

MA-530-161-1

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : physique des matériaux

Thème :

Etude de l'effet de la taille ionique de terres rares sur les propriétés physiques de Grenat et Pérovskite

Application : $A_3Al_5O_{12}$, $AAlO_3$ A=(Gd,Lu) dopé Er et Eu

Présenté par :

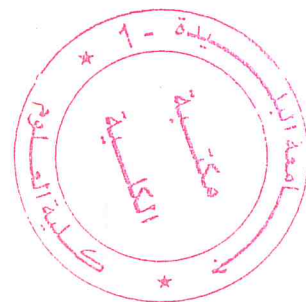
CHAIB AMIR

Préparé en collaboration de laboratoire : LASICOM

Soutenu le 13 / 09 / 2018 devant le jury composé de :

Benhaffaf Abderrahmane	MAA	U.Blida1	président
Derbal Mourad	Professeur	U.Blida1	Examineur
Rekik Brahim	MCA	U.Blida1	Encadreur

Blida 1-2017/2018-



MA-530-161-1

ملخص

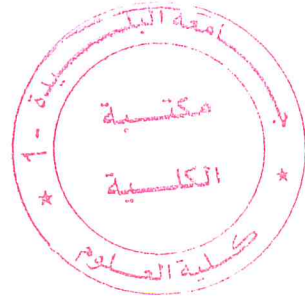
لقد تركزت دراستنا هذه في محاولة إنتاج مواد تنتمي الى عائلة العقيق $AAIO_3$, pérovskite $A_3Al_5O_{12}$ وGrenat والتي هي مشهورة في تطبيقاتها لكونها ذات بنية بلورية صلبة وتوصيلية جيدة تسمح بضخ طاقات عالية، زيادة على ذلك فهي تقلال من تشتت الضوء لأن التناظر المكعب لهذه المادة يعطيها طابعا متناحيا (isotope) . الهدف من عملنا هذا هو إدراج عناصر جديدة من نفس خواص العنصر A في هذه المركبات لمعرفة مدى إمكانية إنتاجها، أخذين بعين الاعتبار حجم الأيونات البديلة وخصائصها الالكترونية والضوئية، يتعلق الأمر بعناصر القادولنيوم Gd ، اللينيسيوم Lu ، الأوربيوم Eu والأربيوم Er

على ضوء هذا قمنا بتجارب عديدة لمختلف العوامل التالية : درجة حرارة التركيب ، نسبة وجود العناصر في المركب ، طبيعة المادة المطعمة ونسبتها، وذلك من أجل معرفة التحولات بين مختلف البنيات البلورية والحد الذي يتوقف عليه تشكل هذه المواد والتي أغلبها تنتمي الى عائلة البيروفسكيت pérovskite

تحليلات انعراج الأشعة السينية بيّنت أن درجة الحرارة عامل مهم في تطور تشكل المادة للخليط الستوكيومترى $(5Al_2O_3/3A_2O_3)$ وبمأن وجود Gd ضروري في الخصائص الضوئية لكونه ذا قيمة كهروسلبية مهمة لكن حجمه الكبير 1.053 يمنع من تشكل العقيق، قمنا بإضافة Lu ذي الحجم الاضعف نسبيا من أجل استقرار المركب فكانت النتائج أن نسبة تراكيز اللينيسيوم مع القادولنيوم Gd/Lu كانت عاملا في انتقال المادة من AAP AAM الى AAG وذلك كلما زدنا في تركيز Lu بدلا من Gd كما هو محدد في مخططات التطور.

من أجل معرفة تردد اهتزازات العناصر الموجودة في المركبات قمنا بتحليل الاشعة الحمراء للمحلول فوري (FTIR) فكانت هناك تشويبه فجوات دوديكا ادريك (dodecaédrique) بدلالة العناصر وتراكيزها مثل مادتي الأ والأوربيوم و الأربيوم ذي نصفي قطرین مختلفين و بتركيزين 2 و 5 % لكل منهما على التوالي للنظر في إمكانية انزياح التردد.

من جهة أخرى فإن المادتين المطعمتين Er , Eu لهما خاصية الإشعاع الضوئي في الطيف الكهرومغناطيسي، بحيث تبث إشعاعا مرئيا مطابقا لما هو في مخطط Dieke تسمح بتحديد نوع التناظر البلوري وبالتالي طبيعة المادة.



Résumé

Notre étude a consisté à essayer d'élaborer des matériaux appartenant à la famille grenat $A_3Al_5O_{12}$ et pérovskite $AAIO_3$, connus par leurs applications optique et électrique en raison de leur dureté et de leur bonne conductivité électrique et thermique. La diffusion de la lumière par les joints de grains dans ces matériaux est fortement réduite car la symétrie cubique de ces dernier leur confère un caractère isotrope, ils sont donc très favorable aux applications laser. L'objectif de notre travail est l'incorporation dans ces composés de nouveaux éléments de même propriétés que l'élément A. Nous avons étudié la faisabilité de leur élaboration, en tenant compte de la taille ionique des ions tels que les éléments Gadolinium, Lutécium, Europium et Erbium.

Nous avons réalisé des expériences d'élaboration pour différentes conditions comme: la température de synthèse, la proportion d'éléments terre rares dans le composé, la nature de l'élément dopant, afin d'étudier les transitions de phases entre les différentes structures cristallines et trouver la limite dépendante sur la phase de ces matériaux, dont la plupart appartiennent à la famille pérovskite

L'analyse de diffraction des rayons X a montré que la température est une condition très importante dans l'évolution de la formation du matériau en fonction du mélange stœchiométrique ($5Al_2O_3 / 3A_2O_3$). La présence du Gadolinium (Gd) est nécessaire pour améliorer les propriétés optiques du composé, en plus Gd a une faible valeur d'électronégativité, mais sa taille de 1.053Å empêche la formation du grenat, ce qui nous a poussé à ajouté l'élément terre rare Lu de taille relativement plus faible que Gd, pour améliorer la stabilité la phase grenat.

Les résultats ont montré que le rapport des concentrations du lutécium avec le gadolinium Gd/Lu est un facteur important sur l'évolution de la formation des phases YAP, YAM et YAG comme définies sur les diagrammes des phases.

Afin de déterminer la fréquence de vibration des groupements Gd-O, Al-O, Lu-O, Eu-O et Er-O, nous avons analysé nos composés par spectroscopie infrarouge (FTIR). Nous avons noté la présence de distorsions des sites dodécaédriques occupés par les terres rares, et ce en fonction des taux de dopage des ions trivalents Er^{3+} et Eu^{3+} . Cela est probablement du aux différences des tailles ioniques de ces éléments lanthanides.

D'autre part, les deux ions terre rare Er^{3+} , Eu^{3+} sont connus pour leur émissions radiatives dans le visible et l'infrarouge. Leur propriétés spectroscopiques, dans le visible peuvent être obtenues et les excitant par les longueurs d'ondes $\lambda = 489\text{nm}$ (Er^{3+} , Grenat) et $\lambda = 360\text{nm}$ (Eu^{3+} , pérovskite).

ABSTRACT

Our study consisted in trying to elaborate materials belonging to the $A_3Al_5O_{12}$ and perovskite $AAIO_3$ garnet family, known by their optical and electrical applications because of their hardness and good electrical and thermal conductivity. The scattering of light by the grain boundaries in this material is greatly reduced because the cubic symmetry of the latter gives them an isotropic character, so they are very favorable to laser applications. The objective of our work is the incorporation in these compounds of new elements of the same properties as the element A. We have studied the feasibility of their elaboration, taking into account the ionic size of the ions such as Gadolinium, Lutecium elements, Europium and Erbium.

We have carried out design experiments for different conditions such as: the synthesis temperature, the proportion of rare earth elements in the compound, the nature of the doping element, in order to study the phase transitions between the different crystalline structures and find the dependent limit on the shape of these materials, most of which belong to the perovskite family

X-ray diffraction analysis has shown that temperature is a very important condition in the evolution of material formation as a function of the stoichiometric mixture ($5Al_2O_3 / 3A_2O_3$). The presence of Gadolinium (Gd) is necessary to improve the optical properties of the compound, in addition Gd has a low electronegativity value, but its size of 1.053 \AA prevents the formation of garnet, which pushed us to add the Lu rare earth element relatively smaller in size to Gd, for garnet formation stability.

The results showed that the ratio of Lutecium concentrations with Gadolinium Gd / Lu is an important factor in the evolution of phase formation.

YAP YAM to YAG as defined on the phase diagrams.

To determine the vibrational frequency of the Gd-O, Al-O, Lu-O, Eu O and Er-O groups, we analyzed by infrared spectroscopy (FTIR) our compounds. We noted the presence of distortions of dodecahedral sites occupied by the rare earth, and this according to the doping rates of Er and Eu. This is probably due to the different ionic sizes of rare earth elements.

On the other hand, the two rare earth ions Er^{3+} , Eu^{3+} are known for their radiative emissions in the visible and the infrared. Their spectroscopic properties, in the visible can be obtained and these exciting by wavelength $\lambda = 489 \text{ nm}$ (Er^{3+} , Garnet) and $\lambda = 360 \text{ nm}$ (Eu^{3+} , perovskite).

Remerciements

*Ce travail s'est déroulé au Laboratoire des Couches Minces et Interfaces
(LASICOM) de l'Université Saad Dahleb de Blida 1*

Avant toute chose, je remercie الله le tout puissant, pour m'avoir donnée la force et la patience

*Nombreux sont ceux qui m'ont aidé d'une façon ou d'une autre à l'aboutissement de ce
mémoire. Mes remerciements vont en particulier.*

*Il m'est difficile de présenter en quelques mots tout ce que je dois au docteur
B, Rekik maitres de conférences à l'Université Saad Dahleb de Blida 1. Je le remercie d'avoir
dirigé ce travail de recherche avec beaucoup de compétences, de disponibilité et de patience.
Les conseils précieux qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail, ont
largement contribué à ma formation qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de ma
profonde reconnaissance et ma sincère gratitude.*

*A Monsieur A. Ben haffaf et M. Derbal , professeur à l'université de Blida, j'exprime ma
sincère reconnaissance pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail et de faire partie du
jury. Qu'ils soient assurés de mon entière reconnaissance.*

*Mes remerciements vont aussi à toute l'équipe pédagogique du master option « Matériaux et
composantes » Monsieur : M. Derbal, A. Boumediene, B. Boutahraoui et Madame, F.
Bouamra. S. Ouir, I.Lanez et tous les enseignants qui m'encadrent pour tout leur soutien et
conseils pendant ces deux années d'études.*

*En fin, je tiens à remercier l'ensemble du personnel du Département de Physique et du
Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LASICOM) de l'Université Saad Dahleb de
Blida 1 pour leurs participations ainsi que toutes les personnes qui ont contribué de loin ou
de près à la réalisation de ce travail.*

TABLES DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLES DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS FIGURES

LISTE DES ILLUSTRATION DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre I Etat de l'art et généralités sur les Pérovskites et les Grenats

I-1-1-Les oxydes Ln_2O_3 , $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, LnAlO_3 , $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	18
I-1-2-Généralités sur les oxydes a structure Pérovskite et Grenat.....	20
I-1-2-1-Pérovskites.....	20
I-1-2-1-1-Analyse structurale de la pérovskite.....	20
I-1-2-1-1-1- Pérovskite cubique idéale	21
I-1-2-1-1-2-Pérovskites orthorhombiques.....	24
I-1-2-1-1-3-Pérovskites rhomboédriques.....	25
I-1-2-1-1-4-Pérovskites hexagonales.....	26
I-1-2-1-1-5-Pérovskites bixbyite.....	27
I-1-2-1-2-Conditions de stabilité d'une structure pérovskite.....	28
I-1-2-2-Analyse structurale des Grenats.....	31
I-1-2-2-1-Grenat cubique $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	32
I-1-2-2-2-Grenat monoclinique $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	32
I-1-2-3-décomposition du grenat.....	33

I-1-3-Le composé $Gd_3Al_5O_{12}$	34
I-1-3-1-la stabilité du composé $Gd_3Al_5O_{12}$ (GdAG).....	35
I-1-4-Des L'influence du dopage Lu.....	37
I-1-5-L'effet de Stabilisateur Tb^{3+}	38
I-1-5-1-Le composé $[(Gd_{0.9}Lu_{0.1})_{0.9}Tb_{0.1}]^{3+}$ (Gd,Lu) :Tb.....	40
I-1-5-2-Le composé (Gd, Lu) AG: Tb.....	40
I-1-5-3-Le composé YAG: Tb.....	40
I-1-5-4-Etudes comparatives entre YAG :Tb et LuAG :Tb.....	40
I-1-6-Le composé $Er_3Al_5O_{12}$	40
I-1-7-Le composé (Gd, Lu) AG: Eu $[(Gd_{1-x}Lu_x)_{1-y}Eu_y]_3Al_5O_{12}$	41
I-1-8- La photoluminescence de (GdLu)AG :Eu.....	43
I-2-des propriétés optiques de $Gd_3Al_5O_{12}$ (GdAG).....	42
I-2-1- $Gd_3Al_5O_{12}$ (GAG) sur l' $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG).....	42

Chapitre II Techniques expérimentales et Synthèses des système $Lu_2O_3, Gd_2O_3, Y_2O_3, Al_2O_3$, non dopé et dopé terres rares

II-1-Synthèse des composés.....	45
II-1-1-Matériels utilisé.....	45
II-1-1-1-Mortier.....	45
II-1-1-2-Nacelles.....	46
II-1-1-3-Balance.....	46
II-1-1-4-Le four a moufle de type CARBOLITE.....	46
II-1-1-5-Le four cylindrique de type CARBOLITE.....	47
II-1-1-6-L'étuve.....	47

II-1-2-Préparation de la synthèse des lanthanides de grenat et pérovskite de type (A ₃ Al ₅ O ₁₂ , AAlO ₃) avec (A=Gd, Lu) effectués au laboratoire LASICOM.....	48
II-1-2-1- (Lu _{0.2} Gd _{0.8}) ₃ Al ₅ O ₁₂ non dopé et dopé 2% Er ₂ O ₃ à 1000°C.....	48
II-1-2-2- (Lu _{0.2} Gd _{0.8}) ₃ Al ₅ O ₁₂ non dopé et dopé 2% Er ₂ O ₃ à 1150°C.....	49
II-1-2-3- (Lu _{0.2} Gd _{0.8}) ₃ Al ₅ O ₁₂ non dopé et dopé 2% Er ₂ O ₃ à 1300°C.....	50
II-1-2-4- (Lu _{0.2} Gd _{0.8}) ₃ Al ₅ O ₁₂ et (Lu _{0.3} Gd _{0.7}) ₃ Al ₅ O ₁₂ dopé 5% Er ₂ O ₃ et Eu ₂ O ₃ à 1300°C.....	51
II-1-2-5- (Lu _{0.2} Gd _{0.8}) ₃ Al ₅ O ₁₂ à 1450°C.....	53
II-1-2-6- (Lu _{0.2} Gd _{0.8}) ₃ Al ₅ O ₁₂ et (Lu _{0.3} Gd _{0.7}) ₃ Al ₅ O ₁₂ dopé 5% Er ₂ O ₃ et Eu ₂ O ₃ à 1450°C.....	53
II-1-2-7- Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ et Y ₃ Al ₅ O ₁₂ à 1450°C.....	55
II-1-2-8- (Lu _{0.95} Gd _{0.05}) ₃ Al ₅ O ₁₂ et GdAlO ₃ à 1300°C et à 1200°C.....	56
II-1-2-9- (Lu _{0.95} Gd _{0.05}) ₃ Al ₅ O ₁₂ et GdAlO ₃ à 1450°C.....	57
II-1-2-10- (Lu _{0.9} Gd _{0.1}) ₃ Al ₅ O ₁₂ et (Lu _{0.85} Gd _{0.15}) ₃ Al ₅ O ₁₂ avec un palier de température de 1200°C puis 1500°C.....	59
II-2-Techniques expérimentales de caractérisation.....	60
II-2-1-Diffraction des rayons X (DRX).....	60
II-2-1-1-Interprétation conventionnelle de la loi de Bragg.....	61
II-2-2-L'identification structurale (High Score Plus).....	61
II-2-3-Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	62
II-2-3-1-Principe FT-IR.....	62
II-2-3-2- La spectroscopie FT-IR.....	63
II-2-4-Préparation des pastilles et appareillage de mesure.....	64

CHAPITRE III Résultats et discussions

III-1-Résultats structuraux.....	66
III.1.1.Formation des phases Pérovskite et Grenats	66
III.1.2.Analyse des spectres Grenat et Pérovskite.....	66
III.1.2.1.Etude du domaine de phase Grenat et Pérovskite	66
III.1.2.1.1.le composé $(Lu_xGd_{1-x})_3(1-y)Ln_{3y}Al_5O_{12}$ dopé et non dopé Ln=Er, Eu et x= 0, 0.2, 0.3, 0.85, 0.90, 0.95 et y= 0.02, 0.05	66
III.1.2.1.1.1. le composé de $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3Al_5O_{12}$ dopé Er et non dopé a différent température.....	66
III.1.2.1.1.2. le composé de $GdAlO_3$ de différente température	69
III.1.2.1.1.3.DRX de $(Lu_xGd_{1-x}B_{0.05})_3Al_5O_{12}$ dopé Er et Eu à 1450°C.	70
III.1.2.1.1.4. le composé de $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ solution solide à 1450°C	71
III.1.2.1.1.5.le composé de $(Gd_{0.8}Lu_{0.2}Er_y)_3Al_5O_{12}$ (y=2%,5%) T=1300°C.....	73
III-2-Résultats par analyse FT-IR	80
III.2.1Interpretation spectres IR.....	83
III.2.1.1. $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}Er_y)_3Al_5O_{12}$ (y=2%,5%):(concentration de dopage)	83
III.2.1.2. $(Lu_{0.3}Gd_{0.7}B_{0.05})_3Al_5O_{12}$: dopage (B=Er, Eu)	84
III.2.1.3. $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.3}Gd_{0.7}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$: solution solide	83
III.2.1.4. $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}Eu_{0.05})_3Al_5O_{12}$: évolution de température de 1300°C et 1450°C.....	86
III-3 : Photoluminescence (PL)	86
III.3.1.photoluminescence du composé $(Lu_xGd_{1-x}B_{0.05})_3Al_5O_{12}$ avec (X=0.2, 0.3 et B=Eu, Er)	87
III.3.2.photoluminescence du composé $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}Er_y)_3Al_5O_{12}$ avec (y= 2%, 5% et T= 1300°C, 1400°C)	88

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES.

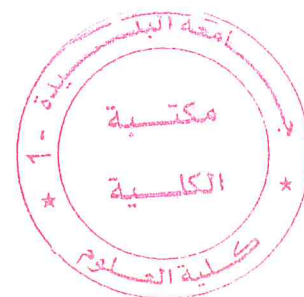
Figure I-1	Série de diagrammes de phase pour le système $Al_2O_3 - RE_2O_3$	19
Figure I-2	Schéma des compositions à l'étude.....	21
Figure I-3	Cellule unitaire de pérovskite cubique.....	21
Figure I-4	Deux façons de représenter la structure pérovskite.....	22
Figure I.5	Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3	22
Figure I.6	maille élémentaire de la pérovskite simple cubique ABO_3	23
Figure I.7	Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre	24
Figure I.8	$Pnma$, cellule unitaire pérovskite orthorhombique.	25
Figure I-9	Cellule unitaire de pérovskite rhomboédrique $R3c$	26
Figure I-10	Cellule unitaire de pérovskite hexagonale $P63cm$	27
Figure I-11	Cellule élémentaire Bixbyite	28
Figure I-12	Distorsion de la pérovskite de (a) cubique à (b) orthorhombique.....	29
Figure I-13	Une illustration schématique de la structure cristalline de $LnAG$	31
Figure I-14	Cellule unité Garnet ($IA3D$).	32
Figure I-15	Cellule unitaire grenat ($P21 / c$).	33
Figure I-16	Résumé des compositions qui forment les grenats.....	34
		36
Figure I-17	Spektrés XRD des précurseurs calcinés à différentes températures.....,	
Figure I-18	Schémas XRD en poudre de phase pure ($Gd_{1-x}Ln_x$) AG grenats..... obtenus en dopant GAG avec la quantité calculée (x) de différents Ln^{3+} .	38
Figure I-19	Schémas XRD des poudres $[(Gd_{1-x}Lu_x)_{0,95}Eu_{0,05}]_3Al_5O_{12}$	42
Figure I-20	Constantes réticulaires et densités théoriques en fonction de la teneur en Lu des solutions solides $[(Gd_{1-x}Lu_x)_{0,95}Eu_{0,05}]_3Al_5O_{12}$	43

calcinées à 1500 °C

Figure II-1	les produits $Gd_2O_3, Lu_2O_3, Er_2O_3$ et Al_2O_3	45
Figure II-2	Mortier et pilon en agate.....	46
Figure II-3	La balance de type Sertorius Basic et Nacelles.....	46
Figure II-4	Four a moufle de type CARBOLITE.....	47
Figure II-5	Four cylindrique de type CARBOLITE.....	47
Figure II-6	Étuve de type CARBOLITE PF 60	48
Figure II-7	Le composé $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $\{(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_{0.98}Er_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$ après 24H à 1150°C	49
Figure II-8	Le composé $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ dans le four.....	50
Figure II-9	Le composé $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ non dopé et dopé après 24H à 1300°C	50
Figure II-10	Traitement thermique utilisé pour la préparation de deux composées $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ non dopé et dopé 2% Er_2O_3 à (a) 1000°C, (b) 1150°C et (c) 1300°C.	51
Figure II-11	le produits: $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.3}Gd_{0.7})_3Al_5O_{12}$: dopé Er 5% et Eu 5% avant le refroidissement	52
Figure II-12	récupération des produits: $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.3}Gd_{0.7})_3Al_5O_{12}$: dopé Er 5% et Eu 5% à 1300°C	52
Figure II-13	Traitement thermique utilisé pour la préparation de deux composées $\{(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_{0.95}Er_{0.05}\}_3Al_5O_{12}$, $\{(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_{0.95}Eu_{0.05}\}_3Al_5O_{12}$ et $\{(Lu_{0.3}Gd_{0.7})_{0.95}Er_{0.05}\}_3Al_5O_{12}$, $\{(Lu_{0.3}Gd_{0.7})_{0.95}Eu_{0.05}\}_3Al_5O_{12}$ dopé Er et Eu 5% à une température $T= 1300^\circ C$ (a) 24H et (b) 48H	53
Figure II-14	Traitement thermique utilisé pour la préparation de $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.3}Gd_{0.7})_3Al_5O_{12}$: dopé Eu et Er 5% à 1450°C...	54
Figure II-15	Récupération du composé de $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$: dopé Eu et Er 5% dans le four	54
Figure II-16	Les deux synthèses de $Lu_3Al_5O_{12}$ et $Y_3Al_5O_{12}$	55
Figure II-17	Traitement thermique utilisé pour la préparation de $Lu_3Al_5O_{12}$ et $Y_3Al_5O_{12}$ à 1450°C.....	56

Figure II-18	Traitement thermique utilisé pour la préparation de $(\text{Lu}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et GdAlO_3 à (a) 1000°C et (b) 1200°C	57
Figure II-19	Traitement thermique utilisé pour la préparation de $(\text{Lu}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et GdAlO_3 à 1450°C	58
Figure II-20	Récupération des deux composés de $(\text{Lu}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et GdAlO_3 à $1450^\circ\text{C}/24\text{H}$ dans le four.....	58
Figure II-21	Traitement thermique utilisé pour la préparation de $(\text{Lu}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.85}\text{Gd}_{0.15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	59
Figure II-22	Les deux synthèses de $(\text{Lu}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.85}\text{Gd}_{0.15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avant et après refroidissement	60
Figure II-23	Appareille de DRX	60
Figure II-24	illustration de la loi de bragg, S_0 et S_1 sont respectivement le vecteur d'onde incident et réfléchi.....	61
Figure II-25	Exemple d'un traitement du spectre DRX par logiciel High Scor Plus.....	62
Figure II-26	Schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR.....	63
Figure II-27	Spectromètre FTIR JASCO-4100.....	64
Figure II-28	Dispositif expérimental de la méthode de micro- photoluminescence résolue en temps.....	65..
Figure III-1	Diffractogramme de DRX, de $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ de différent température.....	68
Figure III-2	Diffractogramme de DRX, de GdAlO_3 de différente température.....	69
Figure III-3	Diagramme de phase de $(\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$	70
Figure III-4	Diffractogramme de DRX, de la composition $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{B}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec $\text{B} = \text{Er}$ et Eu à 1450°C .	72
Figure III-5	Diffractogramme de DRX, de $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ solution solide à 1450°C .	72
Figure III-6	diagramme de phase de $(\text{Lu}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$	73.

	les paramètres de maille en fonction de concentration de la solution solide pour $(Lu_xGd_{1-x}Er_y)_3Al_5O_{12}$ $y=0\%$, 5% et $x=0.2,0.3,0.85,0.90,0.95,1$	73
Figure III-7		
Figure III-8	Diffractogramme de DRX, de $(Gd_{0.8}Lu_{0.2}Er_x)_3Al_5O_{12}$ ($X=2\%,5\%$) $T=1300^\circ C$	75
Figure III-9	les paramètres de maille en fonction de la concentration de dopage de (Er) pour $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}Er_y)_3Al_5O_{12}$ avec $y=2\%,5\%$	84
Figure III-10	spectre FT-IR de composés $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}Er_y)_3Al_5O_{12}$ ($y=2\%,5\%$).....	85
Figure III-11	spectre FT-IR de composés $(Lu_{0.3}Gd_{0.7}B_{0.05})_3Al_5O_{12}$: dopage (B=Er,Eu).	85
Figure III-12	spectre FT-IR de composés $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.3}Gd_{0.7}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$	86
Figure III-13	spectre FT-IR de composés. $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}Eu_{0.05})_3Al_5O_{12}$: palier de température de $1300^\circ C$ et $1450^\circ C$	87
Figure III-14	Schéma général du fonctionnement de la spectroscopie de photoluminescence.....	87
Figure III-15	spectre de photoluminescence de $(Lu_xGd_{1-x}B_{0.05})_3Al_5O_{12}$	88
Figure III-16	spectre de photoluminescence de $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}Er_y)_3Al_5O_{12}$	91
Figure III-17	Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+}	80



LISTE DES ILLUSTRATIONS DES TABLEAUX.

Tableau I-1	Positions atomiques dans les pérovskites cubiques	22
Tableau I-2	Positions atomiques dans les pérovskites orthorhombiques	25
Tableau I-3	Positions atomiques des pérovskites rhomboédriques	26
Tableau I-4	Positions atomiques pour les pérovskites hexagonales	27
Tableau I-5	Positions atomiques pour la bixbyite cubique	28
Tableau I-6	Evolution des structures cristallines en fonction de t	30
tableau I-7	Positions atomiques du grenat cubique (Ia3d)	32
Tableau I-8	Positions atomiques pour le grenat monoclinique (P21 / c)	33
Tableau II-1	produits, masses et la pesé utilisés pour obtenir la masse de $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\{(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_{0.98}\text{Er}_{0.02}\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1000°C avant et après le refroidissement	49
tableau II-2	produits, masses et la pesé utilisés pour obtenir la masse de $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.3}\text{Gd}_{0.7})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: dopé 5% Er_2O_3 et Eu_2O_3 à 1300°C, avant et après le refroidissement.	51
tableau II-3	présente la masses et la couleur $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.3}\text{Gd}_{0.7})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: dopé Er 5% et Eu 5% à 1450°C, après le refroidissement	53
Tableau II-4	produits, masses et la pesé utilisés pour obtenir la masse de $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1450°C	55
Tableau II-5	produits utilisés pour obtenir la masse et la couleur de $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Sans et avec Al_2O_3	56
Tableau II-6	produits, masses, la pesé et couleur utilisés pour obtenir la masse de $(\text{Lu}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et GdAlO_3 à 1000°C et 1200°C après et avant le refroidissement	57
Tableau II-7	Présente des informations sur $(\text{Lu}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et GdAlO_3 à 1450°C/24H après la récupération et refroidissement	58
	les informations sur les deux matériaux avant et après le	59
Tableau II-8	refroidissement	
Tableau III-1	Paramètres de maille en fonction de température pour pérovskites	68

	orthorhombiques.	
Tableau III-2	Paramètres de maille en fonction de dopage (Er,Eu) pour pérovskites orthorhombiques	71
Tableau III-3	Paramètres de maille en fonction de concentration de la solution solide pour Grenat cubique.	72
Tableau III-4	Paramètres de maille en fonction de concentration de dopage (Er) pour pérovskites orthorhombiques	74
Tableau III-5	montre quelque modes de vibration suivant les fréquences par la littérature	80
Tableau III-6	représente les transitions relative dans le matériau $(Lu_xGd_{1-x}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$ ($x=0.2, 0.3$).	90

INTRODUCTION GENERALE

Les pérovskites et les grenats sont des oxydes qui possèdent des propriétés structurales optiques, électriques et thermique importantes, ils possèdent des variétés allotropiques en fonction de plusieurs paramètres, tels que la température et la taille ionique des cations. Une des caractéristiques de ces oxydes est la symétrie cubique et sa grande section efficace d'absorption optique. Le gadolinium (Gd) possède un caractère iono-covalent, mais sa grande taille ionique (1.053\AA) l'empêche de former le type de structure cubique (type YAG), alors on s'est proposé de substituer Gd par Lu pour stabiliser la structure grenat de nos composés.

Le chapitre 1 parle d'une manière générale sur les structures LnAG ($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), LnAP (LnAlO_3) et LnAM ($\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) et les changements polymorphiques entre ces composés.

Nous avons présenté une étude bibliographique sur la faisabilité de former ces matériaux en tenant compte de la température, de l'élément Ln et des éléments de dopage. Nous nous sommes documenté sur les différentes propriétés physico-chimiques des ces composés ainsi que sur les techniques d'élaboration et de dopage pour les préparations des différentes solutions solide.

Le deuxième chapitre porte sur l'élaboration des composés $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, LnAlO_3 , $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Eu}$ et Er par réaction à l'état solide. Les matériaux de base utilisés sont de formule sesquioxydes (Ln_2O_3). L'étude a porté sur l'effet de la température et la taille ionique des ces éléments sur la formation de ces phases $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, LnAlO_3 , $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Nous avons aussi exposés les méthodes d'analyse et de caractérisation de nos matériaux ainsi que les différentes techniques expérimentales la DRX, Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) et la photoluminescence.

Dans le troisième chapitre on a présenté les résultats obtenus sur les propriétés structurales, vibrationnelles et de photoluminescence des composés $[(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_{1-y}\text{Ln}_y]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (avec $(x=0.2, 0.3, 0.85, 0.90, 0.95, 1$ et $y= 2\%, 5\%$ et $\text{Ln}=\text{Er}, \text{Eu}$). Ces résultats de caractérisation et d'analyse sus cités nous ont permis de mettre en place un processus de synthèse pour obtenir les structures pérovskites et grenats en jouant sur les valeurs de x et de la température. Une étude sur la luminescence des ions Eu^{3+} et Er^{3+} en fonction des taux de substitution et de dopage est présentée.

Ce travail est achevé par une conclusion générale sur l'ensemble de l'étude.

Chapitre I

Etat de l'art et généralités sur les Pérovsckites et les Grenats

L'objectif de ce chapitre est d'avoir des idées sur les pérovskites et les grenats à travers une recherche bibliographique.

I-1-1-Les oxydes Ln_2O_3 , $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, LnAlO_3 , $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:

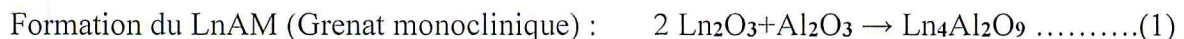
On définit un oxyde comme un composé chimique constitué d'oxygène avec un autre élément chimique moins électronégatif que lui, Par exemple, la rouille est de l'oxyde de fer et le corindon est de l'oxyde d'aluminium.

L'origine de la notion d'oxydation est due à la grande électronégativité de l'oxygène

Les oxydes ont une structure en général cristalline, bien que certains soient amorphes (comme le verre)_[1].

L'avantage des matériaux grenats et pérovskites est qu'ils présentent de pouvoir supporter des températures très élevées ($>1600^\circ\text{C}$) sans connaître les phénomènes d'oxydation rencontrés.

Le système aluminium-Lanthanide présente deux phases oxydes stables, Al_2O_3 et Ln_2O_3 , ainsi que trois phases intermédiaires : le LnAM (Lanthanide Aluminium Monoclinique, $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$), le LnAP (Lanthanide Aluminium Perovskite, LnAlO_3) et le LnAG (Lanthanide Aluminium Grenat, $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) ce système dépend fortement des caractéristiques, et en particulier, de l'homogénéité des cations, du précurseur pour un composé de poly cation [2], et en fonction du rapport de $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Ln}_2\text{O}_3$, les phases monoclinique(LnAM) ,pérovskite(LnAP), grenat(LnAG) sont formées successivement d'après les réactions suivantes :



a/ Grenat monoclinique ($\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ou LnAM) cristallise dans le système monoclinique (P21c), dans lequel chaque Al^{3+} est coordonné à quatre O2 et les atomes Ln sont moitié 6 fois, moitié 7 fois coordonnée (symétrie du site C1) [3].

b/Grenat pérovskite (LnAlO_3 ou LnAP), est- appelé pérovskite aluminate, possède une structure cristalline orthorhombique (groupe spatial: Pbnm) déformée de la pérovskite idéale [4], dans laquelle Al^{3+} et Gd^{3+} sont tous les 6 coordonnés (symétrie ponctuelle Cs pour Gd^{3+}) [5-6].

c/Grenat cubique ($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ou LnAG) est bcc structuré (groupe d'espace: Ia3d) et possède un Ln^{3+} coordonné 8 fois, résidant dans les interstices dodécaédriques entourés de polyèdres Al-O (symétrie ponctuelle D2) [7].

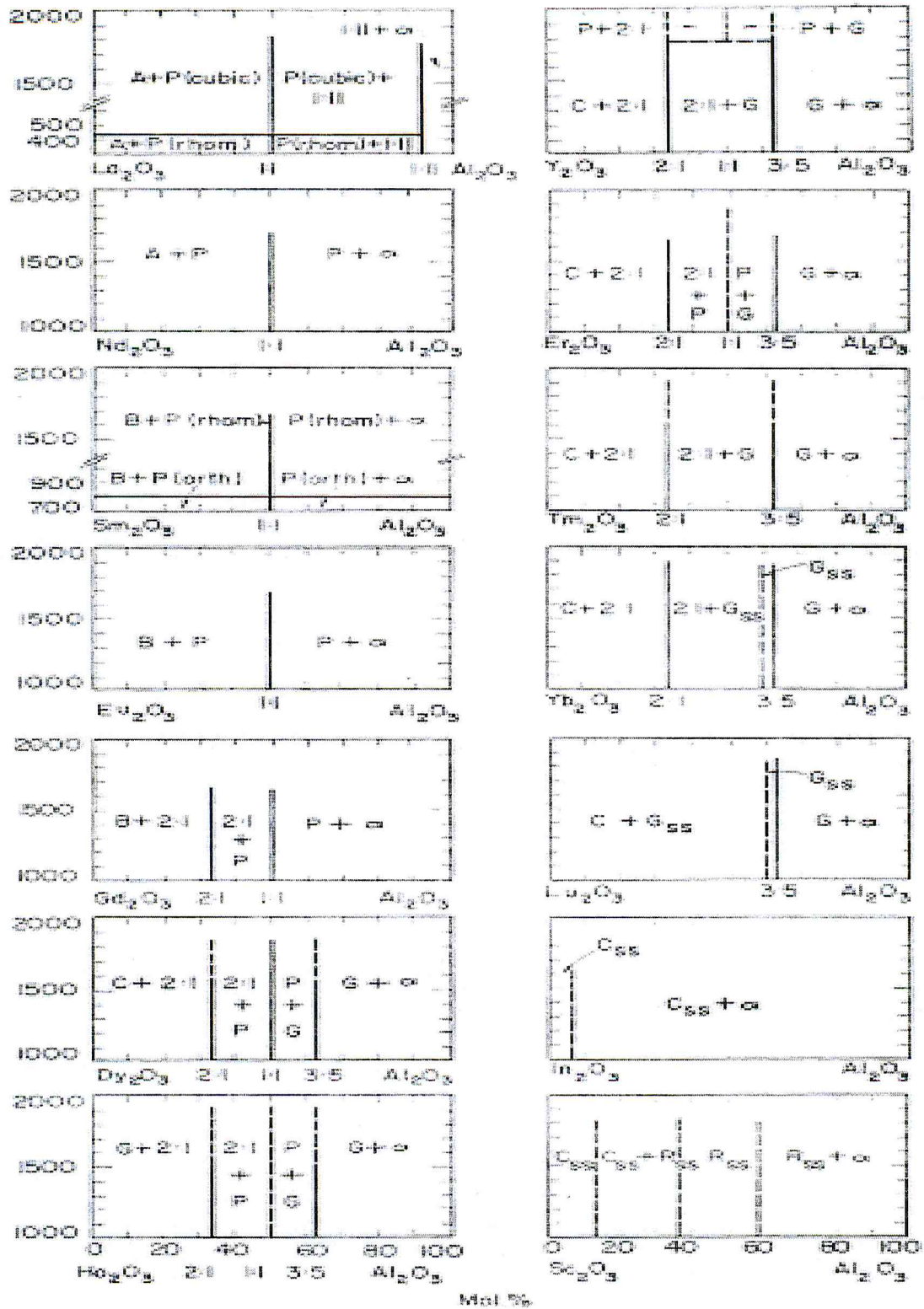


Figure I-1. Série de diagrammes de phase pour le système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RE}_2\text{O}_3$ (où RE = terres rares). [8].

La figure I-1 montre une série de diagrammes de phase pour le système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RE}_2\text{O}_3$ (où RE = terres rares). Les diagrammes montrent le changement polymorphique des structure en

fonction de mélange stœchiométrique si le rapport $\text{Ln}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ suivants, 2: 1 se réfère à la formation du grenat monoclinique, $\text{A}_4\text{B}_2\text{O}_9$, et 3: 5 se réfère à la formation de grenat cubique, $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$. Ceci montre clairement que la structure des compositions n'est pas simple. On peut voir qu'à l'équilibre Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Y_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 et Yb_2O_3 ne forment pas de pérovskites lorsqu'ils réagissent avec Al_2O_3 mais se dissocient plutôt pour former les deux phases du grenat. Lu_2O_3 ne forme plus de pérovskite mais forme seulement le grenat cubique. Des travaux plus récents de Yoshikawa et al. [8], a trouvé que plusieurs réactions eutectiques peuvent être trouvées dans Ce système. 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 ; Sm_2O_3 , Eu_2O_3 et Gd_2O_3 , ils forment des eutectiques de la forme $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{REAlO}_3$; 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 eutectiques, cependant de la forme $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [8].

L'apparition et la stabilité thermique des composés dans le système binaire $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ dépendent fortement du rayon ionique de Ln^{3+} , se conformant à la contraction des lanthanides. Des études antérieures de Mizuno et al [9- 13] sur le diagramme de phase de $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont trouvé les deux composés intermédiaires de Ln_2O_3 et par la suite l'étude du diagramme de phase du système binaire $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ a révélé la présence de composés grenat monoclinique ($\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$), grenat pérovskite (LnAlO_3) et grenat cubique ($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) pour le lanthanide (Ln) d'un rayon ionique relativement petit ($\text{Ln}=\text{Gd-Lu}$, y compris Y) [14- 15], et grenat monoclinique ($\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$), grenat pérovskite (LnAlO_3) sont également largement observés comme intermédiaires sur la synthèse de LnAG par la réaction à l'état solide [16].

Ces trois types de composés ont attiré un intérêt de recherche à long terme et large, car ils sont multifonctionnels, et parmi lesquels les aluminates d'yttrium de YAM, YAP, et YAG sont les plus étudiés. Les monocristaux ou céramiques transparentes de YAP et YAG sont des matériaux laser solides bien connus lorsqu'ils sont dopés avec Nd^{3+} , Yb^{3+} et Er^{3+} et sont aussi également activement développés sous forme de phosphores émetteurs de rouge par le dopage Eu^{3+} [17-19].etc. [20-26.], et sont considérés comme scintillateurs pour l'imagerie médicale lorsqu'ils sont activés avec des terres rares émettant de la lumière visible [27-30]. les YAG dopés au Ce^{3+} et au Tb^{3+} sont parmi les plus importants phosphores émetteurs de lumière jaune et vert, respectivement, pour une large gamme d'applications d'éclairage et d'affichage [31-34].

I-1-2-Généralités sur les oxydes a structure Pérovskite et Grenat :

I-1-2-1-Pérovskites :

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure. [8]

I-1-2-1-1- Analyse structurale de la pérovskite :

La structure de la pérovskite a une stœchiométrie générale ABX_3 , où "A" et "B" sont des cations, et "X" est un anion, Figure I-2. Les cations "A" et "B" peuvent avoir une variété de charges et dans le minéral de Pérovskite original (CaTiO_3) le cation A est divalent et le cation B est tétravalent, Cependant, aux fins de cette étude, le cas où les deux cations A et B ont adopté un état trivalent ont été considérés, et les cations A ont été restreints à être des terres rares en raison du grand nombre de compositions de pérovskite possibles à partir de combinaisons de cations sur le site du réseau, 96 compositions ont été choisies. Les ions occupant les sites du réseau A et B sont détaillés dans la Figure I-2.

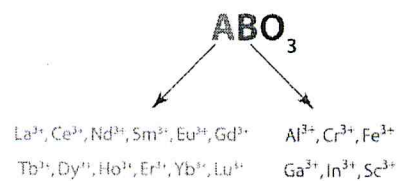


Figure I-2: Schéma des compositions à l'étude [8].

La vue traditionnelle du réseau pérovskite est qu'il se compose de petits cations B dans les octaèdres d'oxygène, et de cations A plus grands qui sont coordonnés au XIIème par l'oxygène.

I-1-2-1-1- pérovskite cubique idéale :

La structure d'une pérovskite cubique idéale est montrée sur la figure I.3, où les cations A sont montrés aux coins du cube, et le cation B au centre avec les ions oxygène dans les positions centrées sur le visage. Le groupe spatial pour les pérovskites cubiques est $Pm\bar{3}m$ (221) [8]; les positions équivalentes des atomes sont détaillées dans le tableau I-1

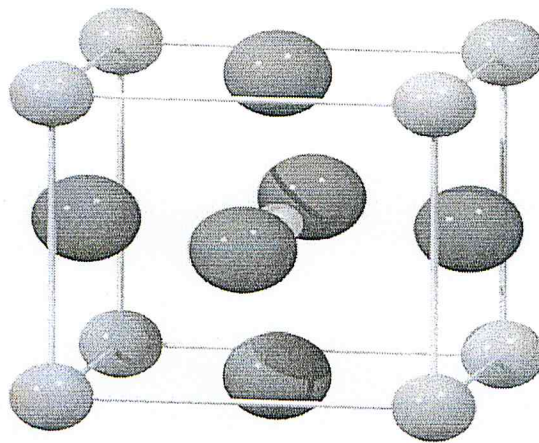


Figure I-3: Cellule unitaire de pérovskite cubique. Les sphères bleues représentent les cations A, les sphères jaunes représentent les cations B et les sphères rouges représentent les anions d'oxygène formant un octaèdre.

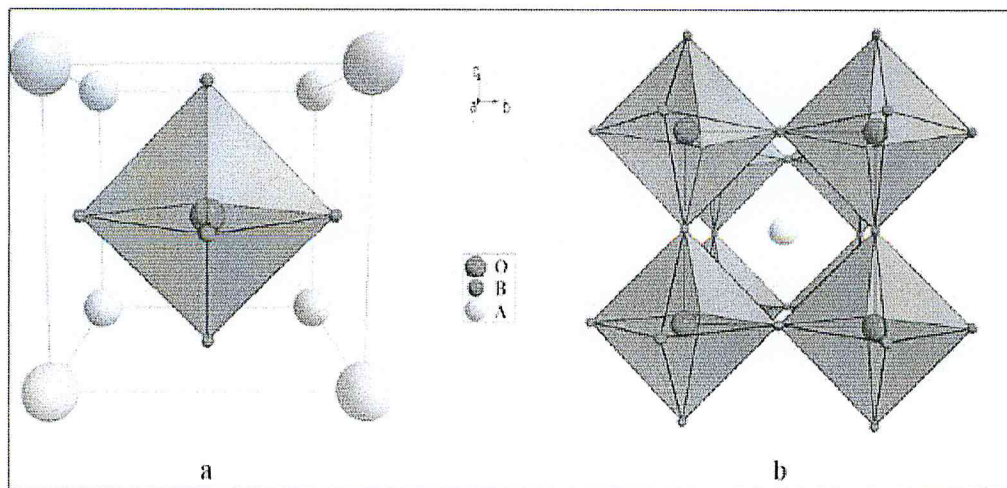


Figure.I.4 : Deux façons de représenter la structure pérovskite.

Tableau I.1: Positions atomiques dans les pérovskites cubiques [8]

Site	Emplacement	Coordonner
A cation	(2a)	(0, 0, 0)
B cation	(2a)	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
O anion	(6b)	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

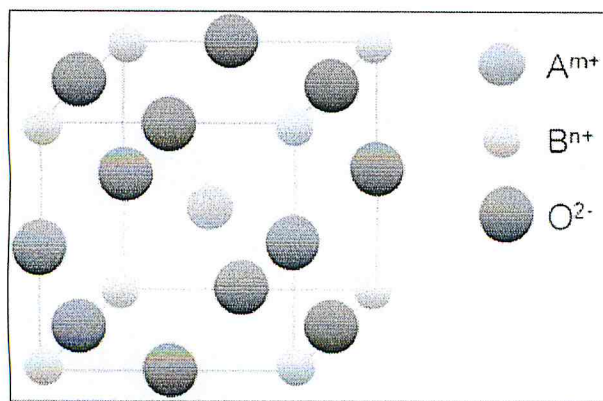
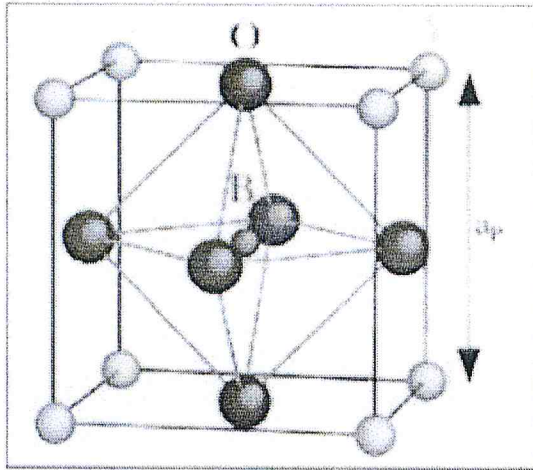


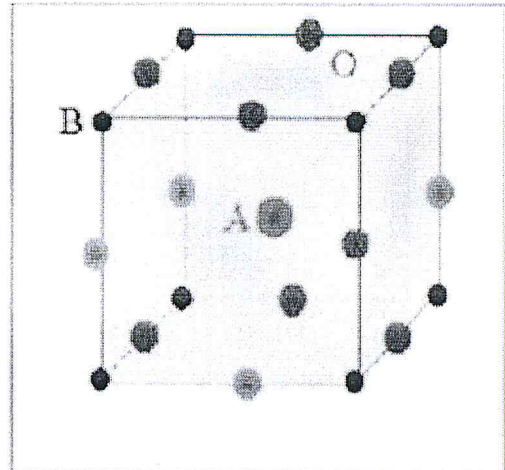
Figure. I.5 : Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue :

- 1- Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : Elles constituent les pérovskites simples, (figure I-6).
- 2- Celles dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : Elles constituent les pérovskites complexes.



(a): maille élémentaire de la pérovskite simple cubique. ABO_3 (origine en A).



(b): maille élémentaire de la Pérovskite simple cubique. ABO_3 (origine en B).

Figure I-6 : maille élémentaire de la pérovskite simple cubique ABO_3 origine en A et origine en B.

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 .

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $Pm\bar{3}m$ sont non polaires. Les phases polaires elles appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est à dire suivant (figure I.7) :

- les 3 axes d'ordre 4 dans la phase quadratique ;
- les 6 axes d'ordre 2 dans la phase orthorhombique,
- les 4 axes d'ordre 3 dans la phase rhomboédrique.

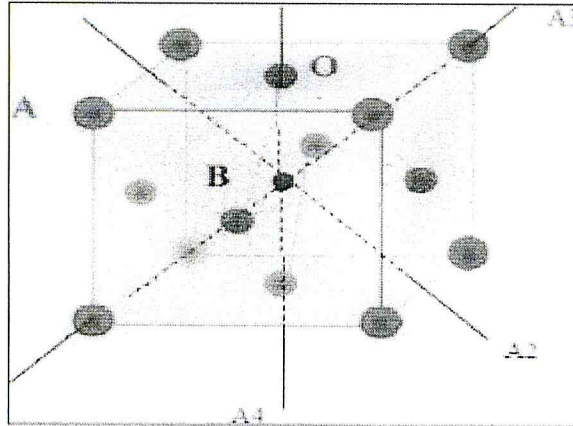


Figure. I.7 : Directions des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

Ces déplacements des ions B sont dus à une modification importante des forces de liaison interatomiques, en particulier une augmentation du caractère covalent des liaisons B-O. Le tassement de la charpente d'octaèdres d'oxygène apparaît lorsque la taille des ions A ne permet pas le remplissage de tout l'espace libre correspondant au site octaédrique. La distance A-O est alors rendue la plus faible possible par pivotement de l'octaèdre autour de son centre de gravité et par déplacement de ce dernier par rapport à l'ion A [8].

Les pérovskites des terres rares ont été largement étudiées en utilisant les techniques de diffraction des rayons X et de diffusion des neutrons. La première étude a été réalisée en 1927 par Goldshmidt [8] qui s'est concentrée sur $YAlO_3$ et $LaFeO_3$ [8]. De nombreuses études antérieures ont indiqué que les pérovskites présentaient principalement une structure cubique ou pseudocubienne, mais que le travail sur ces systèmes se poursuivait, le nombre de symétries proposées augmentait.

L'absence des déterminations structurales concluantes parmi ces premières études est probablement due aux imprécisions relatives des techniques de radiographie et est aggravée par la faible ampleur des distorsions structurales [8]. Des études récentes ont permis de déterminer avec plus de précision la structure de certaines pérovskites qui peuvent ensuite servir de base à la modélisation ultérieure. La littérature suggère que de nombreux matériaux présentent la structure déformée orthorhombique $Pnma$ [8] (ou $Pbnm$) [8] à température ambiante.

I-1-2-1-1-2- pérovskites orthorhombique :

Cette structure déformée peut être vue sur la figure I-8 (elle est le double de la taille de la cellule cubique). Les positions spéciales pour la distorsion Pnma sont données dans le Tableau I-2.

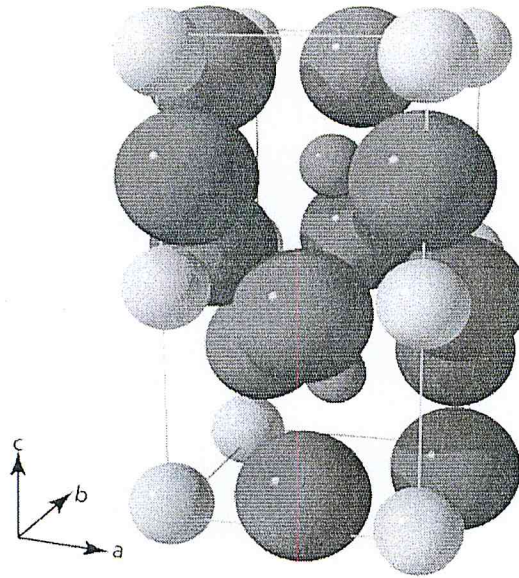


Figure I-8: Pnma, cellule unitaire pérovskite orthorhombique. Les sphères bleues représentent les cations A, les sphères jaunes représentent les cations B, les sphères rouges représentant les ions oxygène.

Tableau 1-2: Positions atomiques dans les pérovskites orthorhombiques [8].

Site	Emplacement	coordonner
A cation	(4c)	$\pm[(u, v, \frac{1}{4}) (\frac{1}{2}-u, v+\frac{1}{2}, \frac{1}{4})]$
B cation	(4b)	$(\frac{1}{2}, 0, 0) (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) (0, 0, \frac{1}{2}) (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
O(1) anion	(4c)	$\pm[(m, n, \frac{1}{4}) (\frac{1}{2}-m, n+\frac{1}{2}, \frac{1}{4})]$
O(2) anion	(8d)	$\pm[(x, y, z) (\frac{1}{2}-x, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z) (-x, -y, z+\frac{1}{2}) (x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, -z)]$

u, v, m, n dépendent de la structure particulière considérée.

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (3.1)$$

Où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques relatifs des cations du site A et du site B et l'ion d'oxygène respectivement.

I-1-2-1-1-3- pérovskites rhomboédrique :

Une distorsion supplémentaire est également possible résultante en une structure rhomboédrique avec le groupe spatial $R3c$ [8]. La structure rhomboédrique est représentée sur la figure I-9; les positions spatiales sont données dans le tableau I-3.

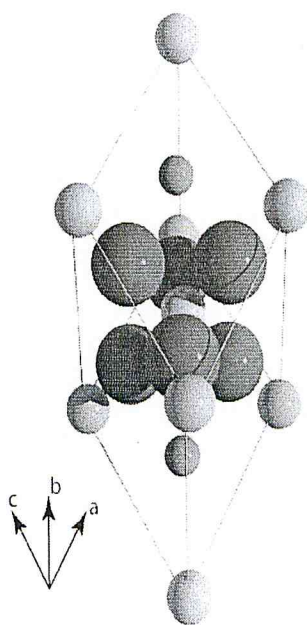


Figure I-9: Cellule unitaire de pérovskite rhomboédrique $R3c$. Les sphères bleues représentent les cations A, les sphères jaunes représentent les cations B et les sphères rouges représentent l'oxygène.

Tableau I-3: Positions atomiques des pérovskites rhomboédriques [8].

Site	Emplacement	Coordonner
A cation	(6a)	$(0, 0, \frac{1}{4})$
B cation	(6b)	$(0, 0, 0)$
O anion	(18e)	$(x, 0, \frac{1}{4})$

n.b. les coordonnées ci-dessus sont basées sur des axes hexagonal

I-1-2-1-1-4 : pérovskites hexagonale :

Une distorsion supplémentaire peut être observée avec la formation d'une structure $P63cm$ hexagonale, qui peut être vue sur la figure I-10, avec des positions spatiales données dans le tableau I-4.

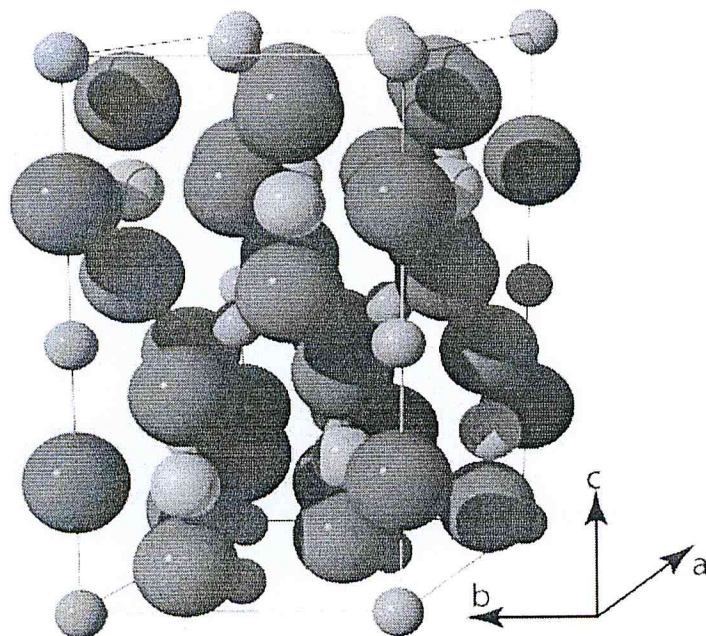


Figure I-10: Cellule unitaire de pérovskite hexagonale $P63cm$. Les sphères bleues représentent les cations A, les sphères jaunes représentent les cations B et les sphères rouges représentent l'oxygène.

Tableau I-4: Positions atomiques pour les pérovskites hexagonales [8].

Site	Emplacement	Coordonner
A cation	2a	$(0, 0, z)$
A cation	4b	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$
B cation	6c	$(x, 0, z)$
O(1) anion	6c	$(x, 0, z)$
O(2) anion	6c	$(x, 0, z)$
O(3) anion	2a	$(0, 0, z)$
O(4) anion	4b	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$

Dans cette variante, les distorsions de réseau sont si grandes que les cations A sont maintenant coordonnés VII et les cations B sont coordonnés V et la structure a perdu sa similarité directe avec la symétrie pérovskite. En tant que tels, bien qu'ils soient parfois appelés pérovskites, ils ne sont pas strictement des structures pérovskites et sont mieux considérés comme intermédiaires entre les structures pérovskite et bixbyite ou grenat.

I-1-2-1-1-5 : pérovskites bixbyite:

Au-delà de la région hexagonale, une structure de bixbyite cubique (groupe d'espace Ia3) [8] est formée, illustrée à la figure I-11, les détails sont donnés dans le tableau I-5

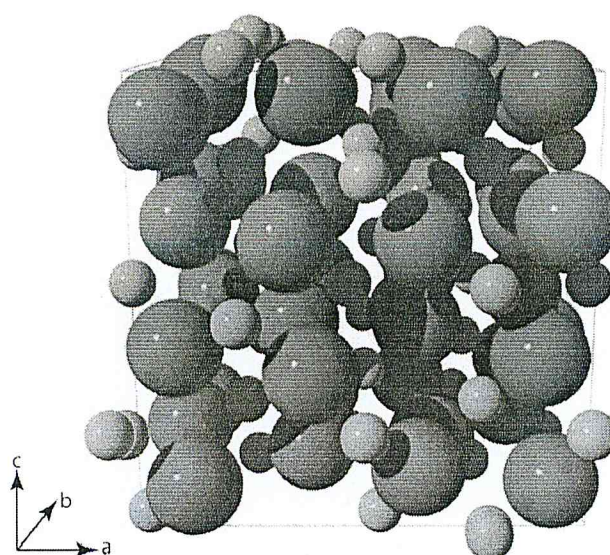


Figure I-11: Cellule élémentaire Bixbyite Les sphères bleues représentent les cations et les sphères rouges représentent l'oxygène. Les cations A et B sont répartis sur tous les sites cationiques.

Tableau I-5: Positions atomiques pour la bixbyite cubique [8]

Site	Emplacement	coordonner
A/B cation	8b	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
A/B cation	24d	$(x, 0, \frac{1}{4})$
O anion	48e	(x, y, z)

Pour cette structure, les sites cationiques sont coordonnés de manière équivalente octaédrique par l'oxygène, et en tant que telle la différence entre les sites du réseau A et B est négligeable. Une description de la structure parfaite de la pérovskite consiste à considérer les octaèdres BO_6 liés par des coins avec des cations A interstitiels, comme discuté par Hines et al. [8]. Dans une pérovskite cubique idéalisée constituée de sphères rigides, chaque cation a la taille parfaite pour être en contact avec un anion d'oxygène; les rayons des ions peuvent alors être liés

Cependant, avec une taille de cation A décroissante, un point sera atteint où les cations seront trop petits pour rester en contact avec les anions dans la structure cubique. Par conséquent, les liaisons B-O-B se courbent légèrement, inclinant les octaèdres BO_6 pour amener certains anions en contact avec les cations A [8].

I-1-2-1-2 : Conditions de stabilité d'une structure pérovskite :

La stabilité de la structure pérovskite dépend essentiellement de deux facteurs :

- a) Facteur de tolérance t : Gold Schmidt [8]. A défini un critère dimensionnel, appelé facteur de tolérance qui tient compte de la taille des ions pour caractériser les différentes structures dérivées de la structure pérovskite.
- b) La symétrie cubique de la structure pérovskite idéale peut être abaissée selon la nature chimique des cations A et B.

La stabilité de ce type de structure est gouvernée par l'inégalité : $0,75 \leq t \leq 1$ où le facteur de tolérance de Goldschmidt t est défini par :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)}$$

Pour permettre cette distorsion, une constante, t , est introduite dans l'équation ci-dessus, ainsi:

$$R_A + R_O = t \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (3.2)$$

Pour le facteur de tolérance t en utilisant les rayons ioniques donnés par Shannon et Coll. Où R_A , R_B et R_O sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène, de (A-O) et de (B-O) les distances cation-oxygène. D'après ce critère, la structure cubique est observée pour t très proche de 1, les limites de stabilité de la phase pérovskite (plus ou moins distordue) étant définies par t compris entre 0.75 et 1.06.

$\langle t \rangle$ est connue comme le facteur de tolérance et peut être utilisée comme une mesure du degré de distorsion d'une pérovskite d'un cubique idéal. Cette distorsion de cubique à orthorhombique est illustrée à la figure I-12.

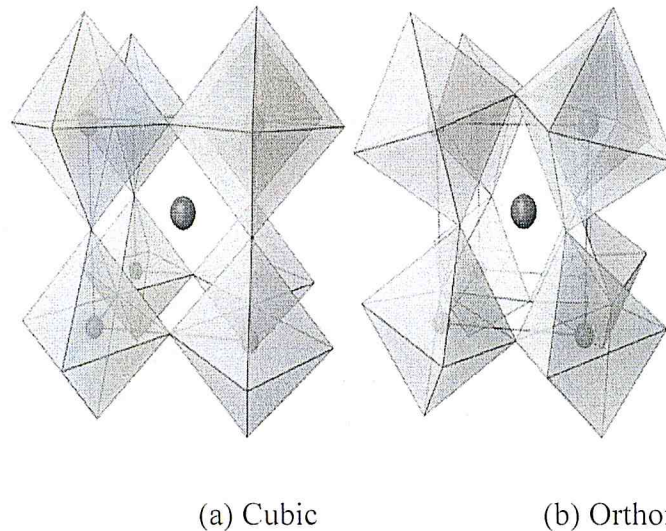


Figure I-12: Distorsion de la pérovskite de (a) cubique à (b) orthorhombique.

Toutes les distorsions de pérovskite qui maintiennent les coordinations d'oxygène des sites A et B impliquent le basculement des octaèdres BO_6 et un déplacement associé du cation A. Pour la structure orthorhombique, ces octaèdres s'inclinent autour des axes b et c, tandis que dans la structure rhomboédrique, l'octaèdre s'incline autour de chaque axe [8]. Cette inclinaison octaédrique est liée aux tailles des cations A et B (comme décrit par le facteur de tolérance), par exemple AGaO_3 est plus déformée que AAIO_3 [8].

Sur la base des valeurs des facteurs de tolérance, il a été proposé [8] que les compositions avec $1,00 < t < 1,13$ présenteront une symétrie hexagonale. Il n'est donc pas surprenant que LaAlO_3 adopte la structure $R3c$ hautement symétrique puisque son facteur de tolérance est de 1,02, basé sur les rayons de coordonnées VI et XII appropriés de Shannon [8]. Lorsque le rayon du cation A diminue et / ou le rayon du cation B augmente, le facteur de tolérance diminue. Dans la famille des pérovskites, ceci est associé à l'inclinaison des octaèdres pour produire des arrangements de symétrie inférieurs qui, ici, donnent naissance à une structure orthorhombique avec le groupe spatial Pnma . Ceci est seulement en accord général avec les prédictions fournies par le facteur de tolérance où les compositions avec $t < 1,00$ sont associées à la symétrie cubique et orthorhombique [8]. Des déviations encore plus importantes

conduisent à une structure à cristallographie hexagonale $P63cm$ [8], Par conséquent, plus qu'on se rapproche de cubique, plus la valeur du facteur de tolérance est proche de l'unité [8].

En fonction de la valeur du facteur de tolérance, on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans le tableau (I-6) suivant :

Tableau I.6 : Evolution des structures cristallines en fonction de t .

$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$ pérovskite			$t > 1.06$
ilménite	$0.75 < t < 0.96$ Distorsion Orthorhombique	$0.96 < t < 0.99$ Distorsion rhomboédrique	$0.99 < t < 1.06$ cubique	hexagonal

Remarque :

1) La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 .

2) Pour la valeur idéale $t=1$, la structure pérovskite adopte une symétrie cubique. Un motif ABO_3 par maille suffit alors pour décrire l'arrangement structural. Le paramètre de maille, noté a , est proche de 4Å et correspond à la distance B-O- B. Toutefois, beaucoup de pérovskites présentent une symétrie moins élevée qui nécessite parfois le choix d'une maille plus grande, multiple de la maille cubique idéale. Ainsi, de nombreuses pérovskites présentent des transitions structurales qui s'accompagnent d'un abaissement de symétrie. Pour une pérovskite idéale, $t = 1.0$; cependant la structure pérovskite existe si $0,75 < t \leq 1$. Dans ces cas-ci, la structure tort à symétries tétraogonales, rhomboédriques ou autres inférieures. En effet, beaucoup d'oxydes pérovskites sont des polymorphes.

La stabilité de la structure dépend aussi de la polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite ionique).

En particulier, lorsqu'une structure orthorhombique est prédite, les structures expérimentales sont connues pour être orthorhombiques dans la plupart des cas. Il en va de même pour les structures hexagonales et rhomboédriques. Cependant, dans les régimes orthorhombiques et hexagonaux, certains composés sont rapportés expérimentalement pour montrer de légères variations de $Pnma$ et $P63cm$ respectivement. Un degré de corrélation élevé similaire est

observé pour la structure de bixbyite. De plus, quelques compositions au centre de la carte, comme $YFeO_3$, ne forment pas de matériel ABO_3 , mais sont disproportionnées par rapport aux structures grenat.

I-1-2-2-Analyse structurale des Grenats :

Les grenats d'aluminate de terre rare, ayant une formule générale de $Ln_3Al_5O_{12}$ ($LnAG$, Ln: lanthanide), sont une famille importante de matériaux céramiques multifonctionnels. Les composés cristallisent dans une structure cubique face à centré (groupe spatial: $Ia3d$) avec 160 (80) atomes dans la cellule cubique (primitive), où Ln occupe les sites 24c (symétrie ponctuelle D_2 , coordonner= 8,) et les atomes d'oxygène prennent les sites 96h. Les atomes d'Al ont deux positions sur lesquelles: les sites 16a avec une symétrie ponctuelle octaédrique (C_3i , 40%, coordonner = 6) et les sites 24d avec une symétrie ponctuelle tétraédrique (S_4 , 60%; coordonner= 4) [35] . La structure en grenat peut être vue comme un cadre construit par le partage en coin des polyèdres Al-O, le Ln résidant dans des interstices dodécaédriques [35]. Un diagramme schématique de la structure cristalline est représenté sur la figure 1.

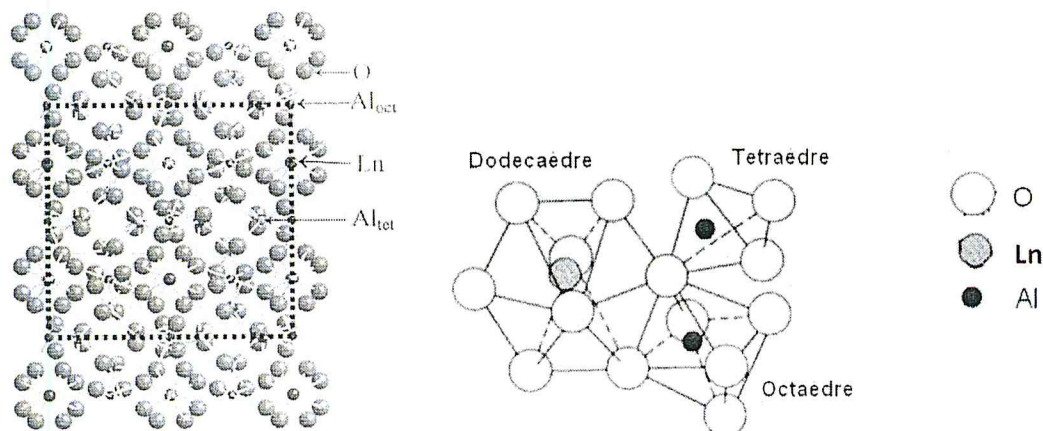


Figure I-13 : Une illustration schématique de la structure cristalline de $LnAG$, où Al_{oct} et Al_{tet} représentent les atomes d'Al prenant des sites de réseau octaédrique et tétraédrique, respectivement. Adapté avec la permission de [35- 36].

Les grenats d'aluminate de terres rares ($REAG$, $RE_3Al_5O_{12}$) avec ($RE=Ln$), ont été largement étudiés pour les applications mécaniques optiques et à haute température [37-38]. Lorsqu'ils sont correctement activés avec des centres luminescents, les composés $REAG$ sont des phosphores inorganiques importants (tels que $YAG: Ce$), qui trouvent des applications dans les tubes à rayons cathodiques, et Les poudres $REAG$ sont traditionnellement synthétisées par une réaction à l'état solide des oxydes [39-40], qui présente les inconvénients d'une

température de recuit élevée, d'un broyage intermittent prolongé, d'une contamination, d'une granulométrie importante et d'une agrégation significative du produit final. Par conséquent, le traitement chimique doux est actuellement largement adopté pour la synthèse de poudres fluorescentes [41-48].

I-2-2-1 : Grenat cubique $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:

La cristallographie du grenat cubique $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ est illustrée à la figure I-14 (avec des positions spéciales dans le tableau I-7).

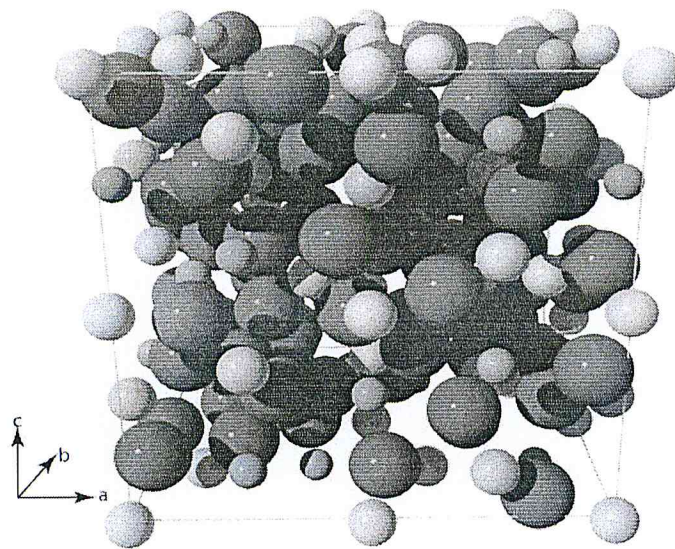


Figure I-14: Cellule unité Garnet (IA3D). Les sphères bleues représentent les cations A, les sphères jaunes représentent les cations B et les sphères rouges représentent l'oxygène.

Tableau I-7: Positions atomiques du grenat cubique (Ia3d) [8].

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

Cela peut être considéré comme un tableau déformé cubique serré d'oxygène avec une symétrie isométrique, avec des octaèdres BO_6 et des tétraèdres BO_4 formant un cadre en partageant alternativement les coins. Le site A forme un dodécaèdre AO_8 [8].

I-1-2-2-2 : Grenat monoclinique $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$:

La variante de grenat monoclinique $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ est illustrée à la figure I-15 (avec des positions spéciales dans le tableau I-8).

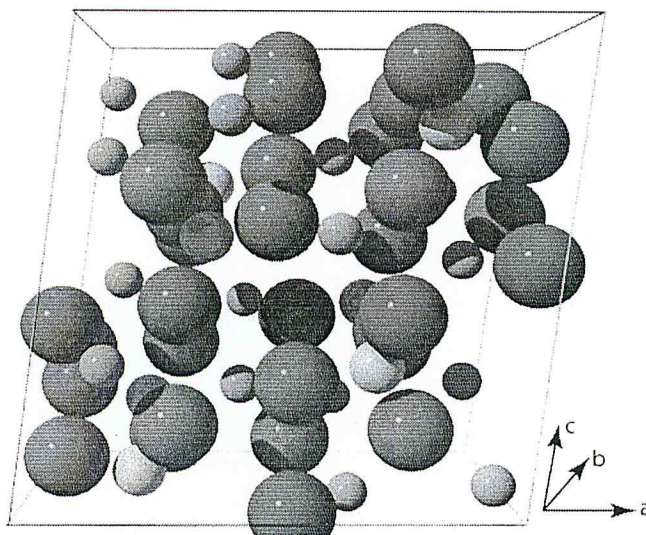


Figure I-15: Cellule unitaire grenat ($P21 / c$). Les sphères bleues représentent les cations A, les sphères jaunes représentent les cations B et les sphères rouges représentent l'oxygène.

Tableau I-8: Positions atomiques pour le grenat monoclinique ($P21 / c$) [8].

Site	Emplacement	Coordonner
A(1-4) cations	4e	(x, y, z)
B(1-2) cations	4e	(x, y, z)
O(1-9) anions	4e	(x, y, z)

Cette forme est iso-structurale avec la cuspidine minérale ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$) avec l'ion A coordonné par 6 ou 7 ions oxygène, et les tétraèdres BO_4 formant des groupes B_2O_7 en partageant un oxygène apical [8] (à cet égard, il a certaines caractéristiques en commun avec la variante ABO_3 $P63\text{cm}$).

I-1-2-3 : Décomposition au grenat :

Jusqu'à présent, on a supposé que toutes les compositions considérées forment des pérovskites stœchiométriques avec un rapport de 1:1 des cations A à B. Ce n'est pas toujours le cas, car

certain nombre de compositions se dissocient pour former des compositions de grenat. Deux compositions de grenat sont stables; ce sont $A_3B_5O_{12}$ (groupe spatial Ia3d) et $A_4B_2O_9$ (groupe spatial P21 / c) avec (A=Ln, B= Al). Ainsi, la réaction de décomposition suit:



Les informations concernant les compositions qui se dissocient pour former les grenats et celles qui restent pérovskite sont résumées sur la figure I-16.

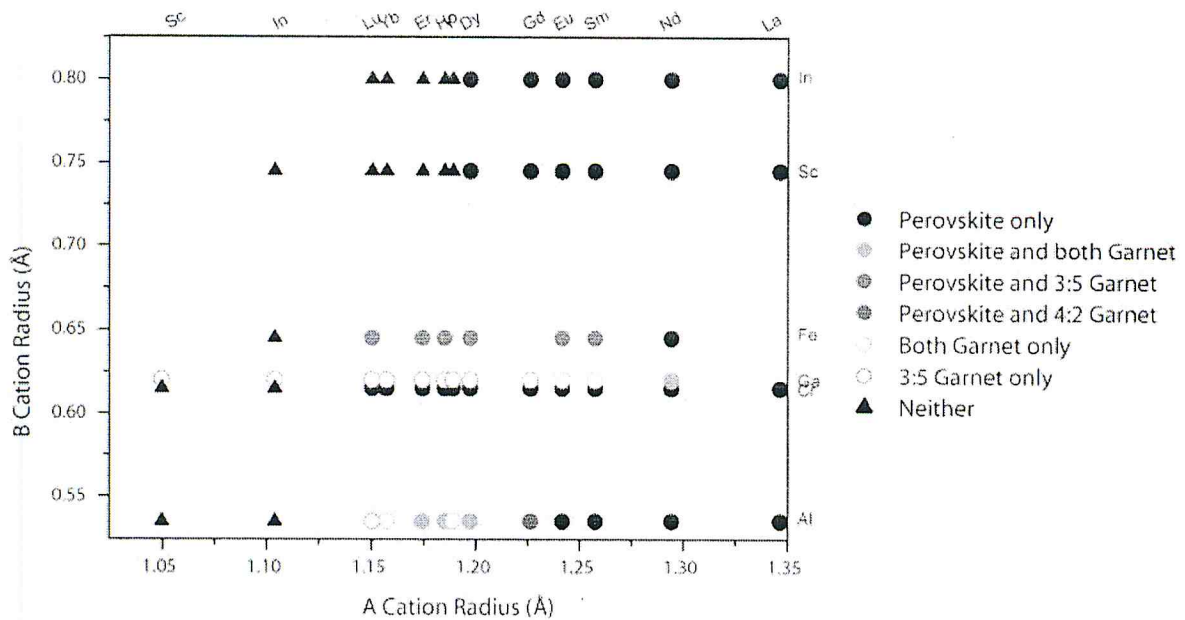


Figure I-16: Résumé des compositions qui forment les grenats.

Il s'est également avéré difficile expérimentalement d'élaborer des matériaux monophasés dans la région où le grenat est stable. Guo et al. [8] indique qu'en tentant de former une phase $YAlO_3$ pure (pérovskite YAP), la phase de grenat $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) se forme comme une seconde phase, et même en essayant de produire une phase YAG pure, la composition de grenat monoclinique ($Y_4Al_2O_9$, YAM), une deuxième phase (avec de très petites quantités de YAP). D'autres ont trouvé encore plus de phases lors de la tentative de fabrication de YAG. En particulier, Sim et al. Ils ont utilisé des précipités d'hydroxydes pour essayer de former des YAG purs en phase, mais ils ont trouvé qu'à température élevée certaines voies formaient une pérovskite hexagonale intermédiaire (plutôt que l'orthorhombique attendue) qui se transformait ensuite en YAG et YAM [8].

Malgré cela, la formation de la phase pérovskite est possible si des efforts considérables sont déployés. Guo et al. [8] utilisent un procédé de broyage à billes à haute énergie emprunté à la métallurgie pour transformer une formulation d'Y-Al-O non-équilibrée en YAP ou YAG.

En résumé, il existe un équilibre très sensible entre les phases pérovskite et grenat. En conséquence, la voie de traitement peut induire la transformation entre différentes phases, tandis qu'il reste difficile de fabriquer un échantillon en phase pure de l'une quelconque des phases, grenat ou pérovskite.

La structure de grenat est thermodynamiquement stable seulement pour le Ln^{3+} plus petit que Gd^{3+} (Tb^{3+} , Lu^{3+} et Y^{3+}) et n'existe pas pour ceux plus grands que Gd^{3+} (La^{3+} , Eu^{3+}) [49].

I-1-3- Le composé $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:

$\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a été choisi pour deux raisons majeures:

La première est que dans le domaine des phosphores, Gd^{3+} peut sensibiliser les émissions de Eu^{3+} , Ce^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} et ainsi de suite, grâce à un transfert d'énergie efficace de Gd^{3+} aux ions activateurs [50-52], améliorant encore l'intensité des émissions.

La deuxième est que pour des applications de scintillation, le matériau doit avoir une densité théorique élevée pour assurer un pouvoir d'arrêt des rayons X élevé.

À cet égard, GdAG est plus souhaitable que YAG comme matrice hôte, puisque Gd de masse atomique (157uma) a un poids atomique beaucoup plus élevé que Y de la masse atomique (89uma). Par conséquent, les céramiques transparentes à base de GdAG pourraient potentiellement être un nouveau type de matériau de scintillation.

Gd est l'élément limite de la structure du grenat à former, et GdAG était stable jusqu'à environ 1300 °C, suivie d'une décomposition thermique en pérovskite GdAlO_3 et Al_2O_3 à des températures encore plus élevées jusqu'à 1500 °C [53]. La décomposition thermique pourrait être la raison pour laquelle les propriétés des phosphores à base de GdAG et des céramiques transparentes ont rarement été rapportées à jour, Pour annuler la décomposition thermique et stabiliser la structure cristalline du grenat $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (GdAG), on fait la substitution de GdAG dans le composé GdAG par Ln^{3+} plus petit ($\text{Ln} = \text{Tb}$, Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu et Y , respectivement) pour former (Gd, Ln)AG .

I-1-3-1-la stabilité du composé $Gd_3Al_5O_{12}$ (GdAG) :

GdAG cristallise comme une phase majeure à 1300°C mais GdAP est devenue le dominant à 1500°C et d'après la figure I-17 on peut dire que L'échantillon non dopé ($x = 0$) est resté un mélange de phase de LnAG et de LnAP jusqu'à 1500 ° C et le grenat pur n'a pas pu être obtenu par la méthode de co-précipitation. Une observation plus proche a prouvé que la phase LnAG présente plus de pics de diffraction vers une teneur plus élevée en Lu^{3+} , impliquant que le dopage Lu^{3+} tend à abaisser la température de cristallisation de LnAG, Ceci a été confirmé par la figure I-17

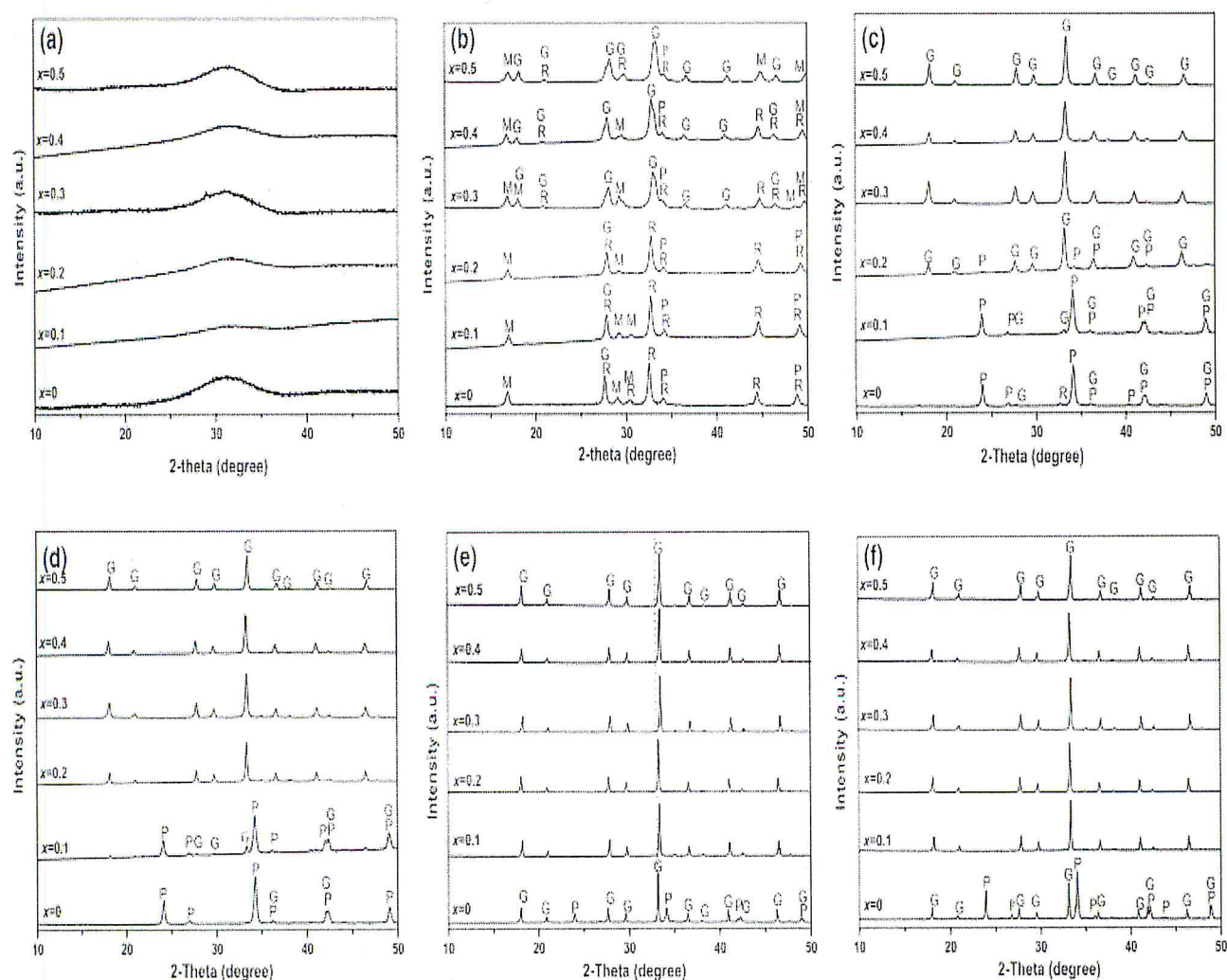


Figure I-17 : Spectres XRD des précurseurs calcinés à différentes températures, avec (a) 800 ° C, (b) 900 ° C, (c) 1000 ° C, (d) 1150 ° C, (e) 1300 ° C, et (f) 1500 ° C.[56]

La teneur en Lu correspondante (la valeur x) est indiquée sur la figure I-17. Les lettres G, P, M et R représentent les phases de grenat de LnAG, pérovskite de LnAP, monoclinique de

LnAM et de Ln₂O₃ sesquioxyde, respectivement. (Ln_{1-x}Gd_x)₃Al₅O₁₂, Ln = Gd pour l'échantillon x = 0 et Ln = Gd et Lu pour les autres. Tous les pics non marqués appartiennent à la phase LnAG.

Ceci suggère que GdAG est instable à des températures supérieures à 1300 ° C et se décompose selon Gd₃Al₅O₁₂ ---> GdAlO₃ + Al₂O₃ et Il convient de noter qu'Al₂O₃ ne montre pratiquement pas de pics de DRX dans le mélange de phases à n'importe quelle température de calcination, bien qu'il soit absolument nécessaire pour la cristallisation de LnAM, LnAP et LnAG.

Un tel phénomène est également fréquemment rencontré dans l'étude de l'évolution de phase de YAG, et est attribué à la faible cristallinité de la transition Al₂O₃. [54,55] on sait que les alumines de transition γ - δ et θ -Al₂O₃ sont généralement faiblement cristallisées, et présentent des diffractions de rayons X diffuses et faibles, La transformation de l'alumine Al₂O₃ de transition en phase α bien cristallisée à environ de 1200 ° C, mais la température de transformation est fortement affectée par la présence et la quantité de cations étrangers, On a spéculé que les cations lanthanides pénètrent dans les positions interstitielles du réseau d'alumine de transition et diminuent la concentration des lacunes d'oxygène qui favorisent la nucléation de (γ -Al₂O₃) qui est une céramique préparée par méthode de frittage par le réactif solide pour des différentes concentrations (x = 0.01, 0.5, 0.75, and 1), la céramique de (Y_{1-x}Gd_x)₃Al₅O₁₂ avec des pourcentages élevées jusqu'à 75 at.% Gd cristallisent à une pure structure de grenat [56].

La stabilité améliorée de l'alumine de transition en présence de Ln³⁺ a également été attribuée à la formation de couches de LnAlO₃ sur les surfaces des particules d'alumine [57], Bien que l'alumine reste amorphe (faible cristallinité) jusqu'à une température élevée de 1500 ° C., un rapport existant suggère qu'il peut se transformer en la phase alpha détectable aux rayons X à des températures encore plus élevées, telles que 1700°C [57].

Les pics DRX de la phase LnAG se déplacent progressivement vers le haut angle avec augmentation de Lu³⁺ [Fig. I-17 (e)], indiquant une cellule unitaire progressivement contractée de la structure cristalline. Cela est due au plus petit rayon ionique de Lu³⁺ à celui de Gd³⁺, Les résultats indiquent donc clairement que le dopage de Lu³⁺ peut effectivement stabiliser la structure de grenat de GdAG contre les décompositions, et que 10 at.% de Lu³⁺ ont été suffisants. La stabilisation et la cristallisation favorisée de LnAG par le dopage Lu³⁺ peuvent être comprises à partir de la structure du grenat, Comme les cations Ln³⁺ prennent les

sites dodécaédriques dans le cadre du polyèdre Al-O et que les dodécaèdres ont une forme et une dimension géométriques fixes, il existe donc une taille critique pour que les cations Ln^{3+} pénètrent dans ces espaces interstitiels, Le remplacement partiel de Gd^{3+} par Lu^{3+} plus petit diminue la taille moyenne des cations (pour une coordination octuple, Gd^{3+} et Lu^{3+} ont leurs tailles respectives de 0,1053 et 0,0977 nm) [58] et permet ainsi au Ln^{3+} de prendre plus facilement leurs sites cristallographiques.

I-1-4-L'influence du dopage Lu :

Il améliore la densité théorique déjà élevée de GAG (5,97 g cm⁻³). Puisque Gd est commercialement beaucoup moins cher que Lu, les solutions solides ($\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x$) AG peuvent remplacer LuAG pour être utilisées comme matériaux de scintillation rentables et à haute densité. L'augmentation de l'incorporation de Lu^{3+} simplifie considérablement la voie de réaction et abaisse la température de formation du grenat, tout en conduisant à une dimension cellulaire contractée et à une densité théorique améliorée du matériau.

Lu^{3+} à une petite taille ionique par-rapport aux autres TR pour ce là donc on peut le prendre comme référence de stabilisation de réseau GAG , nous nous trouvons la quantité minimal de Lu^{3+} est (x=17%) calculé par la taille ionique de Tb^{3+} {(1.040Å CN8) la plus grand taille ionique de TR}.

On considère 100% de concentration de Tb de rayon ionique 1.040 Å

$$\sum r_i C_i = r_{\text{Tb}} \cdot C_{\text{Tb}} = 100\%$$

$$r_{\text{Lu}}(\text{Å}) \cdot C_{\text{Lu}}(\%) + r_{\text{Gd}} \cdot C_{\text{Gd}} = r_{\text{Tb}} \cdot 100\%$$

$$r_{\text{Tb}} = r_{\text{Lu}}(\text{Å}) \cdot C_{\text{Lu}}(\%) + r_{\text{Gd}} \cdot C_{\text{Gd}} = 0.977 \cdot 0.1 + 1.053 \cdot 0.9$$

$$r_{\text{Tb}} = 1.0454 \text{ Å}$$

$$0.977 \cdot C_{\text{Lu}} + (1 - C_{\text{Lu}}) r_{\text{Gd}} = 1.045 \text{ Å}$$

$$(0.977 - 1.053) C_{\text{Lu}} = 1.045 - 1.053$$

$$C_{\text{Lu}} = 0.17\% \text{ VERIFIER .}$$

,qui est plus grand de 10% Qui est trouver dans la pratique ,Ceci indique qu'il existe des solutions stables de grenat solide si la taille ionique moyenne de la paire (Ln_1, Ln_2)³⁺ est

comprise entre celles de Gd^{3+} (0,1053 nm pour CN = 8) et Tb^{3+} , en accord avec le fait que TbAG [59]

Parmi les grenats d'aluminates de terres rares stables, $Tb_3Al_5O_{12}$ est celui qui possède le plus grand nombre de cations Ln^{3+} . Un calcul simple indique que le remplacement de Gd^{3+} par ~ 17 at.% de Lu^{3+} peut diminuer la taille moyenne de Ln^{3+} par celle de Tb^{3+} (0.1040 nm pour une coordination octuple).[58]

I-1-5 : L'effet du Stabilisateur Tb^{3+} :

Tb^{3+} est le plus grand lanthanide (Ln^{3+}) pour une LnAG stable à former, et donc sa taille, peut être considérée comme une référence pour une étude de la stabilisation du réseau cristallin de GAG. Le remplacement de Gd^{3+} par 10% de Lu^{3+} , 22% de Y^{3+} ou 50% de Tb^{3+} peut produire des solutions solides grenat thermodynamiquement stables, avec une énergie et une propriété optique accordables par concentration de dopant [60].

Prenant la taille ionique moyenne ($Gd_{0.9}Lu_{0.1}$)³⁺ (~ 0,1045 nm) en tant que standard, Li et al [61] ont analysé les quantités minimales de divers petits Ln^{3+} qui sont nécessaires pour la stabilisation des GAG, et la valeur de x est prédite à ~ 0,5 pour Tb^{3+} , 0,3 pour Dy^{3+} (0,1027 nm), 0,22 à Y^{3+} (0,1019 nm), 0,2 pour Ho^{3+} (0,1015 nm), 0,15 à Er^{3+} (0,1004 nm), 0,13 à Tm^{3+} (0,0994 nm) et 0,11 pour Yb^{3+} (0,0985 nm).

La synthèse par la méthode de co-précipitation de poudre pratique montre en effet que ($Gd_{1-x}Ln_x$) AG grenat peut être obtenu avec une pureté de phase élevée avec incorporation de la quantité calculée de dopage dans chaque cas (figure I-18). Les résultats peuvent ainsi constituer une base pour la conception de matériaux flexibles en combinant correctement différents types de stabilisants pour obtenir diverses fonctionnalités optiques.

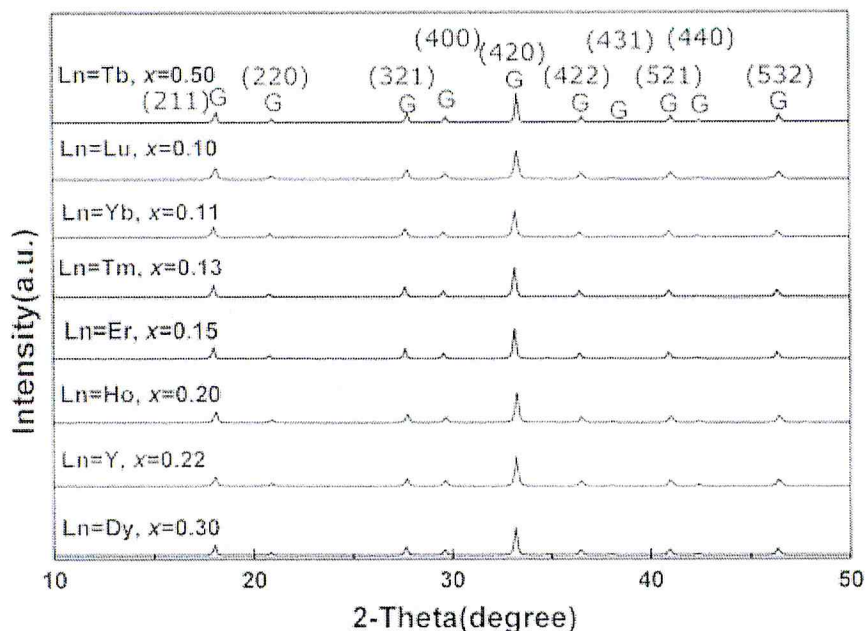


Figure I-18. Schémas XRD en poudre de phase pure $(Gd_{1-x}Ln_x)$ AG grenats obtenus en dopant GAG avec la quantité calculée (x) de différents Ln^{3+} . Reproduit avec la permission de [61], copyright 2013 par Trans Tech Publications.

La stabilisation de $(GdAG)$ avec l'addition du $LuAG$ est prouvée avec 17% par le calcul théorique et par le calcul expérimental on a trouvé que 10% de Lu est suffisante avec une température de $1300^\circ C$. la stabilité de la solution solide atteint lorsque la taille ionique moyenne c'est $(ln_1, ln_2)^{+3}$ entre rGd^{3+} ($1.053A^\circ$) et rTb^{3+} ($1.04A^\circ$), dans cette étude on a pris la taille ionique moyenne de $(Gd_{0.9}Lu_{0.1})^{+3}$ est ($1.045A^\circ$) comme un standard pour analyser les quantités minimales pour les différents petits lanthanide $[Tb_Lu]$ afin de stabiliser $GdAG$, Pratiquement, le synthèse des poudres vraiment montre que $(Gd_{1-x}Ln_x)AG$ les grenats peuvent obtenir avec une pureté de phase plus hautes avec l'incorporation des quantités calculées du dopant.

Concentration minimal de Lu a $T=1300^\circ C$ est 10% ($=0.1$) et le rayon moyenne de $(Gd_{0.9}Lu_{0.1})$ est :

$$r = 1.053 \cdot 0.9 + 0.977 \cdot 0.1 = 1.0454 A^\circ.$$

Les rayons (A°) :

$$Lu=0.977 \quad Yb=0.985 \quad Tm=0.994 \quad Er=1.004 \quad Y=1.019 \quad Dy=1.027 \quad Tb=1.040$$

$$Ho=1.050.$$

On utilise ce calcul pour confirmer ou bien pour obtenir des concentrations (des quantités) les plus faibles (minimum) pour la stabilité du système GdAG pour les éléments des petits rayons :

$$c_{Gd^{3+}} * r_{Gd^{3+}} + c_{Ln^{3+}} * r_{Ln^{3+}} \geq 1.0454 \quad (c : \text{concentration}).$$

On donne 2 exemples :

$$Yb^{3+} : 0.10 * 0.985 + 0.9 * 1.053 = 1.0462 \geq 1.0454 .$$

$$0.11 * 0.985 + 0.89 * 1.053 = 1.04552 \text{ A}^\circ \approx 1.0454 .$$

$$0.12 * 0.985 + 0.88 * 1.053 = 1.04484 \text{ A}^\circ \leq 1.0454 .$$

$$Tm^{3+} : 0.1 * 0.994 + 0.9 * 1.053 = 1.0471 \geq 1.0454 .$$

$$0.11 * 0.994 + 0.89 * 1.053 = 1.04651 \geq 1.0454 .$$

$$0.12 * 0.994 + 0.88 * 1.053 = 1.04592 \geq 1.0454 .$$

$$0.13 * 0.994 + 0.87 * 1.053 = 1.04533 \approx 1.0454 .$$

$$0.14 * 0.994 + 0.86 * 1.053 = 1.04474 \leq 1.0454 .$$

I-1-5-1 : Le composé [(Gd_{0.9}Lu_{0.1})_{0.9}Tb_{0.1}]³⁺ (Gd,Lu) : Tb :

La stabilisation du réseau peut être comprise par le fait que [(Gd_{0.9}Lu_{0.1})_{0.9}Tb_{0.1}]³⁺ la combinaison a un rayon ionique moyen (~ 0.1045 nm) très proche de la taille de Tb³⁺ dans TbAG (Gd³⁺, Lu³⁺ et Tb³⁺ ont des rayons ioniques de 0.1053 et 0.0977 et 0.1040 nm pour CN = 8, respectivement) [58], et Comme les activateurs Tb³⁺ ou Eu³⁺ assument la même coordination dodécaédrique dans tous les grenats, donc l'électronégativité (χ) joue un rôle essentiel.

I-1-5-2 : Le composé (Gd, Lu) AG: Tb :

Le phosphore vert à base de GAG de (Gd, Lu) AG: Tb pourrait être un choix alternatif à ces fins et une performance améliorée pourrait également être attendue du transfert d'énergie possible de Gd³⁺ → Tb³⁺. Les effets de la teneur en Tb³⁺ sur la photoluminescence de [(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_{1-x}Tb_x] AG ont été étudiés à partir de laquelle la concentration de trempe a été déterminée à ~10 at% (x = 0.1), presque identique à de YAG: Tb [62], et l'extinction de la luminescence a été suggérée par des interactions d'échange [63]

La teneur optimale de Tb^{3+} dans le réseau de grenat a été déterminée à ~ 10 at% ($y = 0,1$), et l'extinction de la concentration de luminescence a été suggérée comme résultant d'interactions d'échange. Bien que la photoluminescence ait tendance à se détériorer vers une teneur en Lu plus élevée, la meilleure composition de $[(Gd_{0,8}Lu_{0,2})_{0,9}Tb_{0,1}]$ AG présente des propriétés d'émission très proches de $(Y_{0,9}Lu_{0,1})$ AG et significativement meilleures que $(Lu_{0,9}Lu_{0,1})$ AG.

I-1-5-3 : Le composé YAG: Tb :

Les phosphores verts sont largement étudiés pour des applications dans les tubes à rayons cathodiques et les écrans plats tels que FED et l'affichage électroluminescent, car il est thermiquement stable et résiste à la saturation sous des excitations à haut courant [64-65].

I-1-5-4 : Etudes comparatives entre YAG :Tb et LuAG :Tb :

Les études ont montré que les luminophores $[(Gd_{1-x}Lu_x)_{0,9}Tb_{0,1}]$ AG avec $x = 0.1$ et 0.2 ont des intensités d'émission proches de $(Y_{0,9}Tb_{0,1})$ AG et $(Lu_{0,9}Tb_{0,1})$ AG, bien que ce dernier deux ont une meilleure cristallinité en raison de leur facilité de cristallisation, et ont des durées de vie de fluorescence de $\sim 3,31$ ms ($3,18$ ms pour YAG: Tb) et des coordonnées de couleur CIE de $(0,35, 0,57)$ [66]. La luminescence excitée par faisceau d'électrons de (Gd, Lu) AG: Tb^{3+} est encore nécessaire pour étudier pour l'application d'aphasid.

I-1-6 : Le composé $Er_3Al_5O_{12}$:

Liu et al. [67] Ont rapporté que la conductivité thermique de $Er_3Al_5O_{12}$, qui est le résultat de la substitution totale des hôtes Y^{3+} par Er^{3+} , était de $1,8$ W m⁻¹K⁻¹ à $1000^\circ C$, mais cette carence de la taille ionique provoque la diminution du coefficient de dilatation thermique en raison du plus petit rayon ionique Er^{3+} . Cependant, la conductivité thermique relativement élevée de YAG devient l'essentiel goulot d'étranglement pour son application ultérieure.

I-1-7 : Le composé (Gd, Lu) AG: Eu $[(Gd_{1-x}Lu_x)_{1-y}Eu_y]_3Al_5O_{12}$:

C'est une solution solide a récemment été développée comme phosphore rouge efficace avec Lu^{3+} comme stabilisateur de réseau, pour des différentes concentrations ou ($x \leq 0.4$). L'augmentation de l'incorporation de Lu jusqu'à $x = 0,5$ réduirait l'excitation / émission et décalera également le CTB en raison de la graduation diminution de la covalence du réseau hôte ($\chi = 1.27$ pour Lu^{3+}), qui a minimisé la teneur en Lu a été recommandé aussi longtemps que le réseau de grenat peut être efficacement stabilisé. Similaire des phénomènes ont été observés dans le développement de $(Gd_{1-x}Ln_x)_2O_3$: phosphores rouges Eu ($Ln = Y, Lu$).

Le système de solution solide $[(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_{1-y}\text{Eu}_y]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a été choisi pour cette étude en raison des trois principales raisons suivantes:

1. $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (GdAG) est isostructural avec YAG et appartient au groupe d'espace cubique $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ à température ambiante. Comparé au YAG activé par Eu^{3+} , la plus faible électronégativité de Gd^{3+} (1.20) que celle de Y^{3+} (1.22) peut faciliter le transfert de charge (CT) de l'orbitale 2p de O^{2-} à l'orbitale 4f de Eu^{3+} et donc des intensités plus élevées des bandes CT / PL [68-69]. En outre, Gd^{3+} peut sensibiliser les émissions rouges ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2}$ de Eu^{3+} grâce à un transfert d'énergie efficace de Gd^{3+} à Eu^{3+} [70-71], améliorant encore la luminescence Eu^{3+} .

2. Le dopage de GdAG avec des ions Eu^{3+} plus gros déstabiliserait plus la structure du grenat et abaisserait la température de décomposition. Cela retarder fortement le développement des phosphores à base de (Gd, Eu) AG et des céramiques transparentes.

Le rapport atomique (Gd + Lu + Eu): Al serait le 3/5 de la formule grenat. Les rapports atomiques $x = \text{Lu} / (\text{Lu} + \text{Gd})$ et $y = \text{Eu} / (\text{Eu} + \text{Lu} + \text{Gd})$ dans $[(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_{1-y}\text{Eu}_y]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ont été modifiés pour montrer les effets des teneurs en Lu^{3+} et Eu^{3+} sur les caractéristiques des poudres résultantes REAG (RE = Gd, Lu et Eu).

La figure I-19 montre l'évolution de phase de $[(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ par rapport à la température, révélant que les précurseurs et :

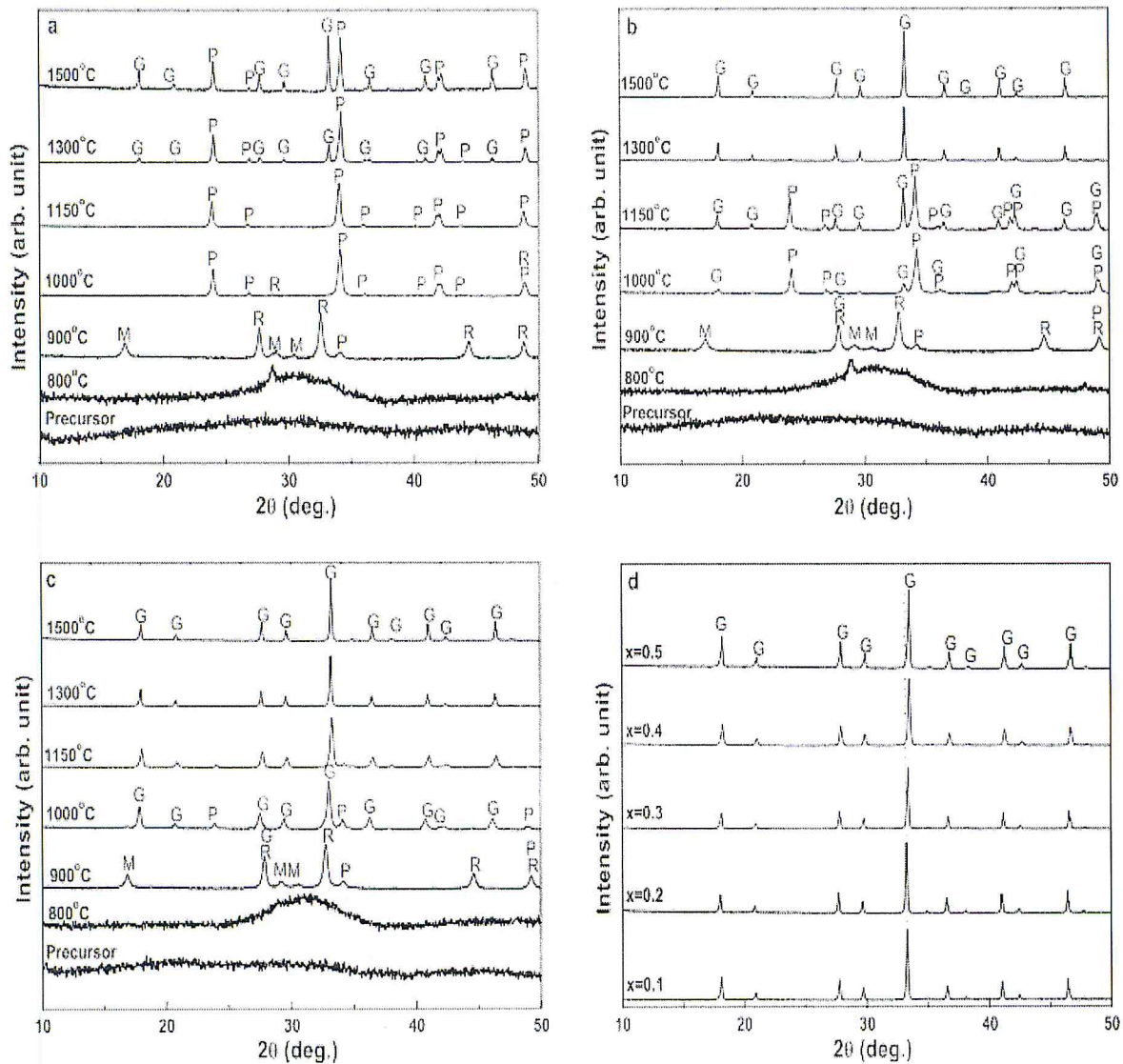


Figure I-19. Schémas XRD des poudres $[(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec les teneurs en Lu (a) $x = 0$, (b) $x = 0,1$ et (c) $x = 0,2$ calciné à différentes températures; (d) une comparaison des diagrammes XRD des poudres calcinées à 1500°C . Les lettres G, P, M et R représentent les phases de grenat REAG, de pérovskite REAP, de phase monoclinique REAM et de phase RE_2O_3 , respectivement. RE = Gd et Eu pour l'échantillon $x = 0$ et RE = Gd, Lu et Eu pour les autres. Tous les pics non marqués appartiennent à la phase REAG [58].

Ce résultat suggère que le dopage de GdAG avec l'ion Eu^{3+} plus grand déstabilise la structure du grenat et empêche la cristallisation du grenat pur. On voit également sur les figures 1 (a) - (c) que le dopage Lu^{3+} abaisse la température de cristallisation de REAG, et pour $y = 0,05$ (5

at% de Eu), l'addition de 10 at.% Lu^{3+} ($x = 0.1$) a stabilisé la structure du grenat contre sa décomposition thermique comme $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} \rightarrow 3\text{REAlO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, à la même teneur en Eu^{3+} de 5 at.% ($Y = 0,05$), les pics XRD du REAG à phase pure se déplacent progressivement vers les angles élevés avec une concentration croissante de Lu^{3+} (figure 1 (d)), suggérant la contraction des dimensions unitaires. Ce rétrécissement peut s'expliquer par le plus petit rayon ionique de Lu^{3+} par rapport à celui de Gd^{3+} (0,0977 et 0,1053 nm pour la coordination 8 fois, respectivement) [58].

La figure I-20 montre les constantes cristallines et les densités théoriques des solutions solides $[(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_{0.95}\text{Eu}_{0.05}] \text{AG}$ formées à 1500 ° C, en fonction de la teneur en Lu^{3+} .

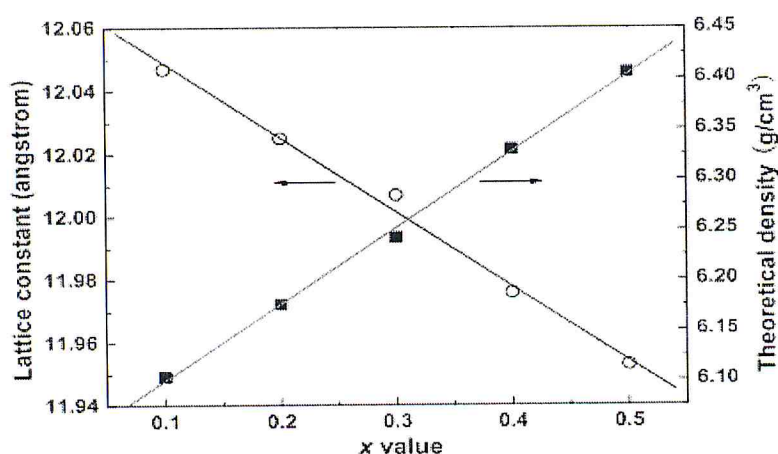


Figure I-20. Constantes réticulaires et densités théoriques en fonction de la teneur en Lu des solutions solides $[(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calcinées à 1500 °C [72].

En raison de l'électronégativité plus élevée (1.27 contre 1.20 [72]), l'ion Lu^{3+} attire des électrons plus forts que Gd^{3+} , et l'énergie d'excitation pour le transfert d'électrons de O^{2-} à Eu^{3+} est également plus élevée pour Lu^{3+} . Le paramètre de maille cellulaire diminue linéairement avec la concentration de Lu^{3+} et suit la loi de Vegard, ce qui implique que des solutions solides homogènes ont déjà été formées, La structure de grenat stabilisé augmente le nombre atomique effectif et la densité théorique améliorée par le dopage de Lu^{3+} , (Gd, Lu) AG: Eu un nouveau matériau de scintillation prometteur.

I-1-8- La photoluminescence de (GdLu)AG :Eu :

Les propriétés luminescentes des luminophores (Gd, Lu) AG: Eu ont été accordées avec le traitement de la température, la surface spécifique (taille des particules) de la poudre et, en particulier, les teneurs en Lu^{3+} et Eu^{3+} , Les spectres d'émission obtenus par excitation dans le

CTB sont composés de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$) des raies d'émission de Eu^{3+} dominées par la transition dipolaire magnétique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ et Comme la symétrie locale exacte n'est qu'une perturbation légère par le groupe de points D_{2h} hautement symétrique, le spectre d'émission est dominé par la transition dipolaire magnétique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ plutôt que par la transition dipolaire électrique forcée ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Le pic le plus fort indiquant une pureté et une cristallinité élevées des particules de luminophore.

La transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de Eu^{3+} n'est autorisée que pour les groupes de points C_s , C_n et C_{nv} et est donc absente les spectres d'émission du luminophore bien cristallisé (Gd, Lu) AG: Eu obtenus et avec l'augmentation de la teneur en Eu^{3+} , l'intensité de l'émission augmente d'abord en raison du plus grand nombre de centres lumineux.

L'apparition de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ pourrait provenir d'une légère déviation du site Eu^{3+} de la symétrie D_2 due à la distorsion du réseau par le dopage Eu^{3+} et particulièrement Lu^{3+} et des ions Eu^{3+} résidant sur la surface des particules, Par conséquent, pour obtenir une luminescence efficace, la teneur en Lu^{3+} doit être minimisée à condition que la structure du grenat soit stabilisée.

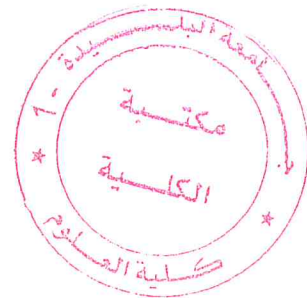
I-2 : Les propriétés optiques de $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (GdAG):

Le réseau de GdAG est plus covalent que YAG en raison de l'électronégativité inférieure de Gd^{3+} (de $\chi = 1,20$) que Y^{3+} ($\chi = 1,22$), qui peut produire de nouvelles fonctions d'émission et de donner lieu à une intensité améliorée d'émission, Le réseau cubique $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, comme $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, n'a qu'un seul type de position cristallographique pour la substitution Eu^{3+} , c'est-à-dire les points D_2 centrosymétriques.

GAG a une densité théorique plus élevée ($5,97 \text{ g cm}^{-3}$) de YAG ($4,55 \text{ g cm}^{-3}$) et le poids atomique de Gd (157, à proximité du 175 Lu) est nettement supérieure à Y, et donc GAG est plus souhaitable pour des applications de scintillation. De manière similaire à la croissance de monocristaux et au frittage de céramiques transparentes, une température de traitement raisonnablement élevée est habituellement nécessaire pour produire des luminophores de haute qualité à travers la perfection cristalline. Dans ce contexte, la stabilisation du réseau devient une condition préalable à toute application pratique du GAG dans les matériaux optiques avancés.

I-2-1 : $Gd_3Al_5O_{12}$ (GAG) sur le $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) :

En tant que treillis hôte a été démontré dans une autre étude par les auteurs [73]. Par exemple, le rendement quantique interne ($\sim 76\%$) de $[(Gd_{0.9}Lu_{0.1})_{0.95}Eu_{0.05}] AG$ est sensiblement supérieur à celui ($\sim 71\%$) de $(Y_{0.95}Eu_{0.05}) AG$ à la même température de la synthèse du phosphore. Ceci est principalement dû à la covalence du treillis supérieure du premier, ce qui permet une meilleure absorption de l'excitation et une plus grande probabilité de transitions électroniques. Bien que $[(Gd_{1-x}Lu_x)_{0.95}Eu_{0.05}] AG$ ait une densité théorique et une intensité d'émission suffisamment élevées, sa durée de vie de fluorescence est trop longue pour la scintillation. Raccourcir la durée de vie à moins de 1,0 ms par codoping (tel que Pr^{3+}) semble nécessaire pour concurrencer le scintillateur commercialisé $(Y, Gd)_2O_3: Eu$ [74].



Chapitre II

Techniques expérimentales et Synthèses des système $\text{Lu}_2\text{O}_3, \text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$, non dopé et dopé Er et Eu.

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes de préparation sous forme de poudre des matériaux $[(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}]$ non dopé, $\{(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_{1-y}\text{B}_y\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $(\text{Lu}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, GdAlO_3 , il présente l'élaboration des matériaux par la préparation sous forme de poudres (composé de départ) de ces différentes matrices par la réaction à l'état solide, puis les techniques de caractérisations structurales (DRX).

II-1-synthèse des composés :

La première étape consiste à préparer la phase pure par des matières premières. Pour étudier les structures de quelques Grenats et Pérovskites de terres rares et étudier l'effet de la taille ionique de ces terres rares sur les propriétés physiques des Grenats et des Pérovskites, nous avons lancé des synthèses par la réaction à l'état solide pour former des matériaux de la famille des Grenats et des Pérovskites ($\text{A}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, AAlO_3) avec $\{A=\text{Gd}, \text{Lu}\}$ selon les matériaux sources qui sont sous forme de poudre (Lu_2O_3 , $\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3, \text{Eu}_2\text{O}_3$), sont d'origines commerciales et présentent des puretés annoncées supérieures à 99,99% (réaction 99,99%).



Figure. II-1.les produits $\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Lu}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3$ et Al_2O_3

II-1-1- Matériel utilisé :

II-1-1-1-Mortier :

Le choix du mortier, pour la préparation de la poudre est très important .En effet un mortier doit être fabriqué par de bons matériaux, car l'ensemble mortier-pilon doit être assez dur pour écraser les poudres, et être cohésif ,de sorte que le petit peu du mortier ou du pilon n'entre pas mélanger avec les poudres écrasées .Donc à la fabrication de mortiers ,nous choisissons des matériaux doux et non poreux qui n'absorbent pas ou n'emprisonnent la poudre à broyer.



Figure. II-2. Mortier et pilon en agate

II-1-1-2-Nacelles :

Les nacelles utilisées sont en alumine. Parfois on utilise des creusets en platine pour éviter toute attaque (contamination) par les produits de ses parois. Cependant les Diffractogrammes des poudres ont montrés que la bonne phase a été obtenue.

II-1-1-3-Balance :

Nous avons utilisé une balance électronique de précision de type de Sertorius Basic à 4 décimales pour les pesées.



Figure. II-3. La balance de type Sertorius Basic et Nacelles

II-1-1-4-le four à moufle de type CARBOLITE :

Le four à moufle de type carbolite, est un four remis au laboratoire LASICOM de l'USDB saad dahleb, qui fonctionne sous une tension à 380V, il comporte ; un affichage et une commande qui nous permettent de choisir une rampe de chauffage de $0^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ à $9999^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.une Température maximale de 1100°C , 1200°C , 1300°C , une capacité volumique de 5,13,23 litres ,une porte ouvrante vers le haut permettant de garder la surface chauffée loin de l'opérateur ,une uniformité thermique de $\pm 5^{\circ}\text{C}$ (dans la zone uniforme),un large choix de programmeurs et d'enregistrements de données sont disponibles.



Figure. II-4. Four a moufle de type CARBOLITE

II-1-1-5-Four cylindrique de type CARBOLITE :

Le four utilisé est un four tubulaire résistif de marque CARBOLITE figure(3). Il est constitué de deux parties séparées :

- un système d'alimentation et de commande de type Eurotherm

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

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

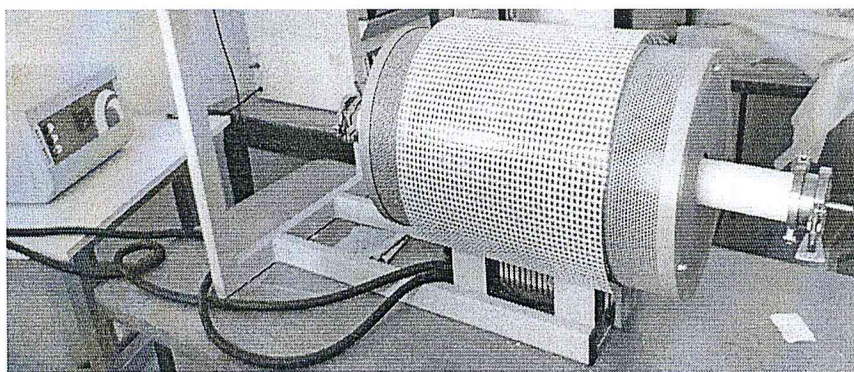


Figure. II-5. Four cylindrique de type CARBOLITE

II-1-1-6-L'étuve :

L'étuve utilisée est une étuve de type CARBOLITE PF 60 munie d'un régulateur Eurotherm 301 PID R38 et d'une ventilation forcée pour le contrôle de surchauffe figure5. La température maximale de cette étuve est de 300 C°. La convection forcée peut être utilisée pour un chauffage rapide et une excellente uniformité au sein de son enceinte.

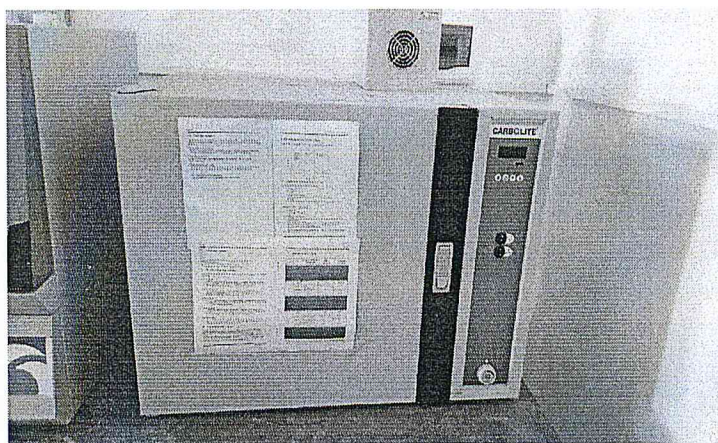


Figure. II-6. Étuve de type CARBOLITE PF 60

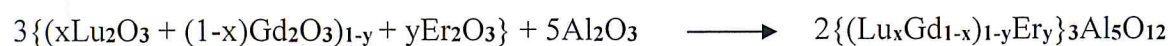
II-1-2-Préparation de la synthèse des lanthanides de Grenat et Pérovskite de type $(A_3Al_5O_{12}, AAlO_3)$ avec $\{A=Gd, Lu\}$ effectués au laboratoire LASICOM :

La méthode de préparation des composés est le mélange des quantités stœchiométriques des produits réactifs. Pour réaliser la réaction chimique à l'état solide nous appliquons un traitement thermique.

On s'intéresse véritablement par la synthèse de $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$, $\{(Lu_xGd_{1-x})_{1-y}B_y\}_3Al_5O_{12}$, $Y_3Al_5O_{12}$ et $Lu_3Al_5O_{12}$, $(Lu_{0.95}Gd_{0.05})_3Al_5O_{12}$, $GdAlO_3$, avec : $x=0.7$ et 0.8 , $y=2\%$ et 5% , $B=Er$ et Eu à $1000^\circ C$, $1150^\circ C$, $1300^\circ C$ et $1450^\circ C$.

II-1-2-1-la synthèse de $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ non dopé et dopé $2\% Er_2O_3$ à $1000^\circ C$.

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



La synthèse de $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $\{(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_{0.98}Er_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$ dopé Er 2% pour 1g commence par la pesée précise et nous avons utilisé le papier aluminium et la nacelle pour peser les poudres, le mélange ainsi réalisé est mis dans un mortier puis broyé finement, le broyage des poudres conduit à la formation d'une solution à l'état solide, que nous versons dans une nacelle .Après chaque étape nous pesons le contenu de la nacelle ou la nacelle tarée. Elle est placée dans le four à une température de $1000^\circ C$, nous réglons aussi la rampe $2^\circ C$ par minute après nous lançons la synthèse, la durée du traitement sera de 15h après en avoir atteint de $1000^\circ C$, le four atteindra à une température de $1000^\circ C$.

Après le refroidissement Nous avons récupéré le produit en poudre. , finalement nous broyons la poudre de couleur blanche et puis on prend une quantité pour la DRX et on garde le reste est mettre dans une boîte.

Le dopant est un ion lanthanide trivalents (Er^{3+}) sous forme oxyde Ln_2O_3 .

Tableau II-1 : produits, masses et la pesé utilisés pour obtenir la masse de $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$

et $\{(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_{0.98}Er_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$ à $1000^\circ C$ avant et après le refroidissement.

Matériaux	Composés du matériau	Avant le refroidissement			Après le refroidissement	
		La masse pour 1 g	La pesé du papier aluminium	La Masse de la nacelle	Masse	couleur
$(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$	Gd ₂ O ₃	0.537g	0.143g	13.930g	0.988g	blanche
	Lu ₂ O ₃	0.148g				
	Al ₂ O ₃	0.314g				
$\{(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_{0.98}Er_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$	Gd ₂ O ₃	0.526g			0.990g	Jaune
	Lu ₂ O ₃	0.1444g				
	Al ₂ O ₃	0.111g				
	Er ₂ O ₃	0.01417g				

.II-1-2-2- La synthèse de $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $\{(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_{0.98}Er_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$ à 1150°C :

Pour la synthèse des deux matériaux $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $\{(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_{0.98}Er_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$ à 1150°C, nous avons récupéré les produits $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $\{(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_{0.98}Er_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$ qui ont été synthétisés à 1000°C en poudre après le refroidissement, puis on a pesé le contenu de la nacelle, il est placé dans le four à une température de 1150°C, nous avons réglé aussi la rampe à 2°C/min puis nous avons lancé la synthèse, durant 24H de traitement.

Après le refroidissement Nous avons récupéré le produit en poudre.

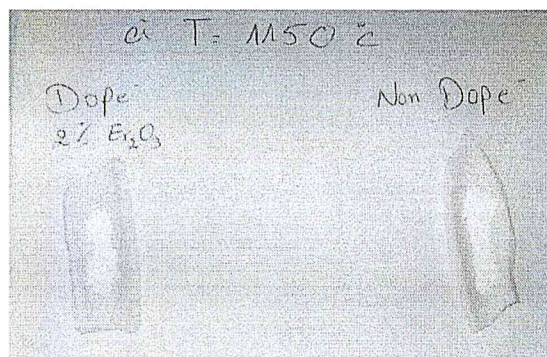


Figure II-7. Le composé $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $\{(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_{0.98}Er_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$ après 24H à 1150°C



Figure II-8. Le composé $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ dans le four.

Finalement nous broyons la poudre de couleur blanche et puis on prend une quantité pour la DRX et on garde le reste est mettre dans une boîte.

II-1-2-3- La synthèse de $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $\{(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_{0.98}Er_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$ à $1300^\circ C$:

Les produits de base utilisés sont les même de paragraphe précédente, mais cette synthèse est traité à $1300^\circ C$ durant 24H de traitement et de $5^\circ C/min$ de rampe.

Après le refroidissement Nous avons récupéré le produit en poudre.

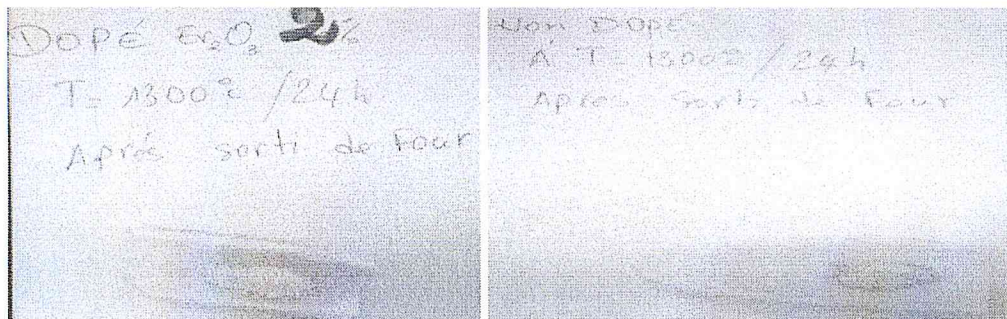


Figure II-9. Le composé $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ non dopé et dopé après 24H à $1300^\circ C$

Finalement nous broyons la poudre de couleur blanche et puis on prend une quantité pour la DRX et on garde le reste est mettre dans une boîte.

Le traitement thermique appliqué sur les deux composées $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ non dopé et dopé 2% Er_2O_3 à $1000^\circ C$, $1150^\circ C$ et $1300^\circ C$ présenté dans la figure II-10.

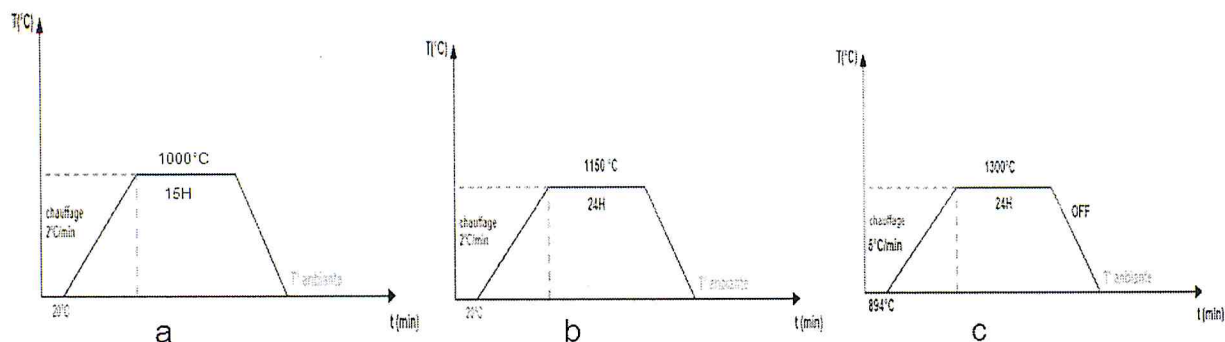
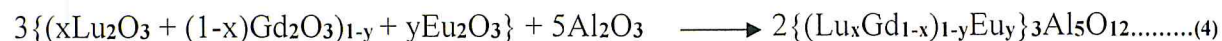
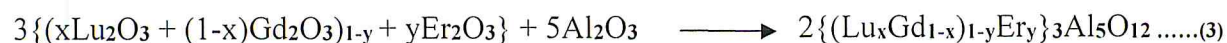
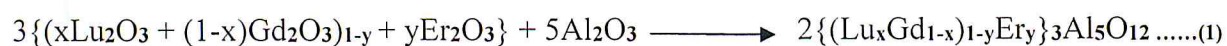


Figure. II-10. Traitement thermique utilisé pour la préparation de deux composées $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ non dopé et dopé 2% Er_2O_3 à (a) $1000^\circ C$, (b) $1150^\circ C$ et (c) $1300^\circ C$.

II-1-2-4-La synthèse de $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.3}Gd_{0.7})_3Al_5O_{12}$: dopé Er 5% et Eu 5% à $1300^\circ C$.

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



(1,2) Pour $x=0.2$ et $y=0.05$, 5% Er_2O_3 , 5% Eu_2O_3 obtenir :



(3,4) Pour $x=0.3$ et $y=0.05$, 5% Er_2O_3 , 5% Eu_2O_3 obtenir :



Les dopant est un ion lanthanide trivalents (Er^{3+} et Eu^{3+}) sont sous forme d'oxyde Ln_2O_3 .

Tableau II-2 : produits, masses et la pesé utilisés pour obtenir la masse de $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.3}Gd_{0.7})_3Al_5O_{12}$: dopé 5% Er_2O_3 et Eu_2O_3 à $1300^\circ C$, avant et après le refroidissement.

Matériaux	Composés du matériau	Avant le refroidissement			Après le refroidissement	
		La masse pour 0.8 g et 0.6g	La pesé du papier aluminium	La Masse de la nacelle	Masse de matériau dopé	Couleur
{(Lu _{0.2} Gd _{0.8}) _{0.95} Er _{0.05} } ₃ Al ₅ O ₁₂ et {(Lu _{0.2} Gd _{0.8}) _{0.95} Eu _{0.05} } ₃ Al ₅ O ₁₂ m=0.8g	Gd ₂ O ₃	0.408g				Jaune
	Lu ₂ O ₃	0.112g				
	Al ₂ O ₃	0.252g	0.133g	13.724g	0.789g	
	Er ₂ O ₃	0.028g	0.150g	13.332g	0.759g	
	Eu ₂ O ₃	0.026g				
{(Lu _{0.2} Gd _{0.8}) _{0.95} Er _{0.05} } ₃ Al ₅ O ₁₂ et {(Lu _{0.2} Gd _{0.8}) _{0.95} Eu _{0.05} } ₃ Al ₅ O ₁₂ m=0.6g	Gd ₂ O ₃	0.266g				Blanche Jaune
	Lu ₂ O ₃	0.125g				
	Al ₂ O ₃	0.188g	0.183g	13.853g	0.521g	
	Er ₂ O ₃	0.021g	0.110g	14.321g	0.597g	
	Eu ₂ O ₃	0.019g				

Pour préparer les échantillons $\{(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_{0.95}Er_{0.05}\}_3Al_5O_{12}$, $\{(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_{0.95}Eu_{0.05}\}_3Al_5O_{12}$ et $\{(Lu_{0.3}Gd_{0.7})_{0.95}Er_{0.05}\}_3Al_5O_{12}$, $\{(Lu_{0.3}Gd_{0.7})_{0.95}Eu_{0.05}\}_3Al_5O_{12}$ dopé Er et Eu 5% à une température $T= 1300^{\circ}C$, nous avons broyé les poudres dans un mortier en agate et nous avons pesée le contenu de nacelle. Ils sont placés dans le four à une température de $1300^{\circ}c$, nous réglons aussi la rampe $5^{\circ}c/min$ durant 24H et 48H respectivement.

Après le refroidissement Nous avons récupéré le produit en poudre, les figures II-11 et II-12 présente les poudres synthésisé avant et après le traitement de synthèse respectivement

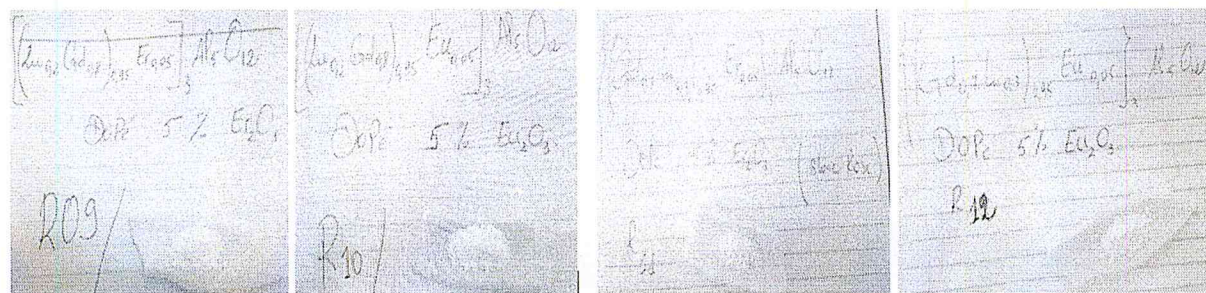


Figure II-11. le produits: $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.3}Gd_{0.7})_3Al_5O_{12}$: dopé Er 5% et Eu 5% avant le refroidissement

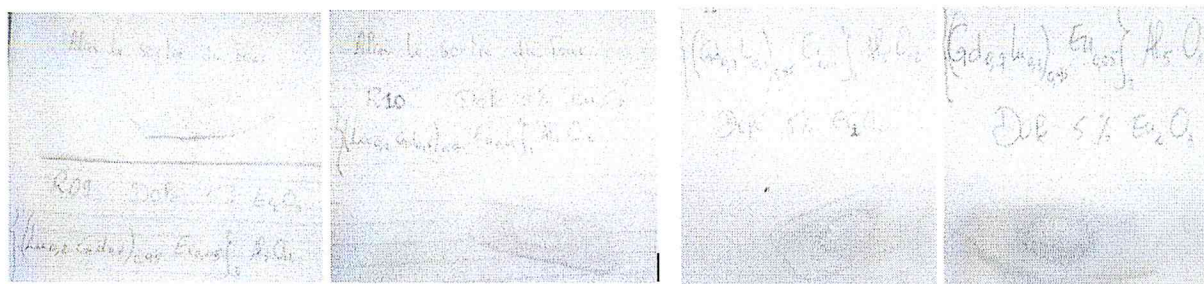


Figure II-12. récupération des produits: $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.3}Gd_{0.7})_3Al_5O_{12}$: dopé Er 5% et Eu 5% à $1300^{\circ}C$

Finalement nous broyons la poudre de couleur blanche et puis on prend une quantité pour la DRX et on garde le reste est mettre dans une boîte.

Le traitement thermique appliqué sur les quatre composées $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ non dopé et dopé 2% Er_2O_3 à $1000^{\circ}C$, $1150^{\circ}C$ et $1300^{\circ}C$ présenté dans la figure II-13.

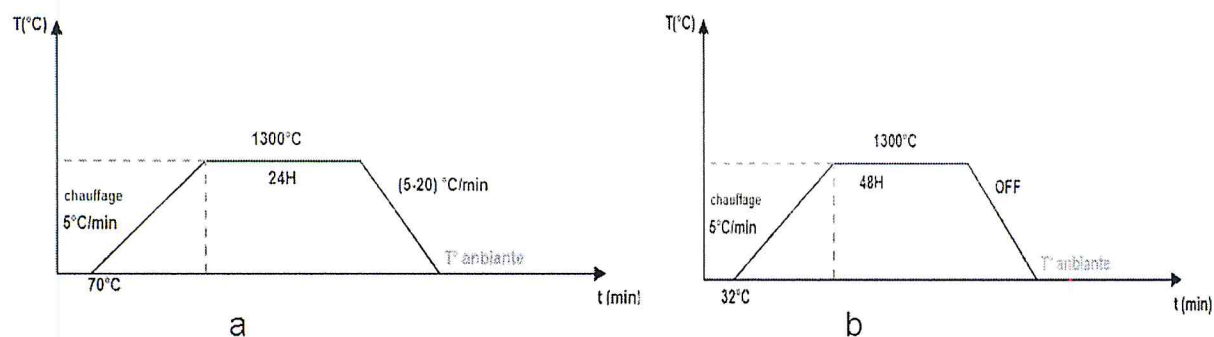


Figure. II-13. Traitement thermique utilisé pour la préparation de deux composées $\{(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_{0.95}Er_{0.05}\}_3Al_5O_{12}$, $\{(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_{0.95}Eu_{0.05}\}_3Al_5O_{12}$ et $\{(Lu_{0.3}Gd_{0.7})_{0.95}Er_{0.05}\}_3Al_5O_{12}$, $\{(Lu_{0.3}Gd_{0.7})_{0.95}Eu_{0.05}\}_3Al_5O_{12}$ dopé Er et Eu 5% à une température $T= 1300^{\circ}C$ (a) 24H et (b) 48H

II-1-2-5-La synthèse de $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ à $1450^{\circ}C$.

La synthèse de $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ à une température $T=1450^{\circ}C$, nous avons récupéré le produit $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ qui a été synthétisé à $1300^{\circ}C$ en poudre avec une couleur blanche avec marron après le refroidissement, puis on a pesé le contenu de la nacelle, il est placée dans le four à une température de $1450^{\circ}C$, nous avons réglé aussi la rampe à $5^{\circ}C/min$ puis nous avons lancé la synthèse, durant 72H de traitement.

II-1-2-6-La synthèse de $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.3}\text{Gd}_{0.7})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: dopé Er 5% et Eu 5% à 1450°C.

Pour la synthèse des quatre matériaux $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.3}\text{Gd}_{0.7})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: dopé Er 5% et Eu 5% à 1450°C, après et avant le refroidissement à 1300°C, nous avons récupéré les produits $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.3}\text{Gd}_{0.7})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: dopé Er 5% et Eu 5% qui ont été synthétisés à 1300°C en poudre après le refroidissement, puis on a pesé le contenu de la nacelle, il est placé dans le four à une température de 1450°C, nous avons réglé aussi la rampe à 5°C/min puis nous avons lancé la synthèse, durant 72H de traitement.

Tableau II-3 : présente la masses et la couleur $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.3}\text{Gd}_{0.7})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: dopé Er 5% et Eu 5% à 1450°C, après le refroidissement.

Matériaux	La masse pour 0.8 g et 0.6g	couleur
$\{(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_{0.95}\text{Er}_{0.05}\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.728g	Beige
$\{(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.731g	Blanc casé
$\{(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_{0.95}\text{Er}_{0.05}\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.482g	Marron
$\{(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.549g	Marron

Pour préparer les échantillons $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.3}\text{Gd}_{0.7})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: dopé Er et Eu 5% respectivement à une température $T= 1450^\circ\text{C}$, nous avons broyé les poudres dans un mortier en agate et nous avons pesé le contenu de nacelle. Ils sont placés dans le four à une température de 1450°C, nous réglons aussi la rampe 5°C/min durant 72H.

Le traitement thermique appliqué sur les deux composés $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.3}\text{Gd}_{0.7})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: dopé Er 5% et Eu 5% à 1450°C présenté dans la figure II-14

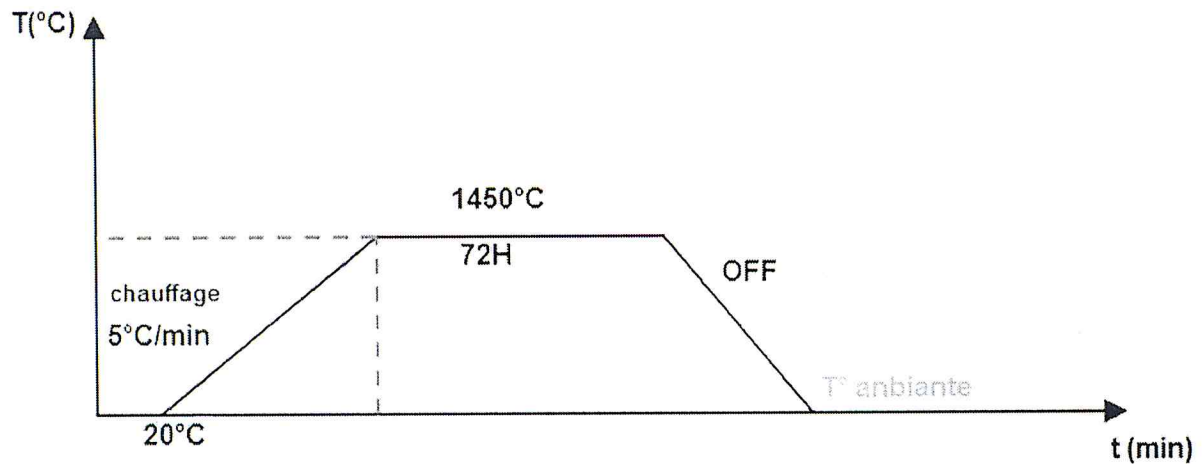


Figure. II-14. Traitement thermique utilisé pour la préparation de $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.3}Gd_{0.7})_3Al_5O_{12}$: dopé Eu et Er 5% à 1450°C.

Après le refroidissement Nous avons récupéré le produit en poudre.

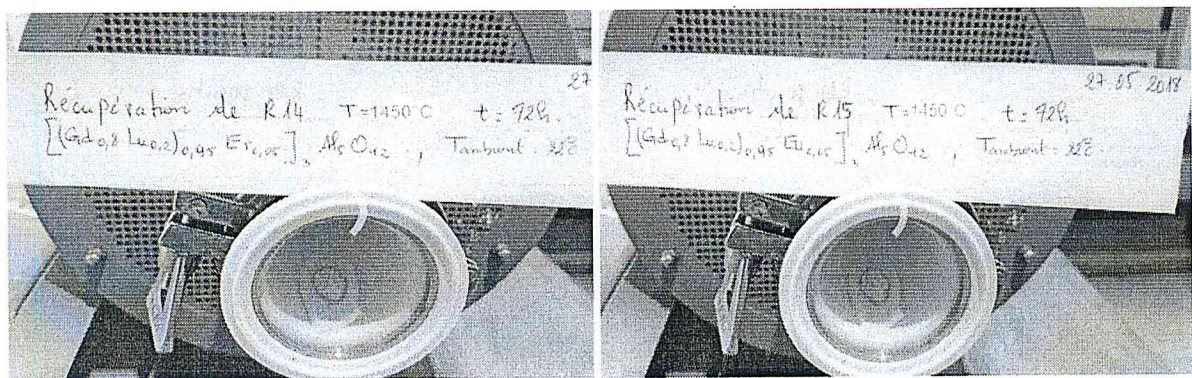
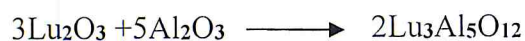


Figure. II-15. Récupération du composé de $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$: dopé Eu et Er 5% dans le four

Finalement nous broyons les poudres et puis on prend une quantité pour la DRX et on garde le reste est mettre dans une boîte.

II-1-2-7-la synthèse de $Lu_3Al_5O_{12}$ et $Y_3Al_5O_{12}$ à 1450°C.

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



Les deux synthèses de $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ pour 0.8g pour chaqu'un, commence par la pesée précise et nous avons utilisé le papier aluminium et la nacelle pour peser les poudres, le mélange ainsi réalisé est mis dans un mortier puis broyé finement, le broyage des poudres conduit à la formation d'une solution à l'état solide, que nous versons dans une nacelle . Après chaque étape nous pesons le contenu de la nacelle ou la nacelle tarée. Elle est placée dans le four à une température de 1450°C , nous réglons aussi la rampe 5°C par minute après nous lançons la synthèse, la durée du traitement sera de 50H après en avoir atteint de 1450°C , le four atteindra à une température de OFF.

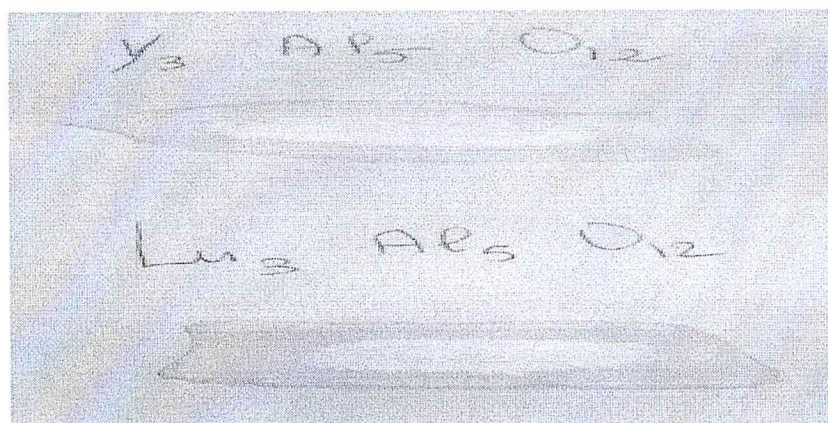


Figure II-16. Les deux synthèses de $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Tableau II-4 : produits, masses et la pesé utilisés pour obtenir la masse de $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1450°C .

Matériaux	Composés du matériau	La masse pour 0.8 g	La pesé de l'aluminium	La Masse de la nacelle
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Lu_2O_3	0.560598g	0.30 g	13.321 g
	Al_2O_3	0.239401g		
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Y_2O_3	0.456474g	0.296 g	13.724 g
	Al_2O_3	0.343525g		

Traitement thermique appliqué sur les deux composés $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1450°C présenté dans la figure II-17.

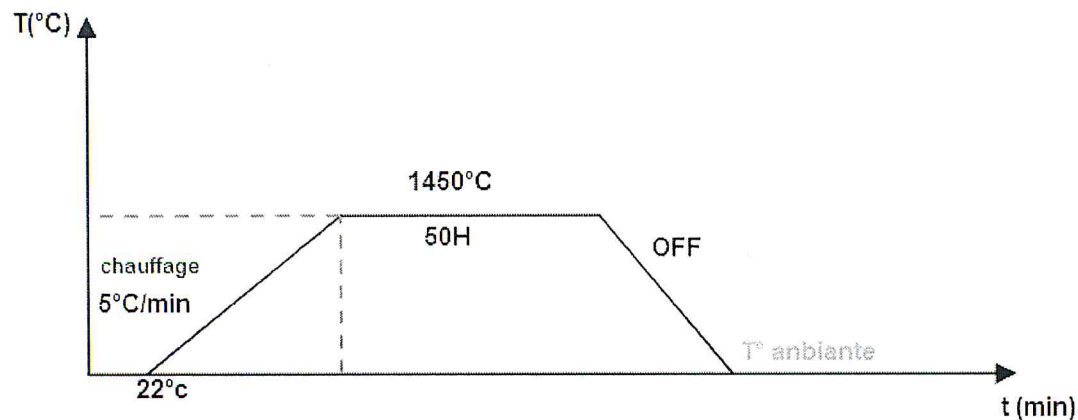


Figure. II-17. Traitement thermique utilisé pour la préparation de $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1450°C

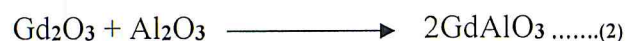
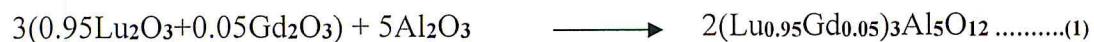
Nous avons récupéré le produit en poudre après le refroidissement. Les masses des deux produits avec le mélange d' Al_2O_3 et sans le mélange obtenues dans un tableau sont, finalement nous broyons la poudre et puis on prend les pour la DRX.

Tableau II-5 : produits utilisés pour obtenir la masse et la couleur de $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Sans et avec Al_2O_3 .

Matériaux	Masse	Matériaux	Masse	Couleur
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.791g	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + \text{Al}_2\text{O}_3$	0.797g	Blanche
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.758g	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} + \text{Al}_2\text{O}_3$	0.772g	Beige

II-1-2-8-la synthèse de $(\text{Lu}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et de GdAlO_3 à 1000°C et à 1200°C .

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



La synthèse de $(\text{Lu}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, GdAlO_3 pour 0.8g et $(\text{Lu}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, GdAlO_3 pour 0.6g à 1000°C et 1200°C commence par la pesée précise et nous avons utilisé le papier aluminium et la nacelle pour peser les poudres, le mélange ainsi réalisé est mis dans un mortier puis broyé finement, le broyage des poudres conduit à la formation d'une solution à l'état solide, que nous versons dans une nacelle. Après chaque étape nous pesons le contenu

de la nacelle ou la nacelle tarée. Elle est placée dans le four à une température de 1000°C et 1200°C, nous réglons aussi la rampe 5°C par minute après nous lançons la synthèse, la durée du traitement sera de 24h après en avoir atteint de 1000°C et 1200°C, le four atteindra à une température OFF.

Tableau II-6 : produits, masses, la pesé et couleur utilisés pour obtenir la masse de $(Lu_{0.95}Gd_{0.05})_3Al_5O_{12}$ et $GdAlO_3$ à 1000°C et 1200°C après et avant le refroidissement.

Matériaux	Composés du matériau	Avant le refroidissement			Après le refroidissement	
		La masse pour 0.6 g et 0.8 g respectivement	La pesé du papier	La Masse de la nacelle	Masse	Couleur
$(Lu_{0.95}Gd_{0.05})_3Al_5O_{12}$ T=1000°C m= 0.8 g	Gd ₂ O ₃	0.025656g	0.646 g	14.114g	0.788g	Jaune
	Lu ₂ O ₃	0.533791g				
	Al ₂ O ₃	0.240552g				
$(Lu_{0.95}Gd_{0.05})_3Al_5O_{12}$ T=1200°C m= 0.6 g	Gd ₂ O ₃	0.01924g	0.316 g	11.716 g	0.527g	Blanche
	Lu ₂ O ₃	0.4003g				
	Al ₂ O ₃	0.1804g				
GdAlO₃ T=1000°C m= 0.8 g	Gd ₂ O ₃	0.624g	0.320g	11.716g	0.792g	Jaune
	Al ₂ O ₃	0.175g				
GdAlO₃ T=1200°C m= 0.6 g	Gd ₂ O ₃	0.4682g	0.308 g	14.114g	0.572g	Jaune
	Al ₂ O ₃	0.1317				

Finalement nous broyons la poudre et peut-on le mettre dans une boîte puis on le prend pour la DRX.

Le traitement thermique appliqué sur les deux composés $(Lu_{0.95}Gd_{0.05})_3Al_5O_{12}$ et $GdAlO_3$ à 1000°C et 1200°C présenté dans la figure II-18.

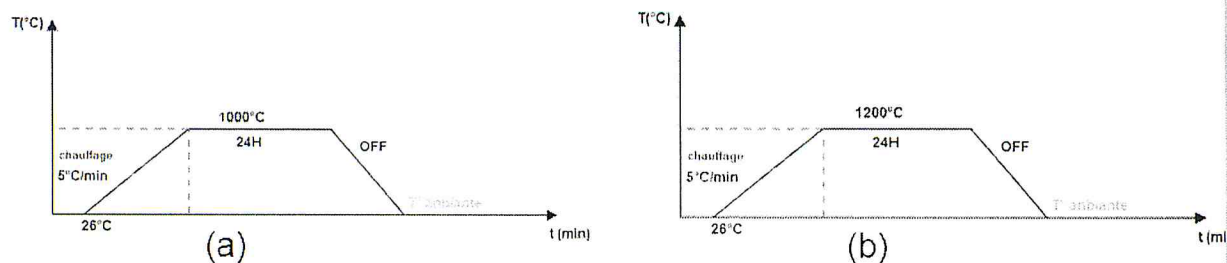


Figure. II-18. Traitement thermique utilisé pour la préparation de $(Lu_{0.95}Gd_{0.05})_3Al_5O_{12}$ et $GdAlO_3$ à (a) $1000^\circ C$ et (b) $1200^\circ C$.

II-1-2-9-la synthèse de $GdAlO_3$ et $(Lu_{0.95}Gd_{0.05})_3Al_5O_{12}$ à $1450^\circ C$.

Pour la synthèse de $GdAlO_3$ et $(Lu_{0.95}Gd_{0.05})_3Al_5O_{12}$ à $1450^\circ C$, nous avons récupéré les deux produits $GdAlO_3$ et $(Lu_{0.95}Gd_{0.05})_3Al_5O_{12}$ qui sont synthétisés à $1200^\circ C$ en poudre après le refroidissement, puis on a pesé le contenu de la nacelle de chaque une, ils sont placés dans le même four à une température de $1450^\circ C$, nous avons réglé aussi la rampe à $5^\circ C/min$ puis nous avons lancé la synthèse, durant de 24H de traitement.

Le traitement thermique appliqué sur les deux composés $GdAlO_3$ et $(Lu_{0.95}Gd_{0.05})_3Al_5O_{12}$ présenté dans la figure II-19.

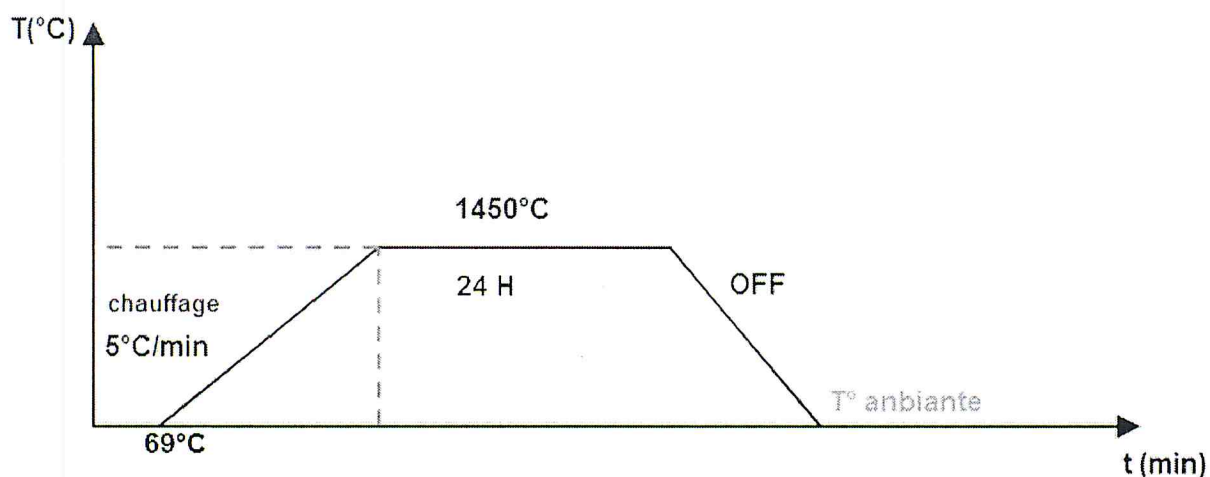


Figure. II-19. Traitement thermique utilisé pour la préparation de $(Lu_{0.95}Gd_{0.05})_3Al_5O_{12}$ et $GdAlO_3$ à $1450^\circ C$

Nous avons récupéré les deux matériaux $(Lu_{0.95}Gd_{0.05})_3Al_5O_{12}$ et $GdAlO_3$ à $1450^\circ C$ en poudre, après le refroidissement, on interpréter les données sous forme d'un tableau.

Tableau II-7 : Présente des informations sur $(\text{Lu}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et GdAlO_3 à $1450^\circ\text{C}/24\text{H}$ après la récupération et refroidissement.

Matériau	couleur	Pesé du papier	Pesé de l'échantillon
GdAlO_3	Vert pistache	0.297g	0.570g
$(\text{Lu}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Vert pistache	0.307g	0.515g

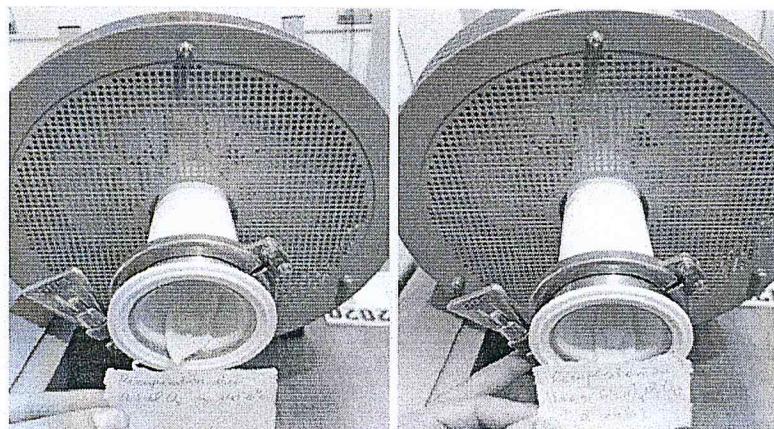


Figure. II-20. Récupération des deux composés de $(\text{Lu}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et GdAlO_3 à $1450^\circ\text{C}/24\text{H}$ dans le four.

II-1-2-10-la synthèse de $(\text{Lu}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.85}\text{Gd}_{0.15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec un palier de température de 1200°C puis 1500°C .

La synthèse de $(\text{Lu}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.85}\text{Gd}_{0.15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec un palier de température de 1200°C puis 1500°C , pour $m=0.6\text{g}$ pour chaque matériau, commence par la pesée précise et nous avons utilisé le papier aluminium et la nacelle pour peser les poudres, le mélange ainsi réalisé est mis dans un mortier puis broyé finement, le broyage des poudres conduit à la formation d'une solution à l'état solide, que nous versons dans une nacelle. Après chaque étape nous pesons le contenu de la nacelle ou la nacelle tarée. Elle est placée dans le four à un palier de température de 1200°C puis 1500°C , nous réglons aussi la rampe 5°C par minute après nous lançons la synthèse, la durée du traitement sera de 24h, le four atteindra à une température OFF.

Le traitement thermique appliqué sur les deux composés $(\text{Lu}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.85}\text{Gd}_{0.15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ présenté dans la figure II-21.

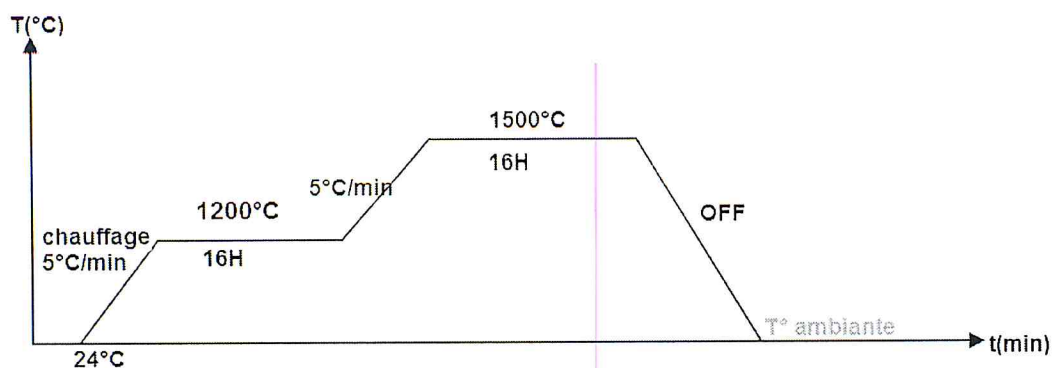


Figure. II-21. Traitement thermique utilisé pour la préparation de $(Lu_{0.9}Gd_{0.1})_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.85}Gd_{0.15})_3Al_5O_{12}$

Tableau II-8 : les informations sur les deux matériaux avant et après le refroidissement.

Matériaux	Composés du matériau	Avant le refroidissement				Après le refroidissement	
		La masse pour 0.6 g	La pesé du papier	La Masse de la nacelle	Pesé de la poudre	La pesé de l'échantillon	La couleur
$(Lu_{0.9}Gd_{0.1})_3Al_5O_{12}$	Gd ₂ O ₃	0.0386	0.333	13.3465	0.5865	0.581g	Blanche
	Lu ₂ O ₃	g	g	g	g		
	Al ₂ O ₃	0.3804	0.332				
		g	g				
$(Lu_{0.85}Gd_{0.15})_3Al_5O_{12}$		0.1809	0.331				
		g	g				
	Gd ₂ O ₃	0.0580	0.313	17.3486	0.5903	0.585g	Blanche
	Lu ₂ O ₃	g	g	g	g		
Al ₂ O ₃	0.3603	0.022					
	g	g					
		0.1815	0.343				
		g	g				

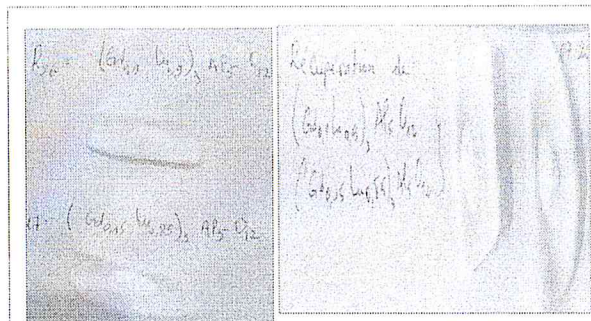


Figure II-22. Les deux synthèses de $(Lu_{0.9}Gd_{0.1})_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.85}Gd_{0.15})_3Al_5O_{12}$ avant et après refroidissement

Donc on a parlé d'une façon plus détaillée sur la synthèse des système Lu_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , non dopé et dopé terres rares, pour formé $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ non dopé, $\{(Lu_xGd_{1-x})_{1-y}B_y\}_3Al_5O_{12}$, $Y_3Al_5O_{12}$ et $Lu_3Al_5O_{12}$, $(Lu_{0.95}Gd_{0.05})_3Al_5O_{12}$, $GdAlO_3$ avec $B = Er, Eu$ et $x = 0.2, 0.3$ et $y = 2\%, 5\%$ à différent température $1000^\circ C$ et $1150^\circ C$ et $1300^\circ C$ et $1450^\circ C$.

II-2- Techniques expérimentales de caractérisation

II-2-1-Diffraction des rayons X (DRX):

le principe de cette méthode consiste à placer l'échantillon dans un faisceau de rayon X monochromatique, qui devient source de rayonnements diffractés. Ces derniers sont ensuite récupérés par un détecteur sous forme d'intensités. Cette méthode est utilisée pour identifier des structures connues ou parfois, déceler et caractériser des structures nouvelles auxquelles peuvent être reliées les propriétés catalytiques.

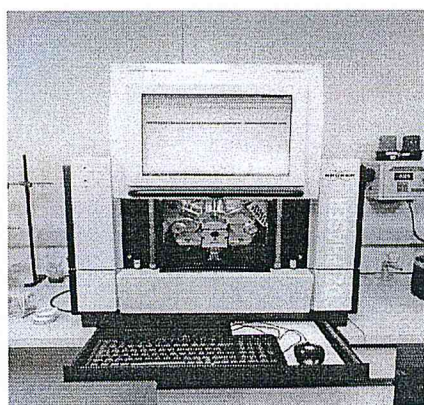


Figure-II-23- Appareille de DRX

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

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \dots\dots\dots \text{II-1 [75]}$$

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.

θ représente l'angle de Bragg.

II-2-1-1-Interprétation conventionnelle de la loi de Bragg :

On représente le réseau par une suite de plans réticulaires parallèles et équidistants.

Pour les nœuds d'un plan, il y a accord de phase entre les rayons diffusés si le faisceau diffracté suit les lois de snelle-decarete. Les angles d'incidence et de diffraction sont égaux.

Il doit également y avoir accord de phase entre les ondes en provenance des différents plans. Entre les nœuds N_1 et N_2 , la différence de marche, qui vaut $2d \sin \theta$, doit être égale à $n\lambda$ avec n entier.

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

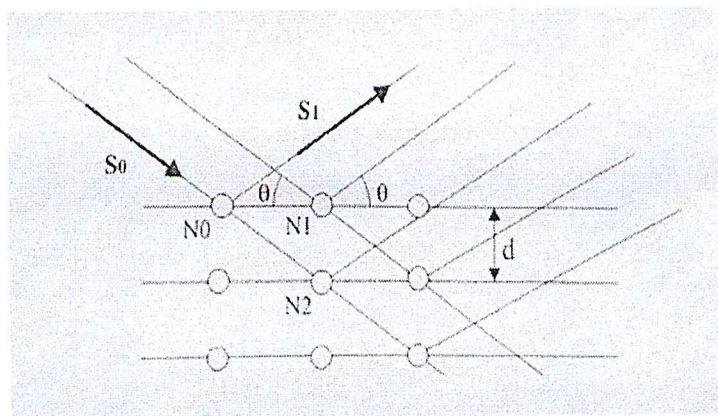


Figure II-24- illustration de la loi de bragg, S0 et S1 sont respectivement le vecteur d'onde incident et réfléchi.

II-2-2 : L'identification structurale (High Score Plus):

L'application la plus fréquente de la méthode des poudres est l'identification de l'espèce cristalline étudiée. La recherche des pics de diffraction est effectuée automatiquement à partir des données mises en mémoire dans le calculateur connecté au diffractomètre, par un logiciel (High Score Plus) qui lisse le spectre, soustrait le fond continu, soustrait également la contribution de la radiation $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$), quand celle-ci n'est pas éliminée par le monochromateur ainsi corrigé la position des maxima d'intensité.

Par comparaison avec une base de données (fiches JCPDS-ICDD dans les quels sont répertoriés tous les composés connus avec leur caractéristiques), en utilisant les raies (pics) de diffraction les plus intenses, le logiciel High Score Plus identifie le composé concerné. En général, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue, parfois on connaît le réseau cristallin, et on peut guider le logiciel en lui indiquant les éléments ou les renseignements structuraux déjà connus. La figure II.25 présente un diagramme expérimental de DRX traitée par le logiciel High Scor Plus pour identifier la structure et faire comparer avec la base de données JCPDS.

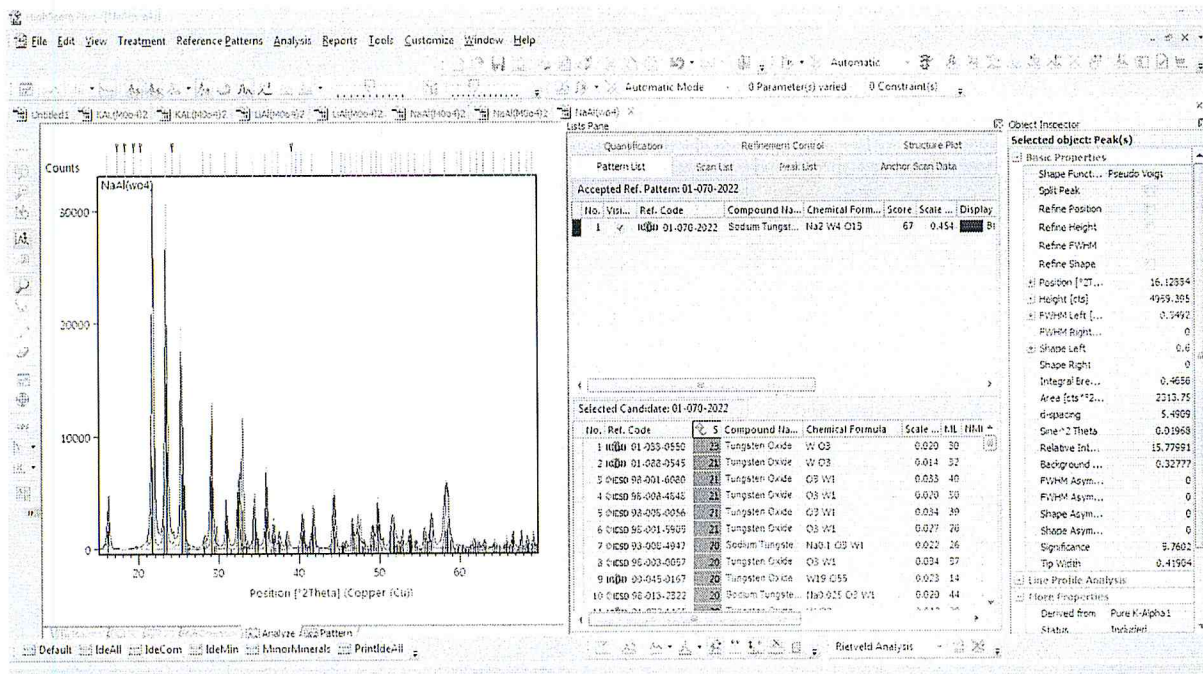


Figure II. 25. Exemple d'un traitement du spectre DRX par logiciel High Scor Plus.

II-2-3-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons de vibration de composé étudié.

II-2-3-1-Principe:

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

La figure 26 présente un schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR. Une source IR émettant un rayonnement polychromatique, ce dernier frappe le séparateur de rayons qui envoie la moitié du rayon à un miroir fixe et l'autre moitié à un miroir mobile. De ces miroirs, les rayons IR se reflètent et se recombinaient avant d'atteindre le détecteur. Toutes les fréquences IR voyagent en même temps dans l'interféromètre et des déplacements rapides de courte distance du miroir permettent la formation simultanée de la totalité du spectre IR.

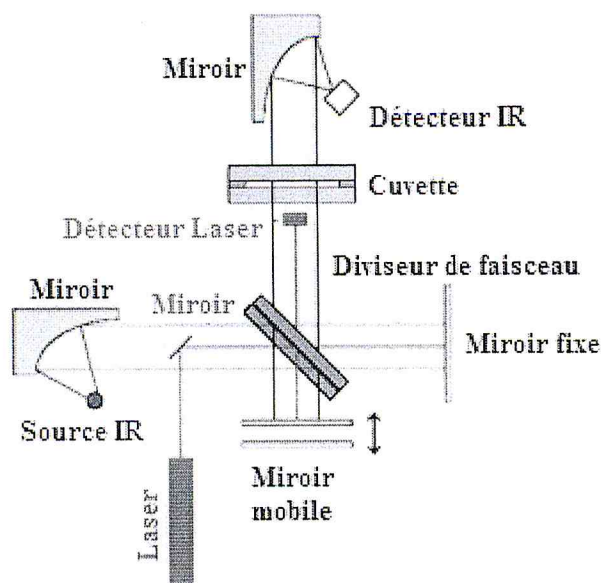


Figure II-26- Schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR.

II-2-3-2-La spectroscopie FT-IR :

◇ Rapidité : du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes. Un spectre de $800-8000\text{ cm}^{-1}$ de résolution de 2 cm^{-1} , mesuré en 30 minutes sur un spectromètre dispersif, sera collecté en 1 seconde au même rapport signal/bruit.

◇ Reproductibilité et fiabilité.

◇ Haute résolution spectrale.

◇ Simplicité mécanique : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile.

◇ Calibration interne : ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de calibration par l'utilisateur. Un laser He-Ne permet de repérer avec précision la position du miroir mobile.

◇ Sensibilité : la sensibilité est très largement améliorée par rapport aux systèmes dispersifs. La possibilité de réaliser plusieurs acquisitions permet d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit. La très bonne sensibilité permet d'envisager des applications en contrôle qualité (identification de contaminants par exemple). Il est en outre possible d'effectuer des analyses quantitatives de grande précision avec ce type de spectromètre.

II-2-4 : Préparation des pastilles et appareillage de mesure :

La méthode utilisée pour la préparation des pastilles. Celui-ci est intimement mélangé avec un solide non absorbant (Bromure de Potasium KBr), à raison de 10% en masse de la poudre à analysées et 90% en masse de KBr. est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Le choix du bromure de potasium est lié à son large intervalle de transmission (43500 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).

Les spectres sont enregistrés entre 400 - 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre de type FTIR JASCO-4100 (figure 27)



Figure II-27. Spectromètre FTIR JASCO-4100

II-2-5. La photoluminescence résolue en temps :

Les ions luminescents présents dans l'échantillon sont portés dans un état excité après absorption de photons d'une longueur d'onde donnée. Ils se désexcitent ensuite de façon radiative et non radiative. Le rayonnement radiatif correspond à la fluorescence.

La spectroscopie d'émission, ou photoluminescence résolue en temps, est très utile lorsqu'on veut départager des éléments luminescents d'une même matrice ayant des durées de vie différentes. La photoluminescence résolue en temps nécessite un laser pulsé.

Le dispositif de luminescence résolue en temps utilisé au LPCML comprend les éléments suivants :

- Un laser pulsé de nature variable suivant l'excitation désirée (lasers Nd³⁺:YAG 960 nm)pulsé.
- Un spectromètre Oriel (f=125mm) doté de réseaux interchangeables (400 et 1200 traits/mm), associés à des résolutions spatiales de 0.5 et 0.1 nm.
- Un détecteur d'intensité CCD (Charge Coupled Device) de type INSTASPEC V (Oriel Andor), refroidi par effet Peltier.
- Un générateur de délais STANFORD DG535 permettant de définir des portes temporelles d'enregistrement P et des délais D compris entre 1 ns et 9ms.
- Un moniteur pilotant l'ensemble et permettant l'acquisition des spectres.

La flexibilité et la rapidité d'exécution constituent les avantages majeurs de ce dispositif par rapport à des systèmes plus classiques. L'ICCD permet en effet d'acquérir des spectres en quelques seconds et la récupération par fibre épargne les délicates opérations d'alignement optique. Les spectres 'émission enregistrés sous excitation à 960 nm que nous avons utilisés à coté du laser YAG (Nd³⁺) est un système optique de cheminement. Le faisceau laser passe à travers un diaphragme, et tombe sur une lentille convergente (f_l=250mm), puis il est focalisé sur la poudre à l'aide d'un prisme. Le support de la poudre est incliné de façon à ce que l'incidence soit rasante pour éviter les réflexions de la fluorescence émise. L'énergie du faisceau exciteur a toujours été réglée à environ 1 mj par impulsion (figure II.28).

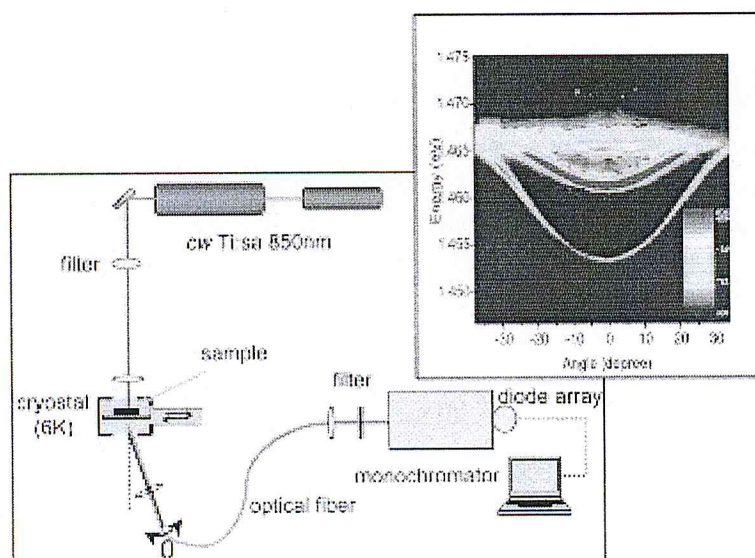


Figure II.28 : Dispositif expérimental de la méthode de micro- photoluminescence résolue en temps.

CHAPITRE 3

Résultats et discussions :

L'objectif principal de ce chapitre est d'explorer les résultats de caractérisation structurale (DRX), et optique (spectroscopiques et FT-IR) par la préparation des matériaux étudiés : $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{B}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, GdAlO_3 avec $x=0.2, 0.3, 0.85, 0.90, 0.95, 1$ et $y=0, 2\%$ et 5% avec $B= \text{Er}$ et Eu , sous forme de poudre, les caractérisations exploitent ces matériaux en tenant compte des quatre paramètres : différentes températures, élément de dopant, concentration de dopage, solution solide, puis leurs caractérisations structurales, phononique et spectroscopiques.

III-1-Résultats structuraux:

III.1.1. Formation des phases Grenats et Pérovskites :

L'identification des phases a été effectuée par la comparaison de notre spectre avec les fiches données par l'utilisation du programme X'Pert HighScore Plus pour identifier la phase et voir les changements polymorphiques et les variétés allotropiques des structures à travers les paramètres structuraux de diffraction Rayon X.

III.1.2. Analyse des spectres de phase Grenats et Pérovskites:

III.1.2.1. Etude du domaine de phase Grenats et Pérovskite :

L'inexistence de grenat sur la base de gadolinium (GAG) pur nous a poussé à connaître la limite de teneur de gadolinium dans la composition $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ qui nous a permis d'avoir un grenat monophasé.

On a commencé à élaborer la composition $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé et non dopé.

III.1.2.1.1. le composé $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_3(1-y)\text{Ln}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé et non dopé $\text{Ln}=\text{Er}, \text{Eu}$ et $x= 0, 0.2, 0.3, 0.85, 0.90, 0.95$ et $y= 0.02, 0.05$:

On a réalisé l'élaboration de ces composés avec différentes concentrations de dopage à différentes températures pour une teneur de lutécium variable.

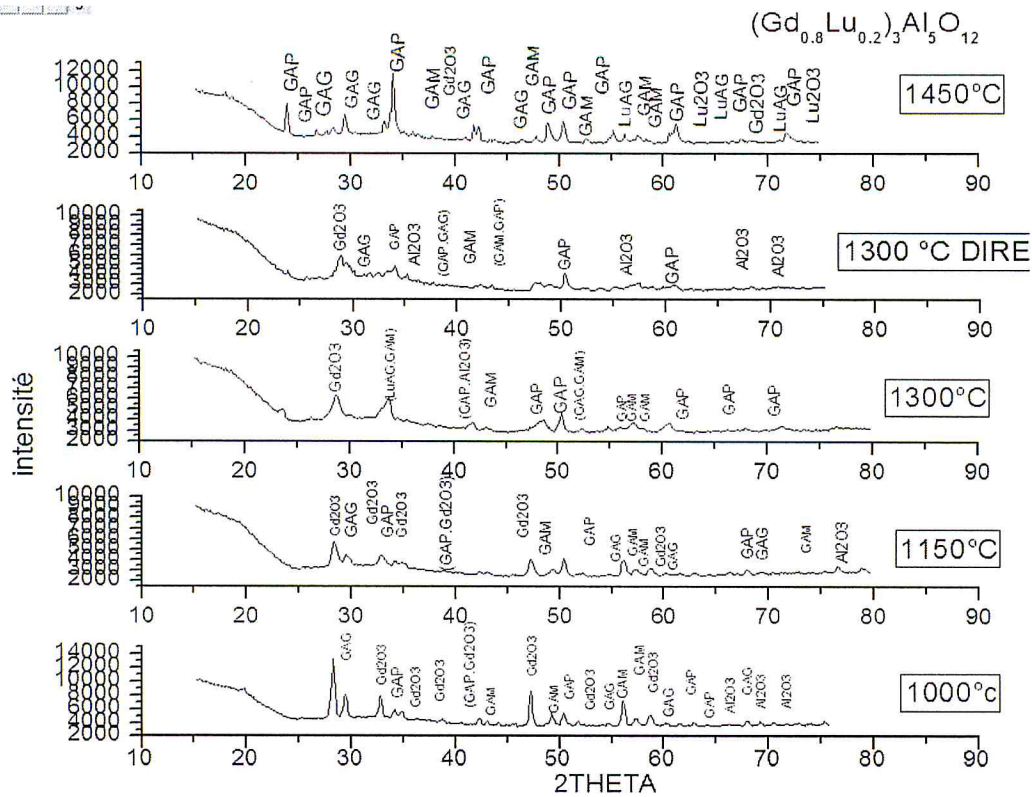
III.1.2.1.1.1. le composé de $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé Er et non dopé a différent température:

On a réalisé un mélange stœchiométrique 3 :5 ($0.8\text{Gd}_2\text{O}_3+0.2\text{Lu}_2\text{O}_3$)/ Al_2O_3 pour former Le composé $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (GdLu)AG dopé ou non dopé en fonction de la température du synthèse comme il est représenté dans le diagramme de phase de figure III-1.

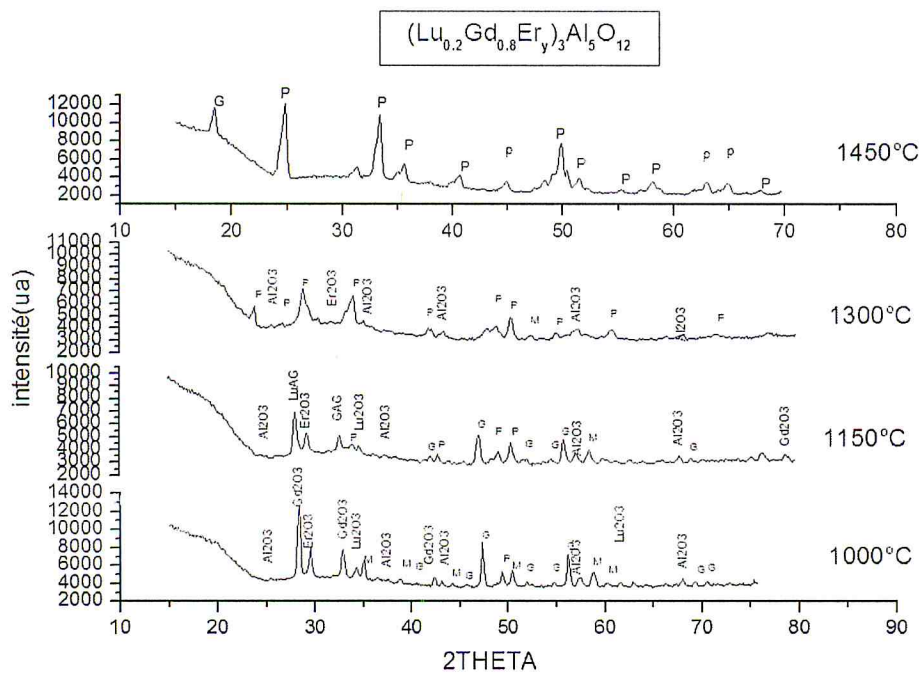
L'indexation des spectres DRX du composé $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ préparés pour différentes températures a été effectuée par le logiciel X'pert Highscore Report, il nous a montré sur les figures (Figure III.1), la (Figure III.1a) l'évolution de la structure en fonction de la température, on trouve que de 1000°C jusqu'à 1450°C le composé est multi-phases de phase Sesquioxydes, pérovskites (P), Grenats(G), monocliniques(M), une phase majoritaire de pérovskite et grenat à partir de 1300°C , on remarque aussi qu'à 1000°C jusqu'à 1300°C on a trouvé Gd_2O_3 comme une phase plus intense de $2\theta=28.673^\circ$ par contre à 1450°C la phase la plus intense c'est une pérovskite (GAP) de $2\theta=34.163^\circ$, pour la (Figure III.1b) On peut dire que l'évolution de la température sur la formation de la phase produite par le système ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$) stœchiométrique provoque l'apparition de la phase pérovskite qui donne des résultats très clairs par rapport à la (Figure III.1a) et par rapport au diagramme de phase du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ avec Ln= lanthanide (Figure I-1).

On peut dire que l'évolution de la température donne des résultats bien par rapport à une seule température, donc la température joue un rôle très important dans la détermination des phases.

L'affinement des paramètres de maille est fait dans le réseau pérovskite orthorhombique de groupe d'espace Pnma et le réseau grenat cubique de groupe d'espace La_3d .



(a) : $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3Al_5O_{12}$ non dopé



(b) : $(Gd_{0.8}Lu_{0.2}Er_y)_3Al_5O_{12}$

Figure-III.1- : Diffractogramme de DRX, de $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3Al_5O_{12}$ et $(Gd_{0.8}Lu_{0.2}Er_y)_3Al_5O_{12}$ de différent température.

Tableau-III-1. Paramètres de maille en fonction de température pour pérovskites orthorhombiques.

Matrices	Paramètres de maille (Å)	Températures (°C)
(Lu _{0.2} Gd _{0.8}) ₃ Al ₅ O ₁₂	a=5.2220 b=7.3630 c=5.2050	1000
(Lu _{0.2} Gd _{0.8}) ₃ Al ₅ O ₁₂	a=5.2620 b=7.4040 c=5.2280	1150
(Lu _{0.2} Gd _{0.8}) ₃ Al ₅ O ₁₂	a=5.2540 b=5.3010 c=7.4470	1300
(Lu _{0.2} Gd _{0.8}) ₃ Al ₅ O ₁₂	a=5.2511 b=5.3017 c=7.4450	1300 direct
(Lu _{0.2} Gd _{0.8}) ₃ Al ₅ O ₁₂	a=5.2750 b=7.4180 c=5.2360	1450

III.1.2.1.1.2. le composé de GdAlO₃ de différente température :

Pour le composé GdAP (GAP), on a réalisé un mélange stœchiométrique 1 :1 (Gd₂O₃ : Al₂O₃) pour former la pérovskite en fonction de la température comme il est présenté dans le diagramme de phase de figure III-3.

La figure III-3 présente L'évolution de la température sur la formation de la pérovskite qui est très claire. à 1000°C on a pas pu arriver a former de pérovskite (GAP) car la réaction n'est pas complète, on a trouvé la phase majoritaire Gd₂O₃ qui n'a pas encore réagit et au fur et a mesure qu'on augmente la température la phase pérovskite (GAP) commence a formé à partir

de 1200°C avec une durée de synthèse plus longue comme il est montré dans la Figure.III-3 jusqu'à T=1450°C où on a assuré la formation de pérovskite (GAP) avec des pics faibles.

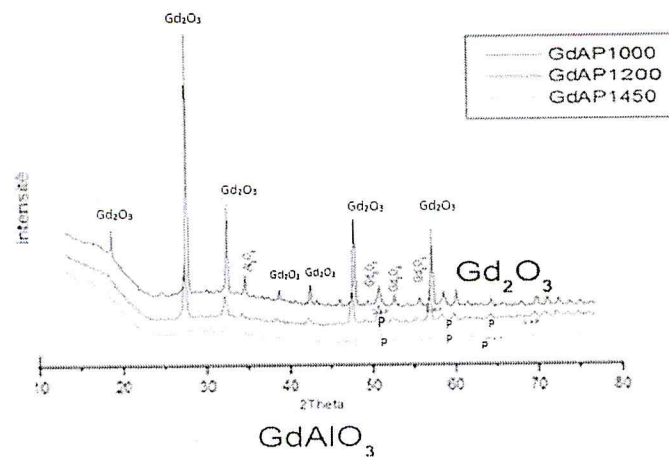


Figure.III-2 : Diffractogramme de DRX, de GdAlO₃ de différentes températures.

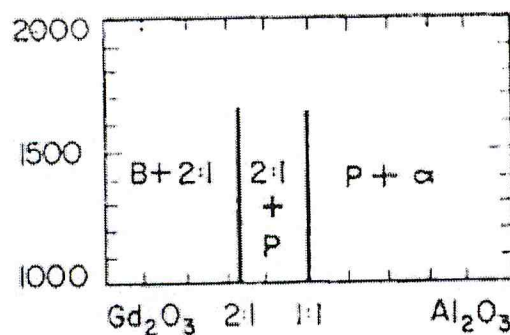


Figure III-3 : Diagramme de phase de (Gd₂O₃+Al₂O₃) .

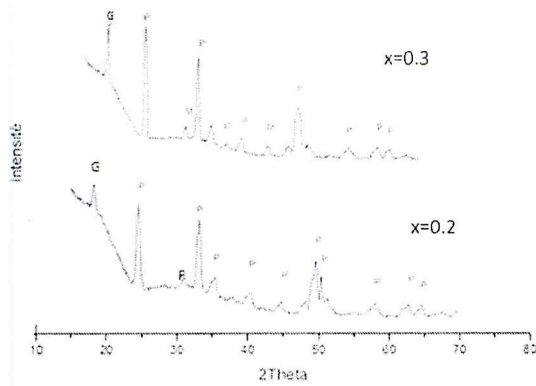
III.1.2.1.1.3. DRX de (Lu_xGd_{1-x}B_{0.05})₃Al₅O₁₂ dopé Er et Eu à 1450°C.

Les diagrammes de diffraction de rayon X (DRX) du composé (Lu_xGd_{1-x}B_{0.05})₃Al₅O₁₂ avec B= Er et Eu à 1450°C, Sont regroupés dans la figure III-4.

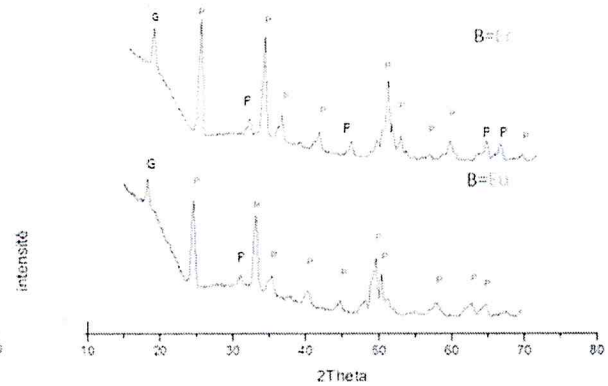
Sur le spectre (Figure III-5), nous pouvons remarquer, dans le cas (a): le composé (Lu_xGd_{1-x}Eu_{0.05})₃Al₅O₁₂ avec x= 0.2 et 0.3 que plus qu'on augmente le lutécium dans le composé on trouvera des phases pures de pérovskite avec une présence de grenat cubique LuAG qui remplace le grenat monoclinique LuAM, les pics grenats sur le spectre DRX décale vers les angles les plus élevés de 2θ au fur à mesure qu'on augmente la concentration de lutécium dans la solution solide (20 et 30%) là c'était expliqué par la loi de Bragg qui exprime la diminution de paramètre de maille par l'augmentation des valeurs de 2θ (décalage vers la droite). on a trouvé les mêmes résultats sur les mêmes composés avec même concentration de

dopage de 5% mais cette fois avec l'erbium figure III-4(c), c'est-à-dire avec même dopant $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$, $(Lu_{0.3}Gd_{0.7}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}Eu_{0.05})_3Al_5O_{12}$, $(Lu_{0.3}Gd_{0.7}Eu_{0.05})_3Al_5O_{12}$ le pic le plus intense est GAP de $2\theta=34.100^\circ$, et GAP c'est la phase la plus dominante majoritaire, Les dopants Er ou Eu avec 5% dans ces composés ne présentent aucun effet sur les spectres DRX peut être sa due de faible teneur de ces dopants, sauf qu'on peut dire que le dopage par Eu donne un pic plus intense par rapport au Er, Voir Les figures III-4 (b) et (d).

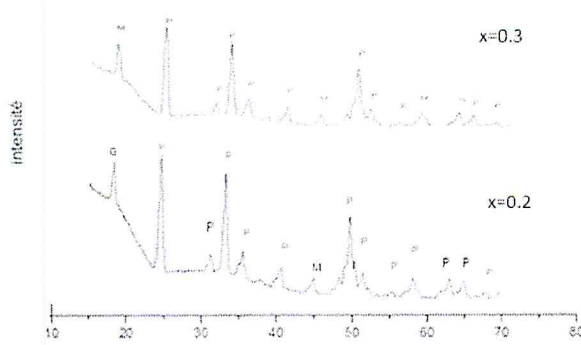
L'apparition des phases grenat, pérovskite, monoclinique, sesquioxyde sont presque les même surtout au niveau des pics les plus intenses.



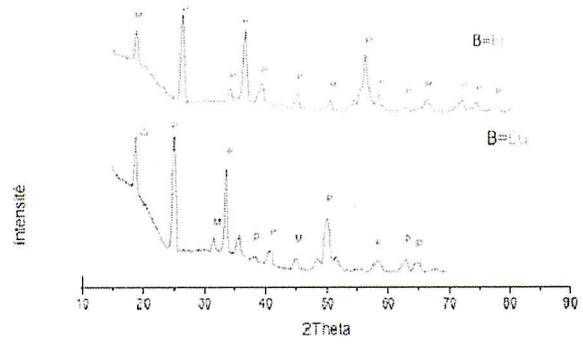
(a) : $(Lu_xGd_{1-x}Eu_{0.05})_3Al_5O_{12}$



(b) : $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}B_{0.05})_3Al_5O_{12}$



(c) : $(Lu_xGd_{1-x}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$



(d) : $(Lu_{0.3}Gd_{0.7}B_{0.05})_3Al_5O_{12}$

Figure.III-4: Diffractogramme de DRX, de la composition $(Lu_xGd_{1-x}B_{0.05})_3Al_5O_{12}$ avec B= Er et Eu à 1450°C.

L'évolution des paramètres de mailles par-rapport au paramètre cité précédemment, sont regroupé sur le tableau III-2.

Tableau-III-2. Paramètres de maille en fonction de dopage (Er,Eu) pour pérovskites orthorhombiques.

Matrices	Paramètres de maille (Å°)	Dopage
$(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Er}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	a=5.2511 b=5.3017 c=7.4450	Er
$(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Er}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	a=5.2511 b=5.3017 c=7.4450	Eu

III.1.2.1.1.4. le composé de $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ solution solide à 1450°C :

Pour le composer $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, on a réalisé un mélange stœchiométrique $(\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Lu}_2\text{O}_3)$ pour former le Grenat en fonction de la solution solide, regroupé dans la figure III-5.

Sur la (Figure III-5) donné par le logiciel X'pert Highscore Report, nous pouvons remarquer, que la majorité des phases les plus intenses sont des Pérovskites et des Grenats de $2\theta=34.100^\circ$, et on remarque aussi lorsque le teneur de Gd est plus grand, la phase la plus dominant est GAP, et si le teneur de Lu est plus grand, on remarque la disparition de ce dernier jusqu'à 100% de lutécium ou cette phase pérovskite n'excite plus ca c'était expliqué par Lu_2O_3 ne forme pas non plus de pérovskite mais forme plutôt le grenat cubique[8], la phase qui est plus dominant est LuAG.

C'est-à-dire si la valeur de Lu (concentration de solution solide) est plus petit on trouve GAP comme une phase majoritaire et contrairement pour la phase LuAG .

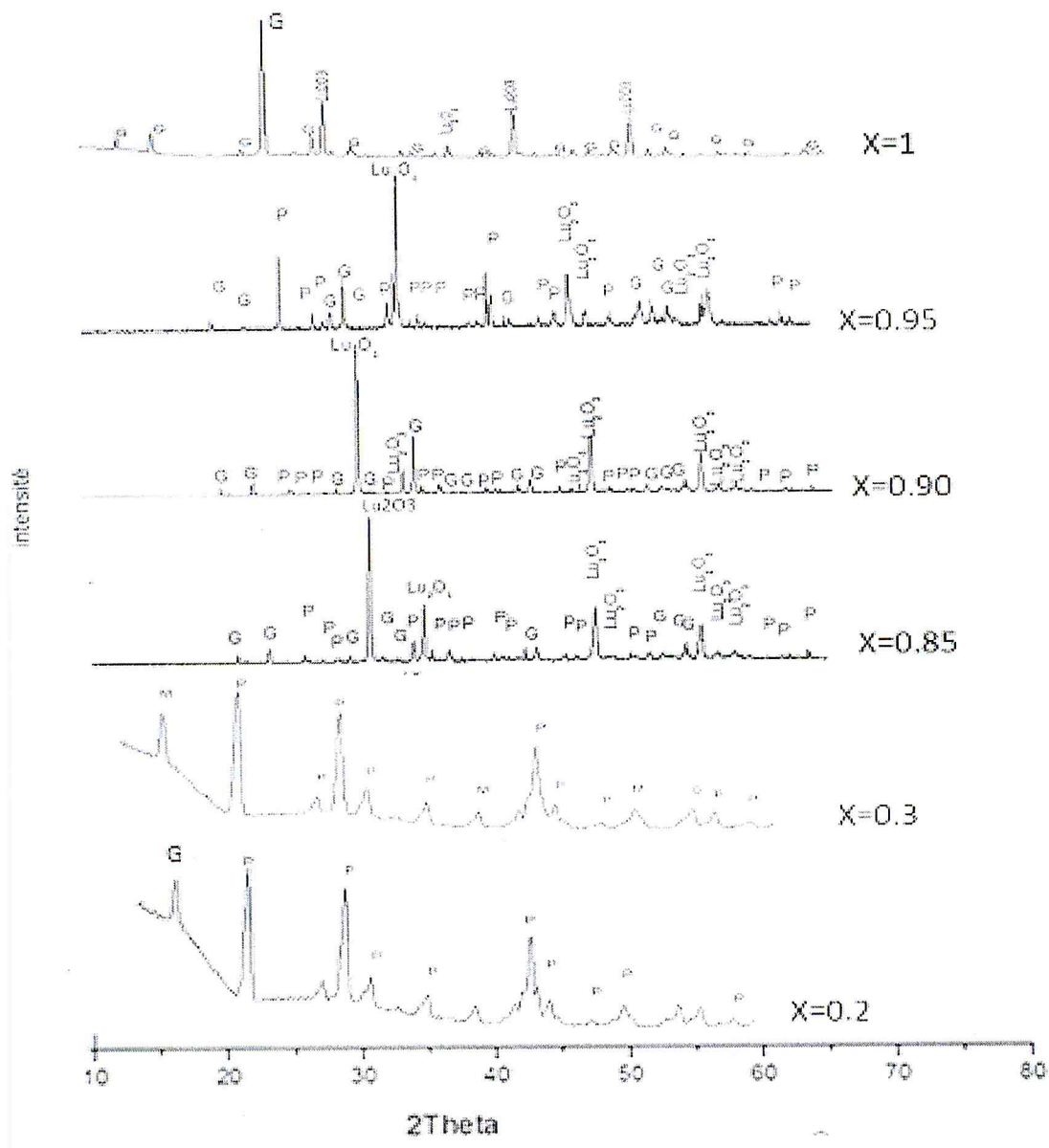


Figure III-5: Diffractogramme de DRX, de $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ solution solide à 1450°C.

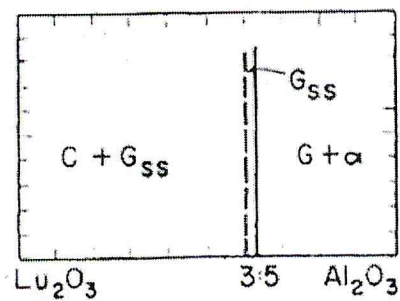


Figure III-6 : diagramme de phase de $(Lu_2O_3 + Al_2O_3)$ [8]

Tableau-III-3. Paramètres de maille en fonction de concentration de la solution solide pour Grenat cubique.

Matrices	Paramètres de maille (Å°)	Solution solide (%)
$(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	11.9874	20
$(\text{Lu}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{Er}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	11.9837	30
$(\text{Lu}_{0.85}\text{Gd}_{0.15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	11.9023	85
$(\text{Lu}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	11.8991	90
$(\text{Lu}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	11.8975	95
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	11.8853	100

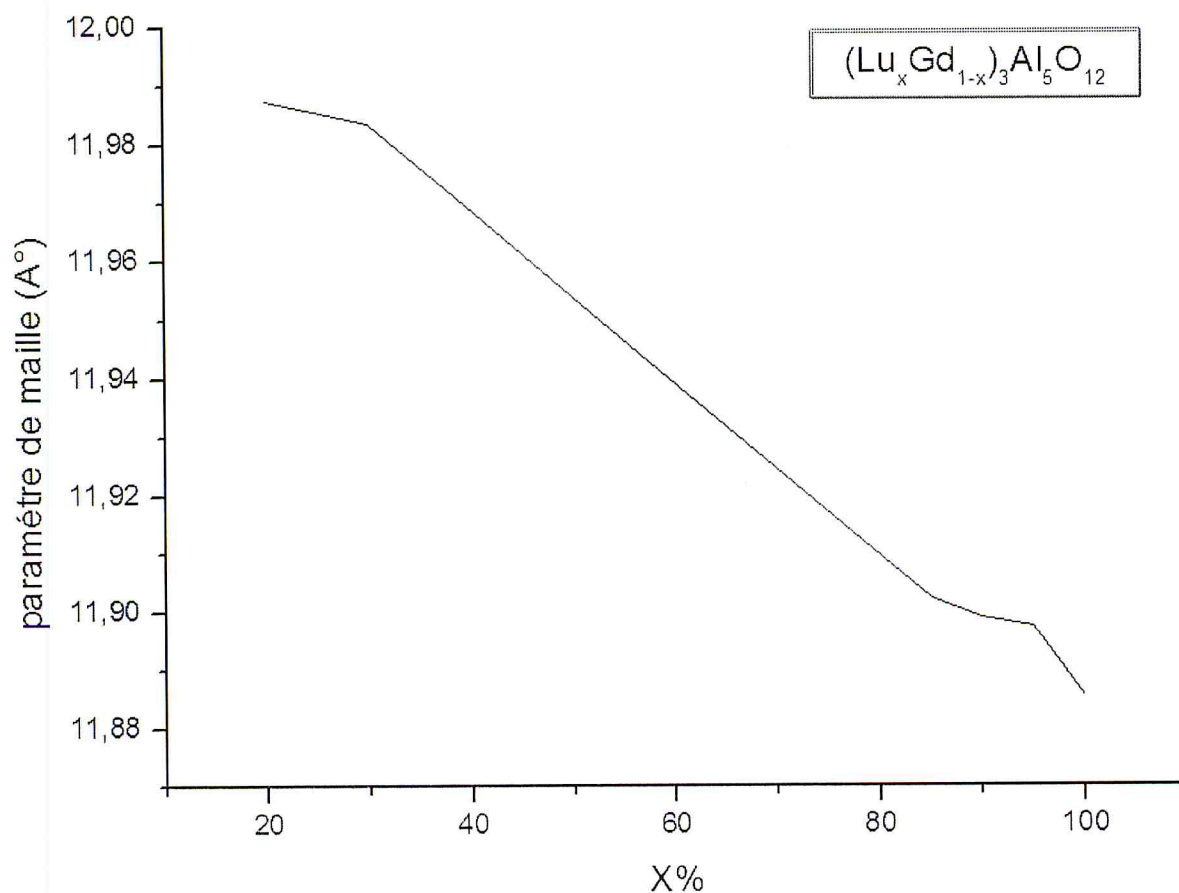


Figure.III-7 : les paramètres de maille en fonction de concentration de la solution solide pour $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Er}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ $y=0\%$, 5% et $x=0.2,0.3,0.85,0.90,0.95,1$ selon le tableau.

Sur la figure.III-7, on remarque que la courbe présente une diminution de paramètre de maille a par-rapport à la concentration de lutécium (Lu) expliqué par la faible taille de lutécium (Lu) 0.977\AA par rapport au gadolinium(Gd) 1.053\AA .

III.1.2.1.1.5.le composé de $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($y=2\%,5\%$) $T=1300^\circ\text{C}$.

Les diagrammes de diffraction de rayon X (DRX) du composé $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec ($X=2\%,5\%$) sont regroupés dans la figure III-8.

On trouve dans la Figure.III-8 que le pic le plus intense est Gd_2O_3 avec $2\theta=28.600^\circ$, Les autres pics sont presque tous les même Il n y a pas un grand changement, on a trouvé un mélange de Pérovskite, Monoclinique et la remarque qui je l'ai fait est dés que j'augmente la concentration du dopage on trouve que les pics seront moins intense par rapport à une concentration moins faible.

Ces composés ne sont pas réagit a cause de faible température de la synthèse qui ne suffit pas de complété la réaction Au fur à mesure qu'on augmente la température les sesquioxides vont disparaître et monocliniques, pérovskites vont apparaitre.

Le dopage avec des ions plus gros déstabiliserait plus la structure du grenat et abaisserait la température de la décomposition.

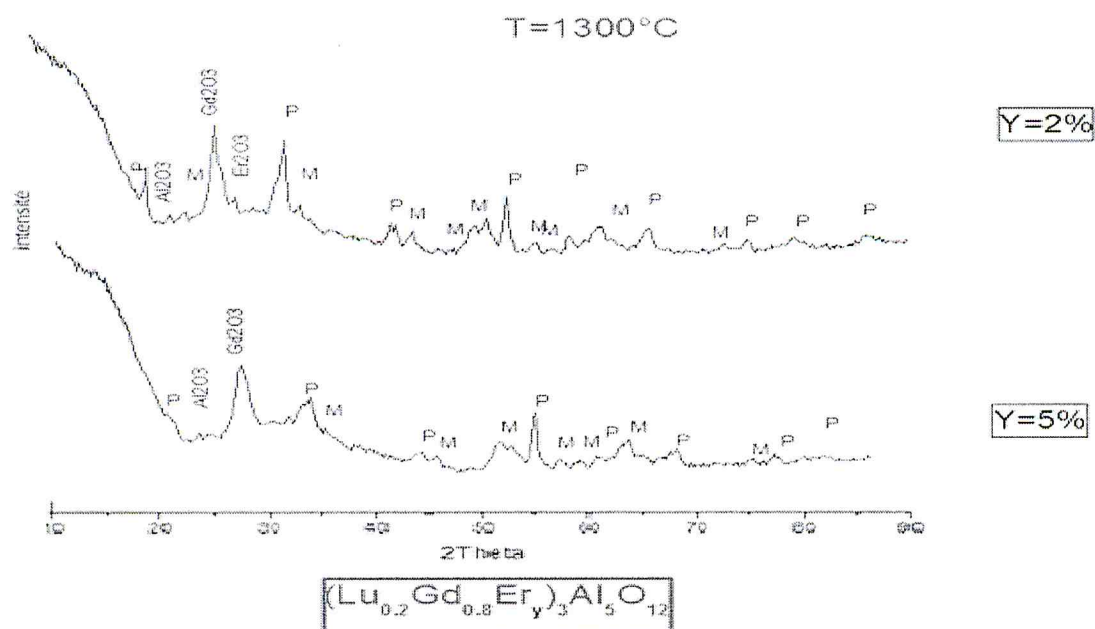


Figure.III-8: Diffractogramme de DRX, de $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2}\text{Er}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($X=2\%,5\%$) $T=1300^\circ\text{C}$.

Tableau-III-4. Paramètres de maille en fonction de concentration de dopage (Er,Eu) pour pour pérovskites orthorhombiques.

Matrices	Paramètres de maille (Å°)	Concentration de dopage
$(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Er}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	a=5.2511 b=7.3040 c=5.4470	2%
$(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Er}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	a=5.2470 b=7.3017 c=5.4450	5%

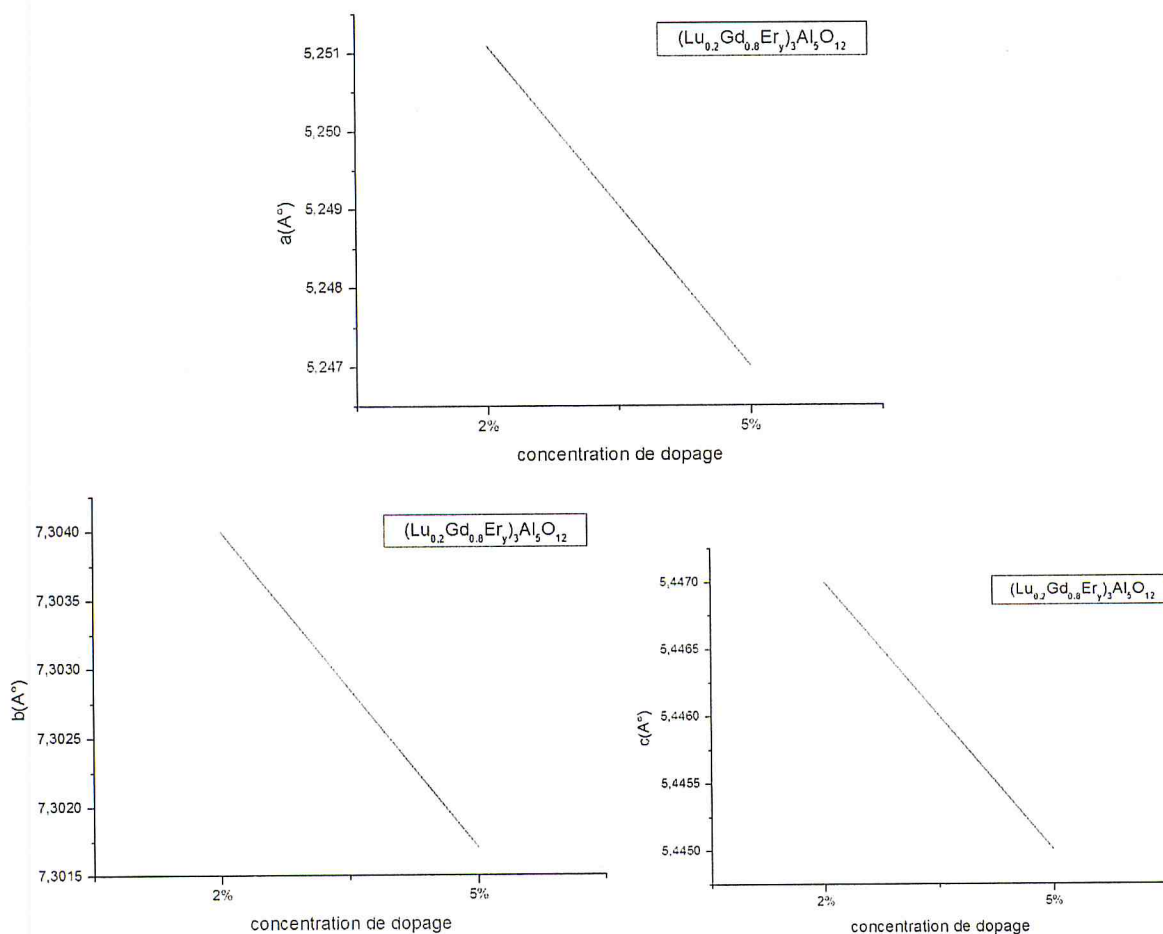
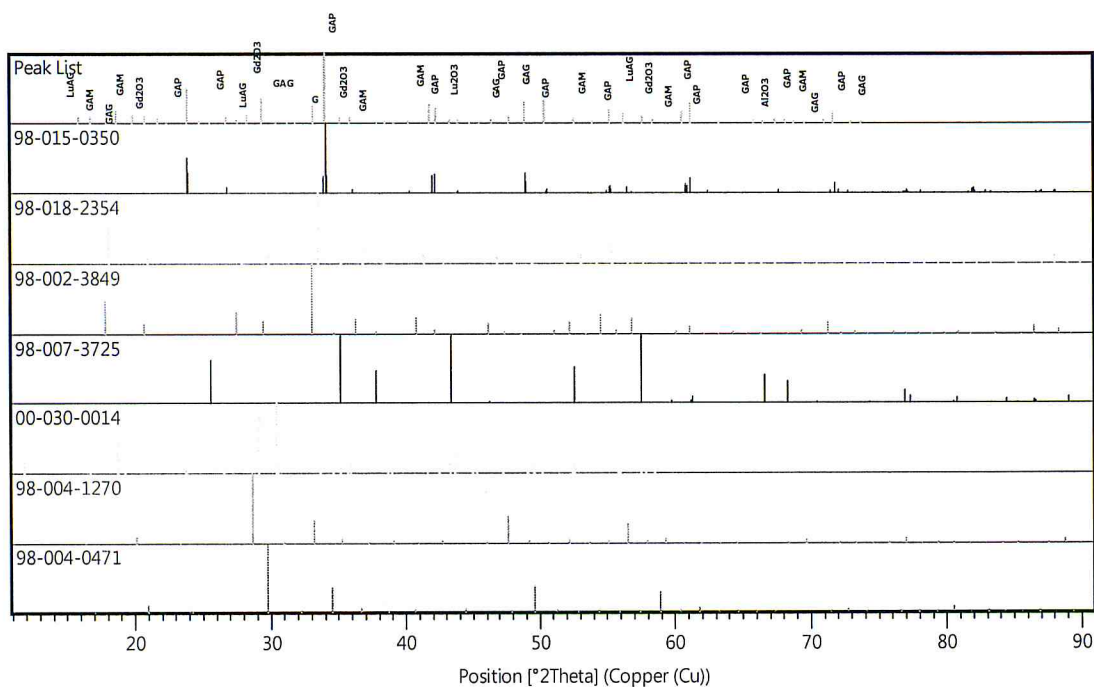


Figure III-9: les paramètres de maille en fonction de la concentration de dopage de (Er) pour $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Er}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec $y=2\%,5\%$ selon le tableau

Les paramètres de maille vont diminuer au fur et à mesure qu'on augmente la concentration de substituant de Er (1.004 Å) qui a un faible rayon ionique, c'est-à-dire que la maille va occuper par un nombreux ions de ce dernier (5% d'Er) par-rapport a celle de 2% et qui provoque lui-même un rétrécissement de la maille .

Un exemple de ce que nous a donner comme information le logiciel X'pert Highscore pour $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1450°C.



Name and formula

Reference code: 98-015-0350

Compound name: Gadolinium Aluminate

Common name: Gadolinium Aluminate

Chemical formula: $\text{Al}_1\text{Gd}_1\text{O}_3$

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic

Space group: P n m a

Space group number: 62

a (Å): 5,2750

b (Å): 7,4180

c (Å): 5,2360

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 7,53

Volume of cell (10⁶ pm³): 204,88

Z: 4,00

RIR: 6,03

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic

Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 01/04/2006

Modification Date: 30/12/1899

Original ICSD space group: PBNM. X-ray diffraction from single crystal

Structure type: GdFeO3. Temperature factors available

Temperature in Kelvin: 298

Pressure in MPa: 2470

The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-

072-9900

Structure type: GdFeO3

Recording date: 4/1/2006

ANX formula: ABX3

Z: 4

Calculated density: 7.53

R value: 0.017

Pearson code: oP20

Wyckoff code: d c2 b

Structure TIDY: TRANS b,c,a origin 1/2 1/2 0

Structure TIDY: REMARK Transformed from setting P b n m.

Publication title: High-pressure structural behavior of Gd Al O3 and Gd Fe O3 perovskites

ICSD collection code: 150350

Structure: GdFeO3

Chemical Name: Gadolinium Aluminate

Second Chemical Formula: Gd (Al O3)

References

Structure: Angel, R.J.;Zhao, J.;Ross, N.L., *Journal of Steroid Biochemistry*, **177**, 3768 - 3775, (2004)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	1	4,27771	20,748	0,5
2	1	0	1	3,71612	23,927	49,7
3	0	2	0	3,70900	23,973	26,9
4	1	1	1	3,32252	26,811	8,3
5	2	0	0	2,63750	33,962	23,0
6	1	2	1	2,62517	34,127	100,0
7	0	0	2	2,61800	34,223	24,7
8	2	1	0	2,48509	36,115	5,8

9	2	0	1	2,35553	38,176	0,2
10	1	0	2	2,34507	38,353	0,3
11	2	1	1	2,24506	40,133	0,2
12	1	1	2	2,23600	40,303	2,1
13	2	2	0	2,14945	42,000	24,3
14	0	2	2	2,13885	42,218	26,8
15	1	3	1	2,05860	43,948	3,0
16	2	2	1	1,98842	45,585	0,5
17	1	2	2	1,98212	45,738	0,4
18	2	0	2	1,85806	48,985	27,8
19	0	4	0	1,85450	49,085	15,6
20	2	3	0	1,80390	50,557	3,1
21	2	1	2	1,80238	50,603	5,4
22	2	3	1	1,70552	53,699	0,4
23	1	3	2	1,70153	53,835	0,6
24	0	1	3	1,69894	53,924	0,0
25	3	0	1	1,66686	55,049	2,4
26	2	2	2	1,66126	55,250	8,0
27	1	4	1	1,65935	55,319	9,9
28	1	0	3	1,65699	55,405	5,3
29	3	1	1	1,62630	56,543	8,3
30	1	1	3	1,61714	56,893	1,2
31	3	2	1	1,52038	60,882	12,8
32	2	4	0	1,51703	61,030	9,0
33	0	4	2	1,51329	61,197	9,9
34	1	2	3	1,51288	61,216	20,3
35	2	3	2	1,48542	62,473	2,0
36	3	0	2	1,45967	63,703	0,1
37	2	4	1	1,45711	63,829	0,0
38	2	0	3	1,45551	63,907	0,1
39	1	4	2	1,45462	63,951	0,0
40	3	1	2	1,43220	65,074	0,2
41	2	1	3	1,42827	65,275	0,1

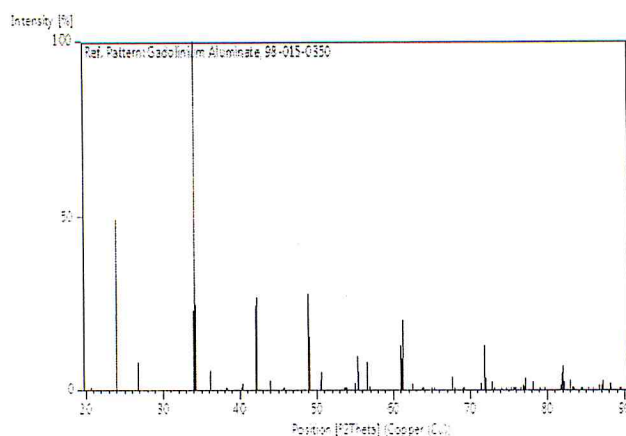
42	0	5	1	1,42741	65,320	0,2
43	0	3	3	1,42590	65,397	0,1
44	3	3	1	1,38214	67,742	4,1
45	1	5	1	1,37785	67,981	0,4
46	1	3	3	1,37650	68,057	0,2
47	3	2	2	1,35827	69,099	0,0
48	2	2	3	1,35491	69,295	0,0
49	4	0	0	1,31875	71,481	2,3
50	2	4	2	1,31259	71,868	13,3
51	0	0	4	1,30900	72,096	3,6
52	4	1	0	1,29839	72,779	2,6
53	2	5	0	1,29307	73,127	0,5
54	4	0	1	1,27881	74,078	0,1
55	1	0	4	1,27047	74,647	0,1
56	4	1	1	1,26022	75,359	0,0
57	3	3	2	1,25699	75,586	0,2
58	2	5	1	1,25535	75,702	0,2
59	2	3	3	1,25433	75,775	0,0
60	1	5	2	1,25376	75,815	0,2
61	1	1	4	1,25223	75,924	0,5
62	4	2	0	1,24255	76,623	0,6
63	3	4	1	1,23969	76,832	1,8
64	3	0	3	1,23871	76,904	1,4
65	0	6	0	1,23633	77,079	1,3
66	1	4	3	1,23562	77,132	3,8
67	0	2	4	1,23438	77,223	1,6
68	3	1	3	1,22179	78,169	2,5
69	4	2	1	1,20897	79,160	0,0
70	1	2	4	1,20191	79,717	0,0
71	4	0	2	1,17777	81,693	1,8
72	3	2	3	1,17492	81,934	4,8
73	1	6	1	1,17311	82,087	7,0
74	2	0	4	1,17253	82,136	2,8

75	4	3	0	1,16360	82,904	1,3
76	4	1	2	1,16320	82,940	3,1
77	2	5	2	1,15936	83,275	1,3
78	2	1	4	1,15815	83,381	1,0
79	3	4	2	1,14699	84,379	0,0
80	2	4	3	1,14497	84,562	0,1
81	4	3	1	1,13589	85,398	0,0
82	0	5	3	1,13039	85,913	0,0
83	1	3	4	1,13003	85,947	0,4
84	4	2	2	1,12253	86,663	1,5
85	2	6	0	1,11945	86,961	1,6
86	2	2	4	1,11800	87,102	2,9
87	0	6	2	1,11794	87,107	1,9
88	3	5	1	1,10821	88,068	2,2
89	3	3	3	1,10751	88,138	2,3
90	1	5	3	1,10530	88,360	0,5
91	2	6	1	1,09471	89,442	0,0
92	1	6	2	1,09365	89,552	0,0

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,21500	0,03880	0,28480	0,5300	1,0000	8d
2	O2	O	0,51400	0,25000	0,57100	0,5900	1,0000	4c
3	AL1	Al	0,00000	0,00000	0,00000	0,4500	1,0000	4a
4	GD1	Gd	0,46415	0,25000	0,00780	0,4600	1,0000	4c

Stick Pattern



III-2-Résultats par analyse FT-IR :

Il s'agit sans doute de la technique spectroscopique la plus utilisée, du fait que toutes les molécules poly atomiques ont un spectre infrarouge. Les bandes d'absorption dans le spectre IR sont caractéristiques des vibrations internes de la molécule (l'anion compensateur dans le domaine inter lamellaire). La longueur d'onde adsorbée donne immédiatement la fréquence de vibration.

Dans cette étude, les spectres FT-IR ont été réalisés dans le domaine 400-4000cm⁻¹, l'étude se fait à partir d'un échantillon broyé, puis mélangé à du bromure de potassium(KBR) dans les proportions 1 :100. Le mélange est pastillé sous pression (inferieur à 7 bar).

Tableau III-5: montre quelque mode de vibration suivant les fréquences par la littérature.

R06 (Lu _{0.2} Gd _{0.8} Er _{0.02}) ₃ Al ₅ O ₁₂		
412.806	Gd-O of GAP	[85]
422.680	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[86]
442.300	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[86]
462.100	Al-O of GAP	[85]
483.200	Gd-O of GAP	[88]
521.369	Gd-O of GAP	[88]
542.453	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[86]
563.700	Al-O of AlO ₄	[88]
583.456	Lu-O of Lu ₂ O ₃	[86]
668.100	Gd-O-Al of GAP	[85]
692.060	Gd-O of GAG	[87]
709.040	Al-O of GAG	[85]

803.006	Al-O of GAG	[90]
971.471	Al-O of AlO ₆	[85]
1096.370	C= O	[90]
11.74.070	CH ₂ -OH	[90]
1387.210	C-H	[90]
1464.609	C-H	[90]
1508.369	C-O	[90]
1634.290	O-H	[90]
1736.090	C-OOH	[90]
2354.720	C-O	[90]
2846.2365	C-H	[90]
2913.31	O-H	[90]
3000-4000	O-H	[90]
R09 (Lu _{0.2} Gd _{0.8} Er _{0.05}) ₃ Al ₅ O ₁₂		
420	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[86]
419	Gd-O of GAP	[85]
437	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[86]
459	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[86]
478	Al-O of GAP	[86]
524	Gd-O of GAP	[85]
543	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[85]
559	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[86]
583	Lu-O of Lu ₂ O ₃	[86]
652	Al-O of GAP	[86]
668	Al-O of GAP	[87]
707	Al-O of GAG	
1088.6	C-O bending of co ⁻² ₃ groups	
1386	CH ₂ -OH	[85]
1645.84	O-H	[85]
2367.94	C-O of CO ⁻²	[90]
3750.82	O-H	
4000	O-H	[89]

R10 (Lu _{0.2} Gd _{0.8} Eu _{0.05}) ₃ Al ₅ O ₁₂		
406.46	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[86]
462.31	Lu-O of Lu ₂ O ₃	[87]
485.12	Gd-O of GAP	[85]
521.42	Gd-O of GAP	[85]
547.48	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[86]
567.49	Al-O of AlO ₄	[90]
587.04	Lu-O of Lu ₂ O ₃	
649.40	Al-O stretching	[90]
669.42	Gd-O-Al of GAP	[87]
708.98	Al-O of GAP	[85]
787.63	Al-O of GAP	[85]
1090.14	C=O	[85]
1386.14	C-H	[85]
1741.24	C-OOH	[85]
2851.98	C-H	
2927.33	C-H	[89]
2962.93	C-H	[89]
3000-4000	O-H	[89]
R13 (Lu _{0.2} Gd _{0.8}) ₃ Al ₅ O ₁₂		
413.6	Gd-O of GAP	[85]
439	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[86]
457.5	Lu-O of Lu ₂ O ₃	[87]
479.5	Al-O of GAP	[85]
501.4	Gd-O of GAP	[88]
538.8	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[86]
562.2	Lu-O of Lu ₂ O ₃	[87]
584.145	Lu-O of Lu ₂ O ₃	[91]
667.3	Al-O of GAP	[85]
687.8	Al-O of GAG	[85]
1083.6	C-O	[90]

1384.1	CH ₂ -OH	[89]
2849.5	C-H	[89]
2934.54	C-H	[89]
3445.299	O-H	[89]
3820.25	O-H	[89]
3877.3	O-H	[89]

R15 (Lu_{0.2}Gd_{0.8}Eu_{0.05})₃Al₅O₁₂

404	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[86]
416	Gd-O of GAP	[85]
424	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[86]
455	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[86]
478	Al-O of GAP	[86]
494	Gd-O of GAP	[85]
536	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[85]
559	Gd-O of Gd ₂ O ₃	
582	Lu-O of Lu ₂ O ₃	[86]
649.5	Al-O stretching GAP	[86]
662.5	Al-O stretching GAP	[87]
678.9	Gd-O of GAG	
711.5	Al-O of GAG	[85]
968.5	Al-O of AlO ₆	[85]
1075.5	C-O bending of CO ⁻² ₃ groups	
1383.5	CH ₂ -OH	[90]

R16 (Lu_{0.3}Gd_{0.7}Er_{0.05})₃Al₅O₁₂

412.8	Gd-O of GAP	[85]
433.02	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[86]
456.6	Lu-O of Lu ₂ O ₃	[87]
478.57	Al-O of GAP	[85]
497.107	Gd-O of GAP	[85]
520.71	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[87]
540.9	Al-O of AlO ₄	

562.84	Gd-O-Al of GAP	
668.96	Al-O of AlO ₆	[85]
965.86	C=O bending of CO ⁻² ₃ groups	[85]
1076.89	C-O of CO ⁻² ₃	[90]
1380.33	C-O of CO ⁻² ₃	
1512.89	O-H	[89]
1640.986	CO-OH	[89]
1747.81	C-O of CO ⁻² ₃	[89]
2368.77	C-H	[89]
2964.76	O-H	[89]
3478.51	O-H	[89]
3000-4000	O-H	[89]
R17 (Lu _{0.3} Gd _{0.7} Eu _{0.05}) ₃ Al ₅ O ₁₂		
410	Gd-O of GAP	[85]
430.6	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[86]
451	Lu-O of Lu ₂ O ₃	
469.5	Al-O of GAP	[87]
494.5	Gd-O of GAP	[85]
533	Gd-O of Gd ₂ O ₃	[85]
558	Al-O-Al of GAP	
585	Lu-O	[86]
658	Al-O of GAP	[85]
683.8	Al-O of GAG	[87]
706.60	Al-O of GAG	
788.72		[85]
10.74.8	C-O	[90]
1384.54	CH ₂ -OH	[90]
3000-4000	O-H [5]	

III.2.1 Interpretation spectres IR:

III.2.1.1. $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Er}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($y=2\%,5\%$) : (concentration de dopage) :

les spectres IR ont été établis dans le domaine du nombre d'onde de $402-4000\text{ cm}^{-1}$ a une concentration de dopage 2% et 5% présent des pics de mode de vibration Gd-O dans l'intervalle de $[402-459]\text{ cm}^{-1}$ et $[483.2-559]\text{ cm}^{-1}$ et des pics de mode de vibration Al-O dans l'intervalle de $[462.1-478]\text{ cm}^{-1}$ et $[563.7-971.47]\text{ cm}^{-1}$ et des pics mode de vibration Lu-O autour de 583 cm^{-1} et pour C-O et O-H et dans l'intervalle de $[1088.6-1096.37]\text{ cm}^{-1}$ et $[1634.29-4000]\text{ cm}^{-1}$ respectivement.

On remarque pour les modes de vibration Gd-O et Lu-O la présence de nombreuse de mode de vibration par ce qu'il à 2% la substitution de (Gd/Lu) par l'Er de rayon ionique à faible teneur de concentration présente une décompression de site dodécaèdre qui conclure l'échange de mode de vibration.

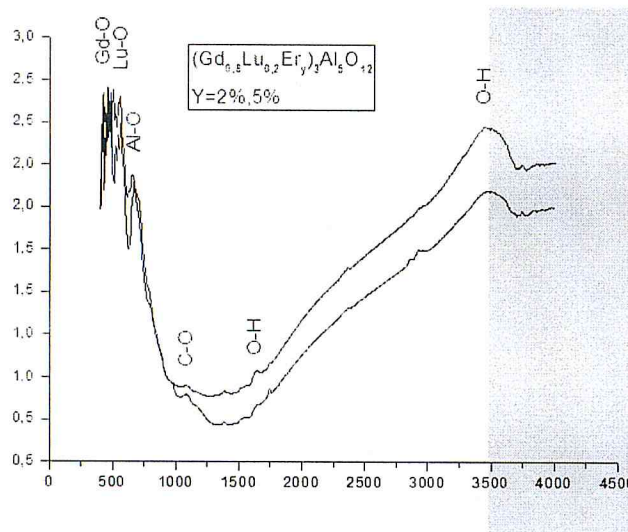


Figure III-10-spectre FT-IR de composés $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Er}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($y=2\%,5\%$)

III.2.1.2. $(\text{Lu}_{0.3}\text{Gd}_{0.7}\text{B}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: dopage (B=Er,Eu) :

les spectres IR ont été établis dans le domaine du nombre d'onde de $410-4000\text{ cm}^{-1}$ a un élément de dopage différent présent des pics de mode de vibration Gd-O dans l'intervalle de $[410-433.02]\text{ cm}^{-1}$ et $[494.5-533]\text{ cm}^{-1}$ et un pic autour de 455 cm^{-1} de mode de vibration Lu-O et $[469.5-478.57]\text{ cm}^{-1}$ et $[558.00-965.86]\text{ cm}^{-1}$ des pics mode de vibration Al-O et pour C-O et O-H et dans l'intervalle de $[1074.8-2368.77]\text{ cm}^{-1}$ et $[3000-4000]\text{ cm}^{-1}$ respectivement.

On remarque pour les modes de vibration Gd-O et Lu-O la présence de nombreuse mode de vibration à cause de la taille ionique de $Er > Eu$ et une petite distorsion de site.

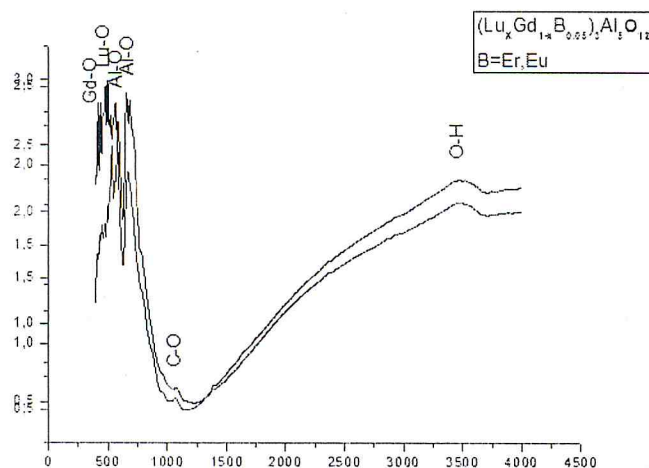


Figure III-11-spectre FT-IR de composés $(Lu_{0.3}Gd_{0.7}B_{0.05})_3Al_5O_{12}$: dopage (B=Er, Eu).

III.2.1.3. $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.3}Gd_{0.7}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$: solution solide :

les spectres IR ont été établis dans le domaine du nombre d'onde de 412-4000 cm^{-1} a une solution solide différente ($x=20\%$ et 30%) présent des pics de mode de vibration Gd-O dans l'intervalle de $[412-439] cm^{-1}$ et $[497.017-540.9]cm^{-1}$ et des pics de mode de vibration Al-O dans l'intervalle de $[478.57-479.5] cm^{-1}$ et $[562.84-965.86]cm^{-1}$ et des pics de mode de vibration Lu-O autour de $573.172 cm^{-1}$ et pour C-O et O-H et dans l'intervalle de $[1076.89-2368.77]cm^{-1}$ et $[3000-4000] cm^{-1}$ respectivement.

On remarque pour les modes de vibration Gd-O et Lu-O la présence de nombreuse mode de vibration, puisqu'il ya une différence remarquable de la taille ionique et la différence de ces derniers dans le composé $(LuGd)_3Al_5O_{12}$ provoque un décalage des modes de vibration remarqué sur les sites occupés par ces éléments.

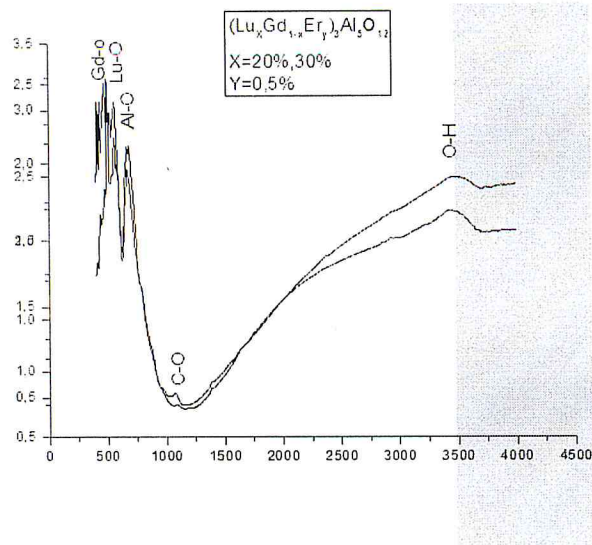


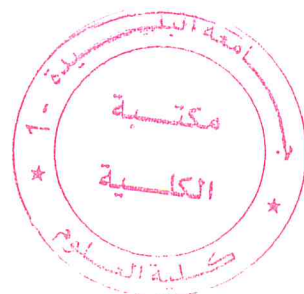
Figure III-12-spectre FT-IR de composés $(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.3}Gd_{0.7}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$.

III.2.1.4. $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}Eu_{0.05})_3Al_5O_{12}$: évolution de température de 1300°C et 1450°C:

les spectres IR ont été établis dans le domaine du nombre d'onde de 404-4000 cm^{-1} à température 1300°C et 1450°C présentent des pics de mode de vibration Gd-O dans l'intervalle de [404-455] cm^{-1} et [485.12-559] cm^{-1} et des pics de mode de vibration Al-O dans l'intervalle de [478.00-567.49] cm^{-1} et [649.40-968.50] cm^{-1} et des pics de mode de vibration Lu-O autour de 462.31 cm^{-1} et 584.52 cm^{-1} et pour C-O et O-H et dans l'intervalle de [1075.50-1090.14] cm^{-1} et [3000-4000] cm^{-1} respectivement.

On remarque pour les modes de vibration Gd-O et Lu-O la présence de nombreuses modes de vibration à cause de la taille ionique de $Er > Eu$ et une petite distorsion de site.

On remarque pour les modes de vibration Gd-O et Lu-O la présence de nombreuses modes de vibration parce qu'il a faible température (1300°C) la réaction est non complète et le mélange comprend des matières premières (comme Ln_2O_3 , Al_2O_3 (Ln : lanthanide)).



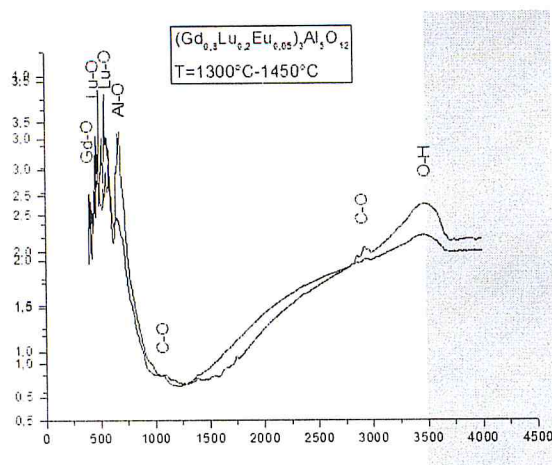


Figure III-13-spectre FT-IR de composés. $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.05})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: palier de température de 1300°C et 1450°C.

III-3 : Photoluminescence (PL) :

Le principe de la spectroscopie de PL est d'étudier l'émission de photons d'un échantillon après excitation grâce à une radiation.

La spectroscopie de photoluminescence continue est une technique permettant de caractériser les centres optiquement actifs dans un matériau. La Figure III-14 illustre son principe de fonctionnement : un film mince, caractérisé par une densité N de centres optiquement actifs et une section efficace d'absorption σ , est excité avec un flux continu de photons ϕ de longueur d'onde λ_{exc} . Les centres optiquement actifs sont excités puis se désactivent avec un temps caractéristique τ en émettant des photons de longueur d'onde λ . L'intensité de la lumière émise par l'échantillon est alors collectée grâce à un système de détection de photons. En PL continue, l'intensité de photoluminescence est mesurée en fonction de la longueur d'onde des photons émis. La puissance de la source excitatrice est également un paramètre ajustable de l'expérience.

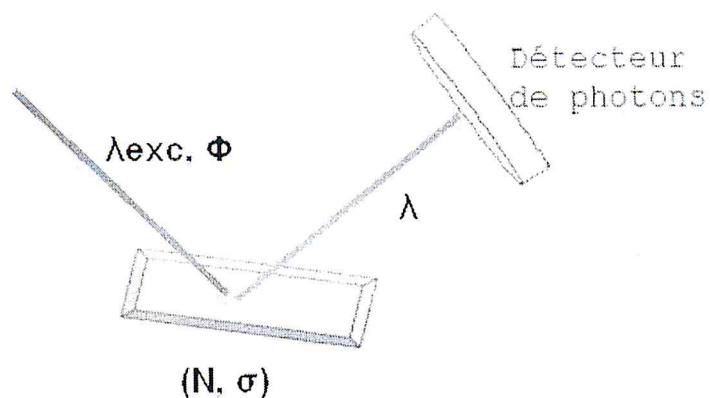
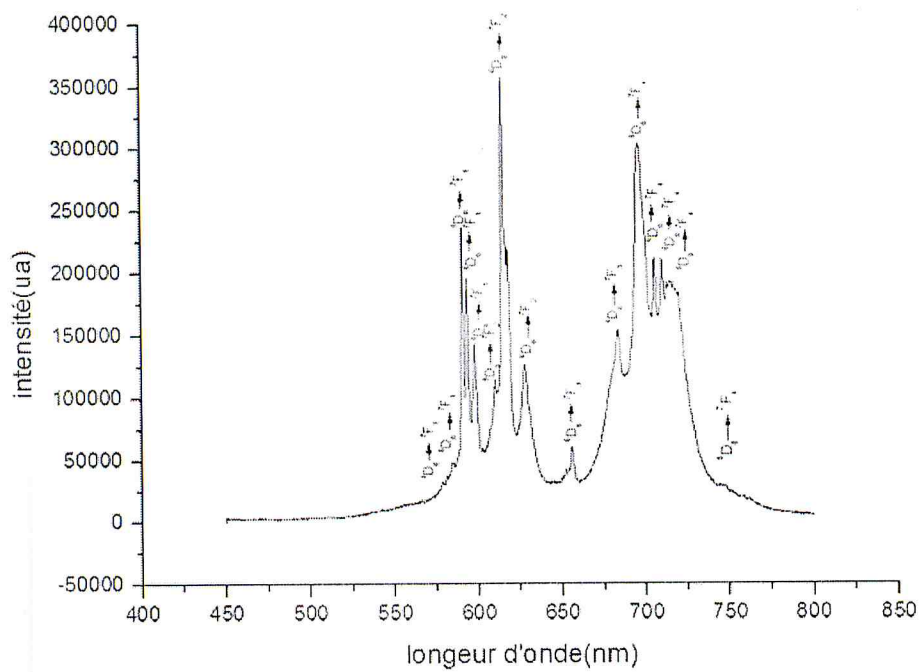


Figure.III-14 : Schéma général du fonctionnement de la spectroscopie de photoluminescence.[78].

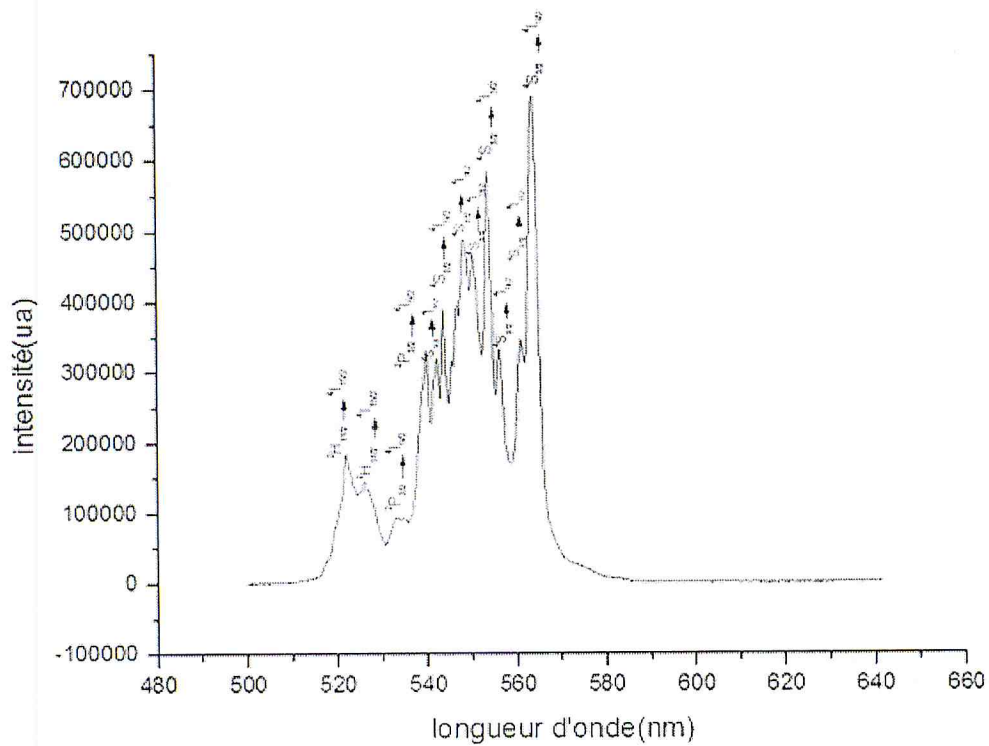
Les deux figures suivant représentent les spectres de photoluminescence de $(Lu_xGd_{1-x}B_{0.05})_3Al_5O_{12}$ de meme et différente dopant B= Eu et Er avec $x=0.2$ et 0.3 dans le visible excité par la longuere d'onde de 360nm pour Eu et 489 nm pour Er.

III.3.1.photoluminescence du composé $(Lu_xGd_{1-x}Ln_{0.05})_3Al_5O_{12}$ avec $(X=0.2, 0.3$ et $Ln=Eu, Er)$:

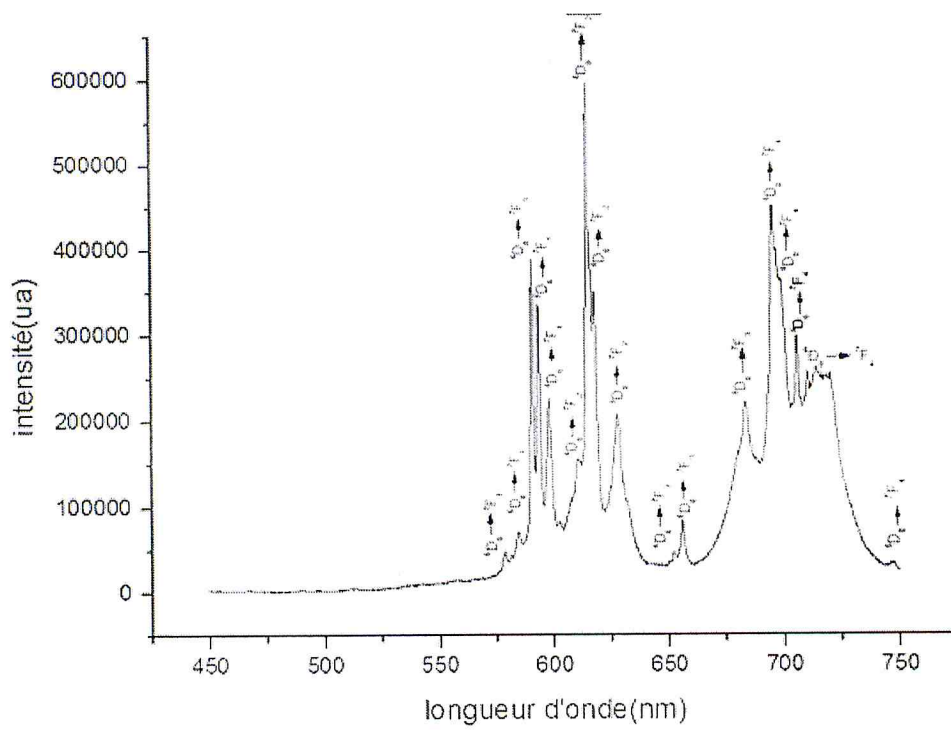
La figure III.17 présente les spectres d'émission photoluminescence des composés $(Lu_xGd_{1-x}Ln_{0.05})_3Al_5O_{12}$ avec $(X=0.2, 0.3$ et $Ln=Eu, Er)$, ils sont excités à 489nm pour l'erbium et à 360 nm pour l'euporium .



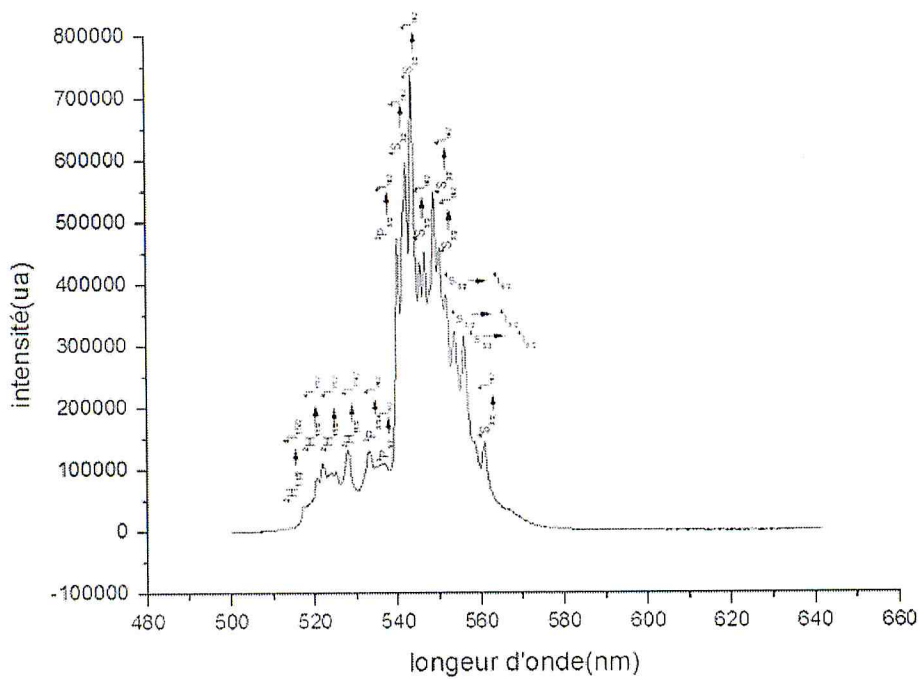
(a) : $[(Lu_{0.3}Gd_{0.7})_{0.95}Eu_{0.05}]_3Al_5O_{12}$



(b) : $[(Lu_{0.3}Gd_{0.7})_{0.95}Er_{0.05}]_3Al_5O_{12}$



(c) : $[(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$



(d) : $[(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.8})_{0.95}\text{Er}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Figure III-15: spectre de photoluminescence de $[(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_{1-y}\text{B}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Les spectres d'émission du composé de $(Lu_xGd_{1-x})_3Al_5O_{12}: Eu$ obtenu par excitation de 360nm sont composés de $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$, comme indiqué sur la figure), et montre une forte émission à 628nm (transition dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), Il y a deux types de transitions dipolaires existent dans le spectre d'émission Eu^{3+} , caractérisé par la transition dipolaire magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et la transition dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

L'apparition de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dans ce travail pourrait provenir d'une légère déviation du site Eu^{3+} de la symétrie D_2 due à la distorsion du réseau par le dopage Eu^{3+} . En conservant Eu^{3+} à un taux optimal de 5 at.%[98], Le remplacement de Gd^{3+} par Lu^{3+} jusqu'à 30 at.% affaiblit l'émission de 628 nm en raison de l'électronégativité plus élevée de Lu^{3+} . [79]

Une étude de photoluminescence [66] a montré une émission de $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (628 nm) de plus en plus forte avec une augmentation de x (teneur en Gd) due à une augmentation de la covalence de $(Lu_xGd_{1-x}B_{0.05})_3Al_5O_{12}$ en raison des effets de surface [80-81], à 20% de Lu les spectres Photo Luminescence Présente les pics les plus intense par rapport a celle de 30% plus particulièrement la transition électronique hyper Tensift ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) comme il est montré dans la figure III-17(a), Par conséquent, pour obtenir une luminescence efficace, la teneur en Lu^{3+} doit être minimisée à condition que la structure du grenat soit stabilisée [82].

Tableau III-6 suivant représente les transitions relative dans le matériau $(Lu_xGd_{1-x}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$ ($x=0.2, 0.3$).

composé	Transition	Energie (cm^{-1})	Longueur d'onde (nm)
$(Lu_xGd_{1-x}Er_y)_3Al_5O_{12}$ ($x=0.2, 0.3$ et $y=2$ e 5%)	$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	19230.76	521
	$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	19083.96	524
	$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	18939.39	528
	$^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	18796.99	532
	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	18416.20	543
	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	18348.62	545
	$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	18115.94	552

On remarque d'après ce tableau trois transition $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ environ de(520 et 524 et 528nm) et une transition $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ environ de 532 nm et trois transition $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$

environ de (543 et 545 et 552 nm), Ce qui implique l'émission de $(Lu_xGd_{1-x}Er_y)_3Al_5O_{12}$ ($x=0.2, 0.3$ et $y=2\%, 5\%$) ces longueurs d'ondes cités.

D'après le spectre de la photoluminescence et le tableau III-19, on compare les deux composés $(Lu_xGd_{1-x}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$ avec ($x=0.2, 0.3$) et $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}Er_y)_3Al_5O_{12}$ ($y= 2\%, 5\%$), on trouve pour le composé $(Lu_xGd_{1-x}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$ avec ($x=0.2, 0.3$) ont les meme transitions avec une petite variation de la valeur de la longueur d'onde peut etre sa due de la concentration de la solution solide (20%, 30%), et d'après le tableau et la figure III-16 pour le composé $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}Er_y)_3Al_5O_{12}$ ($y= 2\%, 5\%$) on trouve plus de pics dans $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$ figure (III-16a) par rapport au $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}Er_{0.02})_3Al_5O_{12}$ figure (III-16b) mais ont aussi de meme transitions dans un interval pricis, et les pics de ce dernier $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}Er_{0.02})_3Al_5O_{12}$ sont plus large par rapport au $(Lu_{0.2}Gd_{0.8}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$ peut etre elle vient de la faible concentration d'Erou bien l'effet de la température.

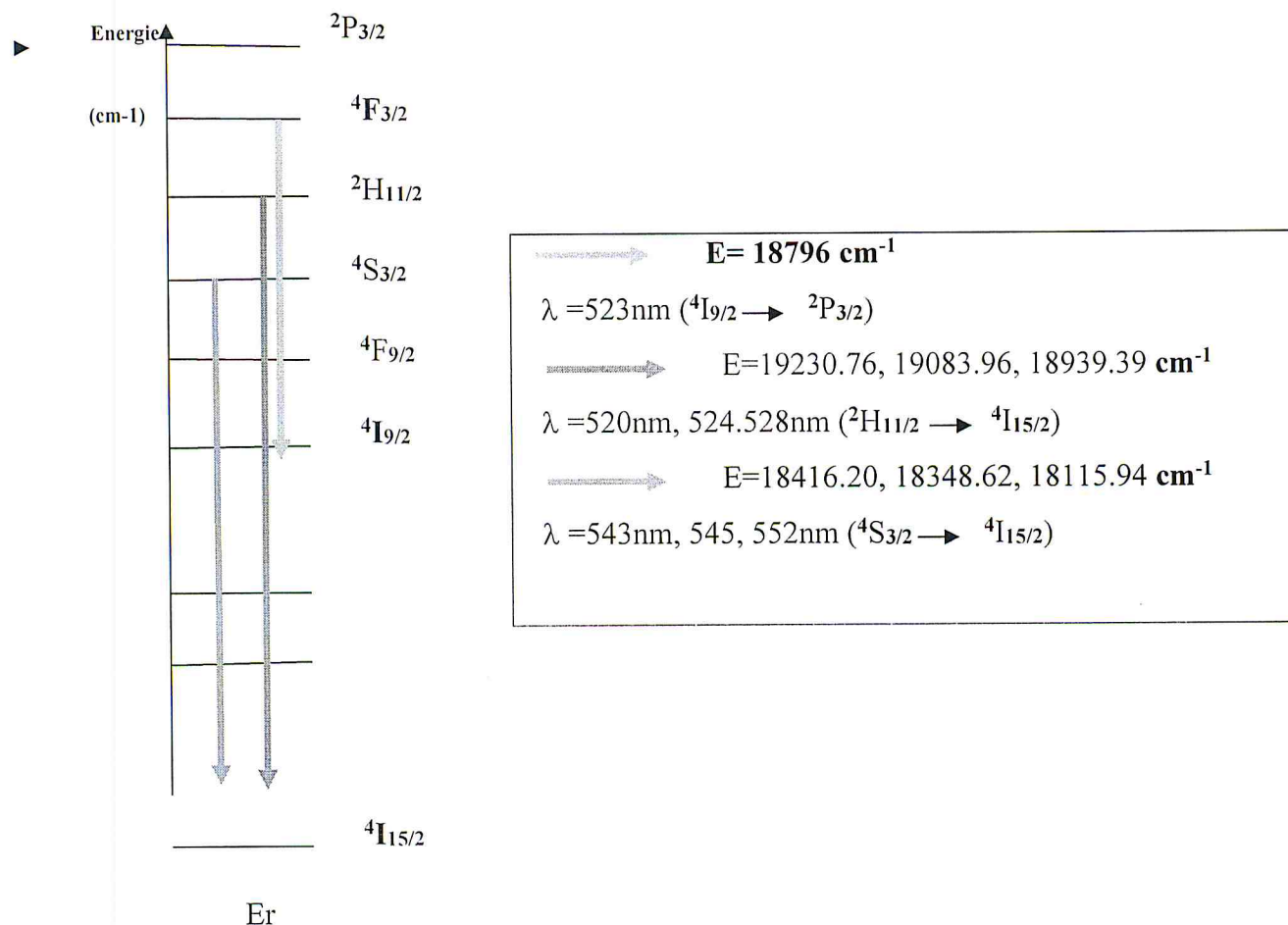


Figure III-17. Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Erbium (Er^{3+}).

CONCLUSION

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objectif principal l'étude des propriétés structurales, vibrationnelles et optiques des composés $[(Lu_xGd_{1-x})_{1-y}B_y]_3Al_5O_{12}$ (avec $x=0.2,0.3,0.85,0.90,0.95,1$ et $y=2\%,5\%$ et $B=Er,Eu$). Cette étude a été réalisée au laboratoire de recherche LASICOM sis au département de physique de l'université saad dahlab Blida1.

En premier lieu, nous avons synthétisée les phases de nos composés pour différentes températures et concentrations de substitution d'éléments terres rares et de dopage pour essayer de former les phases pérovskites et grenats.

L'analyse structurale par DRX des composés $[(Lu_xGd_{1-x})_{1-y}B_y]_3Al_5O_{12}$, a montré la présence de la phase grenat en forte proportion de (70-80%) avec de faible quantités de pérovskite. Nous avons aussi réalisé l'affinement des paramètres de maille de nos matériaux grâce à un logiciel X'pert Highscore.

L'analyse par DRX montre un réseau pérovskite orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$ de paramètres de maille $a=5.2220 \text{ \AA}$, $b=7.3630 \text{ \AA}$ et $c=5.2050 \text{ \AA}$ pour concentration en Lutécium $<30\%$, et une phase grenat cubique de groupe d'espace $La3d$ de paramètres de maille $a=b=c= 11.9956 \text{ \AA}$ pour des concentrations $>30\%$.

L'étude par spectroscopie FT-IR a été une étape essentielle pour déterminer les bandes caractérisant les modes de vibration Gd-O, Lu-O et Al-O de nos composés.

L'étude spectroscopique des l'élément de l'euporium (Eu^{3+}) et l'erbium (Er^{3+}) comme éléments de dopage dans nos matériaux est d'une grande importance pour les applications optiques dans le domaine des phosphores par exemple.

L'intérêt de l'euporium est de pouvoir caractériser le type de site occupé par cette élément terre rare ; à savoir déterminer si le composé est centro-symétrique ou non.

Les Références

1. lexicographiques et étymologiques de « oxyde » du *Trésor de la langue française informatisé*, sur le site du Centre national de ressources textuelles et lexicales (consulté le 14 mai 2016).
2. Puig Jean et Balat-Pichelin Marianne, « Carbo-réduction d'oxydes métalliques par voie solaire concentrée pour la production de carburant solide », PROMES-CNRS, 27 mai 2015, lire en ligne
3. D.Y. Wang, Y.H. Wang, J. Alloys Compd. 425 (2006) L5. [5] W.X. You, F.Q. Lai, H.H. Jiang, J.S. Liao, Physica B 407 (2012) 1094
4. H.H.S. Oliveira, M.A. Cebim, A.A. Da Silva, M.R. Davolos, J. Alloys Compd. 488 (2009) 619.
5. W.Y. Ching, Y.-N. Xu, Phys. Rev. B 59 (1999) 12815.
6. X.R. Dong, Z.L. Fu, Y.N. Yu, S.B. Li, Z.W. Dai, Mater. Lett. 74 (2012) 140
7. D. Ravichandran, R. Roy, A.G. Chakhovskoi, C.E. Hunt, W.B. White, S. Erdei, J. Lumin. 71 (1997) 291.
8. Mark R. Levy, Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials, January 2005
9. Mizuno M, Yamada T and Noguchi T 1977 Yogyo-KyokaiShi 85 30
10. Mizuno M, Yamada T and Noguchi T 1977 Yogyo-KyokaiShi 85 90.
11. Mizuno M, Yamada T and Noguchi T 1977 Yogyo-KyokaiShi 85 374
12. Mizuno M, Yamada T and Noguchi T 1977 Yogyo-KyokaiShi 85 543
13. Mizuno M, Yamada T and Noguchi T 1978 Yogyo-KyokaiShi 86 360
14. Y. Rabinovitch, O.K. Moune, D. Tétard, M.D. Faucher, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 8244.
15. C.D. Brandle, H. Steinfink, Inorg. Chem. 8 (1969) 1320
16. X.D. Li, J.-G. Li, Z.M. Xiu, D. Huo, X.D. Sun, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 241.
17. G.D. Xia, S.M. Zhou, J.J. Zhang, S.W. Wang, H. Wang, J. Xu, J. Non-Cryst. Solid 351 (2005) 2979.
18. Y.H. Wang, T. Endo, F. Li, J. Rare Earth 22 (2004) 95.
19. H.M.H. Fadlalla, C.C. Tang, E.M. Elssfah, F. Shi, Mater. Chem. Phys. 109 (2008) 436.
20. X. Fu, Q. Liu, X. Yan, J. Cui, M. Gong, Laser Phys. 20 (2010) 1707.

21. W.B. Liu, Y.P. Zeng, J. Li, Y. Shen, Y. Bo, N. Zong, P.Y. Wang, Y.D. Xu, J.L. Xu, D.F. Cui, Q.J. Peng, Z.Y. Xu, D. Zhang, Y.B. Pan, *J. Alloys Compd.* 527 (2012) 66.
22. A. Okhrimchuk, V. Mezentsev, A. Shestakov, I. Bennion, *Opt. Express* 20 (2012) 3832.
23. M. Swirkowicz, M. Skorczakowski, J. Jabczynski, A. Bajor, E. Tymicki, B. Kaczmarek, T. Lukasiewicz, *Opto-electron. Rev.* 13 (2005) 213.
24. N.E. Bykovsky, Y.V. Senatsky, *Laser Phys. Lett.* 5 (2008) 664.
25. X.G. Cheng, S.M. Guan, H. Lu, C.M. Zhao, X.X. Chen, N. Li, Q. Bai, Y. Tian, Q. Yu, *Lasers Surg. Med.* 44 (2012) 824.
26. Y.Q. Yu, Z.J. Wu, S.Y. Zhang, *J. Alloys Compd.* 302 (2000) 204
27. E. Mihóková, M. Nikl, J.A. Mareš, A. Beitlerová, A. Vedda, K. Nejezchleb, K. Blažek, C.D. Ambrosio, *J. Lumin.* 126 (2007) 77.
28. Y.H. Zhou, J. Lin, M. Yu, S.M. Han, S.B. Wang, H.J. Zhang, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1289.
29. T. Yanagida, H. Takahashi, T. Ito, D. Kasama, T. Enoto, M. Sato, S. Hirakuri, M. Kokubun, K. Makishima, T. Yanagitani, H. Yagi, T. Shigeta, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 52 (2005) 1836.
30. V.G. Nesenevich, V.I. Afanasyev, S.S. Kozlovskii, D.V. Makar'in, A.D. Mel'nik, M.I. Mironov, M.P. Petrov, S.Y. Petrov, F.V. Chernyshev, *Instrum. Exp. Tech.* 55 (2012) 255
31. J.J. Zhang, J.W. Ning, X.J. Liu, Y.B. Pan, L.P. Huang, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1249.
32. D. Hreniak, W. Stręk, P. Mazur, R. Pazik, R.M. Zazbkowska-Waławek, *Opt. Mater.* 26 (2004) 117.
33. X. Li, H. Liu, J.Y. Wang, H.M. Cui, F. Han, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 1923.
34. K. Zhang, H.Z. Liu, Y.T. Wu, W.B. Hu, *J. Alloys Compd.* 453 (2008) 265.
35. Xu Y-N and Ching W Y 1999 *Phys. Rev. B* 59 10530
36. J. Alkebro, *Multiphase oxide ceramics in the alumina-yttria system*, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2002.], copyright 1999 par l'American Physical Society
37. Ikesue A and Aung Y L 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* 89 1936
38. Yagi H, Yanagitani T, Yoshida H, Nakatsuka M and Ueda K 2007 *Opt. Laser Technol.* 39 1295
39. Hu Y C, Yu H D, Yin P, Xu Y B, Zhu D D and Liu B 2008 *Appl. Chem. Ind.* 37 739

40. Zhou H F, Hou J X, Jia M L, Wang H, Xu Y and Wei F F 2009 *J. Syn. Cryst.* 38 629
41. Zhou Y H, Lin J, Yu M, Han S M, Wang S B and Zhang H J 2003 *Mater. Res. Bull.* 38 1289
42. Guo K, Huang M L, Chen H H, Yang X X and Zhao J T 2012 *J. Non-Cryst. Solids* 358 88 Choe J Y, Ravichandran D, Blomquist S M, Kirchner K W, Forsythe E W and Morton D C 2011 *J. Lumin.* 93 119
43. Zhang J J, Ning J W, Liu X J, Pan Y B and Huang L P 2003 *Mater. Res. Bull.* 38 1249
44. Hreniak D, Strezk W, Mazur P, Pazik R and Zazbkowska-Waclawek M 2004 *Opt. Mater.* 26 117]
45. Bachmann V, Ronda C and Meijerink A 2009 *Chem. Mater.* 21 2077
46. Hu Y C, LU Y M, Yu X H, Zhou L and Yu J S 2010 " *J. Rare Earths* 28 303
47. Kong L, Gan S C, Hong G Y and Zhang J L 2007 *J. Rare Earths* 25 692
48. Wang L X, Yin M, Guo C X and Zhang W P 2010 *J. Rare Earths* 28 692
49. M. Mizuno, T. Yamada, T. Noguchi, *Yogyo-kyokai-Shi* 85 (1977) 374. [31] M. Mizuno, T. Yamada, T. Noguchi, *Yogyo-kyokai-Shi* 86 (1977) 360
50. J.-G. Li, X.D. Li, X.D. Sun, T. Ishigaki, Monodispersed Colloidal Spheres for Uniform Y₂O₃:Eu³⁺ Red-Phosphor Particles and Greatly Enhanced Luminescence by Simultaneous Gd³⁺ Doping, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 11707-16.
51. Li Y H and Hong G Y Synthesis and luminescence properties of nanocrystalline Gd₂O₃:Eu³⁺ by combustion process, *J. Lumin.* 124 (2007) 297-301.
52. Y. Yu, Y.D. Zheng, Z.M. Cheng, Ultraviolet emissions from Gd³⁺ ions excited by energy transfer from Ho³⁺ ions, *Journal of Luminescence.* 131 (2011) 347–351.
53. T. Shishido, K. Okamura, S. Yajima, Gd₃Al₅O₁₂ Phase Obtained by Crystallization of Amorphous Gd₂O₃·5/3Al₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 1978, 61(1978) 373-75.
54. J.-G. Li, T. Ikegami, J. H. Lee, and T. Mori, "Well-Sinterable Y₃Al₅O₁₂ Powder from Carbonate Precursor," *J. Mater. Res.*, 15 [7] 1514–23 (2000). 24K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic & Coordination Compounds.* John Wiley & Sons, New York, 1963
55. X. D. Li, J.-G. Li, Z. M. Xiu, D. Huo, and X. D. Sun, "The Effects of Gd³⁺ Substitution on the Fabrication of Transparent (Y_{1-x}Gd_x)₃Al₅O₁₂ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 [8] 2229–35 (2010).

56. K. N. P. Kumar, J. Tranto, J. Kumar, and J. E. Engell, "Pore-Structure Stability and Phase Transformation in Pure and M-Doped (M = La, Ce, Nd, Gd, Cu, Fe) Alumina Membranes and Catalyst Supports," *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, 266–70 (1996)
57. Jinkai Li,† Ji-Guang Li, et al, Gadolinium Aluminate Garnet (Gd₃Al₅O₁₂): Crystal Structure Stabilization via Lutetium Doping and Properties of the (Gd_{1-x}Lu_x)₃Al₅O₁₂ Solid Solutions (x = 0–0.5), *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 [3] 931–936 (2012).
58. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, A32, 751– 67 (1976)
59. Zorenko Y, Gorbenko V, Voznyak T, Batentschuk M, Osvet A and Winnacker A 2008 *J. Lumin.* 128 652 [29] Zorenko Y, Gorbenko V, Voznyak T, Zorenko T, Kuklinski B, Turos-Matysyak R and Grinberg M 2009 *Opt. Spectrosc.* 106 365 [30] Bi J, Li J-G, Guan W M, Chen J L and Sun X D 2014 *Key Eng. Mater.* 1028
60. J. K. Li, J.-G. Li, Z. J. Zhang, X. L. Wu, S. H. Liu, X. D. Li, X. D. Sun, Y. Sakka, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, 95, 931./ J. K. Li, J.-G. Li, X. L. Wu, S. H. Liu, X. D. Li and X. D. Sun, *Key Eng. Mater.*, 2013, 544, 245.
61. Li J K, Li J-G, Wu X L, Liu S H, Li X D and Sun X D 2013 *Key Eng. Mater.* 544 245
62. Guo K, Huang M-L, Chen H-H, Yang X-X and Zhao J-T 2012 *J. Non-Cryst. Solids* 358 88
63. Li J K 2013 Crystal structure stabilization of gadolinium aluminate garnet (Gd₃Al₅O₁₂) and development of new phosphors PhD Thesis Northeastern University
64. Hipolito M G, Ocampo A C, Fregoso O A, Martinez E, Mendoza J G and Falcony C 2004 *Phys. Status Solidi a* 201 72
65. Choe J Y, Ravichandran D, Blomquist S M, Morton D C, Kirchner K W, Ervin M H and Lee U 2001 *Appl. Phys. Lett.* 78 3800
66. Li J K 2013 Crystal structure stabilization of gadolinium aluminate garnet (Gd₃Al₅O₁₂) and development of new phosphors PhD Thesis Northeastern University
67. Y.G. Liu, P. Peng, M. Fang, et al., Céramique Y_{3-x}Er_xAl₅O₁₂aluminate: préparation: propriétés thermiques et modèle théorique de conductivité thermique, *Adv. Eng. Mater.* 14 (2012) 170-177.
68. Li J-G, Li X D, Sun X D and Ikegami T 2008 *J. Phys. Chem. C* 112 11707
69. Ekambaram S K, Patil C and Maaza M 2005 *J. Alloys Compounds* 393 81
70. [[23] Li J-G, Li X D, Sun X D, Ikegami T and Ishigaki T 2008 *Chem. Mater.* 20 2274

71. Li Y H and Hong G Y 2007 J. Lumin. 124 297
72. Allred A L 1961 J. Inorg. Nucl. Chem. 17 215
73. Li J K, Li J-G, Li J, Liu S H, Li X D, Sun X D and Sakka Y 2013 J. Solid State Chem. 206 104
74. Greskovich C D, Cusano D, Hoffman D and Riedner R J 1992 Am. Ceram. Soc. Bull. 71 1120
75. 28 A. Amira, F. Kazoula, R. Harièche, A. Bouabellou, M. F. Mosbah, A. Boultif, Rev. Sci. Tech. 9 (1998) 9.
76. M.Kimanieta./Journal of solid state Chemistry 226(2015)320-325
77. L.Adijanto et al./Journal of Solid State Chemistry 190 (2012) 12-17
78. E. STEVELER Thèse de l'Université de Lorraine 2012.
79. [Jinkai Li a , Ji-Guang Li a,b, and Yoshio Sakka b, International Journal of Materials Science and Engineering Vol. 1, No. 1 June 2013
80. Zhu Q, Li J-G, Li X D, Sun X D and Sakka Y 2011 Sci. Technol. Adv. Mater. 12 055001,
81. Zhu Q, Li J-G, Ma R Z, Sasaki T, Yang X J, Li X D, Sun X D and Sakka Y 2012 J. Solid State Chem. 192 229
82. Jinkai Li a , Ji-Guang Li a,b, and Yoshio Sakka b, International Journal of Materials Science and Engineering Vol. 1, No. 1 June 2013
83. Prashant K. Sharma, Manvendra Kumar, Prashant K. Singh, Avinash C. Pandey, and V. N. Singh, Properties of sol-gel derived YAG:Eu³⁺ hierarchical nanostructures with their time evolution studies, J. Appl. Phys.105 (2009) 034309
84. H. Xu, S. Kröll, Upconversion dynamics in Er³⁺ -doped YAG, Journal of Luminescence 111 (2005) 191-198
85. S. Cizauskaite, V. Reichlova, G. Nenartaviciene , A. Beganskiene ,J. Pinkas , A. Kareiva , Sol-gel preparation and characterization of gadolinium aluminate, Materials Chemistry and Physics 102 (2007) 105–110.
86. LI Yanhong, HONG Guangyan, ZHANG Yongming, DAI Caiyun, DAI Shuping, Preparation and Up conversion Luminescence of Nanocrystalline Gd₂O₃: Er³⁺, Yb³⁺, Vol.23 No.4 LI Yanhong et al: Preparation and Upconversion Luminescence of Nanocry ...
87. Hai Guo, Min Yin, Ning Dong, Mei Xu, Liren Lou, Weiping Zhang, Effect of heat-treatment temperature on the luminescent properties

- of Lu₂O₃:Eu film prepared by Pechini sol–gel method, *Applied Surface Science* 243 (2005) 245–250.
88. GIRISH H. N, BASAVALINGU B, SHAO G.-Q, SAJAN C. P, S. K. VERMA, Hydrothermal synthesis and characterization of polycrystalline gadolinium aluminum perovskite (GdAlO₃, GAP), *Materials Science-Poland*, 33(2), 2015, pp. 301-305.
89. BOUKERIKHA ALLAOUA, thèse du doctorat, Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenats (Y, Lu)₃Al₅O₁₂ activés aux ions cérium, Université de Jijel, Faculté des Sciences exactes et informatique Département de Physique en 2014.
90. Edita GARSKAITE, Natalija DUBNIKOVA, Arturas KATELNIKOVAS, Jiri PINKAS and Aivaras KAREIVA, SYNTHESSES AND CHARACTERISATION OF Gd₃Al₅O₁₂ AND La₃Al₅O₁₂ GARNETS, *Gd₃Al₅O₁₂ and La₃Al₅O₁₂ Garnets* **321**.
91. Li Li, Xingli Zhang, Xiantao Wei, Guangchuan Wang, and Changxin Guo, Near-Infrared to Visible Up conversion in Tm³⁺ and Yb³⁺ Codoped Lu₂O₃ Nanocrystals Synthesized by Hydrothermal Method, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol. 14, 4313–4319, 2014.
92. Takahiro Inoue • Takaaki Morimoto • Yoshimichi Ohki, Experimental observations on the crystalline structures of YAlO₃ single crystal at high temperatures, *Appl. Phys. A* (2015) 119:1423–1429.
93. Guodong Xia, Shengming Zhou, Junji Zhang, Sumei Wang, Hong Wang, Jun Xu, Sol–gel combustion synthesis and luminescence of Y₄Al₂O₉:Eu³⁺ nanocrystals, *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 2979–2982.
94. G. Zatoryb , A. Podhorodecki, J. Serafin' czuk , M. Motyka , M. Banski , J. Misiewicz , N.V. Gaponenko, Optical properties of Tb and Eu doped cubic YAlO₃ phosphors synthesized by sol–gel method, *Optical Materials* 35 (2013) 2090–2094.
95. Jun SUDA, Osamu KAMISHIMA, Kohhei HAMAOKA y, Ichirou MATSUBARA y, Takeshi HATTORI and Tsutomu SATO, The First-Order Raman Spectra and Lattice Dynamics for YAlO₃ Crystal, *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 72, No. 6, June, 2003, pp. 1418–1422
#2003 The Physical Society of Japan.

96. Cuikun Lin, Cuimiao Zhang, Jun Lin, Sol-gel derived Y₂O₃ as an efficient bluish-white phosphor without metal activator ions, *Journal of Luminescence* 129 (2009) 1469–1474
97. Single-crystal Raman spectra of YAlO₃ and GdAlO₃: comparison to several orthorhombic ABO₃ perovskites
98. K. N. P. Kumar, J. Tranto, J. Kumar, and J. E. Engell, “Pore-Structure Stability and Phase Transformation in Pure and M-Doped (M = La, Ce, Nd, Gd, Cu, Fe) Alumina Membranes and Catalyst Supports,” *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, 266–70 (1996).

