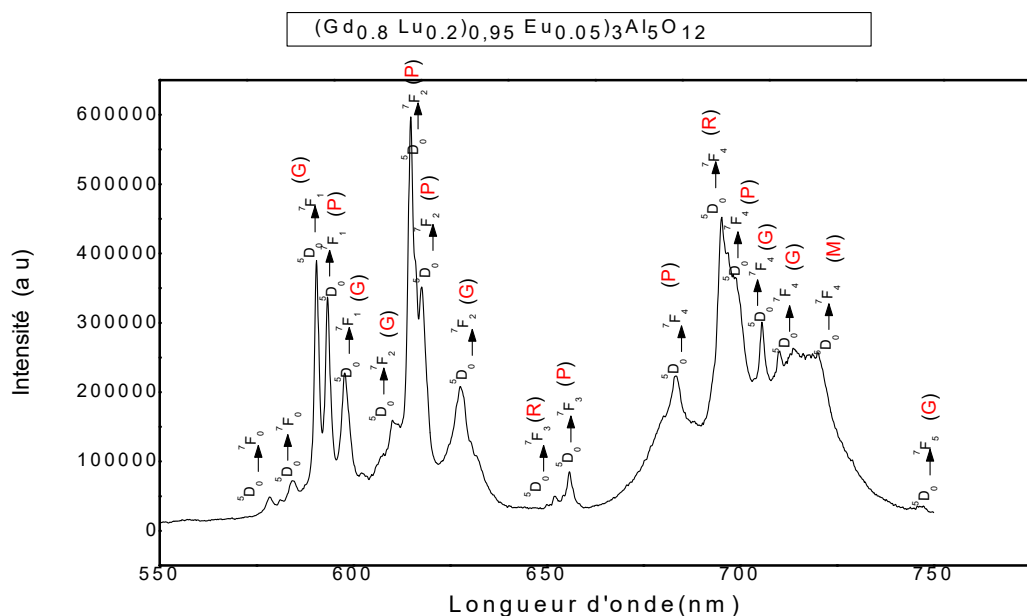


Figure III.14. Spectre PL de l'échantillon $[(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

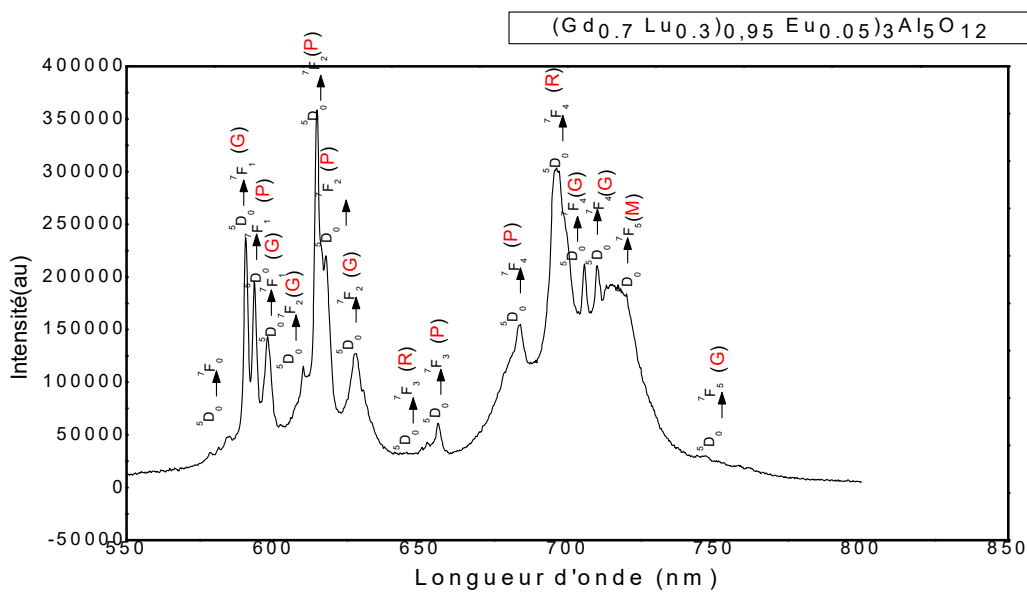


Figure III.15. Spectre PL de l'échantillon $[(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

De même, dans le cas des poudres et des fibres cristallines $\text{LiGd}(\text{WO}_4)_2$ dopées 2 % Eu^{3+} , on remarque la prédominance de la transition $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ d' Eu^{3+} dans le spectre d'émission,

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

confirmant ainsi la présence d'un site non centrosymétrique d' Eu^{3+} dans ce type de matériaux [94]. Ensuite, la deuxième région correspond aux sites centrosymétriques occupés par l'euporium, ou l'on retrouve la phase grenat cubique de groupe d'espace Ia-3d, avec le point de symétrie D_2 des phases $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Les spectres PL dans cette région sont dominés par la transition dipôle magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ par rapport à la transition dipôle électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

En conséquence, les émissions du dipôle électrique (ED) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ sont plus prononcées que les émissions du dipôle magnétique (MD) $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ dans la première région, correspondant aux sites non centrosymétriques occupés par l' Eu^{3+} . Dans la deuxième région, correspondant aux sites centrosymétriques, les spectres PL sont dominés par la transition dipolaire magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ plutôt que par la transition dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

III.2.4.2.1. Le facteur de symétrie des composés $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $x=0.2$ et 0.3 dopés 5at% Eu^{3+}

Les différentes transitions d'euporium dans les phases formées sont caractérisées par des facteurs de symétrie ou d'asymétrie, représentant le rapport des intensités des pics correspondant aux positions non centrosymétriques occupées par les transitions d' Eu^{3+} des dipôles électriques et magnétiques, respectivement. Dans le cas des sesquioxydes apparu dans les composés $[(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, et $[(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calcinés à $T=1450^\circ\text{C}$, les facteurs d'asymétrie liés au rapport I_{611}/I_{585} [7], [95], ainsi que les facteurs d'asymétrie calculés pour les phases monocliniques LnAM, sont 0.881 et 0.354 respectivement, illustrant la transition I_{606}/I_{592} [7], [88]. Des résultats optimaux nécessitent une augmentation de la teneur de gadolinium, tout en maintenant une concentration idéale d' Eu^{3+} (5at %) pour empêcher le quenching [7], [56]. Notons que le grenat monoclinique (M) a suscité moins d'attention dans la littérature par rapport aux autres phases pérovskite et grenat [14]. D'autre part, les pérovskites constituent la phase majoritaire des composés synthétisés $[(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $[(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, le facteur d'asymétrie calculé pour la phase pérovskite dans ces échantillons élaborés est de 2,239 et 2,526 respectivement, comme l'illustrent les transitions I_{614}/I_{593} [96]. Ces valeurs ont été comparées à la valeur de 2,16 dans la référence [7]. L'augmentation du facteur de symétrie peut être attribuée à l'ajout de lutécium, qui possède un rayon ionique plus faible et est moins susceptible de former une pérovskite. Les diagrammes de phase $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ indiquent que, en raison du rayon ionique plus important de Gd et Eu, la synthèse des pérovskites GdAlO_3 et EuAlO_3 est plus facile. Contrairement au lutécium, dont le rayon ionique est plus faible, la formation

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

de la pérovskite LuAlO_3 est difficile et elle est considérée comme une phase métastable, similaire au cas du gadolinium dans la formation des matériaux grenats cubiques $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [2]. Cependant, les compensations de taille ionique entre les ions Gd^{3+} , Lu^{3+} et Eu^{3+} sous l'influence de la température de calcination ont augmenté la valeur du facteur d'asymétrie entre $[(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $[(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. De plus, avec l'augmentation de cette composante, le concept de transfert d'énergie de Gd^{3+} à Eu^{3+} dans les phases pérovskites et les grenats cubiques existe, comme cela s'est produit lors de la formation et des transitions polymorphiques des phases pérovskites aux phases grenats cubiques [7].

Le facteur de symétrie est déterminé à partir des spectres de photoluminescence, associé à la transition I_{591}/I_{610} [7], [78], [56] et [3] pour les phases grenats cubiques de ces poudres calcinées à $T=1450^\circ\text{C}$. Ces facteurs de symétrie sont de 1,707 et 1,557 à $x=0,2$ et $0,3$ respectivement. Ils diminuent lorsque la teneur de gadolinium diminue. Le facteur de symétrie pour les phases grenats est proche de 1, suggérant que les ions Eu^{3+} occupent les mêmes proportions de sites de symétrie et d'asymétrie [56], [19]. Cette approche confirme la transition des phases pérovskites au grenats cubiques avec un centre d'inversion, approuvée d'une part par l'augmentation de la teneur de lutécium, considéré comme un stabilisateur des composés $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés Eu^{3+} [56]. Le rapport d'intensité, illustrant le site occupé par l'euporium dans toutes les structures apparues R, M et P jusqu'à la formation du grenat cubique, est caractérisé par la domination du dipôle magnétique de transition. Ceci est attribué à l'utilisation de la méthode de réaction à l'état solide qui nécessite l'augmentation de la température pour obtenir des phases grenats cubiques pures [2]. Dans ce cas, la transition dipolaire électrique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ devrait être supprimée, laissant ainsi prédominer la transition magnétique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ [7].

III.3. Les composés pérovskites et grenats élaborés par la méthode de trempe

Comme les caractérisations structurales détaillées précédemment qui n'ont pas permis d'attribuer la phase grenat pure à base de Gd^{3+} par la méthode de réaction à l'état solide, nous explorons maintenant les résultats structuraux par DRX de la méthode de trempe visant à améliorer la structure des composés pérovskites et grenats cubiques, puis les comparer avec celles obtenus par la méthode de réaction à l'état solide.

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

III.3.1. L'analyse structural par DRX des composés LnAlO_3 et $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Cette partie est basée sur l'étude de la structure des composés LnAlO_3 et $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Ln : Gd, Lu et Y) par DRX. L'objectif est d'identifier la structure cristalline des matériaux obtenus, en tenant compte de tous les changements polymorphiques. La synthèse des matériaux grenats est souvent caractérisée par la formation des phases intermédiaires telles que (R), (M), (P), jusqu'à la formation de phase grenat cubique (G)[2].

III.3.1.1. Les résultats DRX des composés pérovskites LuAlO_3

Selon le diagramme de phase binaire de Lu_2O_3 et Al_2O_3 , la phase pérovskite LuAlO_3 : (LuAP) est considérée comme une phase métastable et inexiste [16]. Par conséquent, nous avons utilisé diverse méthodes, notamment la réaction à l'état solide et la trempe, pour déterminer la limite de sa formation et estimer la méthode de synthèse la plus efficace pour obtenir une pérovskite LuAP monophasée. Les pics des diffractogrammes DRX du composé LuAlO_3 élaboré par la méthode de réaction à l'état solide et par trempe (Figure III. 16 : (a,b et c) indiquent la présence des multiphasés (G, M, R et P) .

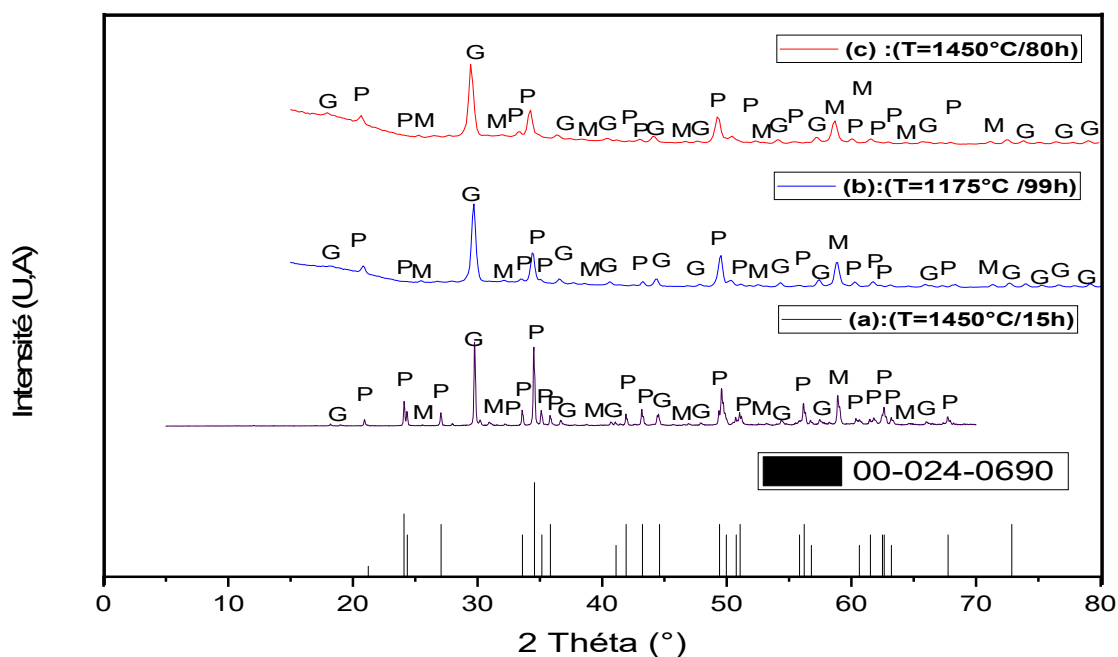


Figure III.16. Diffractogrammes DRX des composés LuAlO_3 élaborés par différentes températures et différentes méthodes de synthèse : (a) : par réaction à l'état solide ; (b) et (c) par la méthode de trempe.

Plusieurs résultats mettent en évidence les défis associés à la synthèse de la phase LuAlO_3 de stoechiométrie $(\text{Lu}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3) : 1/1$, qui se traduisent par des difficultés rencontrées dans la

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

synthèse de la pérovskite monophasée [16]. Les réactions à l'état solide, avec un chauffage sous pressions normales des mélanges stœchiométriques ($\text{Lu}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) jusqu'au point de fusion, ou la cristallisation à partir de solutions à basse température, n'ont pas permis d'obtenir cette phase LuAP. Une étape critique dans la préparation de LuAlO_3 monophasé est la surchauffe de la fusion qui est nécessaire pour détruire les unités structurales de la phase grenat. Des analyses détaillées des processus survenant dans les schémas de fusion et de cristallisation développés pour la synthèse de LuAlO_3 sous forme de poly cristaux et les cristaux sont fournies dans les références [16], [97]. Les rapports composition-stabilité dans ce système dépendent de qualité cristalline (mono ou poly cristaux), de la température et de l'atmosphère. Selon [97], LuAlO_3 sous forme de poudre (monocristaux écrasés) qui se décompose lors du chauffage dans l'air à 1100–1650 °C, ou les produits décomposés étant $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, et $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ [97]. Les monocristaux se décomposent lors du traitement thermique au-delà de 1300 °C sous atmosphère d'argon, les produits étant $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et Lu_2O_3 , et fondent avec formation de $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$. LuAlO_3 a été produit sous forme de monocristaux par Czochralski [97], et plus tard par le Bridgman vertical [97].

III.3.1.2. Les grenats cubiques GAG synthétisés par la méthode de trempe

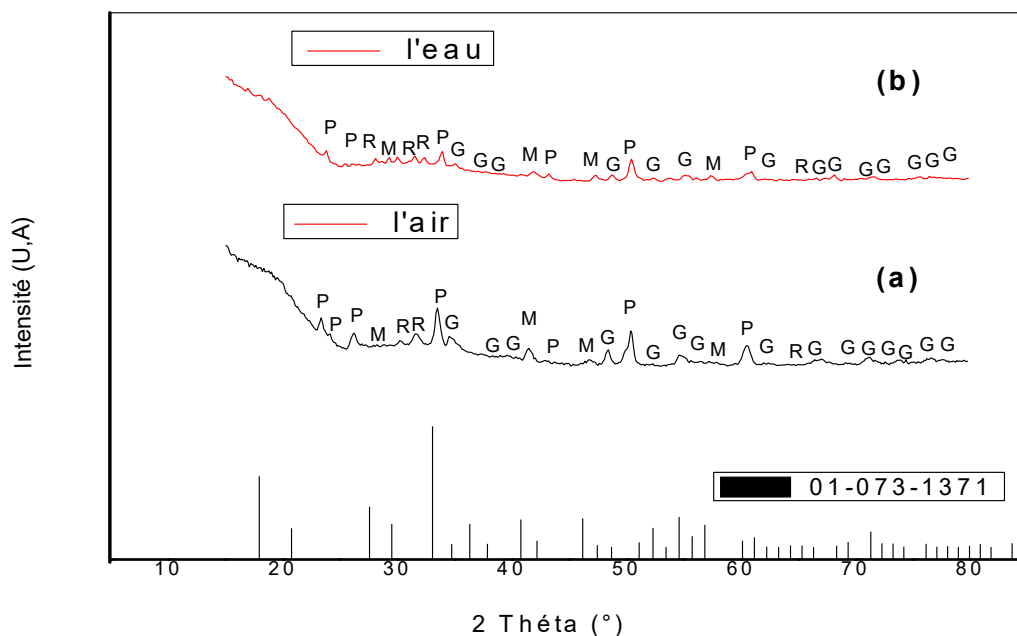


Figure III.17. Diffractogrammes DRX des composés $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ trempés dans deux milieux différents : (a) : l'air ; (b) : l'eau.

Dans le but d'éliminer la décomposition de la phase $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, des synthèses de ces phases métastables ont été élaborées par la méthode de trempe, une fois dans l'air puis dans l'eau.

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

La figure III.17 (a et b) présente les diffractogrammes DRX des échantillons $Gd_3Al_5O_{12}$ calcinés à $T=1300^{\circ}C$ pendant 72h l'un trempé dans l'air, et l'autre dans l'eau. Cette figure montre l'apparition des phases R, M, P et G dans les deux cas.

Tableau III.2 : Les caractéristiques des phases GAG trempé dans deux milieux différents (l'air et l'eau) calcinés à $1300^{\circ}C$.

Phase	Température ($^{\circ}C$) / Durée (h)	Diamètre des pastilles D (mm)	Longueur des pastilles L (mm)	Milieux de trempe	Ordre de formation de phase G (high score)	Paramètre de maille ($\text{\AA}$)
$Gd_3Al_5O_{12}$	1300/72h	~12	~0.5	Eau	14	a= 12.1549
$Gd_3Al_5O_{12}$	1300/72h	~12	~0.5	Air	08	a= 12.0564

D'après le tableau III.2, on remarque que le taux de formation de la phase grenat à base de gadolinium trempé dans l'eau est élevé que celui trempé dans l'air. Cela est dû aux caractéristiques de chaque milieu, en particulier au coefficient d'échange par convection thermique de l'eau ($h_{\text{eau}} = 50-100 \text{ W/m}^2K$), qui est supérieur à celui de l'air ($h_{\text{air}} = 5-10 \text{ W/m}^2K$), ce qui lui permet de figer [64], [98] et éliminer la décomposition de grenat.

III.3.1.2.1. L'étude comparative de la formation des grenats cubiques $Ln_3Al_5O_{12}$ (Ln : Lu et Y et Gd) élaborés par les méthodes réaction à l'état solide et la trempe

La figure III.18 (a, et b) présente les diffractogrammes DRX des échantillons grenats cubiques $Lu_3Al_5O_{12}$ et $Y_3Al_5O_{12}$ élaborés par la méthode réaction à l'état solide à $T=1450^{\circ}C$. Les résultats DRX montrent que la phase majoritaire, notée G, correspond à un système cubique $Lu_3Al_5O_{12}$ et $Y_3Al_5O_{12}$, selon les fiches JCPDS 01-073-1368 et 00-033-1371 respectivement, avec l'apparition des traces des phases secondaires. Le $Gd_3Al_5O_{12}$ est synthétisé par la méthode de trempe (trempé dans l'eau) (Figure III.18 (c)). Le diffractogramme de GAG présente des pics de grenat selon la fiche JCPDS 01-073-1371 ainsi que des pics coïncidant avec les phases sesquioxides R et grenats monocliniques M et pérovskites P.

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION **Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)**

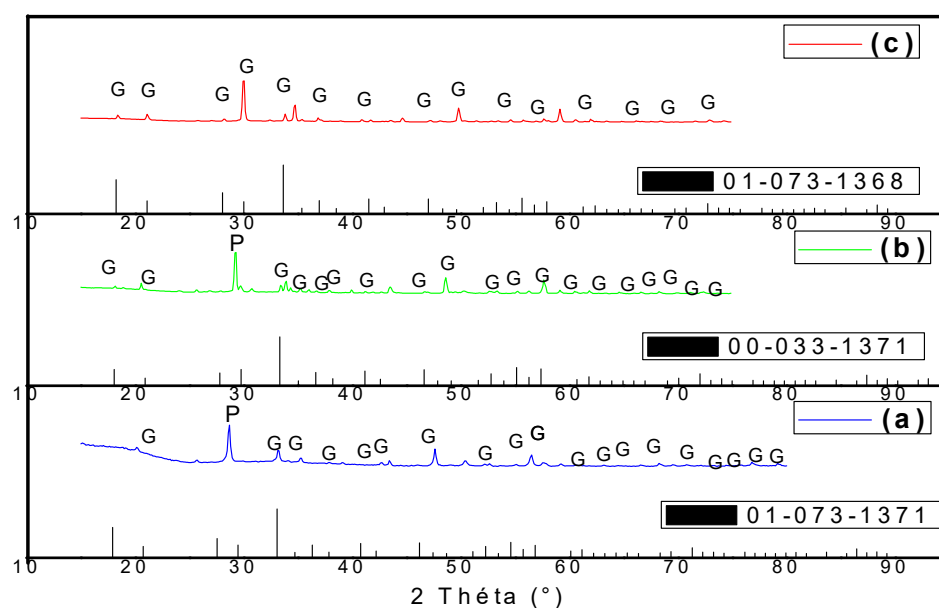


Figure III.18. Diffractogrammes DRX des échantillons $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec (Ln : Lu et Y et Gd)
 (a) : $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; (b) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; (c) $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calcinés à $T=1450^\circ\text{C}$.

III.3.1.2.2. Les composés grenats cubiques $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

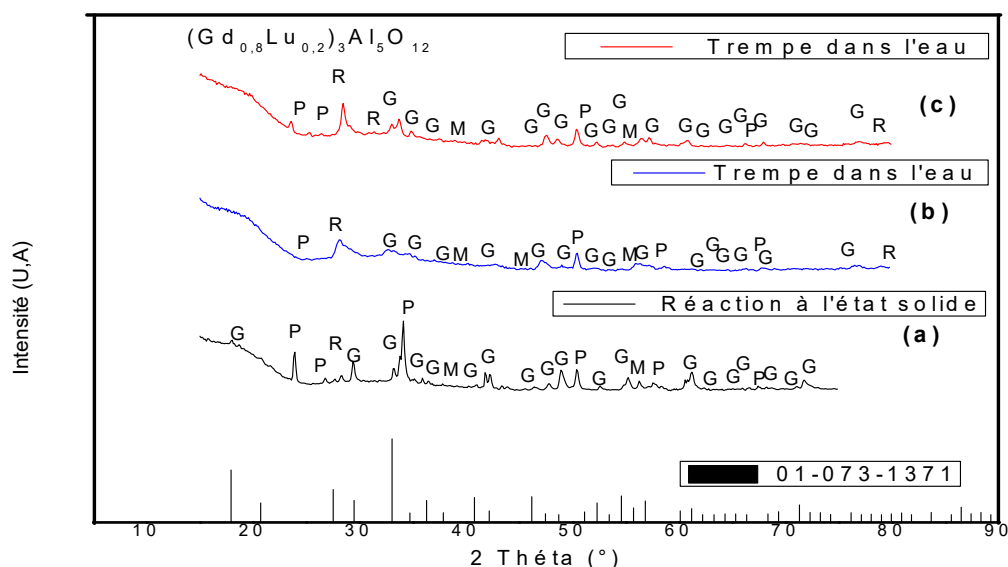


Figure III.19. Diffractogrammes DRX des composés $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ synthétisés : (a) par réaction à l'état solide calciné à $T=1450^\circ\text{C}$; (b) et (c) par la trempe (trempés dans l'eau), calcinés à $T=1300$ et 1450°C respectivement.

La figure III.19 présente les diffractogrammes DRX des échantillons $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par différentes méthodes d'élaboration synthétisé par la méthode de réaction à l'état

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

solide, calciné à $T=1450^{\circ}\text{C}$ pendant 72 heures (a), et les composés élaborés par la méthode de trempe dans l'eau, calcinés à $T=1300^{\circ}\text{C}$ (b) et à $T=1450^{\circ}\text{C}$ (c) pendant 72 heures. Nous avons fixé la température de synthèse par la méthode de trempe selon la température de décomposition.

Tableau III.3 : Les caractéristiques des composés $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par les méthodes de trempe et la réaction à l'état solide.

Phases /Méthodes	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Diamètre de pastille (D) (mm)	Longueur de pastille (L) (mm)	Milieux de trempe	Ordre de formation de phase G (high score)	Paramètre de maille ($\text{\AA}$)
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ / trempe	1450	~ 12	~0.5	Eau	30	a= 12.1113
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ / trempe	1300	~ 12	~0.5	Eau	25	a= 12.1079
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ / Réaction à l'état solide	1450	/	/	/	16	a= 12.0844

D'après la figure III.19 et le tableau III.3, nous remarquons que la formation des phases (Gd, Lu) AG élaborées par la méthode de trempe a plus de chance que la méthode de réaction à l'état solide malgré l'augmentation de la température de synthèse effectuée pour l'échantillon $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaboré par la méthode réaction à l'état solide ($T=1450^{\circ}\text{C}$).

Les diffractogrammes DRX des composés $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ synthétisés par la méthode de trempe, calcinés à $T=1150^{\circ}\text{C}$ pendant 72 heures, comparés à ceux qui sont élaborés par la méthode réaction à l'état, non dopés et dopés 5at% par erbium et europium, calcinés à $T=1450^{\circ}\text{C}$ pendant 72 heures sont présentés dans la figure III.20 (a, b, c, d)) respectivement.

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

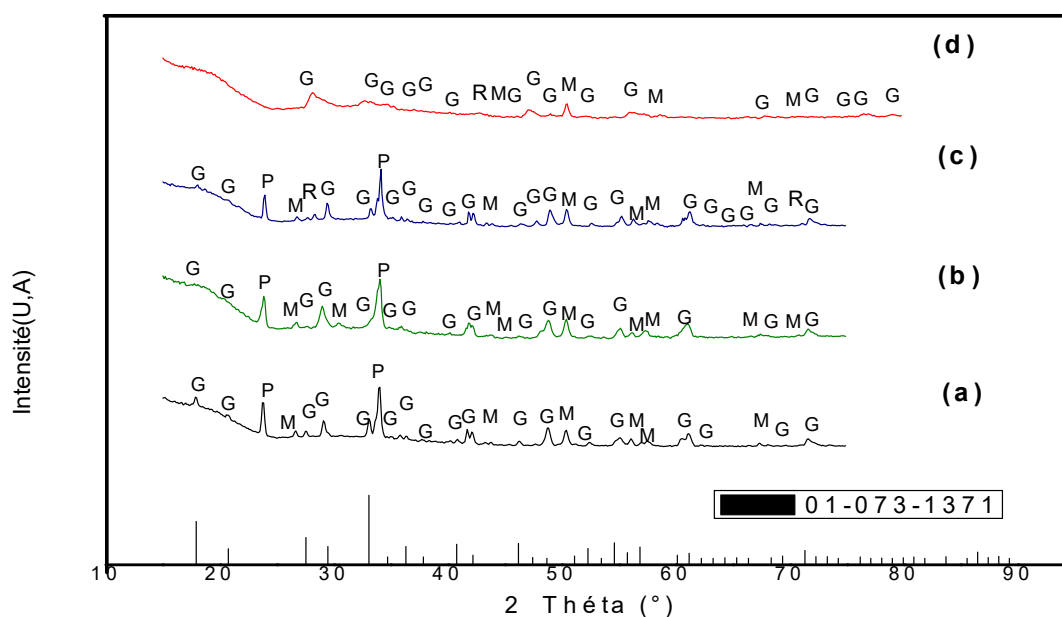


Figure III.20. Diffractogrammes DRX des composés : (a) et (b) $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ non dopés synthétisés par la méthode de trempe (dans l'eau), calcinés à $T = 1150$ et 1450°C ; (c) et (d) $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés 5 % Eu^{3+} et 5% Er^{3+} élaborés par réaction à l'état solide à $T=1450^\circ\text{C}$ respectivement.

Tableau III.4: Les caractéristiques des phases $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ non dopés et dopés 5at% par l' Er^{3+} et l' Eu^{3+} élaborées par les méthodes de trempe et réaction à l'état solide.

Phases / Méthodes	Température ($^\circ\text{C}$)	Diamètre (D) (mm)	Longueur (L) (mm)	Milieux d'expérience	Score (high score)	Paramètre de maille ($\text{\AA}$)
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ / trempe	1150	~ 12	~ 0.75	Eau	17	a= 12. 0844
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ / trempe	1450	~ 12	~0.5	Eau	30	a= 12. 1079
$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé 5% Er^{3+} / Réaction à l'état	1450	/	/	/	49	a= 12.0558

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

solide						
(Gd _{0.8} Lu _{0.2}) ₃ Al ₅ O ₁₂ dopé 5%Eu ³⁺ / Réaction à l'état solide	1450	/	/	/	20	a= 12.0901

A partir de la figure III.20 et le tableau III.4, on remarque que les résultats DRX des composés (Gd_{0.8}Lu_{0.2})₃Al₅O₁₂ élaborés par les deux méthodes de synthèse montrent la présence des phases secondaires. Une amélioration est observée dans les résultats obtenus par la méthode de trempe. De plus, les échantillons (Gd_{0.8}Lu_{0.2})₃Al₅O₁₂ dopés 5 % Er³⁺ est plus stable que celle dopé à 5% Eu³⁺, comme illustré dans le tableau III.4, cela signifie que l'erbium joue un rôle de stabilisateur avec Lu pour la formation des phases grenats pures, contrairement à l'euprimum qui a un rayon ionique plus grand ($r=1.066\text{\AA}$) dépassant même celui du gadolinium favorise la formation des phases pérovskites. On remarque que les paramètres de maille des échantillons (Gd_{0.8}Lu_{0.2})₃Al₅O₁₂ augmente avec l'augmentation de température de synthèse des composés élaborés par la méthode réaction à l'état solide et la trempe. L'effet de la température reste toujours un obstacle pour la synthèse des phases grenats cubiques GAG pures stabilisées par Lu, qu'elles soient dopées ou non, par la méthode de réaction à l'état solide.

III.4. Conclusion

Le chapitre présenté indique que la formation de la phase grenat cubique pure (Gd, Lu)₃Al₅O₁₂ est difficile à former à travers les différents résultats présentés et discutés pour les échantillons élaborés par les méthodes de réaction à l'état solide et de trempe. Les résultats montrent la présence des phases intermédiaires, avec une légère amélioration est observée avec la méthode de trempe, ce qui semble de réduire la décomposition de cette phase. Les ions de terres rares avec des rayons ioniques plus petits, tels que Lu³⁺ et Er³⁺, semblent des stabilisateurs de la phase Gd₃Al₅O₁₂, contrairement aux ions avec des rayons ioniques plus grands comme l'Eu³⁺. Les analyses vibrationnelles par FTIR, Raman et optiques par photoluminescence (PL) confirment les résultats DRX en montrant des différentes vibrations et transitions spectroscopiques d'Er³⁺, et Eu³⁺ correspondent aux phases intermédiaires

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie physique (Méthodes : réaction à l'état solide et la trempe)

apparues (Ln_2O_3 , $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, LnAlO_3 et $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Cependant, la nécessité des températures de synthèse plus élevées pour former la phase grenat cubique par la méthode réaction à l'état solide, ainsi que la difficulté avec la méthode de trempe malgré la présence de Lu^{3+} comme stabilisateur, suggère la recherche des solutions alternatives. Le prochain chapitre explorera les résultats de l'approche chimique utilisant la méthode de co précipitation pour former des phases grenats cubiques pures.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

IV.1. Introduction

Comme on a décrit dans le chapitre précédent, les résultats structuraux de nos composés obtenus par les deux méthodes d'élaboration ; la réaction à l'état solide et la méthode de trempe, montrent toujours des phases mixtes. Les méthodes chimiques de synthèse, en particulier la co précipitation, offrent divers avantages, notamment la réduction de la température. Ce paramètre significatif dans cette étude conduit directement à l'élimination des phases intermédiaires telles que les grenats monocliniques (M), et pérovskites (P), tout en favorisant la formation des phases grenat cubiques (G) pures. Les agents précipitants KOH et NH_4HCO_3 , ont été sélectionnés pour évaluer l'apparition de la phase grenat cubique. La première partie de ce chapitre présente l'étude structural des composés grenats cubiques de type $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés avec la base KOH, exprimée par les résultats DRX du premier protocole expérimental. La deuxième partie montre l'étude structural des composés $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés avec l'agent précipitant NH_4HCO_3 , et la source d'aluminium : nitrate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et sulfate $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, la température et le mode de versement entre les précurseurs et la solution de co précipitation, afin d'étudier la stabilité structurale des composés obtenu par le deuxième protocole expérimental. Les résultats vibrationnels par FTIR et Raman seront présentés par les modes actifs de vibration de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. La dernière partie de ce chapitre se base sur les propriétés morphologiques par techniques SEM et EDS, visant à analyser la morphologie et la composition chimique des éléments contenant les matériaux grenats $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ synthétisés. La surface spécifique des phases désirées sera évaluée par la méthode BET.

IV.2. L'analyse structural par DRX des composés grenats élaborés par la méthode co précipitation

IV.2.1. Formation des précurseurs

Bien que la méthode de co précipitation exige la matière première sous forme nitrate, les figures IV.1 et IV.2 montrent la formation des phases $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ respectivement par DRX [99], [67], qu'ils ont été synthétisé comme mentionné précédemment dans la partie expérimentale (chapitre II).

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

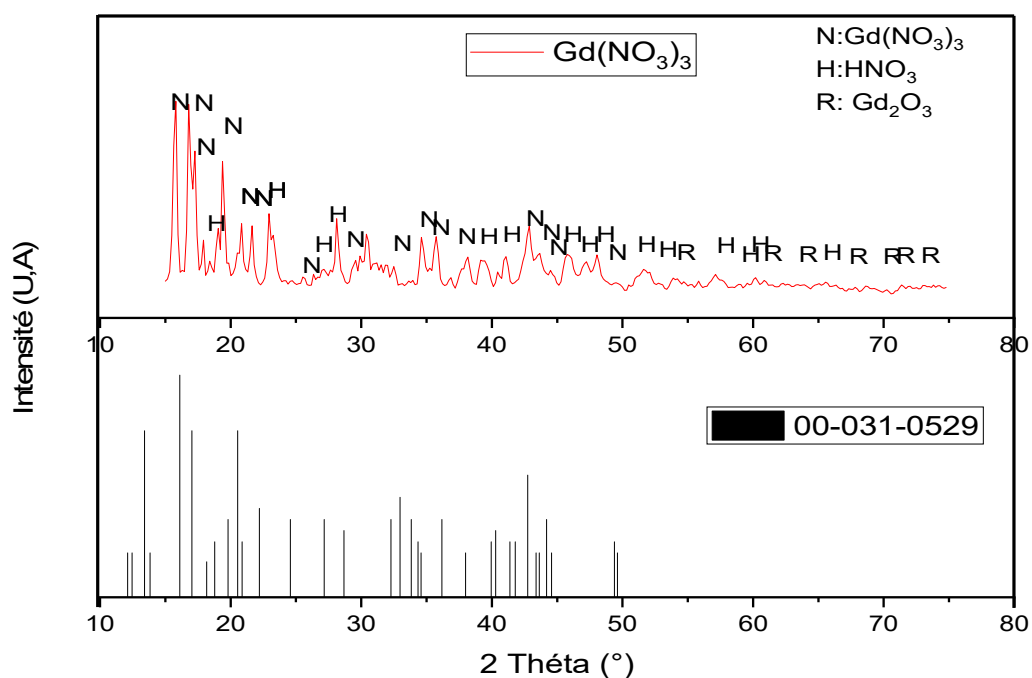


Figure IV.1. Diffractogramme DRX de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

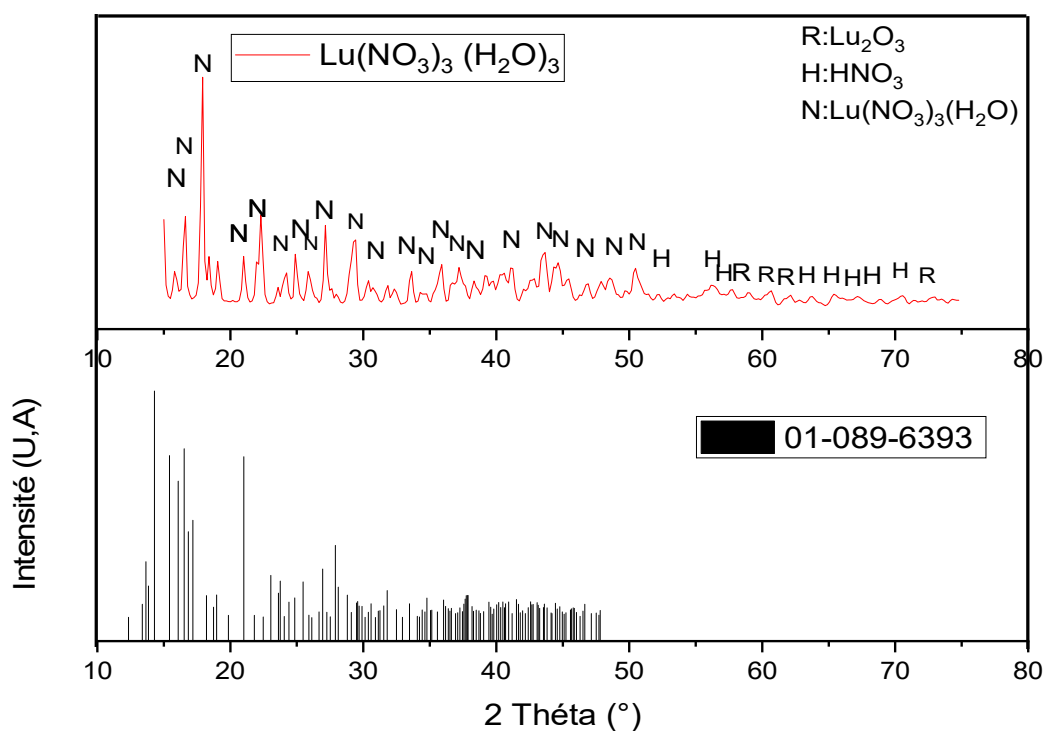


Figure IV.2. Diffractogramme DRX de $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$

L'apparition des nitrates de gadolinium et de lutécium est clairement marquée et visible par rapport aux oxydes de gadolinium de Gd_2O_3 (R) et à l'oxyde de lutécium Lu_2O_3 (R), avec la

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

présence des pics de l'acide nitrique HNO_3 (H). On remarque que la plupart des phases les plus intenses correspondent aux nitrates de gadolinium $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ (N). En ce qui concerne la phase $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$, elle est identifiée comme une phase hydratée de formule chimique $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$. L'identification par High score Plus des nitrates de gadolinium et de lutécium élaborés coïncide avec les fiches JCPDS 00-031-0529 et 01-089-6393 respectivement.

IV.2. 2. Les différents agents précipitants utilisés

Le choix de l'agent précipitant est un facteur important qui influe directement sur la structure cristalline en contrôlant le pH de manière initiale jusqu'à la fin de la réaction. Les agents chimiques sélectionnés pour cette étude sont l'hydroxyde de potassium KOH et l'Hydrocarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 .

IV.2.2.1. Les résultats DRX des composés $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés avec l'agent KOH

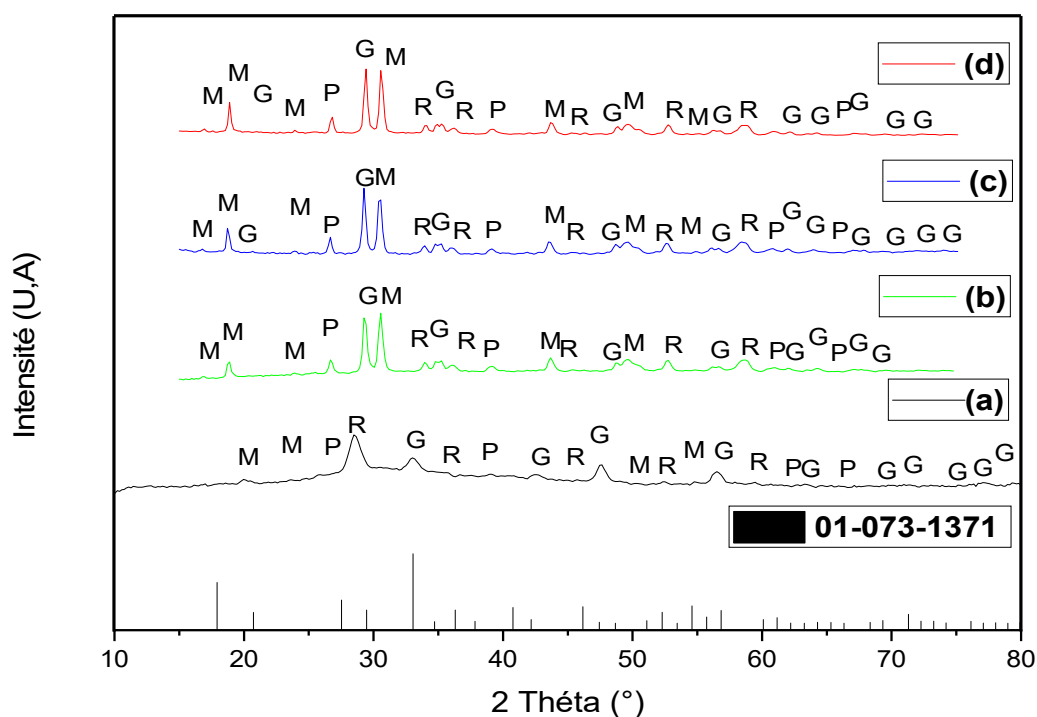


Figure IV.3. Diffractogrammes DRX de $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ pour différentes températures (a) $T=1000^\circ\text{C}$, (b) $T=1150^\circ\text{C}$, (c) $T=1300^\circ\text{C}$, (d) $T=1400^\circ\text{C}$.

La figure IV.3 (a-d) présente les diffractogrammes DRX du composé $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ synthétisé par co précipitation en utilisant la solution KOH comme précipitant. Ces résultats montrent l'évolution vers la phase grenat en fonction de la température, pour une durée de

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

synthèse constante de 4 heures ou ils montrent le sesquioxyde comme une phase secondaire à $T = 1000^{\circ}\text{C}$. Au fur et à mesure quand augmente la température à $T=1150^{\circ}\text{C}$ à 1400°C , les phases grenats monoclinique (M), et pérovskite (P) sont apparues au cours de formation des grenat (G). La comparaison de formation de la phase GdLuAG avec la fiche JCPDS 01-073-1371 qui cristallise dans un système cristallin cubique avec un groupe d'espace Ia-3d.

IV.2.2.2. L'effet de l'agent KOH

Le boehmite $\text{Al}(\text{OH})_3$ est une forme d'oxyde d'aluminium hydraté qui peut être produit à partir de la réaction entre l'aluminium et les ions hydroxyde, il possède en effet des propriétés amphotères [100] dans le sens où il peut réagir à la fois avec des acides et avec des bases, le boehmite peut réagir comme un acide en présence d'une base forte KOH de pH élevé 13.5 à 14 [101], [102]. Sa solubilité varie en fonction du pH de la solution ou le pH des éléments précipités (Gd^{3+} , Lu^{3+} , et Al^{3+}) est remarqué comme ayant une influence significative. L'hydroxyde d'aluminium a tendance à se dissoudre dans la solution à des valeurs de pH élevées, tandis qu'à des valeurs de pH plus basses, il commence premièrement à précipiter à un pH = 3 sous forme solide. Cela signifie que dans des conditions de pH élevé, ce qui conduit à la saturation de la solution, il serait difficile de former un précipité d'hydroxyde d'aluminium lors du processus de co précipitation avec d'autre composants comme gadolinium et lutécium pour former $(\text{Gd}, \text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Cette différence explique la formation des phases secondaires R, M et P en plus que la phase grenat [103], à des valeurs de pH élevées, contrairement aux bases dérivés de l'ammoniaque [103], telles que l'hydroxyde d'ammonium NH_4OH et bicarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 [104], [105], qui favorisent la formation de la phase grenat cubique.

IV.2.2.3. Les résultats DRX des composés $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés avec l'agent NH_4HCO_3

De nombreuses études antérieures se sont concentrées sur la synthèse des matériaux grenats cubiques tels que YAG [106] ou GdLuAG [2] en utilisant bicarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 (AHC) comme agent précipitant. Pour stabiliser la structure cristalline du composé $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, nous avons choisi l'ion trivalent lutécium afin de former des phases pures de la solution solide $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec $x= 0,3$. Nous avons synthétisé ces composés via des processus de précipitation normale (NS) et inverse (RS) et en utilisant du nitrate d'aluminium et du sulfate de sources en fonction de température qui sont présentés dans le tableau IV.1.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION
Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

Tableau IV.1 : Classification des composés grenats en fonction des conditions expérimentales de la co précipitation.

Descriptions	Sources d'aluminium	Voies de co précipitation	M (AHC)	pH final
(Gd,Lu) ₃ (Al ₅) _N O ₁₂ [GdLuAl_NG (NS)]	Al (NO ₃) ₃ (N)	Mode Normal (NS)	2M	~8
(Gd,Lu) ₃ (Al ₅) _N O ₁₂ [GdLuAl_NG(RS)]	Al (NO ₃) ₃ (N)	Mode inverse (RS)	2M	~8
(Gd,Lu) ₃ (Al ₅) _S O ₁₂ [GdLuAl_SG (NS)]	NH ₄ Al (SO ₄) ₂ (S)	Mode Normal (NS)	1.5M	~ 8
(Gd,Lu) ₃ (Al ₅) _S O ₁₂ [GdLuAl_SG (RS)]	NH ₄ Al (SO ₄) ₂ (S)	Mode inverse (RS)	1.5M	~ 8

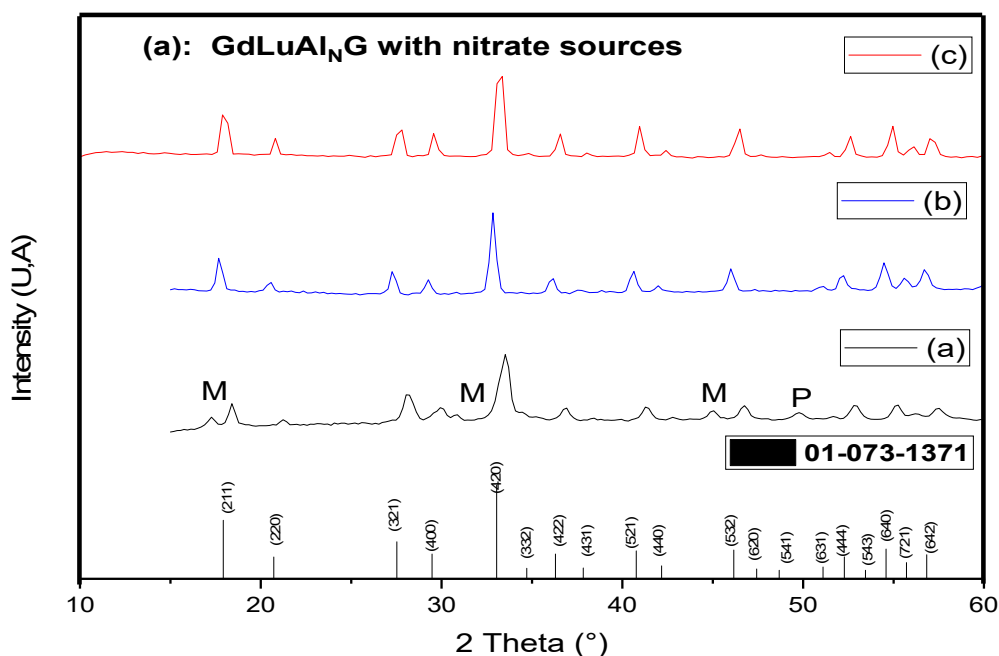


Figure IV.4. Diffractogrammes DRX des échantillons GdLuAl_NG calcinés à différentes températures : (a) GdLuAl_NG (NS) à 1000 °C, (b) GdLuAl_NG (NS) et (c) GdLuAl_NG (RS) à 1150 °C.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION
Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

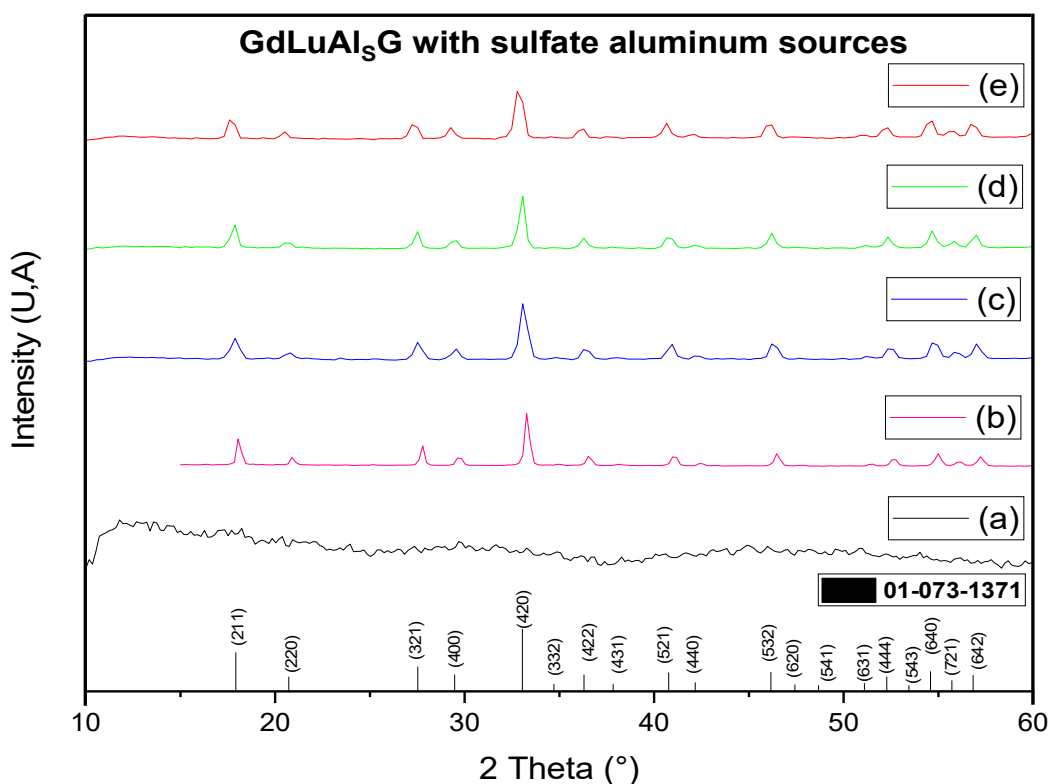


Figure IV.5. Diffractogrammes DRX des échantillons GdLuAl₅G : (a) GdLuAl₅G (RS) non calciné ; (b) GdLuAl₅G (RS) à 1000 °C ; (c) GdLuAl₅G (RS) à 1150 °C ; (d) GdLuAl₅G (NS) à 1150 °C ; et (e) GdLuAl₅G (NS) à 1300 °C.

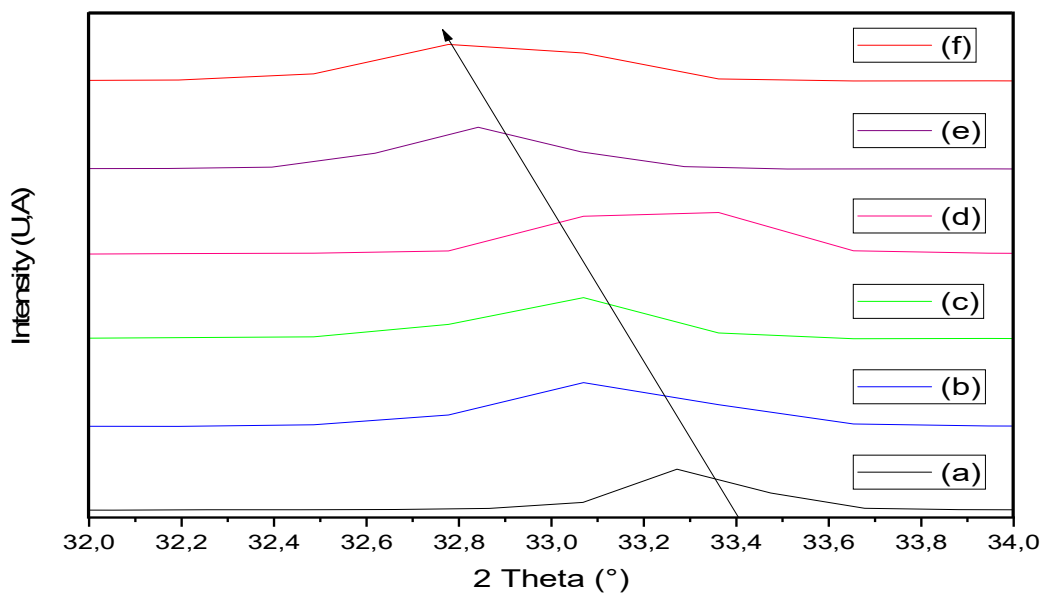
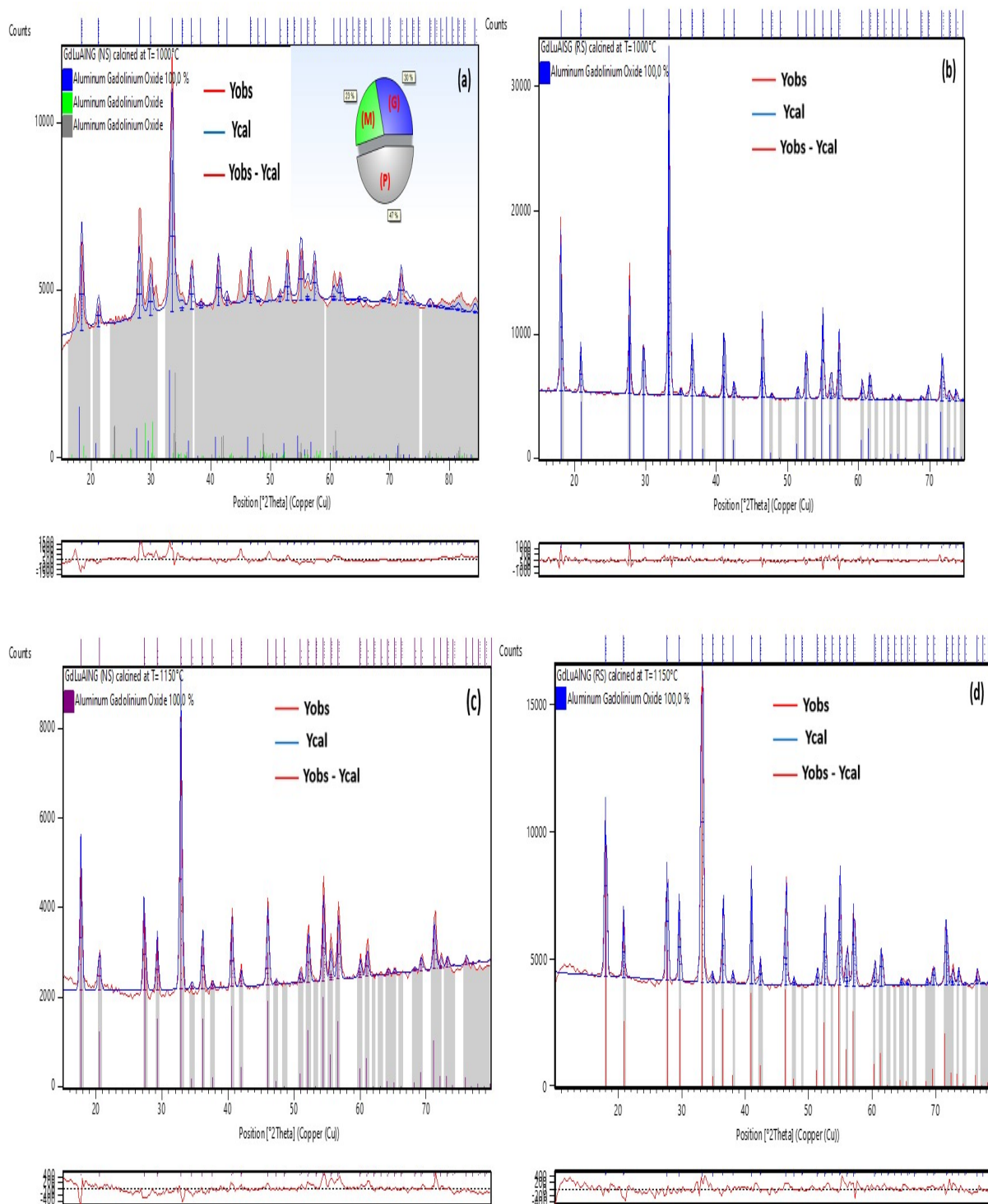


Figure IV.6. Vue des pics principaux de diffraction 2θ (420) entre 32° et 34° de (a) GdLuAl₅G (RS) calciné à 1000°C ; (b) GdLuAl₅G (RS), (c) GdLuAl₅G (NS) et (d) GdLuAl₅G (RS), (e) GdLuAl₅G (NS) calciné à 1150°C ; (f) GdLuAl₅G (NS) calciné à 1300 °C.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)



CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION **Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)**

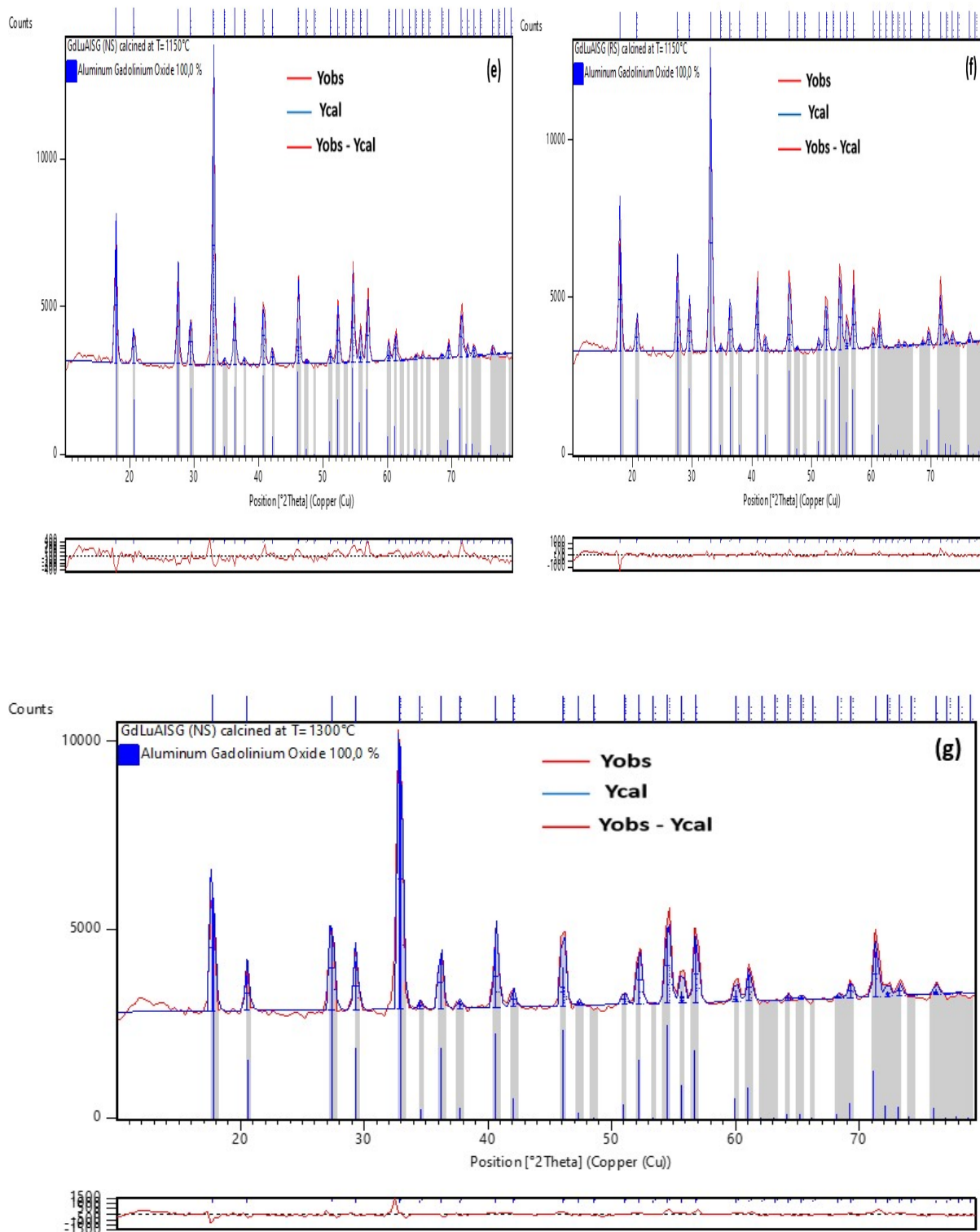


Figure IV.7. Le raffinement Rietveld des échantillons : (a) GdLuAl₃G(NS) et (b) GdLuAl₃G(RS) : calciné à T=1000°C, (c) GdLuAl₃G(NS), (d) GdLuAl₃G(RS) et (e) GdLuAl₃G(NS) et (f) GdLuAl₃G(RS) calciné à T=1150°C et (g) GdLuAl₃G(NS) calciné à T=1300°C.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

Le paramètre de maille 'a', les tailles cristallines ' D_{DRX} ', les microdéformations ont été évalués par analyse diffraction des rayons X et estimés avec le programme de raffinement Rietveld. Nous avons également noté une corrélation entre la taille des particules et les microdéformations des cristallites apparaissant au cours de l'évolution de la phase, qui peuvent contribuer à l'élargissement des pics de rayons X [106]. Nous avons utilisé deux méthodes pour déterminer la taille des cristallites, la méthode de Scherer et la méthode de Rietveld. Par comparaison, la méthode Rietveld semble donner des meilleurs résultats [107], qui sont en bon accord avec le fichier de base des données de l'ICDD (No. 01-073-1371) [7]. Pour tous les échantillons, les paramètres structuraux affinés sont très proches en valeurs et le tableau IV.2 résume le raffinement Rietveld (coordonnées atomiques, facteurs d'occupation, paramètres thermiques isotropes 'Biso').

Tableau IV.2 : Les paramètres structuraux du $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ après le raffinement Rietveld.

$a = b = c = 12.05 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $Z = 8$ Groupe d'espace: Ia$\bar{3}$d (no. 230)							
Atomes	Wyckoff	Points de symétrie	Coordinations			B _{iso}	L'occupation
			X	Y	Z		
Gd/Lu	24 c	D ₂	0.125	0	0,250	0.50	1
Al 2	24 d	S ₆	0.375=3/8	0	0.25= 1/4	0.50	1
Al 1	16 a	S ₆	0	0	0	0.50	1
O	96 h	C ₁	0.101	0.1991	0.281 1	0.18	1

IV.2.2.3.1. L'effet de l'agent NH_4HCO_3 (AHC)

L'agent précipitant NH_4HCO_3 a été utilisé en raison de sa température de décomposition plus basse [105]. La réaction d'hydrolyse détaillée dans [108]. Comme on a mentionné précédemment, lors de cette réaction, les ions Al^{3+} précipitent à un pH=3 sous forme des composés $AlOOH$ ou $NH_4Al(OH)_2CO_3$, tandis que les ions Ln^{3+} précipitent sous forme de $[Ln_2(CO_3)_3nH_2O]$ (n=2-3). Il est connu que Li et al [109] ont utilisé des concentrations

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

d'AHC de 2 et 1.5 M pour prévenir la formation de pseudo-boehmite (AlOOH) ou de dawsonite d'ammonium $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ à partir des différentes sources d' Al^{3+} , une occurrence qui pourrait se produire avec d'autres concentrations d'AHC [2], [53].

IV.2.2.3.2. L'effet de température

La température de calcination joue un rôle très important dans la formation de la phase grenat [2]. Les diagrammes de rayons X des nano poudres de GdLuAl_5G (RS) chauffées à 100°C dans l'air sans calcination ont montré une structure pratiquement amorphe. Dans le but d'obtenir la structure cristalline des composés $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, nous avons choisi de calciner ces nano composés à ($T=1000, 1150$ et 1300°C) pour chaque source d'aluminium, comme illustré dans les figures IV.4 et IV.5. Dans la figure IV.4a, la poudre de GdLuAl_5G (NS) calcinée à 1000°C présente un mélange de trois phases : le grenat monoclinique de $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (M) apparaît dans les plages 2 $\theta = 16-17, 30-31$, et $44-45^\circ$, tandis qu'un petit pic dans la plage 2 $\theta = 40-51^\circ$ signale la présence d'une phase pérovskite orthorhombique secondaire de GdAlO_3 (P). Le reste du spectre présente une phase grenat cubique $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (G). L'apparition de ces trois phases est liée à la température de calcination par la réaction mentionnée dans la référence [7].

Lorsque qu'on augmente la température jusqu'à 1150°C , la phase unique persiste et devient une seule phase pure des nano poudres de GdLuAl_5G , comme le montrent les figures IV.4b, IV.4c. Afin d'améliorer encore la cristallinité de la phase cubique du grenat, les échantillons ont été calcinés à 1300°C . Comme le montre la figure IV.5e, ou nous pouvons remarquer une augmentation relative de l'intensité des pics de diffraction du GdLuAG . En conséquence, nous pouvons indiquer que l'augmentation de la température de calcination influe sur la taille des cristallites et les paramètres de la maille [110] ($D_{\text{DRX}} = 44,109 \text{ nm}$ et $a=12,066\text{\AA}$) par rapport au GdLuAl_5G (NS) calciné à 1150°C ($D_{\text{DRX}} = 37,809 \text{ nm}$, $a=12,060\text{\AA}$). L'augmentation de la taille des cristallites entraîne une réduction continue de la déformation du réseau, de sorte qu'une microdéformation élevée peut être réduite par la contraction du réseau cristallin [106]. Nous pouvons donc déduire que la réduction de la microdéformation est liée à une augmentation des paramètres du réseau $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. La taille ionique du Gd^{3+} ($r=1,053\text{\AA}$) est relativement importante par rapport à celle du Y^{3+} ($r=1,019\text{\AA}$) [111], ce qui peut influencer sur les paramètres structuraux raffinés (paramètres de maille, tailles moyennes des cristallites et microdéformation du réseau) du GdLuAG , qui sont plus élevés que ceux du $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [112]. La faible température de cristallisation du LnAG produit par la

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

méthode de co précipitation pourrait s'expliquer par la germination et la croissance de cristallites de petite taille suivies d'un mélange moléculaire des composants [113]. Dans le cas du composé GdLuAl_3G calciné à 1300°C , des grains continus ont été formés, ce qui a entraîné à l'augmentation de la taille des grains, donc une diminution de la largeur à mi-hauteur des pics DRX de l'échantillon calciné à des températures plus élevées. La figure IV.6 montre que le pic de diffraction (420) apparaît entre $2\theta = 32^\circ$ et 34° , ce qui permet d'expliquer l'évolution de la phase grenat dans la plage de température de 1150 à 1300°C par l'introduction de la température, les sources d'aluminium et les effets de la co précipitation. Nous pouvons observer qu'il y a un déplacement du pic principal des rayons X vers les 2θ inférieurs avec l'augmentation de la température. Cela peut s'expliquer par la redistribution de la cristallinité due à l'inter-diffusion des cations de différentes tailles des nano poudres de grenat GdLuAG [114].

IV.2.2.3.3. L'effet de la voie de co précipitation

La formation de la phase grenat cubique pure par la voie (RS) donne des meilleurs résultats pour les paramètres structuraux par rapport à la voie (NS), qui peut être expliquée par le titrage initial du pH ~ 8 dans la voie (RS) qui est plus proche de la valeur du précipité de GdLuAG obtenu à la fin de la réaction que dans la voie NS, ce qui garde la valeur du pH constante [71]. La taille des cristallites du GdLuAG (RS) calciné à 1150°C ($D_{\text{DRX}} = 55.1 \text{ nm}$) est plus grande que celle du GdLuAG (NS) ($D_{\text{DRX}} = 47.23 \text{ nm}$). Le paramètre de maille ($a = 12.058 \text{ \AA}$) de l'échantillon synthétisé par la voie inverse (RS) est proche de la valeur de référence ($a = 12.05 \text{ \AA}$) comparé à celui de (NS) ($a = 12.082 \text{ \AA}$), en raison de l'homogénéité des précurseurs de GdLuAG (RS) affectés par la voie inverse (RS), contrairement à ceux synthétisés par la voie normale (NS) [115]. Les paramètres de maille des échantillons obtenus par la voie normale et inverse indiquent la présence des phases grenats cubiques pures [116].

IV.2.2.3.4. L'effet de la source d'aluminium

Comme le montre le tableau IV.3, la présence de l'effet des sources d'aluminium (nitrate et sulfate) sur l'évolution de la phase du grenat, nous avons constaté que $\text{GdLuAl}_3\text{N}_3\text{G}$ ($D_{\text{DRX}} = 55.109 \text{ nm}$ et $a = 12.058 \text{ \AA}$) a une cristallinité plus uniforme et homogène que $\text{GdLuAl}_3\text{S}_3\text{G}$ ($D_{\text{DRX}} = 42.565 \text{ nm}$, $a = 12.053 \text{ \AA}$). Cela peut être dû à la température de décomposition plus élevée de l'anion sulfate (SO_4^{2-}) par rapport au carbonate [117] et au nitrate [118], ce qui entraîne la formation des cristallites de plus petite taille en raison de la réduction de la diffusion des particules élémentaires. La phase $\text{GdLuAl}_3\text{N}_3\text{G}$ synthétisée avec

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

une source de nitrate d'aluminium par la voie inverse [2] présente une plus grande homogénéité par rapport à celle de sulfate d'aluminium. Ces résultats confirment que la structure du GdLuAG, lorsqu'elle est synthétisée avec la source nitrate et sulfate d'aluminium, présente un comportement similaire à celui observé par Marlot et al. pour les composés YAG [116].

Tous ces résultats structurales (les tailles des cristallites, les paramètres de maille, le volume de la maille unitaire, les microdéformations et les facteurs de fiabilité (R_p et R_{wp})) sous ces effets sont indiqués dans le tableau IV.3 par raffinement Rietveld ou travers les formules suivantes :

La formule de Scherrer, exprimée par l'équation (IV.1), a été utilisée pour déterminer la taille des cristallites de la poudre (D) [123] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (IV.1)$$

Où $\lambda=0,154$ nm est la longueur d'onde ; θ est l'angle de diffraction correspondant au pic le plus intense, et β est la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM en radians). Les paramètres de maille ont été établies en utilisant l'équation (IV.2) [124] :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (IV.2)$$

Où a représente le paramètre de maille, d_{hkl} est la distance inter réticulaire déterminée par l'équation de Bragg, h, k, l , sont les indices cristallins de Miller.

Tableau IV.3 : La taille des cristallites calculée à partir des diffractogrammes DRX en fonction de température de calcination.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION
Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

Echantillons	Température (°C)	A (Å)	V (Å) ³	La taille des cristallites du pic plus intense (Scherrer) (nm)	La taille des cristallites raffinement Rietveld (nm)	Micro Déformation (%)	Rp (%)	Rwp (%)
GdLuAl _N G (NS)	1000	12.060	1754.049	14.876	22.961	0.572	6.139	9.199
GdLuAl _S G (RS)	1000	12.059	1753.613	14.021	89.477	0.115	1.992	2.743
GdLuAl _N G (NS)	1150	12.082	1763.666	18.879	47.233	0.352	3.858	5.054
GdLuAl _N G (RS)	1150	12.058	1753.177	9.622	55.109	0.142	2.077	2.809
GdLuAl _S G (RS)	1150	12.053	1750.997	9,619	42.565	0.167	2.708	3.952
GdLuAl _S G (NS)	1150	12.060	1754.049	9,615	37.809	0.188	2.786	3.570
GdLuAl _S G (NS)	1300	12.066	1756.669	9,612	44.293	0.141	3.180	4.784

Il existe une bonne concordance entre les figures IV.4, IV.5 et IV.7 montrant la même structure des composés grenats GdLuAG, comme fournie par les diffractogrammes DRX, suivis par le raffinement Rietveld pour les échantillons élaborés, respectivement. De plus, ces résultats structuraux sont cohérents avec les recherches récentes sur les grenats d'aluminate de gadolinium, Gd₃Al₅O₁₂, les phases pures dopées par les activateurs Er³⁺ [119], Dy³⁺ [120], et Sm³⁺ [121], élaborées par la méthode de combustion en gel.

Les résultats des phases pures correspondent à ceux d'une structure cristalline GdLuAG précédemment publiée (JCPDS no. 01-073-1371), basée sur leur valence égale (+3) et les rayons différents de Gd ($r=1,053\text{Å}$) et de Lu ($r=0,977\text{Å}$). Ces résultats indiquent que certains ions Gd³⁺ sont remplacés par des ions Lu³⁺ dans les échantillons de solution solide (Gd_{0.7}Lu_{0.3})₃Al₅O₁₂, adoptant à la structure d'un grenat qui cristallisant dans une structure cubique avec le groupe d'espace Ia $\bar{3}$ d (no. 230). La formule générale du grenat est A₃B₂C₃O₁₂, où A est le site dodécaédrique qui entouré par 8 atomes d'oxygène occupé par des atomes de Gd/Lu, B est le site octaédrique avec une coordinance de 6 occupée par les atomes Al₂, et C est le site tétraédrique de coordonné 4 occupé par Al₁. Les anions d'oxygène (x, y, z) sont situés dans les sites 96(h) de Wyckoff (x, y, z) [122].

La figure IV.8 présente un schéma représentatif de la structure cristalline du grenat de l'échantillon de la phase pure (Gd_{0.7}Lu_{0.3})₃Al₅O₁₂. Ces schémas ont été dessiner à l'aide du logiciel VESTA en utilisant les coordonnées atomiques obtenues par le raffinement Rietveld.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION
Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

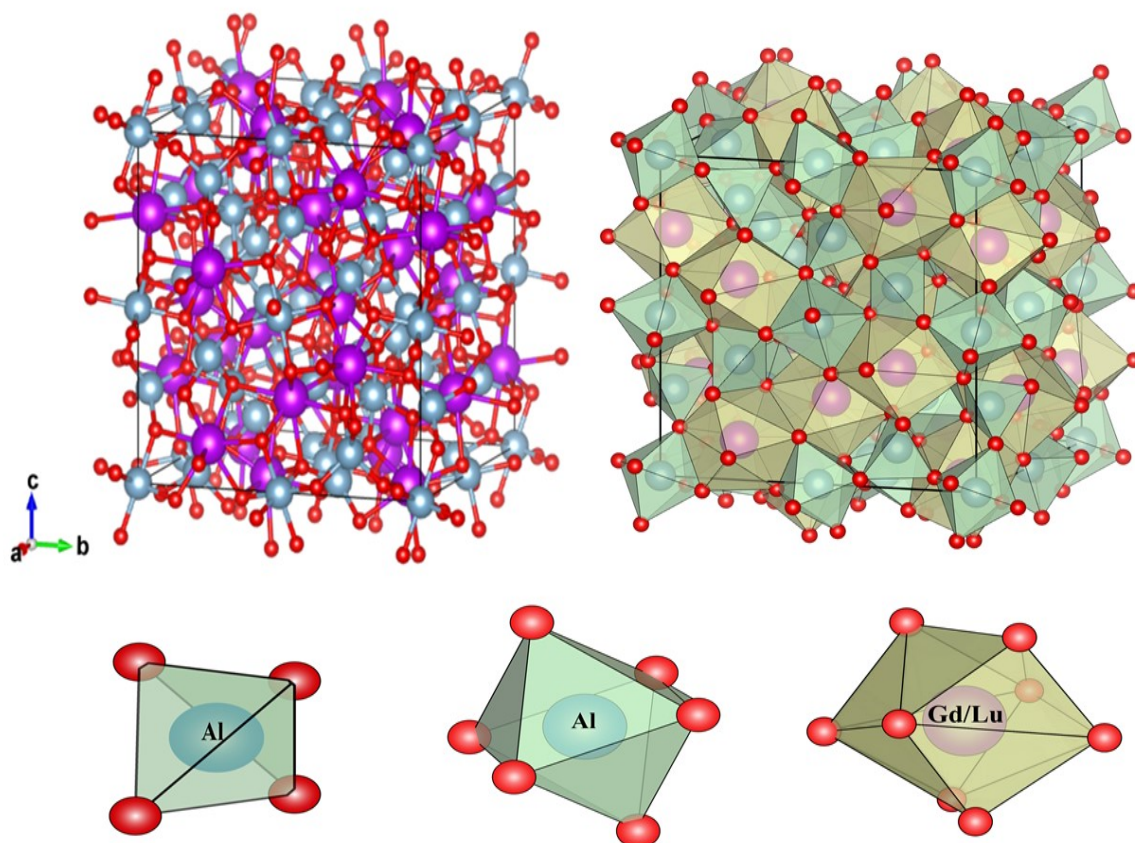


Figure IV.8. Représentation schématique de la structure cristalline de la phase pure de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, comprenant des tétraèdres AlO_4 , des octaèdres AlO_6 et des dodécaèdres (Gd/Lu) .

IV.3. Les résultats vibrationnels par FTIR et Raman

IV.3.1. Les résultats FTIR des $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nano poudres

La maille unitaire centrée (bcc) du grenat compte 160 atomes, et la théorie des groupes prédit qu'il y a 25 modes actifs en Raman, tandis que le spectre IR possède 17 modes T_{1u} [125]. Des analyses FTIR ont été effectuées pour étudier l'évolution des liaisons et des vibrations des différentes espèces moléculaires présentes dans les échantillons de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

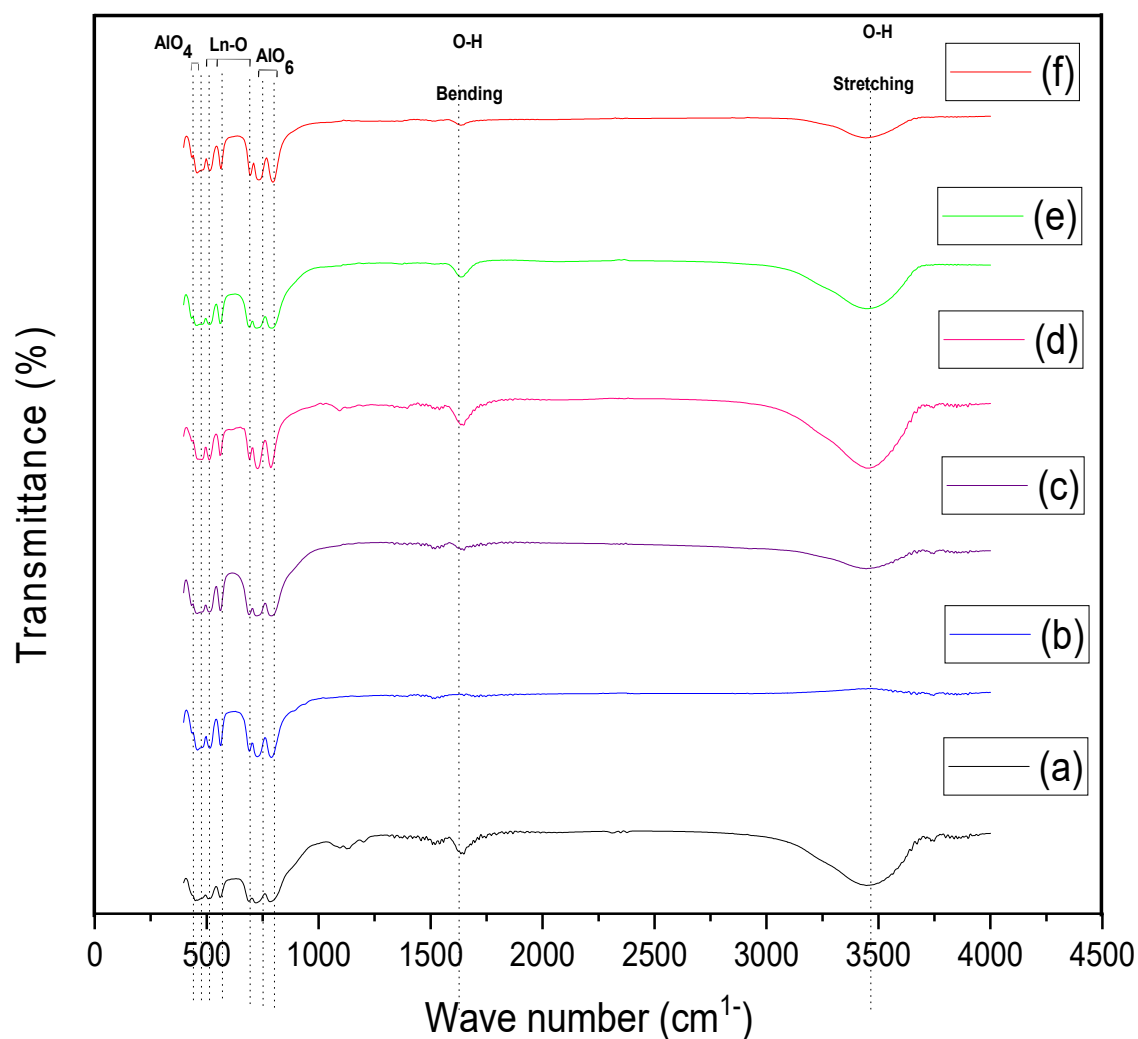


Figure IV.9. Spectres FTIR des échantillons : (a) GdLuAl₅G (RS) calciné à 1000°C, (b) GdLuAl₅G (RS), (c) GdLuAl_NG (RS), (d) GdLuAl_NG (NS), (e) GdLuAl₅G (NS) calcinés à 1150°C, (f) GdLuAl₅G (NS) calciné à 1300°C.

La figure IV.9 présente les spectres FTIR dans la gamme 400-4500 cm⁻¹. Les vibrations des liaisons métal-oxygène (M-O : M=Gd, Lu et Al) dans les échantillons GdLuAG sont responsables des bandes internes dans la gamme 400 à 800 cm⁻¹. Les pics définis à 725 et 788 cm⁻¹ correspondent aux modes de vibration des octaèdres AlO₆ [116]. Les pics d'absorbance à 513 et 434 cm⁻¹ [116], [126] sont attribués aux modes d'élongation des tétraèdres AlO₄. Les pics situés à 690, 560 [116] et 457 cm⁻¹ représentent les modes caractéristiques Ln-O (Ln : Gd, Lu) [127], [128]. D'autre part, la présence de bandes à 3350 cm⁻¹ et 1640 cm⁻¹ correspond aux modes de vibration O-H et de déformation H-O-H, respectivement [47], dus aux molécules d'eau absorbée dans l'air [128, 129, 130]. Les bandes d'absorption observées dans la gamme 3500-3750 cm⁻¹ indiquent la présence de groupes hydroxyles (OH) [131].

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

IV.3.2. Les résultats Raman des $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nano poudres

Pour examiner la structure cubique du grenat et les effets de réseau, ainsi que les impuretés [125], des mesures de diffusion Raman ont été effectuées sur les échantillons élaborés de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ excités par un laser à ions He-Ne à 633 nm et un laser à diode à 785 nm.

La figure IV.6 montre les spectres Raman des nano poudres $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ étudiées dans la gamme $185\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, avec les modes détectés énumérés dans le tableau IV.4. Les spectres Raman de la structure cristalline de grenat cubique $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ sont largement connus pour avoir 25 modes en Raman de premier ordre ($3A_{1g} + 8E_g + 14T_{2g}$) prédits par la théorie des groupes au centre de la zone de Brillouin [132], en plus de leurs modes harmoniques et combinés [133]. L'observation d'une partie seulement des 25 modes Raman prédites semble d'être une caractéristique typique de nombreux spectres de grenat. La cause principale est certaines dégénérescences accidentelles et, pour certains phonons, l'efficacité de la diffusion Raman est considérée comme insuffisante [125].

IV.3.2.1. Diffusion Raman dans la première région excitée à 785 nm

Les spectres Raman présentent des modes de premiers ordre à un phonon avec des basses fréquences ($<900\text{ cm}^{-1}$) qui sont typiques de la structure du grenat en tant que phase pure $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [133], [84] tandis que les modes de second ordre à deux phonons avec des fréquences élevées ($>900\text{ cm}^{-1}$) sont dus aux impuretés des ions de terres rares [134]. Le spectre Raman de l'échantillon de GdLuAl_NG (RS) excité à 785 nm dans la gamme de $185\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ est représenté dans la figure IV.10(a) qui présente 15 bandes Raman parmi les 25 modes actifs. Cependant, plusieurs modes Raman prédits par la théorie des groupes n'ont pas été trouvés expérimentalement, et l'attribution de la symétrie de certains modes actifs Raman n'est pas claire. Le spectre est divisé en trois parties : (1) la région à haute fréquence ($650\text{-}900\text{ cm}^{-1}$), (2) la région à fréquence intermédiaire ($500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$), et (3) la région à basse fréquence ($185\text{-}405\text{ cm}^{-1}$). Les modes de ($185\text{-}405\text{ cm}^{-1}$) impliquent différentes procédures de rotation et de translation des groupes AlO_4 , avec les cations trivalents à coordination octaédrique et des cations trivalents à coordination dodécaédrique Ln-O . La présence du mode Al-O dans la structure cristalline se distingue facilement par une forte bande autour de 405 cm^{-1} qui est causée par le mode de vibration symétrique d' AlO_6 [84]. Le mouvement de respiration du tétraédrique et d'octaédrique de la structure du grenat vibrant a été attribué au mode A_{1g} à haute fréquence de GdLuAG , qui était situé à 805 cm^{-1} , tandis qu'un mode T_{2g} était situé à 875 cm^{-1} . Étant donné que les cations Gd^{3+} et Lu^{3+} occupent les interstices

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

dodécaédriques et les polyèdres Al-O et que les dodécaèdres ont une forme et une dimension géométriques déterminées, les cations de gadolinium et de lutécium dans les solutions solides de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ doivent pénétrer dans ces interstices dodécaédriques. Tous les pics Raman enregistrés lors de nos expériences sont présentés dans le tableau IV.4, et les positions et largeurs des pics Raman dans le mode à un phonon ont des positions proches de $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ce qui confirme que la phase du grenat cubique multi composants $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ est stable, comme l'indique l'absence de nouvelles bandes vibratoires dans les spectres Raman des nano poudres élaborées, excitées à 785 nm.

IV.3.2.2. Diffusion Raman dans la deuxième région excitée à 633nm

La figure IV.10(b) illustre les spectres Raman de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés avec différentes sources d'aluminium et excités à une longueur d'onde de 633 nm dans la gamme de 1000-1800 cm^{-1} , qui montre une cohérence entre tous les échantillons. Ainsi, la première région associée aux modes Raman internes actifs dans le domaine visible (représentée par un phonon de GdLuAG excité à 785 nm) peut être éliminée. Lorsque l'énergie d'excitation du laser est proche de l'énergie de transition électronique du matériau, la longueur d'onde d'excitation plus courte (haute énergie) est plus susceptible de montrer une diffusion Raman et une émission de fluorescence. Le Raman est directement associé aux compositions chimiques de structure des échantillons, aux cristallinités de phases et aux impuretés. Cependant, la fluorescence de fond peut être causée par une variété de facteurs, y compris l'échantillon excité, le substrat et les éléments optiques comme la longueur d'onde d'excitation. Ainsi, les sources d'excitation rouges de forte intensité, telles que le laser visible de 633 nm [135], et les longueurs d'onde plus importantes émises dans la région du proche infrarouge (NIR) des lasers de spectroscopie Raman correspondent à un signal de diffusion commune et alternative, les pics Raman peuvent être complètement masqués par le bruit de fond [74].

Pour observer les pics de diffusion Raman dans la gamme (185-900 cm^{-1}), nous avons ajusté la longueur d'onde du laser excité à une énergie plus faible (785 nm) qui n'excite pas électroniquement les molécules [136]. De plus, seuls les modes de second phonon apparaissent. Il est généralement admis que toutes les harmoniques et combinaisons concevables des modes actifs Raman de premier ordre (1RAM) sont incluses dans les modes actifs Raman de second ordre (2RAM) [134]. Par conséquent, les résultats Raman sont cohérents avec les caractérisations structurales DRX, et les spectres obtenus pour les composés sous excitation 633 et 785 nm, comme le montre la figure IV.10, du composé

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

(Gd_{0.7}Lu_{0.3})₃Al₅O₁₂ élaboré avec différentes sources nitrate et sulfate de d'aluminium montrent un schéma similaire, confirmant qu'il n'y a pas de changement significatif dans la structure du composé que nous marquons la même réponse sur la deuxième région. Tous les pics Raman observés dans nos expériences ont été assignés à deux modes de phonons qui sont représentés par six lignes de phonons dans le tableau IV.4, à la manière des grenats cubiques stables Ln₃Al₅O₁₂ [137], [138].

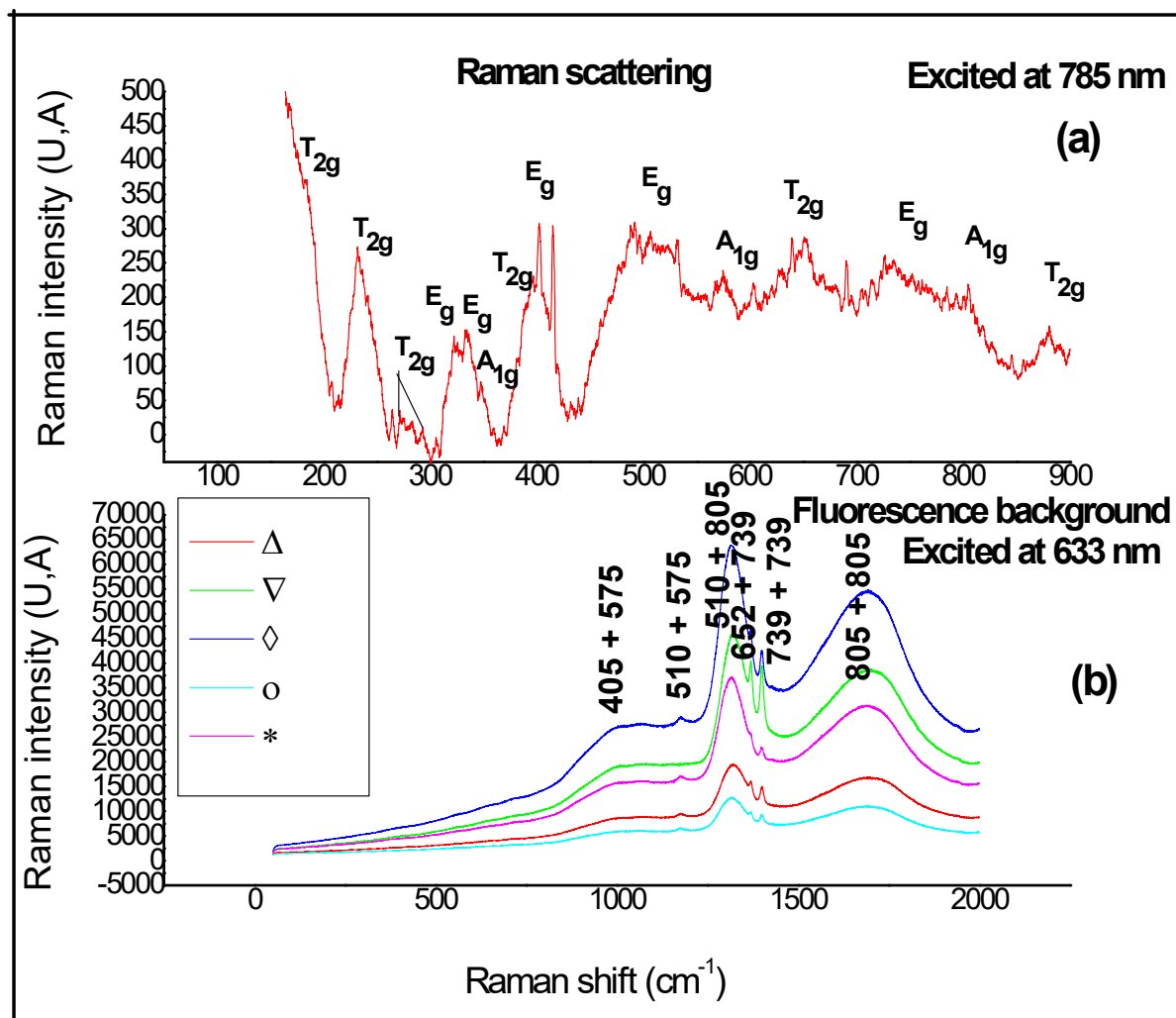


Figure IV.10. Spectres Raman des échantillons excités à 785 nm : (a) GdLuAl_NG (RS) calciné à 1150°C, (b) excité à 633 nm pour : ▽ GdLuAl_SG (RS), * GdLuAl_NG (RS), Δ GdLuAl_NG (NS), ◇ GdLuAl_SG (NS) calciné à 1150°C, ○ GdLuAl_SG (NS) calciné à 1300°C.

La région des deux phonons de (Gd_{0.7}Lu_{0.3})₃Al₅O₁₂ se situe dans la plage (900-1800 cm⁻¹) qui est associée aux vibrations internes symétriques et asymétriques d'élongation et de déformation du tétraèdre AlO₄ et de l'octaèdre AlO₆ dans la région d'un phonon[132],[139]

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

(tableau IV.4), pour les bandes de Ln-O (Ln : Gd et Lu) dans la région des deux phonons associés à une basse fréquence ($100 < \nu < 300 \text{ cm}^{-1}$) avec le phonon unique non visible dans cette région comme mentionné dans les études précédentes[134]. D'autre part, les bandes situées dans la deuxième région (modes à deux phonon) et les effets de fluorescence diminuent progressivement ou disparaissent lorsque la ligne laser se déplace vers le proche infrarouge (NIR), comme 785 nm [74], [140], car l'énergie de ces longueurs d'onde peut ne pas être suffisante pour exciter la molécule à un état électronique supérieur ou pour détruire les molécules fluorescentes dans le matériau [141]. Par conséquent, la diffusion Raman dans les longueurs d'onde visibles, en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 785 nm pour les nano poudres de GdLuAG, permet d'obtenir plus de détails et d'informations, et la structure chimique des nano poudres de GdLuAG est directement liée à la position de ses pics.

Tableau IV.4 : Les fréquences expérimentales et positions des bandes de phonons actifs dans Raman avec les modes Raman de premier et deuxième ordre de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ par rapport aux différents grenats cubiques.

	Raman Shift (cm^{-1})				
	$(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	GAG	LuAG	YAG	Modes Raman
	(Travail actuel)	[142]	[133]	[143]	[142]
Premier ordre (Première région de phonon)	185	170	205	175	T_{2g}
	233	241	250	220	T_{2g}
	270	261	280	250	T_{2g}
	295	286	300	380	T_{2g}
	322	323	332	320	E_g
	336	332	340	328	E_g
	348	353	355	340	A_{1g}
	386	362	395	355	T_{2g}

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION
Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

	405	392	450	390	E _g
	510	536	540	510	E _g
	575	556	570	550	A _{1g}
	652	674	700	648	T _{2g}
	739	722	735	721	E _g
	805	768	790	750	A _{1g}
	875	846	805	835	T _{2g}
	Raman Shift (cm⁻¹)				
	(Gd_{0.7}Lu_{0.3})₃Al₅O₁₂	YAG	GGG	YAGG	Modes Raman
	(Travail actuel)	[134]	[144]	[138]	[134]
Deuxième ordre (Deuxième région de phonon)	1021	1000	1028	1034	405+575 (v4)
	1175	1168	1102	1121	510+575 (v4)
	1305	1329	1295	/	510+805 (v 3+v4)
	1389	/	1395	1381	652+739 (v 3)
	1404	1436	1435	1430	739+739 (v 3)
	1619	1629	1680	/	805+805 (v 3)

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

IV.4. Résultats par SEM, BET et EDS des $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nano poudres

IV.4.1. Les résultats morphologiques SEM des nano poudres $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

La figure IV.11 montre des micrographies SEM de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ synthétisés avec différentes sources d'aluminium et procédures de co précipitation. Les particules sont régulièrement dispersées et la morphologie de la surface est lisse et presque sphérique. La forme des grains dépend de la température de calcination qui a un effet sur le processus de nucléation, la taille des grains augmente avec l'augmentation de la température de calcination [110]. L'analyse de la distribution des tailles (Fig. IV.11a-f) basée sur l'ajustement gaussien de l'histogramme à l'aide du logiciel ImageJ donne la taille moyenne des particules des échantillons : (a) GdLuAl_5G (RS) calciné à 1000°C , (b) GdLuAl_5G (RS) et (c) GdLuAl_NG (RS) et (d) GdLuAl_NG (NS) et (e) GdLuAl_5G (NS) calciné à 1150°C , (f) GdLuAl_5G (NS), calcinés à 1300°C qui sont respectivement de 3.5, 17.5, 12.5, 32, 22.5, 30 μm , et comme mentionné dans le tableau IV.3 les valeurs de microdéformations sont : 0.115%, 0.167%, 0.142%, 0.452%, 0.188%, et 0.141% respectivement, lesquelles diminuent avec l'augmentation de la taille des cristallites, conduisant à la croissance de la particule [106]. Les échantillons de GdLuAl_NG et de GdLuAl_5G synthétisés par voie normale (NS) sont principalement constitués de particules denses, tandis que le GdLuAl_NG et le GdLuAl_5G produits par le mode inverse (RS) sont constitués d'agrégats. La décomposition du CO_2 de la solution (AHC) pendant la précipitation du précurseur peut être la cause des morphologies variées de ces procédés [115]. Les échantillons de GdLuAl_NG (NS) et de GdLuAl_NG (RS) sont faiblement agglomérés, avec des particules plus petites et une plus grande homogénéité que les échantillons de GdLuAG synthétisés avec une source de sulfate d'aluminium. Les échantillons élaborés avec GdLuAl_NG (RS) ont des particules de microstructure pratiquement compactes, alors que les échantillons GdLuAl_5G (RS) présentent des particules de la taille d'un trou. Ce type de comportement morphologique est en accord avec certaines références qui ont montré que les tailles de particules estimées à partir des micrographies SEM des composés GdLuAG [62] et YLuAG [145].

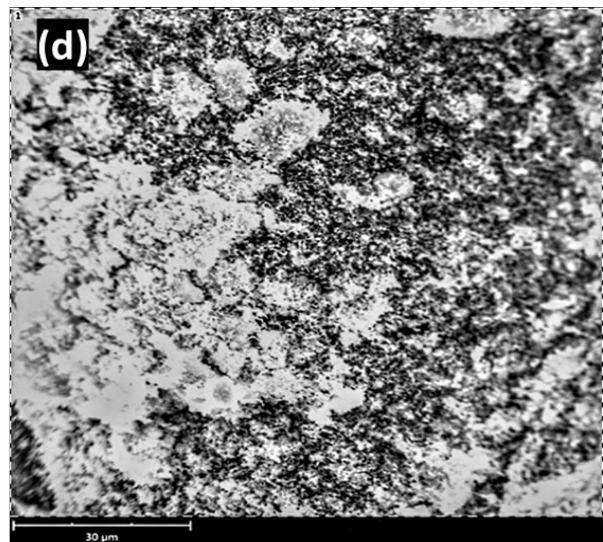
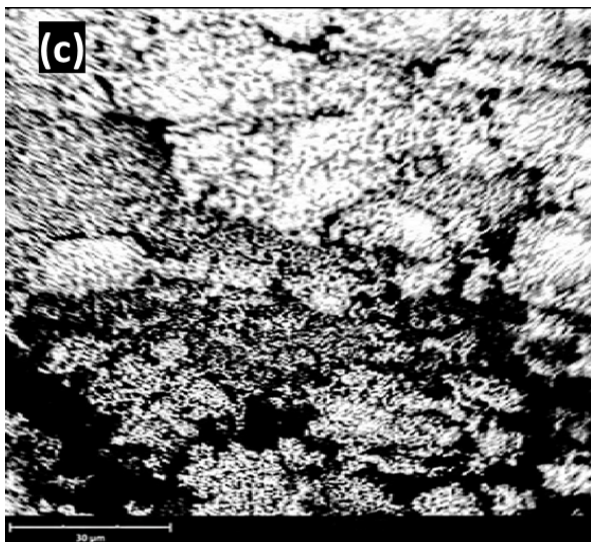
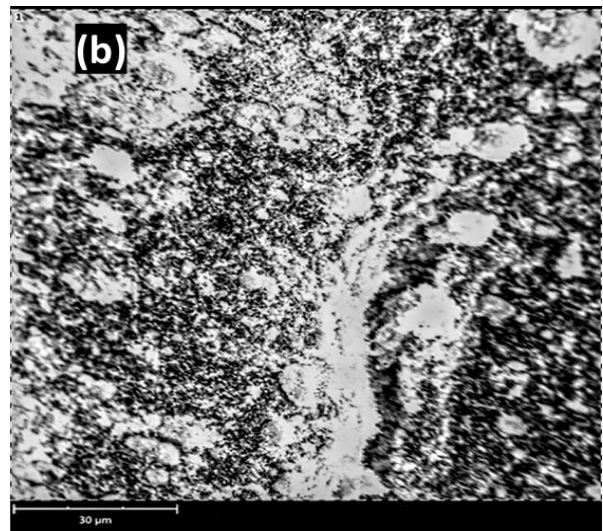
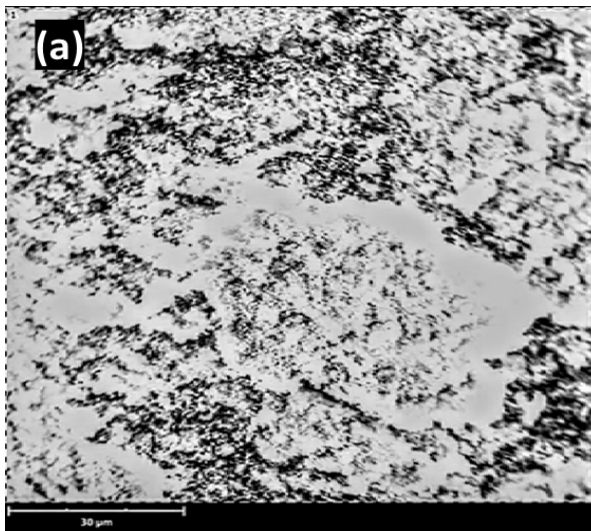
IV.4.2. Les résultats BET des $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nano poudres

Les surfaces spécifiques BET des poudres $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par mode inverse calcinés à 1150°C pendant 4h avec des sources d'aluminium nitrate et sulfate, sont respectivement de 12.514 et 12.068 m^2/g . Ces valeurs sont supérieures à celle de $[(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_{0.99}\text{Ce}_{0.01}]\text{AG}$ calciné à 1150°C [146]. La taille moyenne des particules D_{BET} , calculée à l'aide de la formule :

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION
Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

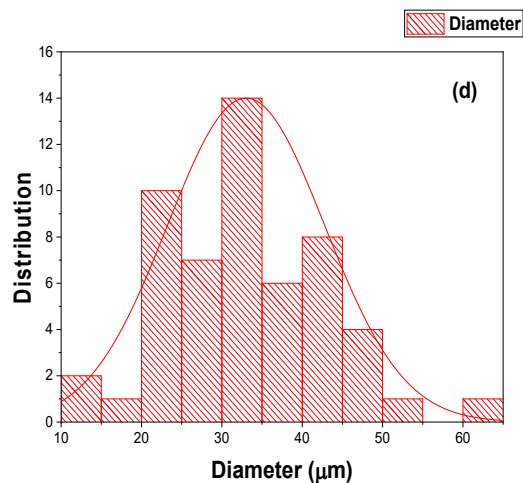
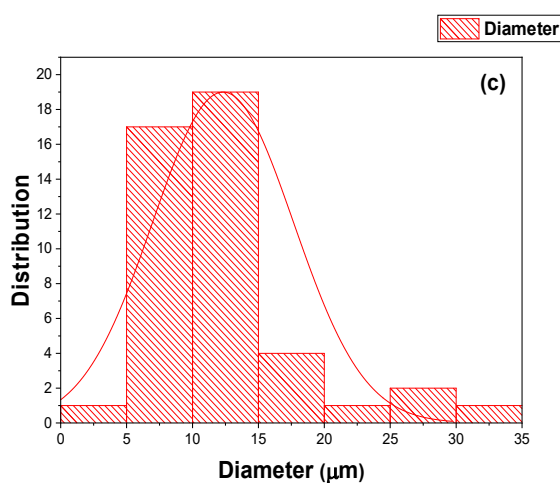
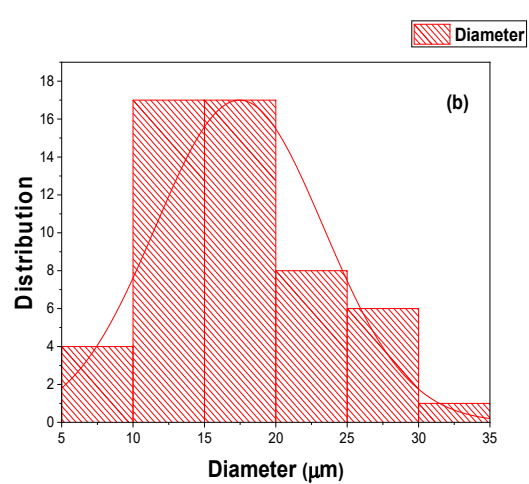
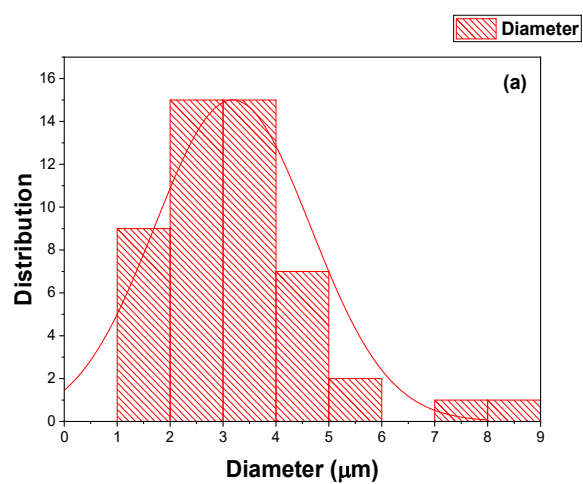
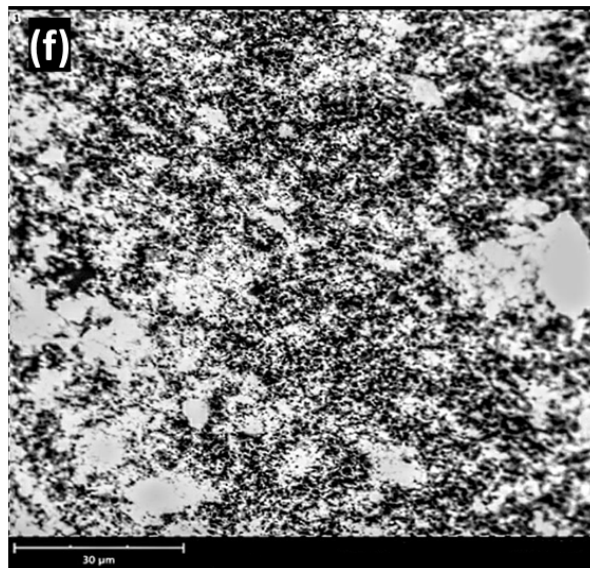
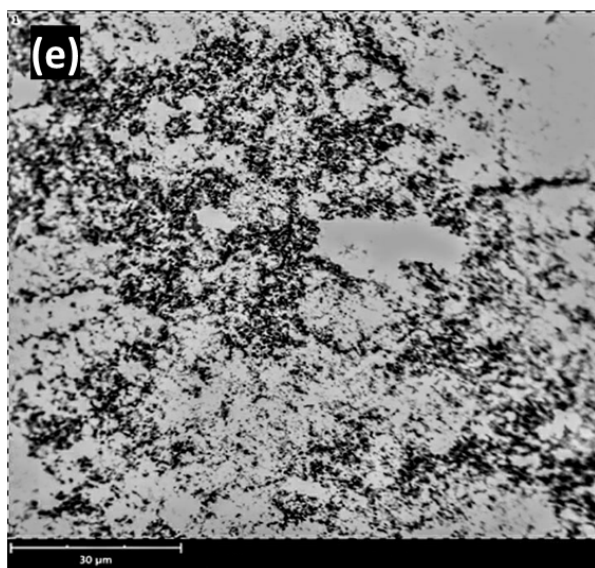
$$D_{BET} = 6 / (\rho \cdot S_{BET}) \quad (IV.3)$$

Avec : ($\rho = 6,17 \text{ g/cm}^3$), est respectivement de 77,70 et 80,58 nm. Les valeurs calculées par BET sont plus grandes que celles obtenues par l'analyse DRX, indiquant la présence des poudres agglomérées avec des petits nœuds de liaison, comme observé par les micrographies SEM des poudres élaborées.



CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)



CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

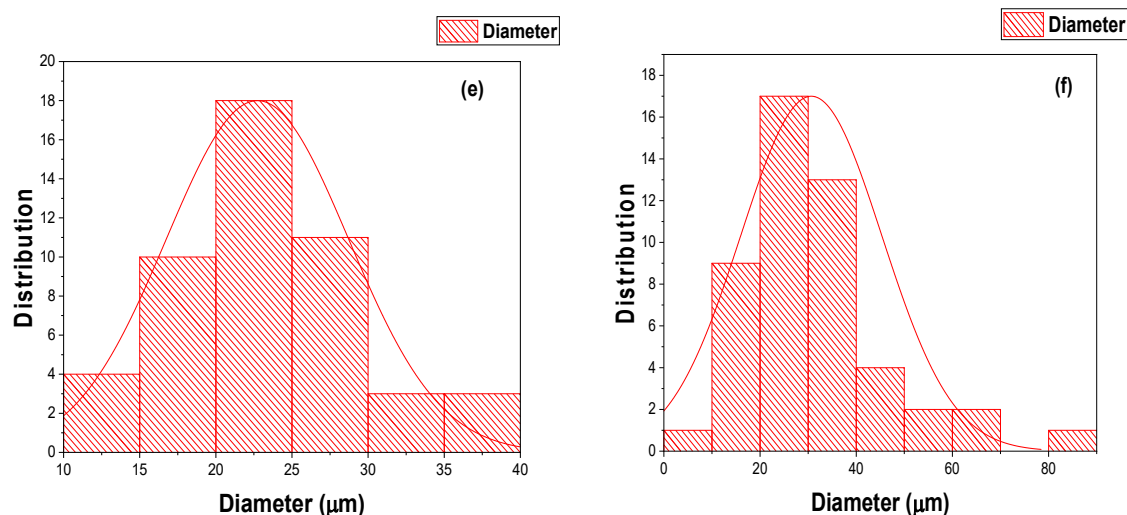
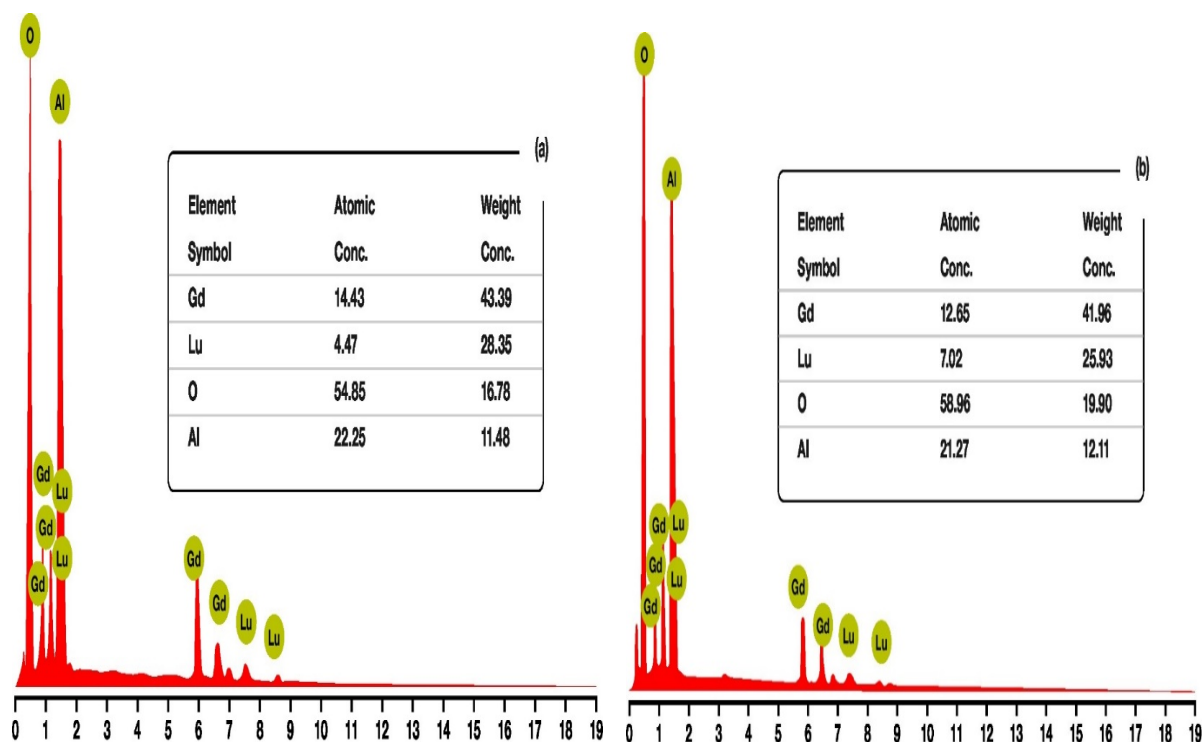


Figure IV.11. Micrographies SEM et les histogrammes des échantillons : (a) GdLuAl₅G (RS) calciné à 1000°C, (b) GdLuAl₅G (RS), (c) GdLuAl_NG (RS), (d) GdLuAl_NG (NS), (e) GdLuAl₅G (NS) calciné à 1150°C, (f) GdLuAl₅G (NS), calciné à 1300°C.

IV.4.3. Les résultats EDS des (Gd_{0.7}Lu_{0.3})₃Al₅O₁₂ nano poudres



CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

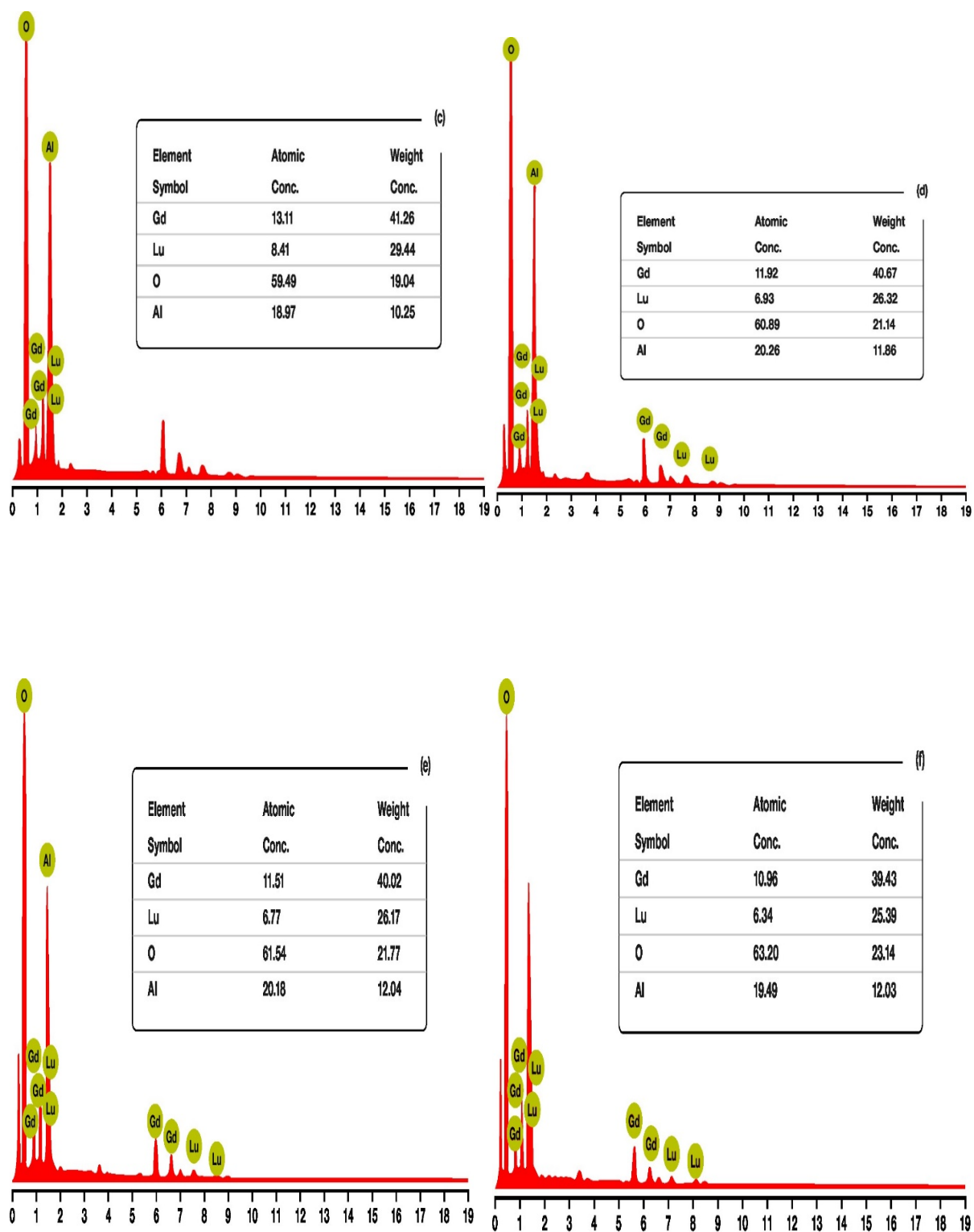


Figure IV.12. Les analyses EDS des échantillons : (a) GdLuAl₅G (RS) calciné à 1000°C, (b) GdLuAl₅G (RS), (c) GdLuAl_NG (RS), (d) GdLuAl_NG (NS), (e) GdLuAl₅G (NS) calciné à 1150°C, (f) GdLuAl₅G (NS) calciné à 1300°C.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

La figure IV.12 présente les diagrammes EDS qui indiquent clairement la présence des éléments Gd, Lu, Al et O dans le composé $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Le rapport molaire des éléments Gd : Lu : Al : O des échantillons analysés par la spectroscopie (EDS) était généralement le même que le rapport de composition, sauf pour les poudres précurseurs élaborées par (AHC) qui ont un léger écart stœchiométrique de 20 à 25%, en raison de la formation d' AlOOH gélatineux résultant de la décomposition de (AHC) [118]. En comparaison avec d'autres phases, la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ présente une meilleure dispersion [145]. Aucune impureté n'a été détectée dans tous les échantillons [147].

IV.5. Conclusion

La structure des matériaux grenats $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés avec l'agent précipitant KOH a été étudiée à travers les résultats DRX qui ont montré l'apparition des phases secondaires (R), (M) et (P) avec la phase grenat (G). Par ailleurs, les composés grenats cubiques $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par la méthode co précipitation ont été formés avec l'agent précipitant NH_4HCO_3 , en utilisant des nitrates ou des sulfates comme source d'aluminium. La phase GdLuAG avec une concentration de 30% de Lu^{3+} a démontré une capacité efficace à inhiber les décompositions thermiques du grenat $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, contribuant ainsi à stabiliser la structure cristalline cubique. L'analyse des diffractogrammes DRX et la caractérisation structurelle des nano poudres de GdLuAl_NG et de GdLuAl_SG synthétisées par les voies (NS) et (RS) de co précipitation ont été examinées. L'évolution des phases a indiqué la présence du grenat suite à le raffinement Rietveld, la phase cubique observée avec l'augmentation des températures de calcination de 1000 ,1150 et 1300 °C, respectivement. Le précurseur GdLuAG obtenu avec $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ comme source d'aluminium et calciné à 1150°C produit par le processus (RS) a montré une homogénéité supérieure par rapport à $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$. L'analyse FTIR a confirmé les résultats DRX, mettant en évidence des modes IR actifs associés aux modes internes du métal-oxygène (M-O), ou M présente Gd, Lu et Al. Dans le domaine visible, les spectres Raman des échantillons $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, obtenus avec une excitation laser à diode de 785 nm dans la plage : $185\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, ont montré une diffusion significative dans la première région de phonon, qui représente les modes Raman actifs dans le domaine visible des nano poudres de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et réduit l'interférence des arrière-plans de fluorescence. Des composés GdLuAG similaires ont été observés, confirmant qu'il n'y a pas de changement significatif dans la structure du composé $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec les sources

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats obtenus par voie chimique (Méthode : Co précipitation)

d'aluminium nitrate et sulfate. Les spectres Raman obtenus dans la gamme $900\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ avec un laser à ions He-Ne à une excitation de 633 nm ont montré une forte réponse dans la région des seconds phonons, caractérisée par des larges bandes de fluorescence aux longueurs d'onde du proche infrarouge. L'étude vibrationnelle Raman a démontré une forte relation entre le premier et le second ordre des régions à un et deux phonons, fournissant des informations détaillées sur les différents dans les échantillons de GdLuAG. Ces résultats expliquent très bien la structure cristalline pure de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dans les différentes conditions expérimentales. Les résultats BET ont indiqué une surface spécifique plus grande pour les échantillons élaborés par voie inverse avec une source de nitrate par rapport à ceux élaborés avec une source de sulfate. Les études SEM ont également montré une bonne dispersion du grenat avec une morphologie des particules relativement uniforme. L'analyse EDS a confirmé que tous les échantillons $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ synthétisés contiennent les éléments chimiques Gd, Lu, Al, O, sans présence des impuretés détectables.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de recherche nous a permis de synthétiser et d'étudier les propriétés physiques des matériaux grenats cubiques de type $A_3B_5O_{12}$ ($A : Y, Gd \text{ et } Lu ; B : Al$), non dopés ou dopés par les terres rares, synthétisés par différentes méthodes. Cette étude est basée particulièrement sur l'impact de la taille ionique des éléments constituant ces matériaux, et l'influence de la méthode de synthèse sur la formation de la phase pure.

Concernant les bases théoriques nous avons présenté de manière détaillée la structure des différentes compositions des grenats cubiques ainsi que leurs phases intermédiaires apparues au cours de synthèse. Nous avons d'abord expliqué l'effet de la taille ionique des éléments, déterminée selon leurs diagrammes de phases ainsi que la possibilité de former des phases pures à partir des éléments ne forme pas ces matériaux (cas de pérovskite à base de lutécium : $LuAlO_3$ et grenat cubique à base de gadolinium $Gd_3Al_5O_{12}$). Ces derniers sont considérés comme des phases métastables élaborées par différentes méthodes de synthèse. La stabilisation de la phase $Gd_3Al_5O_{12}$ par les éléments terres rares qui occupent les sites dodécaédriques avec un rayon plus faible que Gd^{3+} est discutable en fonction de plusieurs paramètres tels que la méthode de synthèse, le type et les concentrations optimales de ces stabilisateurs. En outre, les matériaux grenats cubiques multi composants $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ non dopés et dopés terres rares sont considérés comme des nouveaux matériaux favorisés la formation d'une structure cristalline plus performante.

Les matrices étudiées dans cette thèse ont été principalement élaborées selon un protocole de synthèse basé sur diverses méthodes, notamment la réaction à l'état solide, la trempe et la co-précipitation. La partie expérimentale a impliqué de nombreuses expériences visant à synthétiser des matériaux pérovskites $LnAlO_3$ ($Ln : Gd \text{ et } Lu$) et les grenats cubiques $Ln_3Al_5O_{12}$ ($Ln : Y, Gd \text{ et } Lu$). Des expériences de substitution de gadolinium par lutétium dans le réseau cristallin $Gd_3Al_5O_{12}$, non dopés et dopés par erbium et europium, ont également été réalisées.

Lorsque les poudres étudiées pérovskites et grenats cubiques ont été synthétisées par la méthode de réaction à l'état solide, l'analyse structurale par DRX, vibrationnelles par FTIR et Raman et optiques par la photoluminescence (PL) sont discutés. L'analyse par DRX des matériaux pérovskites à base de gadolinium $GdAlO_3$ calcinés à $1450^\circ C$ montre l'apparition des pics supplémentaires qui ont attribué aux faibles températures de synthèse.

De manière similaire, il a été démontré que les phases des matériaux grenats cubiques, calcinés à une température maximale ($T=1450^\circ C$) présentaient des phases secondaires tels que les sesquioxides (Ln_2O_3), le grenat monoclinique ($Ln_2Al_4O_9$) et les pérovskites ($LnAlO_3$)

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

jusqu'à la formation de la phase grenat cubique ($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Lorsque la teneur de gadolinium est supérieure à celle du lutécium, les structures des matrices grenats des formules chimiques $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec $x = 0.2$ et 0.3 , dopées par erbium, élaborées par la méthode réaction à l'état solide et calcinées à 1450°C montrent que la formation des phases grenats indiquée par le pic le plus intense, ou l'erbium, avec un rayon ionique plus faible ($1.004\text{\AA}$) que Gd^{3+} , est considéré comme un stabilisateur avec le lutétium. En revanche, dans le cas de l'euporium, dont le rayon ($1.066\text{\AA}$) est plus grand que Gd^{3+} , la phase prédominante est la phase pérovskite, expliquant ainsi la formation de cette phase selon ses diagrammes de phase.

Cependant, lorsque la teneur de lutécium est supérieure à celle de gadolinium, les composés $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ou ($x = 1, 0.98, 0.85, 0.8$) non dopées et dopées par euporium, calcinées à 1450°C , indiquent également la multiphasée formant la phase grenat avec l'augmentation de température. L'ajout de fluorure de lithium (LiF) en tant qu'agent réactionnel a pour objectif de baisser la température de synthèse des échantillons élaborés par la méthode de réaction à l'état solide présente des structures incohérentes avec plusieurs pics, nécessitant ainsi l'augmentation de la température pour former des phases grenats pures.

Les résultats vibrationnels obtenus par FTIR et Raman des échantillons $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, non dopés et dopés par Er^{3+} et Eu^{3+} , confirment que les composés grenats élaborés par la méthode réaction à l'état solide sont des phases mixtes. Les bandes caractéristiques associés aux différents modes actifs dans infrarouge et le Raman de ces phases intermédiaires R, M, P et G sont apparues.

Les résultats optiques obtenues par photoluminescence des matériaux $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés par erbium sous excitation à 489 nm expriment toutes les transitions d' Er^{3+} : de $^2\text{H}_{11/2}$ à $^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ à $^4\text{I}_{15/2}$ dans les phases apparues. L'euporium est considéré comme une sonde structurelle, incorporé dans les matrices $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborées par la méthode réaction à l'état solide. Ces matériaux sont multiphasés, ou la phase pérovskite P est majoritaire. Ainsi, la transition $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ est prédominante. En revanche, la phase grenat cubique G est un composé centrosymétrique ou la transition $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ est dominante.

La trempe est la deuxième méthode d'élaboration choisi pour améliorer la formation des phases en figeant les phases hors équilibre telles que LuAlO_3 et $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ainsi que les phases $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ stabilisées par lutécium $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec $x = 0.2$ et 0.3 .

Les résultats DRX des composés métastables LuAlO_3 et $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ trempés dans l'eau montrent l'existence de la phase souhaitée P ou G, mais avec l'apparition des autres phases secondaires. Les diffractogrammes DRX des phases $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ trempées dans deux différents

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

milieux l'air et l'eau indiquent toujours des phases mixtes. La structure des phases $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ stabilisées par lutécium présente l'apparition des phases intermédiaires R, M, P et G. Le taux de présence des phases grenats dans les échantillons $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par la méthode de trempe est amélioré par rapport aux ceux élaborés par la méthode réaction à l'état solide.

Les propriétés structurales des composés grenats $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par la méthode co précipitation sont étudiées. Cette méthode a été utilisée pour former les phases grenats $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $x=0.2$ et 0.3 , calcinées à différentes températures. Les résultats DRX avec l'utilisation de l'agent KOH montrent l'apparition des phases grenats non pures. Ceci est dû au caractère amphotère du composé $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ avec la solution basique de KOH. Par conséquent, l'apparition des phases intermédiaires R, M, P et G est remarquable.

Pour les échantillons $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par la méthode co précipitation, en utilisant deux voies, normale et inverse, avec différentes sources nitrate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et sulfate $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ d'aluminium en présence de l'agent NH_4HCO_3 , calcinés à $T=1000^\circ\text{C}$, la phase grenat cubique est présente mais avec des traces des phases intermédiaires monoclinique et pérovskite. En augmentant la température de synthèse $T=1150$ et 1300°C , ces traces sont éliminées, formant des phases grenats pures cristallisent dans une structure cubique avec un groupe d'espace Ia-3d. De plus, la taille des cristallites, calculée à partir des diffractogrammes DRX, montre que la composition $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborée avec la source nitrate d'aluminium par la voie inverse a une taille plus petite que ceux synthétisés par la voie normale et la source sulfate d'aluminium. Ces résultats coïncident avec la taille des grains mesurée par la BET, la surface spécifique des poudres estimée par BET confirme que le même échantillon $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ possède une petite taille des cristallites, avec une grande surface spécifique.

Les résultats vibrationnels par FTIR ont montré la présence des bandes d'absorption caractéristiques des liaisons M-O (M: Gd, Lu ou Al) au sein des échantillons $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ces résultats est en accord avec l'étude structurale par DRX. Les résultats Raman ont indiqué les modes actifs dans Raman associés aux différentes fréquences de vibration. Les observations sous une excitation à 785 nm décrivent tous les modes de vibration de la première région associée à un phonon du composé $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, en effet, sous l'excitation à 655 nm, des bandes de la deuxième région sont présentées, ou les modes de vibration sont de l'ordre de deux phonons. Ces résultats ont montré l'apparition des

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

bandes de fluorescence qui sont en accord avec les résultats Raman publiés des matériaux grenats cubiques $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

La morphologie de ces matériaux a été étudiée à travers les microstructures des différents composés grenats $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par la méthode co précipitation par les deux voies, normale et inverse en utilisant nitrate et sulfate comme sources d'aluminium, calcinés à $T=1150$ et 1300°C . Les observations à travers les résultats de la microscopie électronique à balayage (SEM) sur les poudres ont permis de contrôler la croissance homogène des particules afin d'estimer la taille des particules. Ainsi, les microstructures sont similaires à la taille des grains obtenue. Les analyses par spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) ont été menées sur les échantillons $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ pour déterminer les compositions chimiques des composés grenats. L'analyse met en évidence la présence de tous éléments Gd, Lu, Al et O comme présenté sur les cartographies, ces résultats obtenus sont similaires et proches aux valeurs publiées dans la littérature.

Perspectives...

Il est évident que l'objectif de cette étude qui consiste à former des phases grenats cubiques $(\text{Gd}, \text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ pures par la méthode co précipitation, a été abouti suite à une analyse approfondie des propriétés structurelles de ces composés. Afin d'explorer les avantages des applications potentielles de ces matériaux, il serait intéressant d'envisager des dopages et co-dopage avec des cations activateurs Ln^{3+} des terres rares de ces phases grenats pures.

En effet, les structures grenats cubiques sont plus connues pour leurs propriétés performantes de luminescence, donc il serait également très instructif de réaliser la croissance cristalline sur ces types de matériaux pour avoir un excellent rendement optique.

REFERENCES

- [1] Caroline Marlot. Elaboration de céramiques transparentes Er YAG : synthèse de poudre par co-précipitation et frittage SPS. Thèse de doctorat. Université de Bourgogne, 2013.
- [2] J.Li *et al.*, Gadolinium aluminate garnet ($Gd_3Al_5O_{12}$) :Crystal structure stabilization via lutetium doping and properties of the $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ solid solutions ($x=0-0.5$), *J.Am.Ceram.soc.*, vol95, no.3, pp.931-936,2012, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04991.x.
- [3] J.G.Li and Y.Sakka, Recent progress in advanced optical materials based on gadolinium aluminate garnet ($Gd_3Al_5O_{12}$), *Sci.Technol.Adv.Mater.*, vol.16, no.1, 2015, doi: 10.1088/1468-6996/16/1/014902.
- [4] I.Lanez *et al.*, Structural study and the effect of ionic size of the systems $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ doped erbium, *Fundam.Appl.Sci.*, vol. 11(2),no.857-874, pp. 18-18, 2019, doi: <https://doi.org/10.4314/jfas.v11i2.20>.
- [5] J. A. Mares *et al.*, Multicomponent $(Lu, Y, Gd)_3(Ga, Al)_5O_{12}$ Garnets—A New Kind of High Light Yield Scintillating Material, *Adv. Sci. Eng.Med.*, vol.7, no. 4, pp.287-290, 2015, doi: 10.1166/ase.2015.1698.
- [6] Marta Szachowicz. Réalisation et études spectroscopiques de guides d'ondes monocristallins de $Y_3Al_5O_{12}$ et $YAlO_3$ dopés terres rares pour la conversion de fréquence. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard -Lyon1, 2006.
- [7] J. Li *et al.*, Development of Eu^{3+} activated monoclinic, perovskite, and garnet compounds in the Gd_2O_3 - Al_2O_3 phase diagram as efficient red-emitting phosphors, *J. Solid State Chem.*, vol.206, pp. 104-112, 2013, doi: 10.1016/j.jssc.2013.08.003.
- [8] Romain Gaume. Relations structures-propriétés dans les lasers solides de puissance à l'ytterbium : élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux et de cristaux composites soudés par diffusion. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie curie. Paris VI, 2002.
- [9] N. Dhananjaya *et al.*, Synthesis, characterization and photoluminescence properties of Gd_2O_3 : Eu^{3+} + nanophosphors prepared by solution combustion method, *Phys. B Phys. Condens. Matter*, vol. 405, no. 17, pp. 3795–3799, 2010, doi: 10.1016/j.physb.2010.06.002.
- [10] H. Guo *et al.*, Effect of heat-treatment temperature on the luminescent properties of Lu_2O_3 : Eu film prepared by Pechini sol–gel method, *Applied surface science*, vol. 243, no 1-4, p. 245-250., 2005.
- [11] Kourat Djedjiga. Modélisation de la rupture diélectrique dans les céramiques à haute teneur en alumine soumises à des contraintes électriques. Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri -Tizi Ouzou,2012.
- [12] Hocine Belhouichet. Elaboration et caractérisation d'un composite a dispersoïdes a base d'alumine et de zircon. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas -Sétif, 2008.
- [13] Rekia BOUAITA. Impact des conditions de cristallisation sur les défauts et les contraintes résiduelles dans le saphir et cristallisation par μ -PD de fibres de grenats YAG-dopées Ce pour la physique des hautes énergies. Thèse de doctorat. Université de Lyon. Université Badji Mokhtar-Annaba, 2019.

REFERENCES

- [14] O. YAMAGUCHI *et al.*, Formation of alkoxy-derived yttrium aluminum oxides, *Journal of materials science*, vol.27, p.1261-1264, 1992.
- [15] Y. Wang *et al.*, Spectroscopic properties and martensitic phase transition of Y₄Al₂O₉: Ce single crystals under high pressure, *Acta Materialia*, vol.165, p.346-361, 2019.
- [16] M.R. Levy, Chapter 3: Perovskite Perfect Lattice, *Cryst. Struct. Defect Prop. Predict. Ceram. Mater.*, pp.79-114,2005.
- [17] Audrey Potdevin-Caumond. Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres. Thèse de doctorat. Université Balaise Pascal - Clermont-Ferrand 2, 2007.
- [18] G. Boulon. Les solides luminescents inorganiques : un dopage réussi, *Actual. Chim.*, no.11, pp. 96-107, 1999.
- [19] L. E. MURESAN *et al.*, Effect of the europium doping on the structural and luminescent properties of yttrium aluminum garnet. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 178, no. 4, pp. 248–253, 2013, doi: 10.1016/j.mseb.2012.11.018.
- [20] S. K. Yadav *et al.*, Band-gap and band-edge engineering of multicomponent garnet scintillators from first principles, *Phys. Rev. Appl.*, vol. 4, no. 5, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1103/PhysRevApplied.4.054012.
- [21] Z. Xia *et al.*, Ce³⁺-Doped garnet phosphors: Composition modification, luminescence properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 1, pp. 275–299, 2017, doi: 10.1039/c6cs00551a.
- [22] J. K. Guo *et al.*, Advanced Ceramic Materials, *Mod. Inorg. Synth. Chem. Second Ed.*, no. Cvd, pp. 463–492, 2017, doi: 10.1016/B978-0-444-63591-4.00017-3.
- [23] C. C. Lin *et al.*, Advances in phosphors for light-emitting diodes, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 11, pp. 1268–1277, 2011, doi: 10.1021/jz2002452.
- [24] Abdesselam Bouguerra. Contribution à l'étude expérimentale et théorique des transitions de réorientation de spin dans les ferrites grenats de terres rares et d'yttrium. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar - Annaba, 2006.
- [25] Valerii Kononets. Growth from melt by micro-pulling down (μ -PD) and Czochralski (Cz) techniques and characterization of LGSO and garnet scintillator crystals. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014.
- [26] M. G. Shelyapina *et al.*, Electronic structure and electric-field-gradients distribution in Y₃Al₅O₁₂: An ab initio study, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, no. 4, pp. 720–724, 2006, doi: 10.1016/j.jpcs.2005.10.181.
- [27] O. Sidletskiy *et al.*, Drastic Scintillation Yield Enhancement of YAG:Ce with Carbon Doping, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 215, no. 14, pp. 1–6, 2018, doi: 10.1002/pssa.201800122.
- [28] K. Bartosiewicz *et al.*, Luminescence quenching and scintillation response in the Ce³⁺-doped Gd_xY_{3-x}Al₅O₁₂ (x = 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2) single crystals, *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 63, pp. 134–142, 2017, doi: 10.1016/j.optmat.2016.05.041.

REFERENCES

- [29] M. Nikl *et al.*, Luminescence and scintillation mechanism in Ce³⁺ and Pr³⁺ doped (Lu,Y,Gd)₃(Ga,Al)₅O₁₂ single crystal scintillators, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 10, no. 2, pp. 172–175, 2013, doi: 10.1002/pssc.201200499.
- [30] M. Nikl *et al.*, Recent R&D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection, *Adv. Opt. Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 463–481, 2015, doi: 10.1002/adom.201400571.
- [31] A. Yoshikawa *et al.*, Crystal growth and scintillation properties of multi-component oxide single crystals: Ce:GGAG and Ce:La-GPS, *J. Lumin.*, vol. 169, pp. 387–393, 2016, doi: 10.1016/j.jlumin.2015.04.001.
- [32] V. Laguta *et al.*, Aluminum and Gallium Substitution in Yttrium and Lutetium Aluminum-Gallium Garnets: Investigation by Single-Crystal NMR and TSL Methods, *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 42, pp. 24400–24408, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b08593.
- [33] O. Sidletskiy *et al.*, Engineering of bulk and fiber-shaped YAGG:Ce scintillator crystals, *CrystEngComm*, vol. 19, no. 6, pp. 1001–1007, 2017, doi: 10.1039/C6CE02330D.
- [34] A. Yousif *et al.*, Photoluminescence and thermoluminescence properties of Y₃(Al,Ga)₅O₁₂:Tb³⁺ phosphor, *J. Mod. Opt.*, vol. 63, no. 2, pp. 103–110, 2016, doi: 10.1080/09500340.2015.1070212.
- [35] F. Di Quarto *et al.*, Band Gap Modeling of Different Ternary and Quaternary Alumina Garnet Phases Y₃(Al_xGa_{1-x})₅O₁₂ (YAGG) and Lu₃(Al_xGa_{1-x})₅O₁₂ (LuAGG). A Semiempirical Approach, *J. Phys. Chem. C*, vol. 3, 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.2c04523.
- [36] O. Sidletskiy *et al.*, Structure and scintillation yield of Ce-doped Al-Ga substituted yttrium garnet, *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 11, pp. 3249–3252, 2012, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.08.004.
- [37] Ludvine Pidol. Scintillateurs denses et rapides pour la détection de rayonnement gamma. Monocristaux à base de silicates de lutécium dopés Ce³⁺. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2005.
- [38] Pierre Jenouvrier. Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol-gel et intégration dans des dispositifs actifs. Institut National Polytechnique – Grenoble, 2003.
- [39] J. Li *et al.*, Up-conversion luminescence of new phosphors of Gd₃Al₅O₁₂:Yb/Er stabilized with Lu³⁺, *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 3268–3274, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.10.118.
- [40] J. Li *et al.*, Photoluminescent properties of new up-conversion phosphors of Yb/Tm Co-doped (Gd_{1-x}Lu_x)₃Al₅O₁₂ (x = 0.1–0.5) garnet solid solutions, vol. 582, pp. 623–627, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.08.082.
- [41] J. Tang *et al.*, Synthesis, structure and upconversion luminescence of Yb³⁺, Ho³⁺ co-doped Gd₃Al₅O₁₂ garnet phosphor prepared by the Pechini sol-gel method,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 59, pp. 54435–54439, 2016, doi: 10.1039/c6ra09259d.
- [42] J. Li *et al.*, Tb³⁺/Eu³⁺ codoping of Lu³⁺-stabilized Gd₃Al₅O₁₂ for tunable photoluminescence via efficient energy transfer, *J. Alloys Compd.*, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.02.013.

REFERENCES

- [43] J. Li *et al.*, Photoluminescence properties of phosphors based on Lu 3+ -stabilized Gd 3 Al 5 O 12 : Tb 3 + / Ce 3 + garnet solid solutions,” *Opt. Mater. (Amst)*., vol. 62, pp. 328–334, 2016, doi: 10.1016/j.optmat.2016.09.076.
- [44] X. Teng *et al.*, Investigation on Synthesis and Property of Tb 3 + / Dy 3 +, vol. 726, no. 3, pp. 261–265, 2017, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.726.261.
- [45] G. Boulon *et al.*, Absence of Host Cation Segregation in the (Gd,Y)3Al5O12 Mixed Garnet Optical Ceramics, vol. 090207, pp. 10–13, 2011, doi: 10.1143/JJAP.50.090207.
- [46] S. Hirano *et al.*, Scintillation properties of Ce-doped (Gd0.32Y0.68)3Al5O12 transparent ceramics, *Opt. Mater. (Amst)*., vol. 66, pp. 410–414, 2017, doi: 10.1016/j.optmat.2017.02.047.
- [47] J. Li *et al.*, Crystal structure stabilization of gadolinium aluminum garnet (Gd 3Al5O12) and photoluminescence properties, *Key Eng. Mater.*, vol. 544, pp. 245–251, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.544.245.
- [48] K. Kamada *et al.*, Composition Engineering in Cerium-Doped (Lu , Gd) 3 (Ga , Al) 5 O 12 single crystals scintillators, vol. 3, pp. 4484–4490, 2011, doi: 10.1021/cg200694a.
- [49] C. Wang *et al.*, Optical and scintillation properties of Ce-doped (Gd2Y1) Ga2. 7Al2. 3O12 single crystal grown by Czochralski method , *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A*, 2016, doi: 10.1016/j.nima.2016.02.086.
- [50] X. Chen *et al.*, Effects of Ga substitution for Al on the fabrication and optical, *J. Eur. Ceram. Soc.*, pp. 2–7, 2017, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.024.
- [51] X. Li *et al.*, Effects of Gd3+ substitution on the fabrication of transparent (Y1-xGdx)3Al5O12 ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 8, pp. 2229–2235, 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03726.x.
- [52] Lilia Qassym. Etude et mise au point de ferrites de structure grenat à basse température de frittage pour intégration dans les circulateurs hyperfréquences. Thèse de doctorat. Université . Paris-Saclay, 2018.
- [53] J. Li *et al.*, Photoluminescent and cathodoluminescent performances of Tb3+ in Lu3+ -stabilized gadolinium aluminate garnet solid-solutions of [(Gd1-xLux)1-yTby]3Al5O12, *RSC Adv.*, vol. 5, no. July, pp. 59686–59695, 2015, doi: 10.1039/C5RA06564J.
- [54] D. Nan *et al.*, ceramics Preparation of (Gd 1 – x Yb x) 3 Al 5 O 12 transparent ceramics, vol. 8917, no. April, pp. 1–5, 2016, doi: 10.1179/1433075X15Y.0000000048.
- [55] K. Binnemans, Interpretation of europium (III) spectra, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 295, pp. 1–45, 2015, doi: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.
- [56] J. Li *et al.*, Effective lattice stabilization of gadolinium aluminate garnet (GdAG) via Lu 3 + doping and development of highly efficient (Gd , Lu) AG : Eu 3 + red phosphors, vol. 035007, doi: 10.1088/1468-6996/13/3/035007.
- [57] P. K. Sharma *et al.*, Properties of sol-gel derived YAG: Eu3+ hierarchical nanostructures with their time evolution studies,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 3, pp. 1–6, 2009, doi: 10.1063/1.3077264.
- [58] Boukrika ALLAOUA. Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenats (Y,Lu)3Al5O12 activés aux ions cérium. Thèse de doctorat. Université de Jijel, 2014.

REFERENCES

- [59] Said Bensaada. Traitements thermiques, classification et designation des aciers et fontes. Université du Biskra, 2003.
- [60] Abdellah Bahmani. Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O. Thèse de doctorat. Université Mohammed Boudief –Oran, 2012.
- [61] Nadine Dirany. Élaboration de matériaux micro - nanostructurés à morphologies contrôlées, à base de tungstates, pour la photo-dégradation. Thèse de doctorat. Institut Matériaux Microélectroniques et Nanosciences de Provence. Université de Toulouse, 2017.
- [62] L. Z. Ellen Hertle *et al.*, (Gd, Lu)AlO₃:Dy³⁺ and (Gd, Lu)₃Al₅O₁₂:Dy³⁺ as high-temperature thermographic phosphors, *Meas. Sci. Technol.*, 2019, doi: [10.1088/1361-6501/aafcac](https://doi.org/10.1088/1361-6501/aafcac).
- [63] Ouarda Djeddi et A. Rahim Bouhbib. Effet des traitements thermiques sur les propriétés des fils de cuivre tréfilés à l'ENICAB-Biskra. Mémoire de Master. Université de Tébessa, 2016.
- [64] Fatima Bounab. Evolutions microstructurales Lors des traitements thermiques imposés à un acier faiblement allié (53MnSi4). Mémoire de Master. Université Mohamed khider-Biskra, 2013.
- [65] Akram Saker. Etude des causes de dégradation prématurée d'un marteau de concassage fabriqué en acier riche en chrome. Mémoire de Master. Université Badji Mokhtar – Annaba, 2018.
- [66] Nadia Madoui. Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra, 2017.
- [67] Z. Liu *et al.*, Fabrication and laser operation of Yb:Lu₂O₃ transparent ceramics from co-precipitated nano-powders, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 12, pp. 7491–7499, 2019, doi: [10.1111/jace.16674](https://doi.org/10.1111/jace.16674).
- [68] L. Peng *et al.*, Preparation and upconversion luminescence of monodisperse, *J. Rare Earths*, vol. 31, no. 7, pp. 650–654, 2013, doi: [10.1016/S1002-0721\(12\)60336-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60336-6).
- [69] Abdeldjelil Nehari. Étude et caractérisation de la synthèse de milli-billes d'alumine alpha et de la cristallogénèse du saphir pur et dopé titane (Ti³⁺), Institut lumière matière (ILM), 2011.
- [70] Nicolas ROUSSEL. Optimisation du dopage d'alumines nanométriques et frittage par SPS. Application aux céramiques transparentes. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, 2013.
- [71] Y. Sang *et al.*, Formation and calcination temperature-dependent sintering activity of YAG precursor synthesized via reverse titration method, *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 5, pp. 2407–2413, 2011, doi: [10.1016/j.jallcom.2010.11.031](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.031).
- [72] Brahim Rekik. Synthèse, croissance cristalline et caractérisation de monocristaux de type AB(XO₄)₂ dopés aux lanthanides Application : domaine de monophasé et fibre cristaux de LiGd_{1-x}Yb_x(WO₄)₂, LiLu_{1-x}Yb_x(WO₄)₂ tiré par la technique de croissance « micro pulling down ». Thèse de doctorat. Université SAAD DAHLEB Blida 1, 2011.

REFERENCES

- [73] Nader KOZHAYA. Croissance et caractérisation d fibres monocristallines de nouveaux matériaux pour microlasers bleus et UV. Université de lorraine-France, 2011.
- [74] Amber Shea Moody. Development of Raman Spectroscopic Techniques for the Detection of Biomarkers of Neurological Disease. University of Tennessee, Knoxville, 2018.
- [75] Mounir Sahli. Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène. Thèse de doctorat. Université des Frères Mentouri- Constantine, 2015.
- [76] Moulay-Rachid Babaa. Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois. Thèse de doctorat. Université de lorraine- France, 2004.
- [77] N. Wu *et al.*, Luminescence behavior of Tm^{3+} activated $GdAlO_3$ phosphors synthesized using solid-reaction method, *Key Eng. Mater.*, vol. 602–603, pp. 32–37, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.602-603.32.
- [78] J. Li *et al.*, Investigation of New Red Phosphors of Eu^{3+} Activated (Gd, Lu) $3Al_5O_{12}$ Garnet, *International Journal of Materials Science and Engineering*, vol. 1, no. 1, pp. 15–19, 2013, doi: 10.12720/ijmse.1.1.15-19.
- [79] P. Ma *et al.*, Fabrication of $Nd : Lu_{2/3}Gd_{1/3}Al_5O_{12}$ transparent ceramics by solid-state reactive sintering, *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 66, pp. 422–427, 2017, doi: 10.1016/j.optmat.2017.02.058.
- [80] M. Laube *et al.*, On the temperature and time dependent photoluminescence of $Lu_3Al_5O_{12}:Gd^{3+}$, *J. Lumin.*, vol. 216, no. September, p. 116729, 2019, doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116729.
- [81] R. kumar Tamrakar *et al.*, Spectral characterization of Er^{3+} , Yb^{3+} co doped $GdAlO_3$ phosphor prepared by solid state reaction method, *J. Alloys Compd.*, vol. 689, pp. 702–712, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.07.327.
- [82] G. Gouadec *et al.*, Raman/ Cr^{3+} fluorescence mapping of a melt-grown $Al_2O_3/GdAlO_3$ eutectic, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no 8, p. 1447-1453.2005, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.01.024.
- [83] A. Casu *et al.*, Structural characterization of $Lu_{0.7}Y_{0.3}AlO_3$ single crystal by Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1224–1228, 2009, doi: 10.1002/jrs.2266.
- [84] K. Papagelis *et al.*, Lattice dynamical properties of the rare earth aluminum garnets ($RE_3Al_5O_{12}$), *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 233, no. 1, pp. 134–150, 2002, doi: 10.1002/1521-3951(200209)233:1<134::AID-PSSB134>3.0.CO;2-Z.
- [85] M. Thirumavalavan *et al.*, Vibrational spectra of $Y_3Al_5O_{12}$ crystals grown from Ba- and Pb-based flux systems, *Infrared Phys.*, vol. 26, no. 2, pp. 101–103, 1986, doi: 10.1016/0020-0891(86)90029-1.
- [86] J. Yu *et al.*, Raman spectra of RE_2O_3 ($RE = Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc$ and Y): laser-excited luminescence and trace impurity analysis,” *J. Rare Earths*, vol. 32, no. 1, pp. 1–4, 2014, doi: 10.1016/S1002-0721(14)60025-9.

REFERENCES

- [87] C. Le Luyer *et al.*, Waveguide Raman spectroscopy of sol – gel Gd₂O₃ thin films, pp. 234–239, 2003, doi : 10.1002/jrs.980.
- [88] G. Xia *et al.*, Sol – gel combustion synthesis and luminescence,” vol. 351, pp. 2979–2982, 2005, doi : 10.1016/j.jnoncrysol.2005.07.007.
- [89] A. Brenier *et al.*, Up-conversion dynamics in GdAlO₃: Er 3 + single crystal fibre, vol. 5, no. May, pp. 233–238, 1996.
- [90] Y. Li *et al.*, Preparation and upconversion luminescence of nanocrystalline Gd₂O₃: Er³⁺, Yb³⁺, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 23, no. 4, pp. 448–451, 2008, doi: 10.1007/s11595-007-4448-0.
- [91] G. Xia *et al.*, Selective phase synthesis of a high luminescence Gd₂O₃:Eu nanocrystal phosphor through direct solution combustion,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 34, 2010, doi: 10.1088/0957-4484/21/34/345601.
- [92] M. Buijs *et al.*, Energy transfer between Eu 3+ ions in a lattice with two different crystallographic sites: Y₂O₃: Eu³⁺, Gd₂O₃: Eu³⁺ + and Eu₂O₃, vol. 37, pp. 9–20, 1987.
- [93] M. A. Flores-González *et al.*, Elaboration of nanostructured Eu³⁺-doped Gd₂O₃ phosphor fine spherical powders using polyol-mediated synthesis, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 81, no. 7, pp. 1385–1391, 2005, doi: 10.1007/s00339-005-3215-3.
- [94] B. Rekik *et al.*, Optical properties of 2 at % (Ln³⁺) doped LiGd(WO₄)₂ with Ln; Eu, Er and Tm, grown by μ -pulling down technique, *J. Alloys Compd.*, vol. 830, p. 154165, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154165.
- [95] S. Som *et al.*, Swift heavy ion induced structural and optical properties of Y₂O₃: Eu 3 + nanophosphor, *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 2, pp. 844–851, 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.11.079.
- [96] H. H. S. Oliveira *et al.*, Structural and optical properties of GdAlO₃: RE 3 + (RE = Eu or Tb) prepared by the Pechini method for application as X-ray phosphors,” vol. 488, pp. 619–623, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.04.099.
- [97] A. G. Petrosyan *et al.*, A study of phase stability in the Lu₂O₃-Al₂O₃ system, *J. Cryst. Growth*, vol. 377, pp. 178–183, 2013, doi : 10.1016/j.jcrysgro.2013.04.054.
- [98] MOURET Thibault. Introduction de l'auto-cicatrisation à haute température dans les revêtements composites oxydes, destinés aux applications en environnements sévères. Thèse de doctorat Bordeaux.2022.
- [99] G. Liu *et al.*, Preparation and characterization of Gd₂O₃:Eu³⁺ luminescence nanotubes, *J. Alloys Compd.*, vol. 466, no. 1–2, pp. 512–516, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.11.108.
- [100] L. O’Connell, Experiment 4: Synthesis of Alum from Scrap Aluminum, *Bost. Coll. Chem. Exp.*, vol. 2, p. 6, 2014, [Online]. Available: <http://www.mapickle.com/recipe.htm>.
- [101] P. Ramanujam *et al.*, A comparative study of the synthesis of nanocrystalline Yttrium Aluminium Garnet using sol-gel and co-precipitation methods, *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 4179–4186, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.08.075.

REFERENCES

- [102] M. Zeng *et al.*, The effect of precipitate agent in co-precipitation synthesis, *Advanced Materials Research*, vol. 752, pp. 479–483, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.479.
- [103] J. W. G. A. Vrolijk *et al.*, Coprecipitation of yttrium and aluminium hydroxide for preparation of yttrium aluminium garnet,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 6, no. 1, pp. 47–51, 1990, doi: 10.1016/0955-2219(90)90034-D.
- [104] X. Li *et al.*, Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent, *Optical Materials*, vol. 25, pp. 407–412, 2004, doi: 10.1016/j.optmat.2003.10.001.
- [105] J. G. Li *et al.*, Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: The effect of precipitant, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, no. 14–15, pp. 2395–2405, 2000, doi: 10.1016/S0955-2219(00)00116-3.
- [106] A. B. Andrade *et al.*, Particle size effects on structural and optical properties of BaF₂ nanoparticles, *RSC Adv.*, vol. 7, no. 43, pp. 26839–26848, 2017, doi: 10.1039/c7ra01582h.
- [107] T. Amutha *et al.*, Theoretical comparison of lattice parameter and particle size determination of pure tin oxide nanoparticles from powder X-ray diffraction, *Mater. Today Proc.*, vol. 49, no. xxxx, pp. 2624–2627, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.08.044.
- [108] P. Palmero *et al.*, Co-Precipitation of YAG Powders for Transparent Materials: Effect of the Synthesis Parameters on Processing and Microstructure, pp. 7145–7156, 2014, doi: 10.3390/ma7107145.
- [109] J. Li, *et al.*, Characterization of yttrium aluminate garnet precursors synthesized via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant. *Journal of Materials Research*, vol. 15, pp. 2375–2386. 2000.
- [110] L. Zaidi *et al.*, Phase stabilization and luminescence properties of Gd₃Al₅O₁₂: Ce nanopowders prepared by Pechini method: Effect of pH and annealing temperature, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 286, no. April, p. 126182, 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126182.
- [111] W. S. Silveira *et al.*, Luminescent properties and energy transfer mechanism from Tb³⁺ to Eu³⁺ doped in Y₃Al₅O₁₂ phosphors,” *J. Alloys Compd.*, vol. 822, p. 153651, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153651.
- [112] M. Chaika *et al.*, Spectroscopic properties of Cr,Yb:YAG nanocrystals under intense NIR radiation, *Mater. Res. Bull.*, vol. 163, no. January, p. 112201, 2023, doi: 10.1016/j.materresbull.2023.112201.
- [113] F. Yuan *et al.*, Ce-doped YAG phosphor powders prepared by co-precipitation and heterogeneous precipitation, vol. 107, no. 3, pp. 14–18, 2004, doi: 10.1016/j.mseb.2003.10.002.
- [114] J. Hrabovský *et al.*, Optical characterization of Y₃Al₅O₁₂ and Lu₃Al₅O₁₂ single crystals, *Opt. Mater. Express*, vol. 11, no. 4, p. 1218, 2021, doi: 10.1364/ome.417670.
- [115] C. C. Chiang *et al.*, Synthesis of YAG: Ce phosphor via different aluminum sources and precipitation processes, *J. Alloys Compd.*, vol. 416, pp. 265–269, 2006, doi: 10.1016/j.jallcom.2005.08.041.

REFERENCES

- [116] C. Marlot *et al.*, Synthesis of YAG nanopowder by the co-precipitation method: Influence of pH and study of the reaction mechanisms, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 191, pp. 114–120, 2012, doi: 10.1016/j.jssc.2012.02.063.
- [117] X. Ji *et al.*, Thermal decomposition of Y₃Al₅O₁₂ precursor synthesized by urea homogeneous co-precipitation, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 104, pp. 361–365, 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2013.06.012.
- [118] M. M. Hao Ji *et al.*, Influence of sulfate ion on phase and dispersion of y₃al₅o₁₂ nanopowders with the co-crystallization method, *Solid State Phenom.*, vol. 281 SSP, pp. 3–8, 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.281.3
- [119] P. Kumar *et al.*, Structural refinement and optical characteristics of single-phase Gd₃Al₅O₁₂:Er³⁺ nanophosphors for luminescent applications, *J. Lumin.*, vol. 252, no. September, p. 119338, 2022, doi: 10.1016/j.jlumin.2022.119338.
- [120] P. Kumar *et al.*, Structural and luminescent behaviour of Dy(III) activated Gd₃Al₅O₁₂ nanophosphors for white-LEDs applications, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 295, no. May 2022, p. 127035, 2023, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.127035.
- [121] P. Kumar *et al.*, Reddish-orange color tunable Sm³⁺ activated Gd₃Al₅O₁₂ phosphors: Crystallographic and photophysical investigation for lighting applications, *J. Mol. Struct.*, vol. 1271, p. 134074, 2023, doi: 10.1016/j.molstruc.2022.134074.
- [122] K. Papagelis *et al.*, Vibrational properties of the rare earth aluminum garnets, *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 10, pp. 6491–6498, 2003, doi: 10.1063/1.1623328.
- [123] K. Y. Jung *et al.*, Luminescence comparison of YAG:Ce phosphors prepared by microwave heating and precipitation methods, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 6, pp. 1615–1618, 2010, doi: 10.1016/j.physb.2009.12.052.
- [124] Q. Li *et al.*, Crystal structure and spectra of nano-scale YAG:Ce³⁺, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 64, no. 1, pp. 41–44, 2000, doi: 10.1016/S0254-0584(99)00250-3.
- [125] K. Papagelis *et al.*, High-pressure effects on the Raman spectrum and the force constants of the rare-earth aluminium garnets (RE₃Al₅O₁₂), *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 15, pp. 3875–3890, 2002, doi: 10.1088/0953-8984/14/15/303.
- [126] Y. Zhang *et al.*, Synthesis of YAG powders by the co-precipitation method, vol. 35, pp. 2077–2081, 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2008.10.002.
- [127] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi *et al.*, Synthesis of an alumina-YAG nanopowder via sol-gel method, *J. Alloys Compd.*, vol. 456, no. 1–2, pp. 282–285, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.02.044.
- [128] D. Boyer *et al.*, Structural and optical characterizations of YAG : Eu³⁺ elaborated by the sol – gel process, vol. 26, pp. 101–105, 2004, doi: 10.1016/j.optmat.2003.11.005.
- [129] V. N. Sonkusare *et al.*, Microwave-mediated synthesis, photocatalytic degradation and antibacterial activity of α -Bi₂O₃ microflowers/novel γ -Bi₂O₃ microspindles, *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 13, pp. 121–131, 2018, doi: 10.1016/j.nanoso.2018.01.002.

REFERENCES

- [130] K. M. Jiang *et al.*, Tautomeric-Dependent Lactam Cycloaddition with Nitrile Oxide: Facile Synthesis of 1,2,4-Oxadiazole[4,5-a]indolone Derivatives, *ACS Omega*, vol. 2, no. 7, pp. 3123–3134, 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00490.
- [131] A. Boukerika *et al.*, Ce-doped YAG phosphors prepared via sol-gel method: Effect of some modular parameters,” *J. Alloys Compd.*, vol. 614, pp. 383–388, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.06.133.
- [132] K. Papagelis *et al.*, Phonons in rare-earth aluminum garnets and their relation to lattice vibration of AlO_4 , *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 215, no. 1, pp. 193–198, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-3951(199909)215:1<193::AID-PSSB193>3.0.CO;2-G.
- [133] S. Ves *et al.*, Rare Earth Aluminum Garnets: Raman and IR Investigation, *XVI Natl. Symp. Condens. Matter Phys.*, pp. 288–291, 2004.
- [134] SLACK *et al.*, Optical absorption of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ from 10-to 55 000- cm^{-1} wave numbers, *Phys. Rev.*, vol. 177, no. 1966, 1969.
- [135] D. Cebeci-Maltaş *et al.*, Photobleaching profile of Raman peaks and fluorescence background, *Eur. Pharm. Rev.*, vol. 22, no. 6, pp. 18–21, Dec. 2017, Accessed: Sep. 09, 2021. [Online]. Available: <https://www.europeanpharmaceuticalreview.com/article/70503/raman-peaks-fluorescence-background/>.
- [136] H Karlsson *et al.*, Laser Focus World, 2018.
- [137] K. Park *et al.*, Y/Gd-free yellow $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor for white LEDs,” *J. Lumin.*, vol. 173, pp. 159–164, 2016, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.01.014.
- [138] R. Praveena *et al.*, White light generation from Dy^{3+} -doped yttrium aluminium gallium mixed garnet nano-powders,” *J. Lumin.*, vol. 170, pp. 262–270, 2016, doi: 10.1016/j.jlumin.2015.10.012.
- [139] T. Niedźwiedzki *et al.*, Excited state relaxation dynamics and up-conversion phenomena in $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ single crystals co-doped with erbium and ytterbium,” *J. Lumin.*, vol. 177, pp. 219–227, 2016, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.04.034.
- [140] P. Zhou, “Choosing the Most Suitable Laser Wavelength For Your Raman Application,” vol. 1, no. 855, p. 6, 2015, [Online]. Available: <http://bwtek.com/wp-content/uploads/2015/07/raman-laser-selection-application-note.pdf>.
- [141] <https://wasatchphotonics.com/technologies/raman-spectroscopy-wavelength-matters/>, “Raman: Wavelength Matters - Wasatch Photonics.”
- [142] R. C. Middleton *et al.*, High-pressure spectroscopic studies of europium gallium and gadolinium aluminum garnets, *Solid State Commun.*, vol. 148, no. 7–8, pp. 310–313, 2008, doi: 10.1016/j.ssc.2008.09.002.
- [143] I. Ianez *et al.*, INFRARED AND RAMAN SPECTROSCOPY STUDY OF $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ NANOCERAMICS DOPED 50% Ho^{3+} , *University of Eloued*, 2018. <http://dspace.univ-eloued.dz/handle/123456789/2399>.
- [144] N. Mironova-Ulmane *et al.*, Optical absorption and Raman studies of neutron-irradiated $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ single crystals, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam*

REFERENCES

Interact. with Mater. Atoms, vol. 435, no. January, pp. 306–312, 2018, doi: 10.1016/j.nimb.2018.02.006.

[145] Y. Feng *et al.*, Fabrication, microstructure and optical properties of Yb:Lu_xY_{3-x}Al₅O₁₂ transparent ceramics, *Opt. Mater. (Amst)*., vol. 110, no. August, p. 110478, 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110478.

[146] J. Li *et al.*, The development of Ce³⁺-activated (Gd, Lu)₃Al₅O₁₂ garnet solid solutions as efficient yellow-emitting phosphors,” doi: 10.1088/1468-6996/14/5/054201.

[147] I. Lanez *et al.*, Structural and vibrational properties of (Gd_{0.7}Lu_{0.3})₃Al₅O₁₂ cubic garnet synthesized with different aluminum sources via co precipitation method
DOI :10.1007/s12034-024-03194-4.