

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 :

**Synthèse et étude des propriétés physiques des matériaux
inorganiques de la famille des grenats**

Présenté par :

CHOUMANE Selma

Soutenu le 17 / 11 / 2022 devant le jury composé de :

F. BOUAMRA	MCA, U.S.D. Blida1	Présidente
K. M'HAMMEDI	MCB, U.S.D. Blida1	Examinatrice
B. BOUTAHRAOUI	MCB, U.S.D. Blida1	Encadreur

Blida 1-2021/2022-

ملخص

يعتمد هذا العمل على تطوير و توصيف عقيق الايتريوم و الالمنيوم $Y_3 Al_5 O_{12}$ من خلال طريقتين مختلفتين للكيمياء الرطبة ، و هما طريقة صول-جل و الترسيب المشترك ، من المحاليل لنترات المعادن و حمض الستريك كعامل معقد في التركيب بواسطة طريقة صول-جل و بيكرينات الامونيوم كعامل ترسيب في التركيب بطريقة الترسيب المشترك. تم تكليس المادة التي تم الحصول عليها بواسطة مسار صول-جل عند 600 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة و 1100 درجة مئوية لمدة ساعتين ، و عند 1100 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة بالنسبة لطريقة الترسيب المشترك ، مع منحدر 5 درجات مئوية في الدقيقة لكلتا الطريقتين.

يظهر عقيق الايتريوم و الالمنيوم المصنع باستخدام طريقة الترسيب المشترك طور بلوري نقي نسبيا من $Y_3 Al_5 O_{12}$ ، مع حجم حبيبات ادق يبلغ 38.47 نانومتر ، اما المادة التي تم تصنيعها باستخدام طريقة الصول-جل فنتج عنها طور اخر الى جانب الطور المستهدف. يظهر التحليل بواسطة التحليل الطيفي FT-IR ان العينات تقدم نطاقات تتوافق مع روابط Al-O و Y-O ، مما يؤكد تكوين YAG.

الكلمات المفتاحية: عقيق الايتريوم و الالمنيوم، صول-جل، الترسيب المشترك.

RESUME

Ce travail est basé sur l'élaboration et la caractérisation de grenat d'yttrium et d'aluminium $Y_3 Al_5 O_{12}$ par deux voies différentes de chimie douce, à savoir la méthode sol-gel et la Co-précipitation, à partir des solutions correspondantes de nitrates métalliques et l'acide citrique comme agent complexant dans la synthèse par voie sol-gel et l'hydrogénocarbonate d'ammonium comme agent précipitant dans la synthèse par la méthode Co-précipitation.

Le matériau obtenu par la voie sol-gel a été calciné à 600°C pendant 1heure et 1100°C pendant 2 heures, et pour la méthode Co- précipitation à 1100°C pendant 1heure, avec une rampe de montée et de descente correspondant à 5°C/min pour les deux méthodes.

Le grenat d'yttrium et d'aluminium synthétisé à l'aide de la méthode de Co-précipitation a donné une phase cristalline relativement pure de $Y_3 Al_5 O_{12}$, de taille des grains plus fine de l'ordre de 38.47 nm faisant que le matériau synthétisé à l'aide de la voie sol-gel a donné la phase YAM en état de trace en plus de celle ciblée. L'analyse par spectroscopie FT-IR a montré alors, que les échantillons présentent des bandes correspondant aux liaisons Al-O, Y-O confirmant la formation de YAG.

Mots clés : YAG, Sol-gel, Co- précipitation.

ABSTRACT

This work is based on the elaboration and characterization of yttrium aluminum garnet $Y_3Al_5O_{12}$ by two different wet chemistry routes, namely the sol-gel method and the Co-precipitation, starting from the corresponding solutions of metal nitrates and citric acid as complexing agent in the synthesis by sol-gel route and ammonium hydrogen carbonate as precipitating agent in the synthesis by Co-precipitation method.

The material obtained by the sol-gel route was calcined at 600°C for 1 hour and 1100°C for 2 hours and for the Co-precipitation method at 1100°C for 1 hour, with a rising and falling ramp corresponding to 5°C/*min* for both methods.

The yttrium aluminum garnet synthesized using the Co-precipitation method yielded a relatively pure crystalline phase of $Y_3Al_5O_{12}$, with a finer grain size of the order of 38.47 nm making the material synthesized using the sol-gel route yield the trace YAM phase in addition to the targeted one. FT-IR spectroscopy analysis showed then, that the samples show bands corresponding to Al-O, Y-O bonds confirming the formation of YAG.

Key words: YAG, Sol-gel, Co-precipitation

REMERCIEMENT

Avant toute chose, je remercie الله le tout puissant, pour m'avoir donné la volonté, le courage, la capacité, la patience durant ces longues années d'étude.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire **LASICOM** (laboratoire des surfaces, interfaces et couches minces) de faculté des sciences de l'université Saad Dahleb Blida 1.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Mr BOUTAHRAOUI Belkacem**, maitre de conférences B à l'université de Blida 1, je le remercie pour la qualité de son encadrement qui a été stimulant et encourageant. Merci pour votre rigueur, votre précision, votre disponibilité durant notre préparation de ce mémoire et votre expérience m'ont inspirée, notamment dans la mise en forme du document.

Je remercie ensuite l'ensemble des membres du jury: Madame **F. BOUAMRA**, maitre de conférences A à l'université de Blida 1 pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce travail et je tiens à lui exprimer ma respectueuse considération; Madame **K.M'HAMMEDI**, maitre de conférences B à l'université de Blida 1 de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinatrice de cette mémoire, me permettant ainsi de bénéficier de son expertise. Je la remercie d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et pour le temps qu'elle a consacré à juger ce travail.

Je remercie aussi tous les autres membres du laboratoire **LASICOM** : Monsieur **M.DERBAL**, Monsieur **B. REKIK**, Monsieur **A. BOUMEDIENNE**, Madame **S. OUIR**, Madame **H. OULD ARAB** et tous les enseignants qui m'encadrent pour tout leur soutien et conseils pendant ces deux années d'études.

Je tiens à remercier chaleureusement les doctorants, **I. LANEZ**, **N. NAIMI**, **N. BOUCHLAGHEM** et **K. KOUACI** pour leur aide, encouragement et le soutien.

Je tiens à remercier avec cœur, mes très chers parents, mes frères et ma sœur. Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir, que Dieu bénisse notre union et vous garde pour moi. Comme il n'est pas possible de citer tous les noms, je termine par un merci global.

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIERES	4
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	6
INTRODUCTION GENERALE	10
1. ETAT DE L'ART	12
1.1 Généralités sur les oxydes mixtes	12
1.1.1 Les grenats	12
1.1.2 Diagramme de phase binaire Y_2O_3 - Al_2O_3	12
1.1.3 Les différentes phases	14
1.1.3.1 La phase grenat $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)	14
1.1.3.2 La phase pérovskite $YAlO_3$ (YAP)	16
1.1.3.3 La phase monoclinique $Y_4Al_2O_9$ (YAM)	18
1.2 Les voies de synthèse de la matrice YAG	18
1.2.1 Réaction à l'état solide	18
1.2.2 Procédés par chimie douce	19
1.2.2.1 Synthèse par combustion	19
1.2.2.2 Voies hydrothermale et solvothermale	20
1.2.2.3 Synthèse par Co-précipitation	22
1.2.2.4 Voie sol-gel	24
1.3 Domaines d'applications de la matrice YAG	27
1.3.1 Les diodes électroluminescentes blanches	28
1.3.2 Imagerie médicale	30
1.3.3 Dispositifs de visualisation ou d'éclairage	31
1.3.4 Matrice hôte de choix pour les lasers	31
2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	33
2.1 Les étapes de la synthèse	33
2.1.1 Le matériel utilisé dans la synthèse	33
2.1.2 Les produits utilisés dans les deux méthodes de synthèse	36
2.1.3 Réalisation de la synthèse	38
2.1.3.1 La préparation de nitrate d'yttrium ($Y(NO_3)_3$)	38
2.1.3.2 Synthèse de composé $Y_3Al_5O_{12}$ par voie sol-gel	38
2.1.3.3 Synthèse de composé $Y_3Al_5O_{12}$ par la méthode Co-précipitation	43

2.2 Techniques de caractérisation	49
2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	50
2.2.1.1 Principe	50
2.2.1.2 Détermination de la taille moyenne des cristallites "La méthode de Scherrer"	51
2.2.1.3 Description du diffractomètre RX utilisé	52
2.2.1.4 L'identification structurale	53
2.2.2 Le microscope électronique à balayage (MEB)	54
2.2.2.1 Principe de microscope électronique à balayage (MEB)	54
2.2.2.2 Description de microscope électronique à balayage (MEB) utilisé	55
2.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	56
2.2.3.1 Principe	56
2.2.3.2 Appareillage	56
2.2.3.3 Description du spectrophotomètre (FT-IR) utilisé	57
2.2.3.4 Avantages de (FTIR)	58
3. RESULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION	59
3.1 Description des poudres $Y_3Al_5O_{12}$ obtenues par les deux méthodes de synthèse	59
3.2 Résultats de la diffraction des rayons X (DRX)	60
3.2.1 Formation des phases	60
3.2.1.1 Le composé $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisée par voie sol-gel sans aération	61
3.2.1.2 Le composé $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisée par la voie sol-gel avec circulation d'air.	64
3.2.1.3 Le composé $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisée par la méthode Co-précipitation	66
3.2.2 Taille moyenne des cristallites	67
3.2.3 Calcul des paramètres de maille	69
3.2.4 Calcul de la densité	71
3.3 Résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB)	72
3.4 Résultats de la spectroscopie Infrarouge FT-IR	76
CONCLUSION	80
REFERENCES	82

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	(a) Grenat démantôide, (b) Grenat pyrope.	12
Figure 1.2	Diagramme binaire du système $Y_2O_3-Al_2O_3$	13
Figure 1.3	Schéma d'une maille cubique du YAG avec représentation des différents polyèdres de coordination : (a) site octaédrique, (c) site dodécaédrique et (d) site tétraédrique.	14
Figure 1.4	Polyèdre de coordination rencontré dans la matrice YAG.	15
Figure 1.5	Deux représentations de la structure pérovskite idéale la symétrie octaédrique du site de l'ion B est mise en évidence.	17
Figure 1.6	Direction des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.	17
Figure 1.7	Photo de l'autoclave de 1L.	21
Figure 1.8	Dispositif expérimental de la méthode hydrothermale.	21
Figure 1.9	Schématization des étapes de formation du gel.	25
Figure 1.10	Schéma simplifié du procédé Sol-Gel.	26
Figure 1.11	Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel.	27
Figure 1.12	Association de DELs de couleurs pour obtenir une lumière blanche.	28
Figure 1.13	Spectres d'émission schématisant l'association d'une DEL (bleue ou UV) et de matériaux luminescents afin d'obtenir une lumière blanche	29
Figure 1.14	Schéma de fonctionnement d'une diode blanche.	29
Figure 1.15	Photographie d'une diode blanche réalisée à partir d'une diode bleue et de $YAG:Ce^{3+}$.	30
Figure 1.16	Spectre d'émission d'une diode blanche commerciale basée sur la combinaison d'une diode bleue et du matériau luminescent $YAG:Ce^{3+}$.	30
Figure 1.17	Image radiographique de la main de Mme Röntgen prise en 1895.	31
Figure 2.1	La balance de type Sertorius Basic.	33
Figure 2.2	Agitateur thermique de type Hotplate stirrer.	34

Figure 2.3	Le pH mètre utilisé.	34
Figure 2.4	Mortier et pilon en agate.	35
Figure 2.5	Etuve de type CARBOLITE PN60.	35
Figure 2.6	(a) Régulateur de la gamme EUROTHERM (b) Four cylindrique de type CARBOLITE.	36
Figure 2.7	Creuset en alumine.	36
Figure 2.8	Précurseurs utilisés pour la synthèse d' $Y_3Al_5O_{12}$ par les deux méthodes.	37
Figure 2.9	Les solutions aqueuses intervenant dans la synthèse par la voie sol-gel.	39
Figure 2.10	Formation du gel.	40
Figure 2.11	le gel sec obtenu et l'étape de broyage.	40
Figure 2.12	Profil thermique de séchage par la méthode de Sol-gel.	41
Figure 2.13	Profil thermique de calcination par la méthode de Sol-gel.	42
Figure 2.14	Schéma de protocole de synthèse de poudre $Y_3Al_5O_{12}$ par la méthode sol-gel.	43
Figure 2.15	les solutions aqueuses intervenant dans le procédé de Co-précipitation.	44
Figure 2.16	dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de YAG par Co-précipitation inverse.	45
Figure 2.17	Formation de suspension blanche.	45
Figure 2.18	Variation du pH de la suspension en fonction du volume de solution de sels métalliques ajouté pour vitesse d'addition 5ml/min.	46
Figure 2.19	Les étapes de filtration, lavage et mesure de pH.	47
Figure 2.20	Profil thermique de séchage par la méthode de Co-précipitation.	47
Figure 2.21	Profil thermique de calcination par la méthode de Co-précipitation.	48
Figure 2.22	Schéma de protocole de synthèse de poudre $Y_3Al_5O_{12}$ par la méthode Co-précipitation.	49
Figure 2.23	Représentation schématique de la diffraction des rayons X par un cristal (loi de Bragg).	50

Figure 2.24	Schéma représente la largeur à mi-hauteur.	52
Figure 2.25	Diffractomètre à rayons X Rigaku SmartLab SE.	52
Figure 2.26	Exemple d'un traitement du spectre DRX d'une poudre du $Y_3Al_5O_{12}$ par logiciel X'pert High score plus.	54
Figure 2.27	Principe de fonctionnement du MEB.	55
Figure 2.28	Microscope électronique à balayage QUANTA 650.	56
Figure 2.29	Principe de fonctionnement de la spectroscopie FT-IR.	57
Figure 2.30	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR/ATR) Thermo Nicolet NEXUS 670_CRTSE.	58
Figure 3.1	les poudres YAG synthétisé par la méthode : (a) Sol-gel sans aération (b) Sol-gel avec circulation d'air (c) Co-précipitation.	60
Figure 3.2	Diffractogramme des rayons X de $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisé par la voie sol-sel sans aération.	61
Figure 3.3	Diffractogramme des rayons X de $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisé par la voie sol-gel avec circulation d'air.	64
Figure 3.4	Diffractogramme des rayons X de $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisé par la méthode Co-précipitation.	66
Figure 3.5	Images MEB du composé $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisée par la voie sol-gel avec débit d'air à différentes échelles de grossissement : (a) $100\mu m$ (b) $1\mu m$.	73
Figure 3.6	Images MEB du composé $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisée par la méthode de co-précipitation à différentes échelles de grossissement : (a) $5\mu m$ (b) $4\mu m$ (c) $2\mu m$ (d) 500 nm.	76
Figure 3.7	Spectres FT-IR de $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisés par les méthodes de sol-gel et Co-précipitation.	78
Tableau 1.1	Principales caractéristiques et propriétés physiques et chimiques du YAG.	16
Tableau 2.1	les produits utilisés dans la préparation de grenat d'yttrium et d'aluminium.	37
Tableau 2.2	les masses et les masses molaires des précurseurs.	38
Tableau 3.1	Phases présentes et valeurs de 2θ correspondants dans l'échantillon élaboré par la voie sol-gel et calcinée sans débit d'air.	63

Tableau 3.2	Phases présentes et valeurs de 2θ correspondants dans l'échantillon élaboré par la voie sol-gel et calcinée avec circulation d'air.	65
Tableau 3.3	Phases présentes et valeurs de 2θ correspondants dans l'échantillon élaboré par la méthode de Co-précipitation.	67
Tableau 3.4	Tailles des cristallites des poudres de $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisé par les méthodes ; sol-gel et Co-précipitation.	69
Tableau 3.5	Indexation des pics de l'échantillon synthétisé par Co-précipitation et de deux échantillons synthétisés par la vois sol-gel.	71

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le grenat d'aluminium et d'yttrium $Y_3Al_5O_{12}$ (en anglais Yttrium Aluminium Garnet, noté YAG) est utilisé dans plusieurs domaines pour ses exceptionnelles propriétés, telles que sa grande stabilité chimique, ses bonnes propriétés optiques ainsi que sa grande résistance au fluage thermique en haute température [1].

Aujourd'hui, matériau principalement utilisé pour les lasers car très sollicité dans les domaines industriel, médical et militaire, le $Y_3Al_5O_{12}$ est un bon candidat pour la fabrication des matrices inertes pour le retraitement des déchets radioactifs et la transmutation d'éléments radioactifs à longue durée de vie.

La matrice YAG peut être facilement dopée par plusieurs ions de terres rares. C'est ce qui permet de produire des émissions dans la gamme allant de l'infrarouge à l'ultra-violet.

Le dopage de cette matrice par les ions du cérium notée YAG : Ce^{3+} est très largement utilisée pour la fabrication des tubes à rayons cathodiques, les écrans à émission de champ, les scintillateurs et les écrans électroluminescents [2-4].

Actuellement, l'application la plus importante du YAG : Ce^{3+} est son utilisation en tant que luminophore jaune dans les diodes blanches [5]: son rôle étant de transformer une partie du rayonnement bleuâtre émis par une diode, en fluorescence jaune pour produire de la lumière blanche par la combinaison des deux rayonnements de la diode bleue et celle du luminophore. Il faut noter de plus, que les matériaux scintillateurs sont utilisés pour la détection des particules de hautes énergies dans un large domaine d'application comme l'imagerie médicale, la physique des hautes énergies, la sécurité, etc.

Il existe un très grand nombre de voies de synthèse référencées dans la littérature permettant de synthétiser des matrices aluminates. La méthode la plus couramment utilisée est celle qui permet d'obtenir le produit désiré en une seule étape, celle dite de « la voie solide ».

Ce procédé de synthèse présentant malheureusement plusieurs inconvénients. En effet, pour obtenir des phases de YAG pure, particulièrement exempte d'impuretés ou de phases parasites telles que YAP ou YAM, il est nécessaire de chauffer le mélange des poudres à des températures supérieures à $1600^{\circ}C$ pendant plusieurs heures [6]. Un tel traitement

thermique engendre des particules de tailles importantes, qui introduit une étape de broyage nécessaire. Il en résulte alors, une apparition de défauts et d'impuretés au niveau de la surface des particules. De plus, plusieurs cycles de broyage-mélange-calcination sont souvent indispensables pour obtenir la phase pure engendrant l'augmentation de défauts ou d'impuretés au sein du produit cristallisé final.

Ce sont ces phénomènes qui induisent une diminution de la brillance et par conséquent l'efficacité lumineuse des dits matériaux [7].

Aussi, afin de synthétiser des matrices grenat à basse température, de nombreuses voies de synthèse dites par « chimie douce » ont été développées, telle que la Co-précipitation, la combustion, les méthodes sol-gel, etc....

Dans toutes ces méthodes de synthèse chimique par voie humide, la formation de la phase pure peut être accélérée, car impliquant un mélange d'éléments au niveau atomique et des températures de calcination plus basses ou il est possible, en plus, d'avoir une taille de particule contrôlée, une morphologie et une amélioration de la surface spécifique.

Le présent travail étant essentiellement basé sur la synthèse et la caractérisation de matériaux grenat d'aluminium et d'yttrium $Y_3Al_5O_{12}$ dont le processus de synthèse adopté est la méthode sol-gel et la méthode Co-précipitation, fait que notre manuscrit est composé de trois chapitres :

Le premier introduit un rappel bibliographique sur les grenats, le diagramme de phase binaire $Y_2O_3-Al_2O_3$ associé aux propriétés physico-chimiques de la phase grenat du YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) ainsi que les différentes voies de synthèse pour la matrice (YAG) référencées dans la littérature et les domaines d'applications de ce type des matériaux.

Le second, quant à lui, décrit les étapes adoptées pour la synthèse du composé $Y_3Al_5O_{12}$ par voie sol-gel et par la méthode de Co-précipitation, ainsi que la description des différentes méthodes d'analyse et de caractérisations physico-chimiques.

Enfin, le troisième et dernier présentera les résultats obtenus lors des différentes caractérisations physiques des échantillons de $Y_3Al_5O_{12}$ menée par analyse structurale par des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR).

Une conclusion générale scellera les principaux résultats obtenus durant le parcours de notre travail.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les grenats, ensuite nous allons voir une description générale sur les voies de synthèse pour la matrice YAG référencées dans la littérature, ainsi que leurs domaines d'application.

1.1 Généralités sur les grenats

1.1.1 Les grenats

Les grenats sont utilisés en joaillerie depuis des milliers d'années. En ces temps anciens, ils étaient connus sous le nom d'escarboucle ou de gemme rouge.

A l'origine, les grenats constituaient un groupe de minéraux silicatés naturels utilisés comme pierres précieuses. Il existe de nombreuses compositions dans ce groupe telles que $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ (Pyrope) ou $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ (Démantoïde); mais dont les éléments chimiques peuvent varier et ainsi influencer la couleur des grenats.

Les grenats forment maintenant une large gamme de composés inorganiques autant naturels que synthétiques. Ce sont des matériaux de symétrie cubique ayant la formule générale $A_3B_2C_3O_{12}$ où A, B et C sont des cations à différents sites de symétrie. Leurs propriétés physiques sont étroitement liées à leur composition et structure [8].

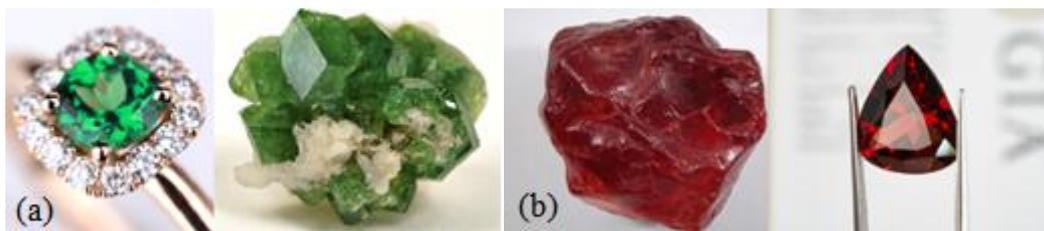


Figure 1.1: (a) Grenat démantoïde (b) Grenat pyrope

1.1.2 Diagramme de phase binaire Y_2O_3 - Al_2O_3

Le système aluminium-yttrium présente deux phases oxydes stables, l'alumine Al_2O_3 et l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , ainsi que trois phases intermédiaires : le YAG (Yttrium Aluminium Grenat, de formule $Y_3Al_5O_{12}$) est la phase cristalline la plus connue de ce système. Le YAP (Yttrium Aluminium Pérovskite orthorhombique, de formule $YAlO_3$) est également très

étudiée pour ses applications dans ce domaine, et le YAM (Yttrium Aluminium Monoclinique, de formule $Y_4Al_2O_9$) est le moins connu.

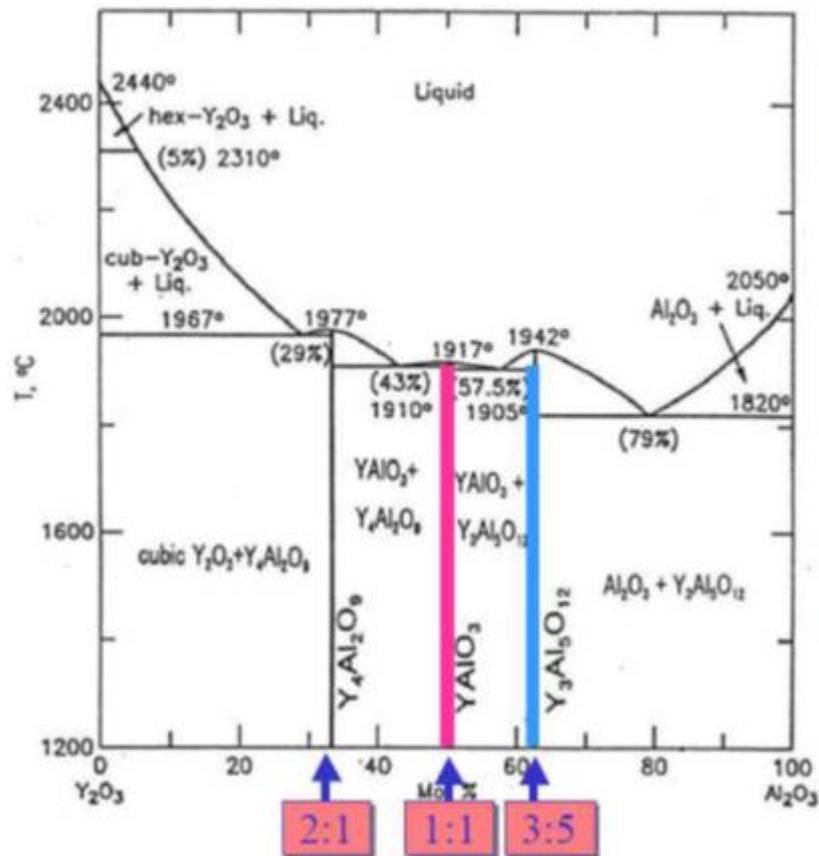
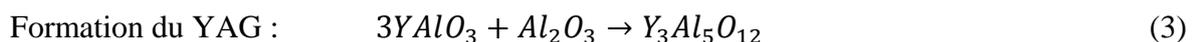
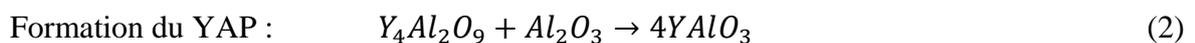
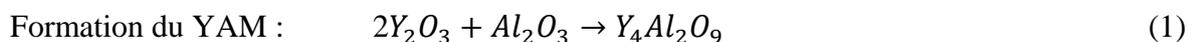


Figure 1.2 : Diagramme binaire du système Y_2O_3 - Al_2O_3

D'après le diagramme binaire du système Y_2O_3 - Al_2O_3 (Figure 1.2), les phases YAM, YAP et YAG sont formées successivement par les réactions suivantes :



Beaucoup d'études ont porté sur la stabilité des phases du système Y_2O_3 - Al_2O_3 en fonction de la température. Quel que soit l'aluminate d'yttrium considéré, la fusion est de type congruent à des températures de l'ordre de 1900°C environ. De plus, ils ne possèdent aucune transformation allotropique. Le grenat d'aluminium et d'yttrium (YAG) apparaît stable de la

température ambiante à sa température de fusion. En ce qui concerne la pérovskite d'aluminium et d'yttrium (YAP), des incertitudes subsistent. En effet, certains auteurs considèrent que le YAP est métastable, d'autres stables à de hautes températures (entre 1835 et 1875°C [10], au-delà de 1800°C ou à partir de 1200°C. Par ailleurs, Abell a déterminé que le YAP et le YAM se décompose au-dessous de 1300°C en formant la phase YAG et une phase inconnue dénommée X [9-13].

1.1.3 Les différentes phases

1.1.3.1 La phase Grenat $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)

a. La structure cristalline

La structure cristalline du grenat possède une symétrie cubique centrée de groupe d'espace $Ia\bar{3}d$, et la figure 1.3 montre la structure du cristal de $Y_3Al_5O_{12}$ [7,14].

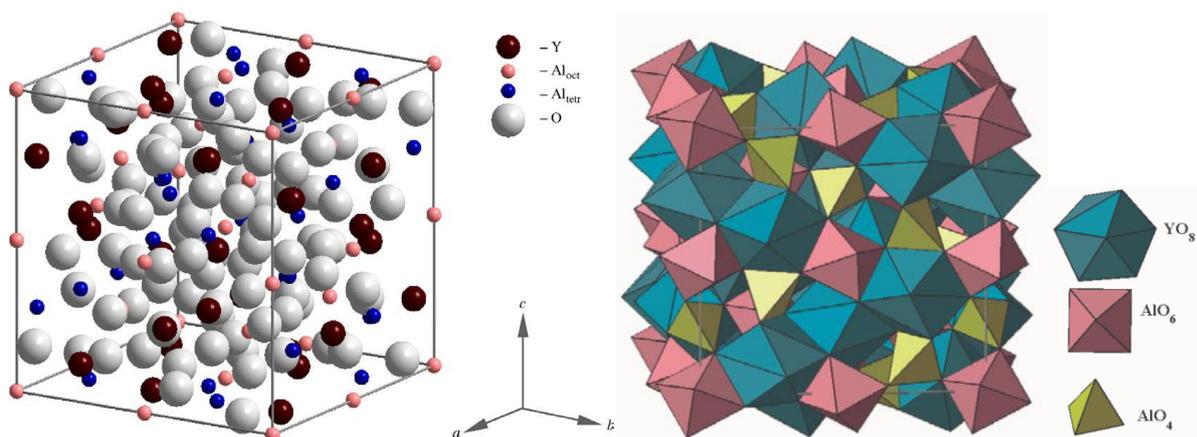


Figure 1.3 : Schéma d'une maille cubique du YAG avec représentation des différents polyèdres de coordination : (a) site octaédrique, (c) site dodécaédrique et (d) site tétraédrique.

Sa maille contient huit unités de formule, soit 160 ions. Le réseau d'ions oxygène laisse apparaître trois types de sites interstitiels qui sont tous occupés par les cations métalliques :

- 24 sites dodécaédriques (huit voisins oxygène) appelés sites c
- 16 sites octaédriques appelés site a
- 24 sites tétraédriques appelés site d.

Tandis que les ions yttrium occupent les sites dodécaédriques, possédant ainsi huit voisins, les ions aluminium se partagent les deux autres types de site. Ainsi, 60% des ions aluminium occupent les sites tétraédriques alors que les 40% restants se trouvent dans les sites

octaédriques [15]. La représentation d'un polyèdre de coordination rencontré dans la matrice YAG est présentée à la Figure 1.4 :

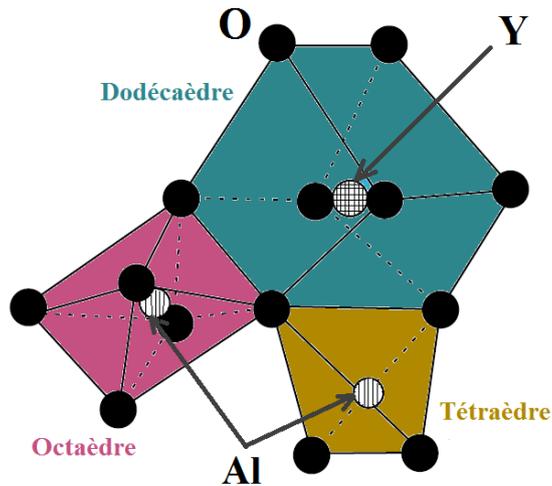


Figure 1.4 : Polyèdre de coordination rencontré dans la matrice YAG.

Une autre manière de voir la structure est de considérer l'enchaînement des trois types de sites. Les sites octaédriques échangent six arêtes avec les dodécaèdres alors que chaque tétraèdre n'en échange que deux. Enfin chaque dodécaèdre échange deux arêtes avec les tétraèdres, quatre avec les octaèdres et quatre avec les autres dodécaèdres [16].

La structure cubique du YAG est stable de la température ambiante jusqu'à la température de fusion où le matériau fond de manière congruente à 1942°C [17].

b. Les propriétés physico-chimiques du $Y_3Al_5O_{12}$

Cet aluminat présente des propriétés physico-chimiques très intéressantes à savoir une grande stabilité chimique, une bonne résistance mécanique et de sa bonne conductivité (tableau1). La diffusion de la lumière par les joints de grains est fortement réduite car la symétrie cubique de ce matériau lui confère un caractère isotrope, il est donc très favorable aux applications optiques. De plus, l'isotropie du coefficient d'expansion thermique dans cette structure n'entraîne aucune contrainte mécanique supplémentaire aux joints de grains.

Les principales caractéristiques et propriétés physiques et chimiques d'un monocristal de YAG sont regroupées dans le tableau 1.1 :

Tableau 1.1 : Principales caractéristiques et propriétés physiques et chimiques du YAG [18]

Caractéristiques et propriétés physiques et chimiques du YAG	
Système cristallin	Cubique Ia $\bar{3}$ d
Paramètre de maille	12,01 Å
Densité	4,55 g/cm ³
Masse molaire	593,7 g/mol
Volume de maille	1729 Å ³
Température de fusion	1965 °C
Coefficient de dilatation	6,14 x 10 ⁻⁶ m/K
Conductivité thermique	11,2 W/m.K
Chaleur spécifique Cp	0,59 J/g.K
Résistance aux chocs thermiques	800-1100 W/m
Diffusivité thermique	0,041 cm ² /s ²
Module d'Young	335 GPa
Dureté Mohs	8,5
Energie de phonons	700 cm ⁻¹
dn/dT à 1060nm (variation de l'indice de réfraction en fonction de la température)	8,9 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Indice de réfraction à 628nm	1,8347
Fenêtre de transmission	0,24-6 µm

1.1.3.2 La phase Pérovskite YAlO₃ (YAP)

Le YAP, de structure pérovskite, possède des paramètres physiques et spectroscopiques proches de ceux du YAG mais ne présente pas les mêmes propriétés de symétrie. Il est anisotrope ce qui conduit à des transitions électroniques polarisées [20].

Les Pérovskites forment une famille de composés isostructuraux (formule générale ABX₃). Elle doit son nom au minéral CaTiO₃, avec lequel a été découvert ce type de structure. La structure « Pérovskite idéale » est cubique (groupe d'espace Pm $\bar{3}$ m) et contient une unité de formule par maille. Cette structure est formée d'un empilement compact d'unité ABO₃ de type cubique à faces centrées, où l'ion B entre en insertion dans les octaèdres d'anions X (souvent des ions d'oxygènes) (Figure 1.5); les cations A sont en coordination cuboctaédrique (12 voisins). Pratiquement toutes les pérovskites de terres rares connues sont des oxydes.

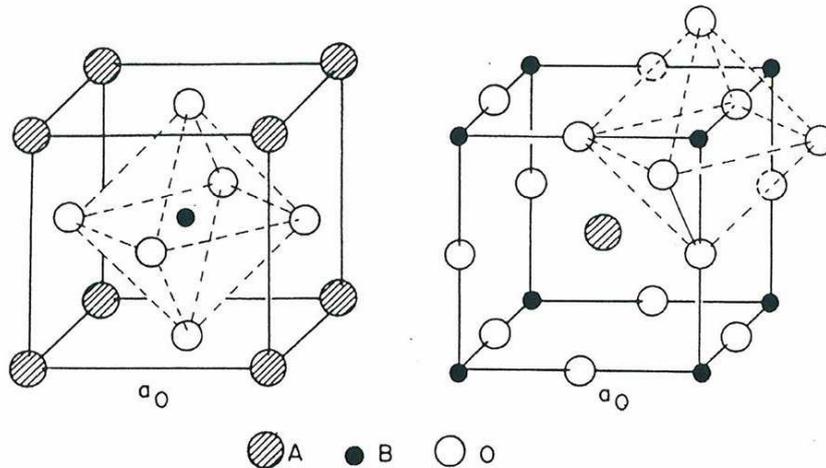


Figure 1.5 : Deux représentations de la structure pérovskite idéale la symétrie octaédrique du site de l'ion B est mise en évidence [21].

Les cations de terre rare ont un rayon ionique relativement grand, ils occupent généralement le site A. De plus, ces ions sont pour la plupart stables seulement à l'état trivalent. La formule générale devient alors $R^{3+}B^{3+}O_3$. La structure cubique idéale est fréquemment distordue.

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétries du nouveau système cristallin [63]. Ces directions sont les suivantes (figure 1.6) :

- Les 3 axes d'ordre 4 (A_4) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 (A_2) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 (A_3) dans la phase rhomboédrique.

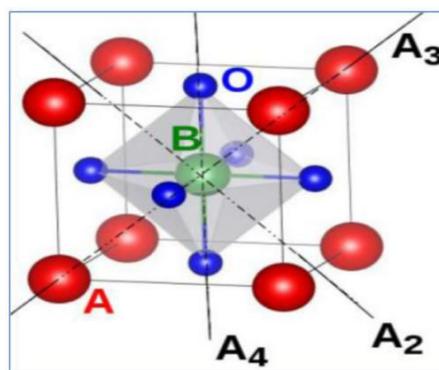


Figure 1.6 : Direction des déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.

Le groupe d'espace est alors $Pbnm$ et comprend 4 unités de formule par maille, dont les paramètres sont $a \sim b \sim \sqrt{2} \cdot a_0$ et $c \sim 2a_0$ où a_0 est le paramètre de la maille cubique idéale.

Les pérovskites de terre rare de structure orthorhombique ont leurs paramètres de maille a et c ainsi que le volume de la maille, qui décroissent avec le rayon ionique de l'ion de terre rare. En vertu du phénomène de contraction lanthanidique, cette évolution se fait dans sens de l'augmentation du numéro atomique des terres rares. Dans le même temps, b augmente.

Le $YAlO_3$ a une densité de 5.35 g/cm^3 , et ses paramètres de maille sont les suivants : $a=5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ (groupe d'espace $Pnma$) [62].

1.1.3.3 La phase monoclinique $Y_4Al_2O_9$ (YAM)

C'est la phase la moins étudiée des trois. D'après la fiche ICDD 98-008-0040, elle appartient au groupe d'espace $P2_1/c$ (14). La maille contient alors 4 unités de formule et ses paramètres sont les suivants : $a = 11.1 \text{ \AA}$, $b = 10.5 \text{ \AA}$, $c = 7.4 \text{ \AA}$ et $\alpha=90^\circ$, $\beta=108,85^\circ$, $\gamma=90^\circ$ et sa densité est de 4.39 g/cm^3 .

Dans sa structure cristalline, les ions Al^{3+} sont coordonnés avec quatre ions O^{2-} en sites tétraédriques. Ces sites sont reliés entre eux par paire en partageant un ion O^{2-} . Ces paires se combinent ensuite avec les ions Y^{3+} en formant une structure en couches [22].

D'après Aroa morán-ruiz et al [23], YAM présente une transformation de phase thermique réversible, d'une phase monoclinique à basse température à une phase monoclinique à haute température, à 1377°C . Ici nous rapportons la synthèse et la caractérisation de nouveaux oxydes basés sur des aluminates RE, $Ln_4Al_2O_9$ ($Ln= Y, Sm, Eu, Gd, Tb$). La méthode de combustion a été utilisée pour préparer des analogues de YAM pour étudier leur microstructure, leur stabilité structurale, leur diffusivité thermique et leur comportement d'expansion thermique.

1.2 Les voies de synthèse de la matrice YAG

Il existe un très grand nombre de voies de synthèse référencées dans la littérature et permettant de synthétiser des matrices aluminates.

Cette partie va être consacrée aux différentes voies de synthèses décrites dans la littérature pour la synthèse de la matrice YAG. Nous commencerons dans un premier temps par une description de la méthode de la réaction à l'état solide et différents procédés dits de chimie douce développée plus récemment, avant de poursuivre par une description plus détaillée des procédés utilisés dans notre travail (co-précipitation et sol-gel).

1.2.1 Réaction à l'état solide

La méthode la plus couramment utilisée, qui permet d'obtenir le produit désiré en une seule étape, est la voie solide. Cette technique classique, consiste à faire réagir à très haute température ($\sim 1600^\circ\text{C}$), pendant plusieurs heures, les oxydes métalliques correspondants (Y_2O_3 , Al_2O_3 et l'oxyde de terre rare généralement RE_2O_3 dans le cas de dopage).

Cette voie de synthèse a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre. Cependant, les températures de calcination relativement élevées pour obtenir une phase pure et bien cristallisée entraînent généralement des morphologies hétérogènes à gros grains ne permettant pas une mise en forme facile des matériaux sous forme de revêtements homogènes. De plus, il engendre un faible coût de par la nature des réactifs mis en jeu, c'est pourquoi c'est le protocole le plus utilisé en milieu industriel [24].

Ce procédé de synthèse présente plusieurs inconvénients. Pour obtenir des phases de YAG pure, notamment exempte d'impuretés ou de phases parasites telles que YAP ou YAM, il est nécessaire de chauffer le mélange de poudres à des températures supérieures à 1600°C et ce pendant plusieurs heures (dizaines d'heures) [25].

Un tel traitement thermique engendre des particules de tailles importantes, ce qui rend nécessaire une étape de broyage. Il en résulte l'apparition de défauts et d'impuretés à la surface des particules. De plus, plusieurs cycles de broyage-mélange-calcination sont souvent nécessaires pour obtenir la phase pure ce qui ne fait qu'augmenter la présence de défauts ou d'impuretés au sein du produit cristallisé final.

Afin de synthétiser des matrices grenat à basse température sans avoir à recourir à des processus de broyage néfastes à ses propriétés physiques, de nombreuses voies de synthèse dites par « chimie douce » ont été développées. Ces voies de synthèse s'effectuent à plus basse température et permettent de synthétiser des matériaux de morphologie contrôlée plus homogènes en termes de distribution et de tailles de cristallites.

1.2.2 Procédés par chimie douce

Nous pouvons classer les procédés de chimie douce utilisés pour synthétiser les matrices grenat en plusieurs catégories selon la nature des précurseurs utilisés, le solvant employé et les conditions de synthèse (pH, pression...). En effet, ce sont ces paramètres qui conditionnent la nature des réactions mises en jeu lors de la synthèse à savoir réaction de combustion, de polymérisation, de substitution chimique ou encore de précipitation.

1.2.2.1 Synthèse par combustion

La synthèse dite par combustion est considérée comme une voie de synthèse efficace, simple et économique [26]. Elle ne nécessite aucun acide ni base pour hydrolyser les sels correspondants, et les étapes de lavage, filtration, séchage et calcination peuvent être supprimées, ce qui économise considérablement l'énergie et le temps.

Dans cette voie de synthèse les précurseurs utilisés sont généralement des nitrates, précurseurs relativement répandus et bon marché. Elle est basée sur une réaction d'oxydoréduction entre ces nitrates et un carburant organique tels que l'urée, la glycine, ou un carbohydrazide [27-29]. Cette réaction exothermique, très vigoureuse, entraîne une germination explosive qui consomme la plus grande partie des réactifs et conduit alors à des poudres ultrafines. C'est pourquoi elle est souvent utilisée pour élaborer des nanoparticules, notamment dans le cadre de l'élaboration de matériaux luminescents [30, 31]. La taille de ces particules dépend de la température de la flamme qui engendre la réaction et du rapport nitrate/carburant organique.

Cette voie de synthèse a été utilisée pour élaborer des nano poudres de YAG dopées par les ions Eu^{3+} , Ce^{3+} ou encore Tb^{3+} dont les propriétés de luminescence ont été étudiées [32]. Ce procédé met en œuvre une flamme dont la température peut atteindre près de 1600°C [30]. Il est donc difficile de quantifier la température de début de cristallisation des poudres de YAG élaborées par cette technique. Ces matériaux présentent une grande porosité ce qui constitue l'inconvénient majeur de cette technique [30]. En effet, des études [32], ont montré que cette méthode à haute température conduit à des matériaux moins efficaces en termes de rendement lumineux par rapport aux matériaux synthétisés par voie solide. De plus, les risques d'explosion peuvent limiter l'exploitation de cette méthode à l'échelle industrielle [30].

Les procédés de synthèse décrits précédemment permettent l'obtention des matrices grenats dopées de formulation $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ à des températures généralement beaucoup plus basses que la température requise pour la voie classique (réaction à l'état solide). Toutefois, cette température reste de l'ordre de 900°C (pour obtenir une cristallisation convenable). Afin d'abaisser encore cette température, les voies hydrothermale et solvothermale ont été développées. [7]

1.2.2.2 Voies hydrothermale et solvothermale

Ces voies de synthèse sont caractérisées par un traitement thermique à faible température sous pression dans un autoclave (Figure 1.7) contenant une solution aqueuse composée d'oxydes ou d'hydroxydes, cette solution étant généralement à l'état supercritique. La première étape

est similaire à celle du procédé de co-précipitation ; les précurseurs utilisés le plus fréquemment sont des nitrates et des chlorures [33-35].



Figure 1.7 : Photo de l'autoclave de 1L.

Dans le cas de la voie hydrothermale, la solution aqueuse obtenue après précipitation est introduite dans un autoclave sous pression et portée à 400°C et 30 MPa. Après filtration et séchage du résidu, la phase YAG est produites possèdent une bonne homogénéité chimique et géométrique [36].

Cette méthode de synthèse mène directement aux poudres d'oxydes avec une distribution granulométrique étroite évitant l'étape de calcination et ceci à basse température (<350°C). Elle présente d'autres avantages supplémentaires tels que les faibles couts d'instrumentation.

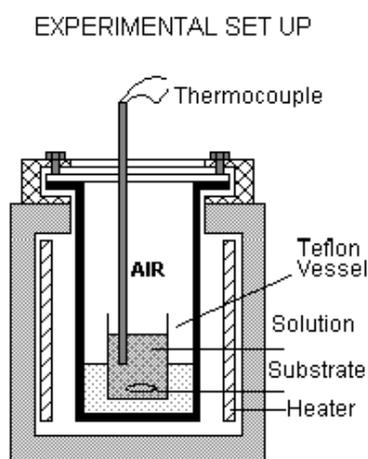


Figure 1.8: Dispositif expérimental de la méthode hydrothermale [37]

La voie solvothermale diffère de la voie hydrothermale par la nature de la solution introduite dans l'autoclave et par conséquent par les conditions de température et de pression utilisées.

La méthode solvothermale est réalisée sous pression autogène. Autrement dit, la pression est gouvernée par la nature du mélange réactionnel présent dans le tube en téflon et par le volume occupé par ce mélange dans ce procédé, la température de synthèse est inférieure à 200°C et le coût de production est faible [38].

Le principal avantage de synthèse par ces méthodes et l'obtention des matrices YAG à basse température (~300-600°C) [39]. Cependant, tout comme le procédé de Co-précipitation, il ne conduit qu'à des matériaux sous forme de poudres.

L'attrait pour cette méthode est dû aux divers avantages qu'elle présente :

- L'utilisation de températures inférieures à celles utilisées dans les méthodes traditionnelles ou sol-gel et un taux de dépôt relativement élevé.
- La possibilité de préparer des phases qui sont stabilisées sous pression et à températures élevées.
- Homogénéité.
- Obtention des particules ultrafines qui ne nécessitent pas le broyage.

Cette méthode a des inconvénients suivants :

- Formation de poudres uniquement.
- le temps de réaction.
- les conditions de la température et de la pression.
- les conditions de pH du milieu... [40].

La synthèse solvo-thermique, par exemple, nécessite l'utilisation d'un autoclave et des pressions d'environ 70-175 MPa, tandis que les poudres synthétisées par combustion entraînent des inhomogénéités chimiques et une agglomération des particules en raison du chauffage local intense. En revanche, les synthèses par sol-gel et co-précipitation peuvent être peu coûteuses et sont plus susceptibles de donner des poudres de YAG homogènes.

1.2.2.3 Synthèse par Co-précipitation

La co-précipitation est la première méthode de synthèse de nanoparticules développée par R.Massart dans les années 80, elle est l'une des techniques la plus utilisée dans la synthèse des oxydes mixtes cette technique a mis en évidence que les propriétés des matériaux synthétisés par cette méthode se trouvent nettement améliorées telles que le magnétisme, la supraconductivité et la semi-conductivité [40, 41].

La méthode par co-précipitation met en jeu plusieurs cations métalliques et un agent précipitant qui est le plus généralement de l'AHC (NH_4HCO_3) ou de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) noté AW.

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

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

La méthode par co-précipitation peut être réalisée :

- Par **voie directe** : ajout d'une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques.
- Par **voie inverse** : ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant. [20]

Concernant les cations d'yttrium et d'aluminium, Palmero et al. [42] ont mis en évidence qu'une poudre de YAG peut être synthétisée directement par décomposition thermique d'un précurseur obtenu par précipitation de sels de nitrates tandis que l'utilisation de sels chlorures conduits à la formation de la phase intermédiaire YAP au cours de la décomposition du précurseur. Chiang et al.[43] font les mêmes observations lors de l'élaboration de YAG à partir de nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) et de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). En effet, lors de l'utilisation de précurseurs nitrates, la phase YAG est directement formée au cours de la calcination (à partir de 850 °C) tandis que pour des précurseurs sulfates, la formation de YAG passe par la formation de phases intermédiaires, YAM et YAP, et n'a lieu qu'à partir de 1000 °C. Quelle que soit la nature des sels métalliques utilisés, leur pureté est au minimum de 99,9 % pour les cations d'yttrium et 98 % pour les cations d'aluminium.

Afin d'obtenir du YAG sans phases secondaires, les sels métalliques doivent être introduits dans les proportions stœchiométriques en respectant le ratio $\text{Y}:\text{Al} = 3:5$.

De la même manière, le choix de l'agent précipitant est déterminant. Le plus généralement est hydrogénocarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3) noté l'AHC, l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) noté AW [20] et l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

1.2.2.4 Voie sol-gel

Le procédé sol-gel a été découvert en 1845 par le chimiste français J. J. Ebelmen, mais ce procédé n'a pas été exploité avant le milieu du 20ème siècle. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 pour la fabrication de rétroviseurs par la société allemande Schott-Glaswerke. La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, c'est-à-dire à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Elle permet la synthèse d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations : monolithes, films minces, fibres optiques, poudres. Cette grande diversité a rendu ce procédé très attractif dans plusieurs domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les détecteurs, les guides d'ondes optiques [44].

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation de solution-gélification. En effet, le sol est constitué d'une dispersion stable de particules solides au sein d'un liquide, la taille de ces particules, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. Ce sol se transforme en un gel, après un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse-condensation), le plus souvent à température ambiante [45] (figure 1.9). Le gel est défini comme un système bi-phasique (solide-liquide) et constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant (eau, alcool), avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable. Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals.

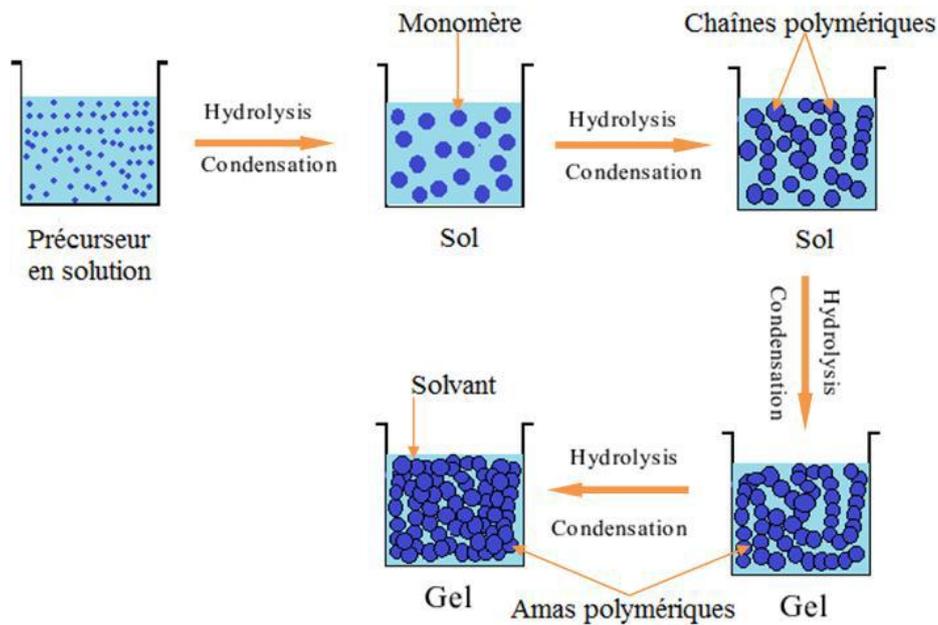


Figure 1.9 : Schématisation des étapes de formation du gel.

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel). La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont [46] :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux nanométriques.
- **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir des alcoxydes métalliques, d'acétates ou de carboxylates dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure 1.10.

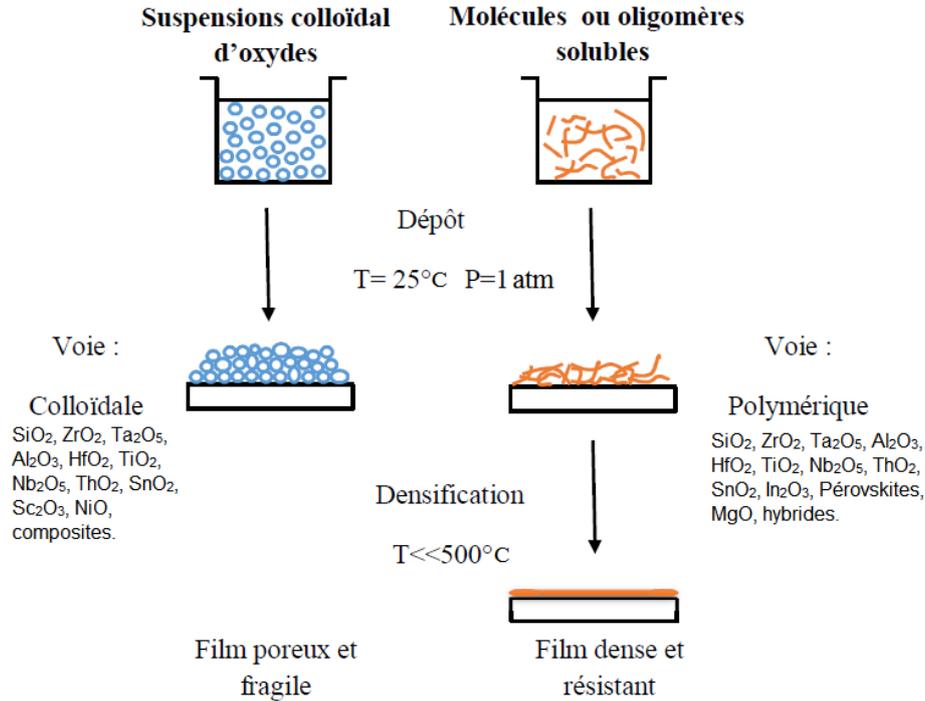


Figure 1. 10 : Schéma simplifié du procédé Sol-Gel. [46]

Les matériaux préparés par cette méthode présentent une grande pureté chimique, une très bonne homogénéité, une haute densité, de grande surface spécifique. La taille de grain peut être inférieure à 50 nm et des températures d'élaboration faibles.

À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes. Dans le cas d'un séchage supercritique, le gel donne un « aérogel », structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas d'un séchage classique, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité très importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent, finalement, à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un « xérogel », les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels.

La figure 1.11 nous montre les principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel :

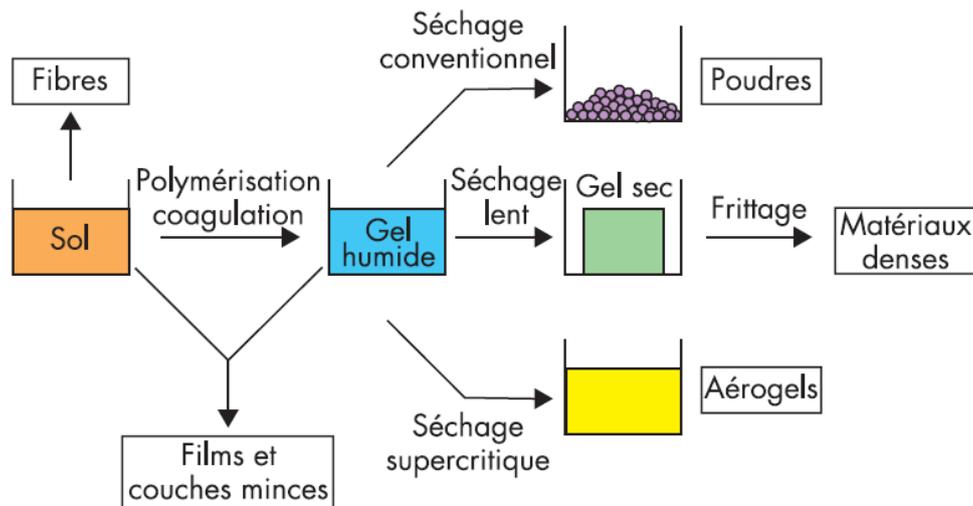


Figure 1.11 : Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel

Une étape de traitement thermique est nécessaire pour obtenir le produit cristallisé ; le traitement thermique permet d'éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans le sol. Et permet également de densifier le matériau et éventuellement de le cristalliser dans la phase désirée.

La synthèse de $Y_3Al_5O_{12}$ par la voie sol-gel met en jeu plusieurs cations métalliques et un agent complexant qui est le plus généralement de l'acide citrique ($C_6H_8O_7$), glycine ($C_2H_5NO_2$) et acide éthylène diamine tétra-acétique ($C_{10}H_{16}N_2O_8$).

Le principe de cette méthode consiste à disposer des sels précurseurs (des nitrates, des chlorures et /ou des sulfates) dans un solvant organique (généralement dans l'eau) pour former un réseau d'oxyde, cette méthode est composée de plusieurs étapes : formation d'une solution colloïdale par hydrolyse via condensation des particules de sol, en un réseau tridimensionnel (3D) formant un gel, un vieillissement puis un séchage et calcination [47]. La poudre obtenue présente une pureté élevée et des températures de cristallisation plus basses (800 °C-1100 °C) comparées aux poudres obtenues par les autres méthodes de synthèse, En revanche, la forte agglomération des poudres conduit, après frittage, à des matériaux massifs présentant une densité plus faible [48]. Donc les conditions de traitement est nécessaire pour la production de YAG nanocristallin fin présentant peu d'agglomération.

1.3 Domaines d'applications de la matrice YAG

Le développement technologique actuel conduit les industriels à utiliser des matériaux de plus en plus performants, le grenat d'aluminium et d'yttrium $Y_3Al_5O_{12}$ (en anglais Yttrium Aluminium Garnet, noté YAG) à l'heure actuelle un matériau intéressant et prometteur pour

ses propriétés et ces applications ; qui a été utilisé dans plusieurs domaines grâce à ses exceptionnelles propriétés, à savoir : très résistant à la température utilisée dans des applications de hautes énergies, propriétés mécaniques et chimique stables, non biréfringent et disponible avec une grande homogénéité optique et une surface de très bonne qualité, excellent matériau dans la fabrication de substrats et fenêtres optiques dans les domaines de fréquences UV-IR [49].

1.3.1 Les diodes électroluminescentes blanches

L'obtention d'une lumière blanche par association de DELs de couleurs peut être réalisée à l'aide de diodes rouges, vertes et bleues comme l'illustre le schéma de la figure 1.12. Le spectre d'émission global s'étend sur l'ensemble du domaine du visible ce qui montre que la couleur produite est proche du blanc. La lumière blanche peut également être obtenue à partir de deux DELs bleue et jaune (on parle de « méthode Schubert ») ou à partir de plus de trois DELs, ce qui permet, là encore, de couvrir une grande partie du domaine du visible.

Parmi les solutions envisagées pour obtenir une lumière blanche à partir de DELs, l'association de diodes est celle qui conduit au rendement lumineux le plus important et celle qui offre l'éventail de couleurs le plus large grâce à une grande versatilité [7].

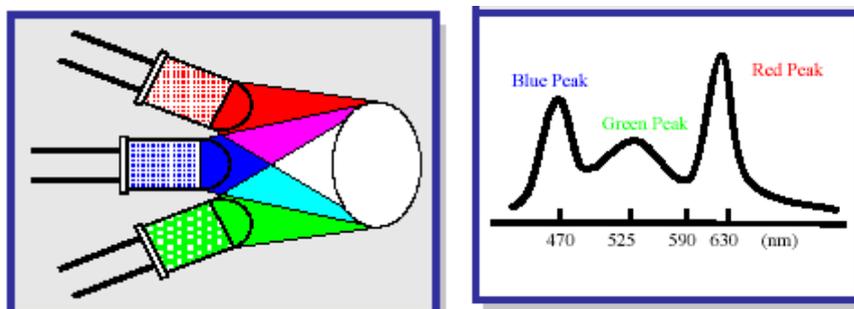


Figure 1. 12 : Association de DELs de couleurs pour obtenir une lumière blanche [35].

Cependant, le fait d'associer plusieurs DELs multiplie le coût de l'appareillage et entraîne des problèmes de maintenance en raison notamment de conditions d'utilisation différentes pour chaque type de DELs (intensité, durées de vie...). Enfin, cette solution présente l'inconvénient de fournir une lumière dont la couleur varie selon l'angle auquel se place le « spectateur ». Par conséquent, d'autres solutions ont été envisagées pour obtenir la lumière blanche, en combinant par exemple une seule diode avec un ou plusieurs matériaux luminescents [7].

La figure 1.13 illustre les méthodes basées sur cette association (diode + luminophore) les plus communément rencontrées.

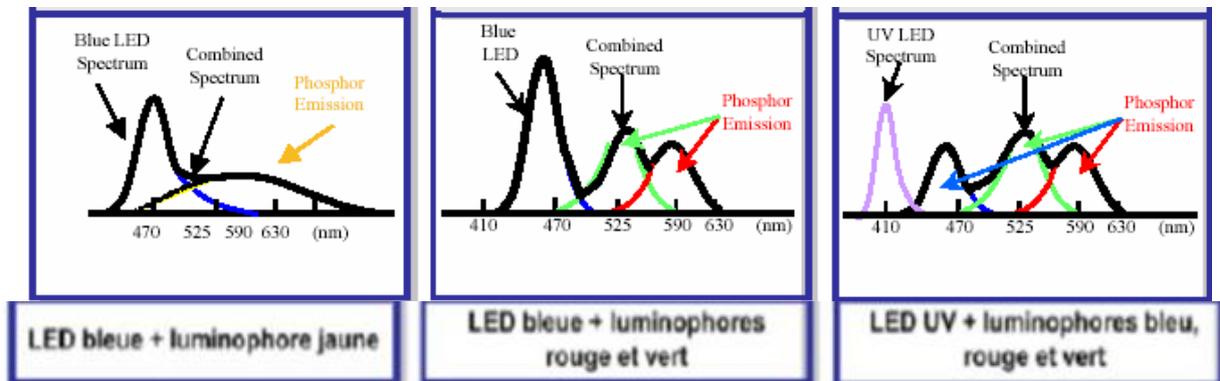


Figure 1. 13 : Spectres d'émission schématisant l'association d'une DEL (bleue ou UV) et de matériaux luminescents afin d'obtenir une lumière blanche [35].

Le premier cas correspond à l'association d'une diode bleue et d'un luminophore jaune absorbant dans le bleu. Le spectre d'émission global couvre alors une grande partie du domaine du visible, produisant ainsi une lumière proche du blanc comme l'illustre le schéma représenté à la figure 1.14.

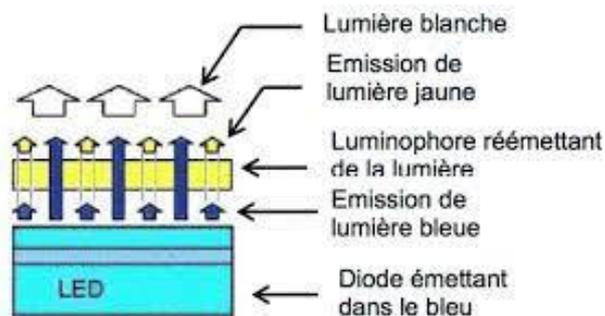


Figure 1. 14 : Schéma de fonctionnement d'une diode blanche.

C'est sur ce principe que sont basées la majorité des diodes blanches commercialisées; le luminophore généralement utilisé est le $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ plus communément désigné par YAG :Ce. Ce matériau luminescent est particulièrement bien adapté à cette application car il possède une large bande d'absorption dans le bleu, caractéristique de la transition $4f \rightarrow 5d$ de l'ion Ce^{3+} dans la matrice YAG. De plus, au sein de la matrice YAG, l'émission de la

fluorescence du Ce^{3+} est décalée vers les grandes longueurs d'onde suite à l'effet du champ cristallin; en effet, tandis que le rayonnement émis par le Ce^{3+} est généralement situé dans les domaines de l'UV ou du bleu, le YAG :Ce conduit à l'émission d'un rayonnement jaune. Cette émission jaune se combine parfaitement à celle de la diode bleue pour donner la lumière blanche. La figure 1.15 montre la photographie d'une diode blanche commerciale composée d'une diode bleue et du YAG :Ce tandis que la figure 1.16 présente le spectre d'émission correspondant [7].



Figure 1. 15 : Photographie d'une diode blanche réalisée à partir d'une diode bleue et de YAG:Ce³⁺ [7].

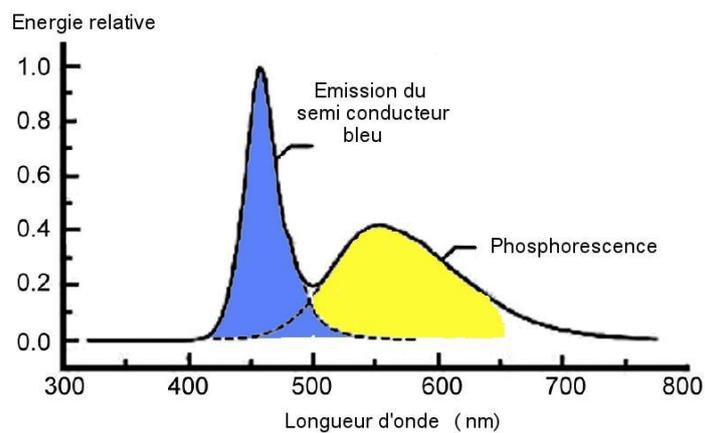


Figure 1. 16 : Spectre d'émission d'une diode blanche commerciale basée sur la combinaison d'une diode bleue et du matériau luminescent YAG :Ce³⁺ [35].

1.3.2 Imagerie médicale

La matrice YAG, du fait de ses bonnes propriétés physico-chimiques et de sa haute densité a été considérée comme un composé prometteur dans le domaine de l'imagerie médicale pour

lequel, des matériaux denses et résistant aux excitations à haute énergie sont nécessaires. Dans ce cadre, c'est principalement le dopage par l'ion Ce^{3+} qui a retenu l'attention des chercheurs car sa fluorescence sous excitation X au sein de la matrice YAG est très courte (de l'ordre de 70 ns) ce qui représente un critère indispensable pour la réalisation de clichés médicaux (voir la figure 1. 17). Toutefois, sa densité ($4,56 \text{ g/cm}^3$) est trop faible pour qu'elle soit utilisée dans les écrans destinés à l'imagerie médicale pour lesquels la couche de matériau scintillateur doit être la plus fine possible (quelques dizaines de micromètres) afin d'obtenir des clichés de haute résolution. C'est pourquoi les travaux de recherche menés dans ce domaine se sont tournés vers des matrices plus denses parmi lesquelles $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG de densité $6,7 \text{ g/cm}^3$) et plus particulièrement $LuAlO_3$ (LuAP de densité $8,34 \text{ g/cm}^3$) et $YAlO_3$ (YAP de densité $5,55 \text{ g/cm}^3$) [7].



Figure 1. 17 : Image radiographique de la main de Mme Röntgen prise en 1895.

1.3.3 Dispositifs de visualisation ou d'éclairage

La matrice YAG constitue un matériau intéressant pour les dispositifs de visualisation ou d'éclairage. En particulier, dopée par des ions Tb^{3+} ou Eu^{3+} , elle conduit à l'émission de couleurs saturées de forte brillance dans le vert et dans le rouge respectivement ce qui en fait un matériau approprié pour les écrans de télévisions à tube cathodique ou les écrans plats à effet de champ (Field Emission Display). Récemment, le $YAG:Tb^{3+}$ a également été retenu en tant que matériau luminescent dans les thermomètres à fibre optique utilisés dans des conditions extrêmes (température, interférences électromagnétiques...) ou à des endroits inaccessibles [7].

1.3.4 Matrice hôte de choix pour les lasers

La découverte de Geusic et al.[51] qui ont mis en évidence dans les années 60 l'effet laser de certains grenats dopés par l'ion néodyme. D'abord utilisé sous forme de monocristaux de YAG:Nd³⁺ élaborés par la méthode de Czochralski, ce matériau a ensuite été élaboré sous forme de céramiques transparentes obtenues par réaction solide entre précurseurs oxydes puis mise sous pression des poudres obtenues. L'utilisation des céramiques conduit à des temps de production plus courts que ceux exigés par la production de monocristaux et, grâce au passage par des solutions solides, permet une plus grande versatilité des lasers obtenus (en particulier leur profil spectral). L'utilisation de la matrice YAG:Nd³⁺ s'est rapidement généralisée du fait de ses nombreux avantages : c'est un matériau peu cher (si l'on compare aux autres matériaux utilisés dans ce type d'applications) qui nécessite peu de maintenance et qui est facilement incorporable dans de petits dispositifs commerciaux. Son émission dans le proche infra-rouge (1064 nm) a permis son application dans de nombreux domaines parmi lesquels la chimie analytique ou encore la médecine. On peut citer par exemple, l'utilisation de cristaux de YAG:Nd³⁺ dans les dispositifs de spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif avec prélèvement par ablation laser ou encore dans des lasers destinés à réparer les tissus ou traiter les blessures.

D'autre part, à partir des années 1990, d'autres types de lasers émettant dans l'infrarouge (1600-2900 nm) à base de YAG: Er³⁺ ont été développés et utilisés dans des domaines variés tels que la chimie, la médecine (en particulier la chirurgie esthétique) ou encore comme outil de mesures des distances¹⁶⁰. Récemment, suite au développement des lasers pompés par des diodes¹⁶¹, un intérêt certain s'est porté sur les matériaux dont le gain serait plus important que le YAG:Nd³⁺ par exemple. Notons également l'emploi de la matrice YAG:Ho³⁺ dans certains lasers infrarouges (émission vers 2000 nm) utilisés dans le domaine de la chirurgie médical d'oeil [7].

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre décrit dans un premier temps, une description des matériels, et les produits chimiques utilisés pour préparer le composé $Y_3Al_5O_{12}$. Ensuite, nous allons décrire les différentes étapes adoptées pour la synthèse de ce composé par deux méthodes à savoir la Co-précipitation et la voie sol-gel. Enfin, nous présenterons les différentes techniques employées pour l'analyse de nos échantillons telles que la Diffraction de Rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).

2.1 Les étapes de la synthèse

2.1.1 Le matériel utilisé dans la synthèse

- Balance

Pour peser les poudres, nous avons utilisé une balance électronique de précision 3 chiffres après la virgule de type de Sertorius Basic (Figure 2.1), elle nous donne des résultats très précis avec un temps de stabilisation très rapide.



Figure 2.1: La balance de type Sertorius Basic.

- Agitateur thermique magnétique

Nous avons utilisé un agitateur thermique magnétique de type Hotplate Stirrer avec vitesse de 60-1500rpm et température plus de 380°C (Figure 2.2).

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



Figure 2.2 : Agitateur thermique de type Hotplate stirrer.

- Le pH mètre

Un pH-mètre est un appareil fréquemment électronique donnant la possibilité de la mesure du pH d'une solution aqueuse. Le pH-mètre est le plus souvent constitué d'un boîtier électronique donnant la possibilité de l'affichage de la valeur numérique du pH et deux électrodes, l'une standard dont le potentiel est constant et connu (appelée électrode de référence), l'autre à potentiel variable (fonction du pH, appelée électrode de verre). Ces deux électrodes peuvent être combinées ou séparées (Figure 2.3).

Son fonctionnement est basé sur le rapport qui existe entre la concentration en ions H_3O^+ (définition du pH) et la différence de potentiel électrochimique qui s'établit dans le pH-mètre une fois plongé dans la solution étudiée.



Figure 2.3 : Le pH mètre utilisé.

- Mortier

Le mortier est un récipient permettant de broyer des matières que l'on veut transformer en pâte ou en poudre grâce à l'action d'un pilon.

Les mortiers et pilons en agate sont parfaitement adaptés aux procédés de broyage, concassage et mélanges dans les laboratoires. La structure très fine de l'agate (99,9 % SiO_2) permet une action sans contamination (Figure 2.4).



Figure 2.4: Mortier et pilon en agate.

- L'étuve

L'étuve utilisée est une étuve de type CARBOLITE PN60 munie d'un régulateur Eurotherm 301 PID R38 et d'une ventilation forcée pour le contrôle de surchauffe (Figure 2.5). L'étuve est un appareil de chauffage fonctionnant le plus souvent à la pression atmosphérique et permettant d'effectuer divers traitements thermiques à température régulée, La température maximale de cette étuve est de 300°C.



Figure 2.5 : Etuve de type CARBOLITE PN60.

- Four cylindrique de type CARBOLITE

Le four utilisé est un four tubulaire résistif de type CARBOLITE. Il est constitué de deux parties séparées (Figure 2.6) :

- ✓ 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 fermé 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 avec rampe simple à la consigne et un minuteur. Le régulateur permet d'effectuer jusqu'à huit (08) programme successifs.

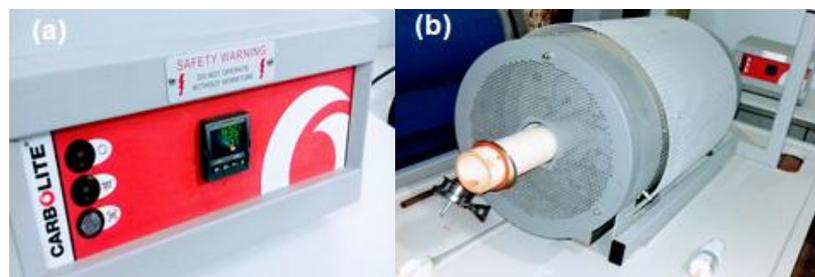


Figure 2.6 : (a) Régulateur de la gamme EUROTHERM (b) Four cylindrique de type CARBOLITE.

- Creusets

Les creusets en alumine sont généralement utilisés pour la calcination (jusqu'à 1700°C) (Figure 2.7). Ces creusets sont réutilisables, elle augmente la sensibilité et éviter toute contamination (attaque) par les produits de ses parois.



Figure 2.7: Creuset en alumine.

2.1.2 Les produits utilisés dans les deux méthodes de synthèse

Le tableau suivant (tableau 2.1) récapitule les différents produits de base de haute pureté qui sont utilisés pour la préparation de grenat d'yttrium et d'aluminium ($Y_3Al_5O_{12}$) par deux méthodes à savoir la méthode de Co-précipitation en en utilisant

l'hydrogènocarbonate d'ammonium comme agent précipitant et la voie sol-gel en utilisant l'acide citrique comme agent complexant.

Tableau 2.1 : les produits utilisés dans la préparation de grenat d'yttrium et d'aluminium.

produits	Formule brute	Pureté(%)	Fournisseur
Nitrate d'aluminium nonahydraté	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	≥ 98	Honeywell
Oxyde d'yttrium	Y_2O_3	99,999	Alfa Aesar
Hydrogènocarbonate d'ammonium	NH_4HCO_3	98,5	Biochem Chemopharma
Acide citrique	$C_6H_8O_7$	99,5	Panreac Quimica S.A.U
Acide nitrique	HNO_3	69	Loba Chemie Pvt Ltd
Éthanol	C_2H_6O	96	Biochem Chemopharma

Nous avons montré dans la figure suivante (figure 2.8) les photographies des précurseurs utilisés pour la synthèse d' $Y_3Al_5O_{12}$ par les deux méthodes.



Figure 2.8 : Précurseurs utilisés pour la synthèse d' $Y_3Al_5O_{12}$ par les deux méthodes : (a) $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, (b) Y_2O_3 , (c) NH_4HCO_3 , (d) $C_6H_8O_7$, (e) HNO_3 , (f) C_2H_6O

Le tableau 2.2 représente les masses nécessaires des précurseurs utilisées pour obtenir **1.7808 g** de grenat d'yttrium et d'aluminium $Y_3Al_5O_{12}$ par les deux méthodes d'élaboration. Les sels métalliques doivent être introduits dans les proportions stœchiométriques en respectant le ratio Y:Al = 3:5. La concentration en ions Al^{3+} est fixée à 15 mmol et celle d' Y^{3+} à 9 mmol.

Tableau 2.2 : les masses et les masses molaires des précurseurs.

$Y_3Al_5O_{12}$	Précurseurs	Masse nécessaire (g)	Masse molaire (g/mol)
	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	5,6270	375,1348
	NH_4HCO_3	18,9733	79,0555
	$C_6H_8O_7$	13,8328	192,1232
	Y_2O_3	1,0161	225,8098
	HNO_3	2,4657	63,0128

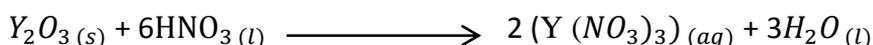
2.1.3 Réalisation de la synthèse

Nous allons maintenant décrire les différentes étapes de préparation de YAG par les deux méthodes d'élaboration (Co-précipitation et sol-gel) sous forme de poudres.

Tout d'abord, et pour les deux méthodes, nous devons préparer nitrate d'yttrium ($Y(NO_3)_3$) à partir de d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3).

2.1.3.1 La préparation de nitrate d'yttrium ($Y(NO_3)_3$)

Nous avons fait la synthèse de nitrate d'yttrium ($Y(NO_3)_3$) selon la réaction chimique suivante :



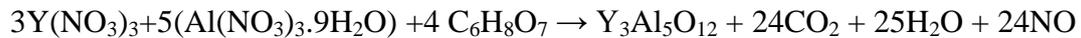
Pour préparer 9 mmol de nitrate d'yttrium ($Y(NO_3)_3$), nous pesons 1,0161g d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) poudre de concentration égale à 4,5 mmol, et nous le mettons dans un bécher contenant 1,7487 ml d'acide nitrique (HNO_3) diluée 50 %.

Le mélange de couleur blanche est agitée à 80°C pendant 1h pour dissocier l'oxyde, parce que l'oxyde d'yttrium ne se dissout pas facilement dans le HNO_3 à moins que l'acide ne soit bouillant, jusqu'à former une solution transparente et homogène.

2.1.3.2 Synthèse de composé $Y_3Al_5O_{12}$ par voie sol-gel

La deuxième méthode qui a été utilisée pour la synthèse de $Y_3Al_5O_{12}$ est la voie sol-gel, cette méthode est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation (chélatant) qui est très efficace pour la synthèse de YAG, car possèdent la propriété de chélater les métaux et former un complexe soluble et très stable, en respectant la condition acide citrique/nitrates 3:1.

Nous avons fait la synthèse de composé $Y_3Al_5O_{12}$ selon l'équation stœchiométrique suivante :



Maintenant, nous allons décrire les différentes étapes de la synthèse par cette voie.

a. Préparation des solutions

Tout d'abord, nous pesons avec précision les matières premières $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $C_6H_8O_7$. Les mêmes étapes décrites précédemment (partie 2.1.3.1), ont été répétées pour la préparation de nitrate d'yttrium ($Y(NO_3)_3$). Nous ajoutons 10ml d'eau distillée dans cette solution.

Après avoir dissout nitrate d'aluminium nonahydraté ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) dans 10ml d'eau distillée (figure 2.9), nous versons la solution des nitrates d'yttrium ($Y(NO_3)_3$) à cette solution avec une proportion stœchiométrique, puis nous laissons le mélange sous agitation pendant quelques minutes pour l'homogénéité des précurseurs.

Une fois la solution est homogène, nous ajoutons goutte à goutte l'acide citrique (agent complexant) qui a été au préalable dissout dans l'eau distillée et continuons l'agitation afin d'homogénéiser le mélange.



Figure 2.9 : Les solutions aqueuses intervenant dans la synthèse par la voie sol-gel.

b. Formation du gel

Lorsque les réactifs en solution sont complètement homogènes, nous laissons le mélange sous agitation continue à température 60-70°C pour assurer la complexation des cations, jusqu'à ce que le solvant se soit évaporé complètement, et en même temps le mélange deviendra visqueux durant trois heures environ.

Nous remarquons un dégagement de gaz de couleur brun-rouge à l'odeur âcre et piquante sous forme de bulles provient de l'intérieur de la solution aqueuse puis nous observons la formation d'un gel mousseux, visqueux de couleur jaune clair (Figure 2.10).



Figure 2.10 : Formation du gel.

Séchage

Le gel amorphe obtenu est ensuite séché dans une étuve réglée à 100°C pendant 16 heures pour éliminer l'eau ou le solvant organique qu'il contient. Une fois le précurseur complètement séché, on obtient un gel sec (xérogel) gonflé, mousseux et poreux de couleur jaune clair, nous le broyons soigneusement à l'aide d'un mortier en agate, il est collant et difficile à broyer (Figure 2.11), nous remarquons également que plus le temps de broyage est long, plus la couleur de la poudre devient de plus en plus foncée et aussi plus collante, ce qui entraîne des difficultés de broyage.

Le profil thermique de séchage par la méthode de sol-gel est représenté sur la figure 2.12.



Figure 2.11 : le gel sec obtenu et l'étape de broyage.

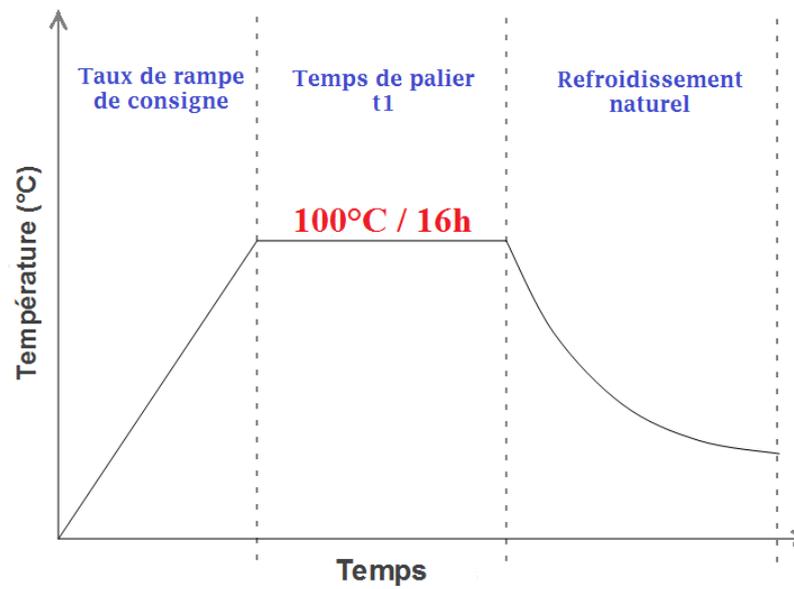


Figure 2.12 : Profil thermique de séchage par la méthode de Sol-gel.

c. Calcination

Après le broyage du gel sec (ou xérogel) qui est une poudre collante amorphe. Celle-ci est calcinée avec deux paliers à la température 600°C pendant 1heure et 1100°C pendant 2heures dans un creuset en alumine, le profil thermique de calcination par la méthode de sol-gel représenté sur la figure 2.13.

Cette étape consiste à chauffer le gel à haute température pour enlever les fonctions nitrates, entre autres.

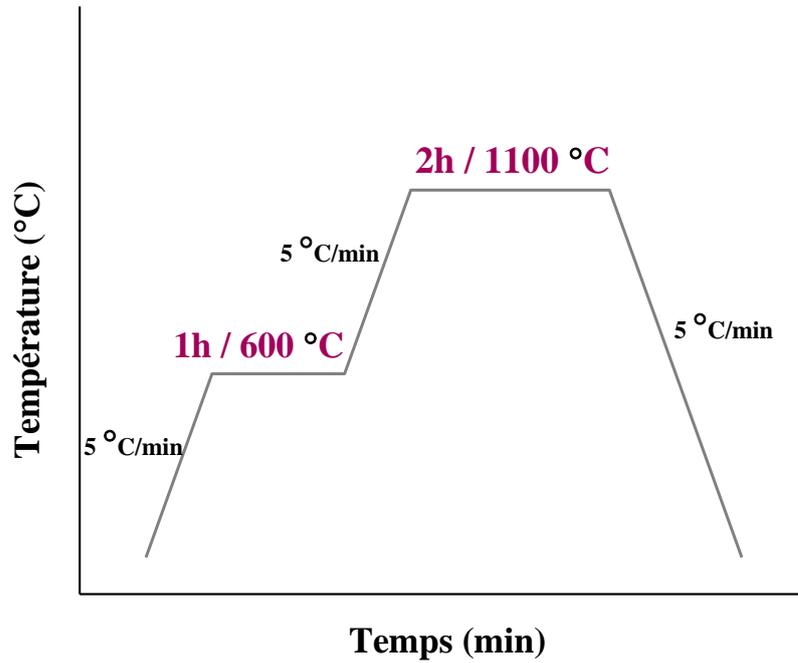


Figure 2.13 : Profil thermique de calcination par la méthode de Sol-gel.

Les poudres obtenues sont caractérisées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage (MEB) et par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).

La figure 2.14 schématise les différentes étapes de protocole de synthèse de poudres $Y_3Al_5O_{12}$ par voie sol-gel.

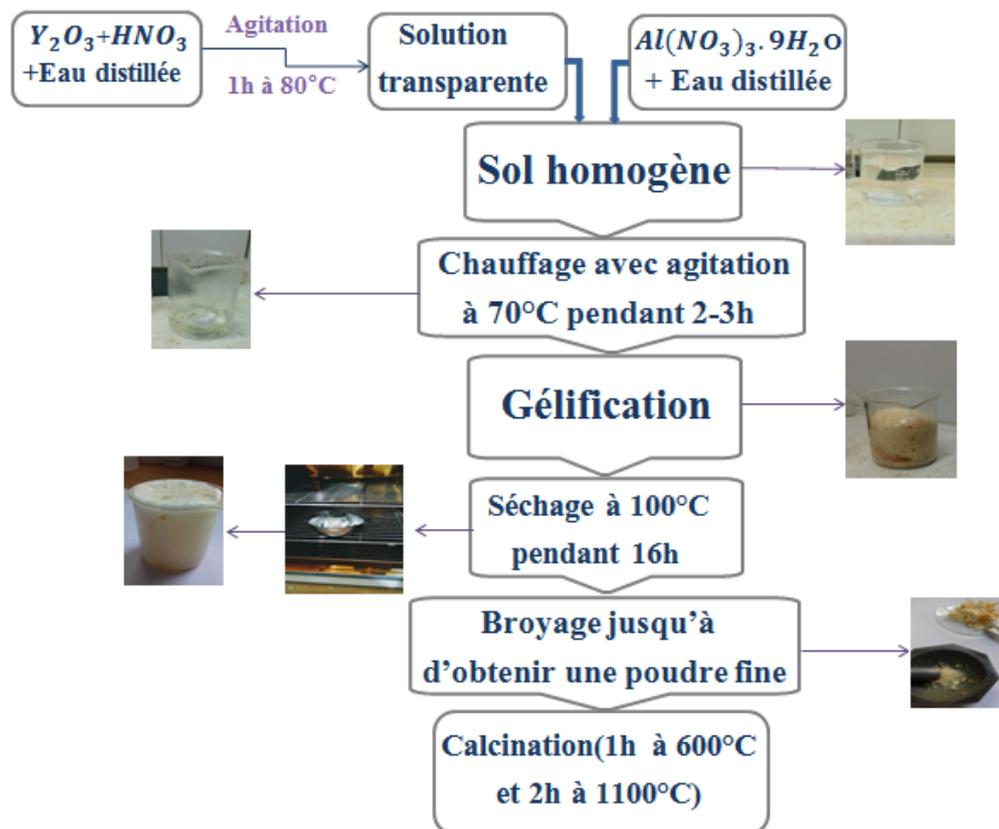


Figure 2.14 : Schéma de protocole de synthèse de poudre $Y_3Al_5O_{12}$ par la méthode sol-gel.

2.1.3.3 Synthèse de grenat d'yttrium et d'aluminium $Y_3Al_5O_{12}$ par la méthode Co-précipitation

Nous avons fait la synthèse de composé $Y_3Al_5O_{12}$ selon l'équation stœchiométrique suivante :



Nous allons maintenant décrire les différentes étapes de la synthèse par cette méthode :

a. Préparation des solutions aqueuses

Nous préparons les solutions aqueuses en respectant le ratio Y:Al = 3:5. La concentration en ions Al^{3+} est fixée à 0,15 M et celle d' Y^{3+} à 0,09 M pour un volume de 100 ml et nous les mettons sous agitation pendant quelques minutes pour l'homogénéité des précurseurs. Le pH de la solution de sels métalliques est d'environ 3.

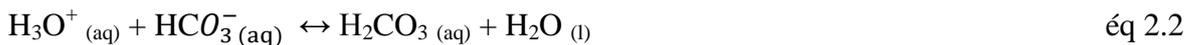
La concentration d'agent précipitant (NH_4HCO_3) est fixée à 1.5M pour un volume de 160 ml (figure 2.15), nous l'agitons pendant quelques minutes pour faire dissoudre la poudre et rendre homogène la solution aqueuse d'hydrogencarbonate d'ammonium dans un bain-

marie d'eau glacée ($T \approx 6 - 7 \text{ }^\circ\text{C}$) pour limiter la décomposition, car la température de décomposition de l'AHC étant de 36°C .



Figure 2.15 : les solutions aqueuses intervenant dans le procédé de Co-précipitation.

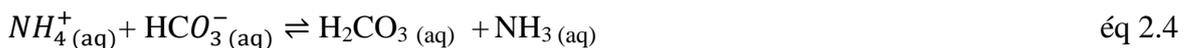
Nous ajoutons l'acide nitrique (HNO_3) dilué 50% pour régler le pH de l'agent précipitant à $\text{pH}=7,3$. L'ajout de HNO_3 provoque une déstabilisation de la solution d'agent précipitant en neutralisant une partie des ions hydrogénocarbonates (équations 2.2) qui ont été libérés par la dissolution de l'agent précipitant (équation 2.1).



La déstabilisation de la solution d'AHC s'accompagne d'un dégagement gazeux de CO_2 (équation 2.3).



après quelques secondes, le pH remonte en raison des équilibres (équations 2.4) et (équations 2.5) dans lesquels interviennent les espèces H_2CO_3 et HCO_3^- .



Le pH peut remonter jusqu'à sa valeur initiale ($\text{pH} = 8$) après quelques secondes. Par conséquent, la précipitation doit commencer immédiatement après l'ajout d'acide nitrique.

b. Formation de suspension

La méthode par Co-précipitation de type inverse est préférée à la précipitation directe car elle permet une meilleure homogénéité des cations au cours de la réaction de précipitation, nous commençons par fixer la burette graduée sur un support adapté qui permet de la maintenir parfaitement verticale. Après avoir rincé la burette, on la remplit avec le mélange des solutions aqueuses de sels précurseurs ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) comme représenté dans la figure 2.16 :

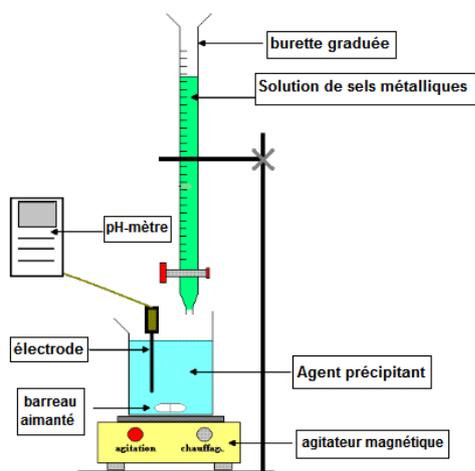


Figure 2.16 : dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de YAG par Co-précipitation inverse.

En jouant sur l'ouverture du robinet, Nous pouvons faire varier le débit du liquide et ainsi verser exactement le volume désiré (goutte à goutte). Pour notre travail, nous ajoutons la solution de sels métalliques avec ($\approx 5\text{ml/min}$) dans la solution de l'agent précipitant (NH_4HCO_3) toujours sous agitation à la température ambiante, dès les premières gouttes versées nous observons la formation d'une suspension blanche (figure 2.17).

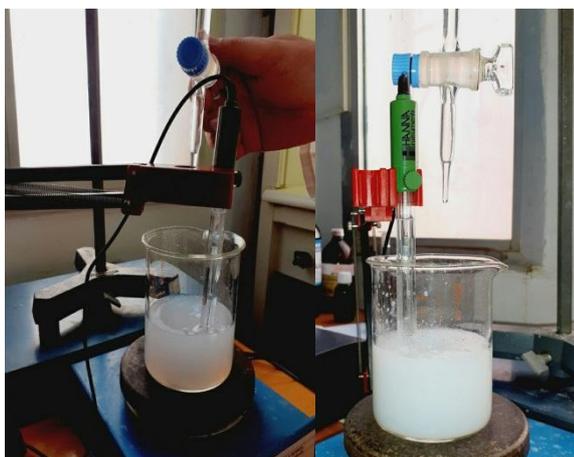


Figure 2.17 : Formation de suspension blanche

Lors d'une précipitation inverse, le pH de la solution précipitée varie en fonction de la vitesse d'addition de la solution des nitrates.

Pour un ajout de 5ml/min, nous remarquons qu'il y a une diminution du pH de la solution jusqu'à 6,93 à la fin de la précipitation. La variation du pH de la suspension au cours de l'ajout des sels métalliques dans la solution d'agent précipitant a été mesurée et les résultats sont présentés sur la figure 2.18.

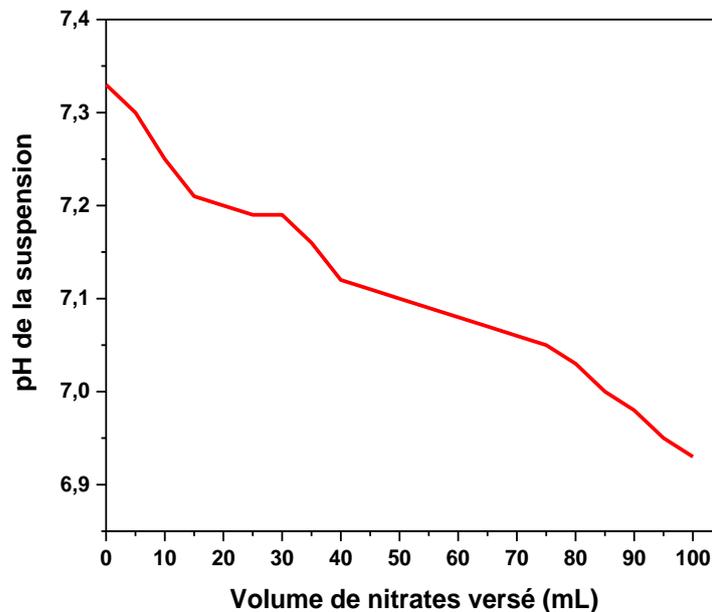


Figure 2.18 : Variation du pH de la suspension en fonction du volume de solution de sels métalliques ajouté pour vitesse d'addition 5ml/min

Lorsque tout le liquide s'écoule, nous laissons ce mélange sans agitation pendant 30-45min comme phase de maturation.

D'après la littérature [52], les précipités d'aluminium et d'yttrium peuvent prendre différentes formes :

- $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3(\text{s})$, $\text{AlO}(\text{OH})_{(\text{s})}$, $\text{AlO}(\text{OH})\text{CO}_3(\text{s})$ pour l'aluminium.
- $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$, $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3(\text{s})$ pour l'yttrium.

c. Filtration et lavage

La suspension obtenue lors de la première étape de précipitation est ensuite séparé du solvant puis lavé. La filtration permet simplement de séparer le solvant du précipité. Le lavage, quant à lui, permet l'élimination des groupements résiduels faiblement liés aux précipités tels que les ions carbonates, ammoniums, nitrates, ou encore les ions hydroxydes ; dans notre protocole nous avons fait le lavage quatre fois avec l'eau distillée et nous terminons le rinçage une fois par de l'éthanol (figure 2.19).

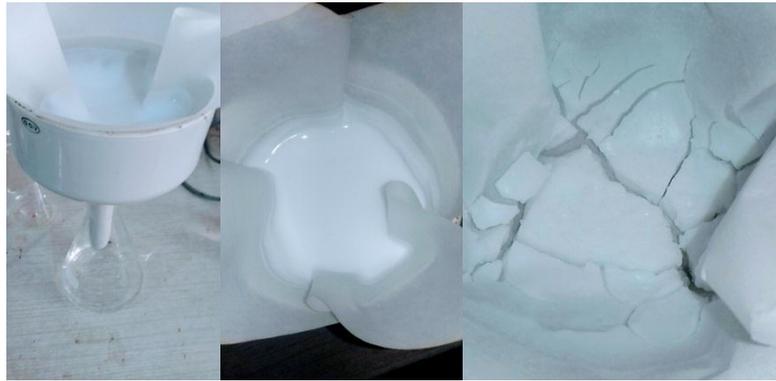


Figure 2.19 : Les étapes de filtration, lavage et mesure de pH.

d. Séchage

Le précipité obtenu après filtration et lavage est séché durant 14 h à $T=60^{\circ}\text{C}$ dans une étuve, cette étape consiste à éliminer l'eau ou le solvant organique qu'il contient, puis nous le broyons dans un mortier en agate. La poudre de couleur blanche est moins fine. Le profil thermique de séchage par la méthode de Co-précipitation est représenté sur la figure 2.20 :

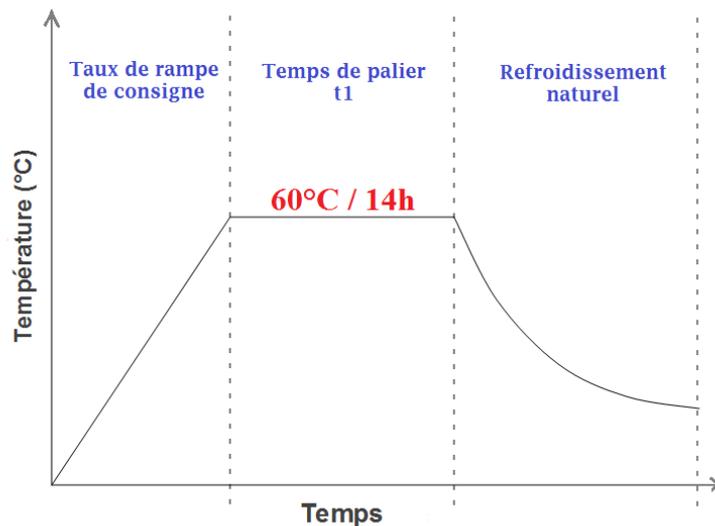


Figure 2.20 : Profil thermique de séchage par la méthode de Co-précipitation.

e. Calcination

La poudre obtenue après le broyage est une poudre amorphe, et les précipités ne sont souvent que des précurseurs de la phase oxyde recherchée et nécessitent donc d'être calcinés. Pour cela, le traitement thermique est effectué sous air dans un four tubulaire dans

un creuset en alumine à température de 1100°C pendant 1heure avec une rampe de montée en température a été fixée à 5°C/min afin d'obtenir une phase cristallisée. Le profil thermique de calcination par la méthode de Co-précipitation est représenté sur la figure 2.21.

Après le refroidissement, nous avons récupéré le produit et broyé à l'aide d'un mortier en agate jusqu'à obtenir une poudre très fine, et peser (1,226g).

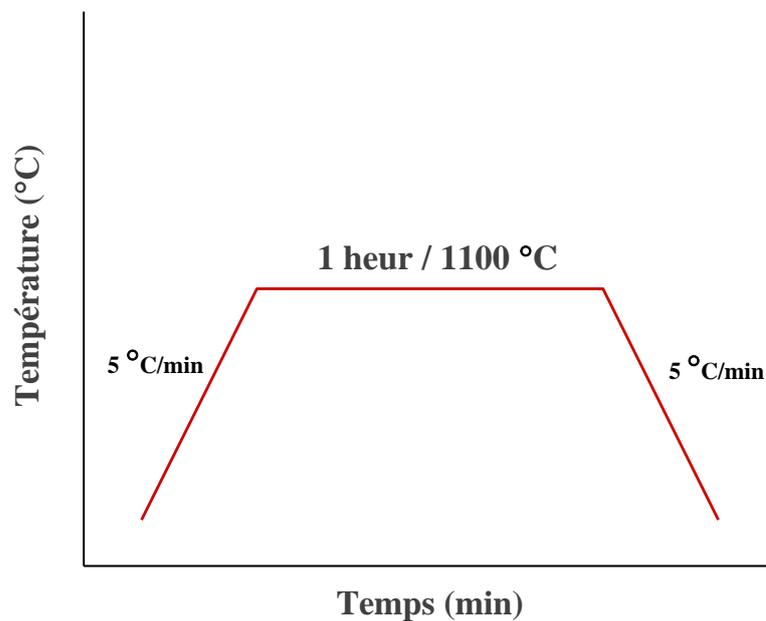
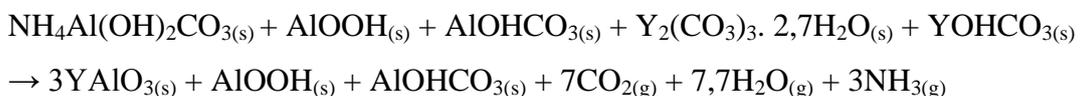


Figure 2.21 : Profil thermique de calcination par la méthode de Co-précipitation.

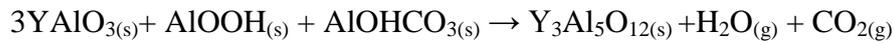
Le précurseur de YAG est certainement composé d'un mélange des précipités formés.

Après calcination à 900°C, $3\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ et $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3 + \text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$ réagissent entre eux pour former la phase YAP. La réaction produit un dégagement gazeux de CO_2 , H_2O et NH_3 .

L'aluminium restant est présent dans une phase amorphe sous forme AlOOH et AlOHCO_3 .



Finalement, vers 1057°C, la phase YAP réagit avec la phase amorphe composée des deux hydroxydes d'aluminium pour former la phase YAG.



La réaction produit un dégagement gazeux de H₂O et CO₂.

La figure 2.22 schématise les différentes étapes de protocole de synthèse de poudres YAG par la méthode de Co-précipitation.

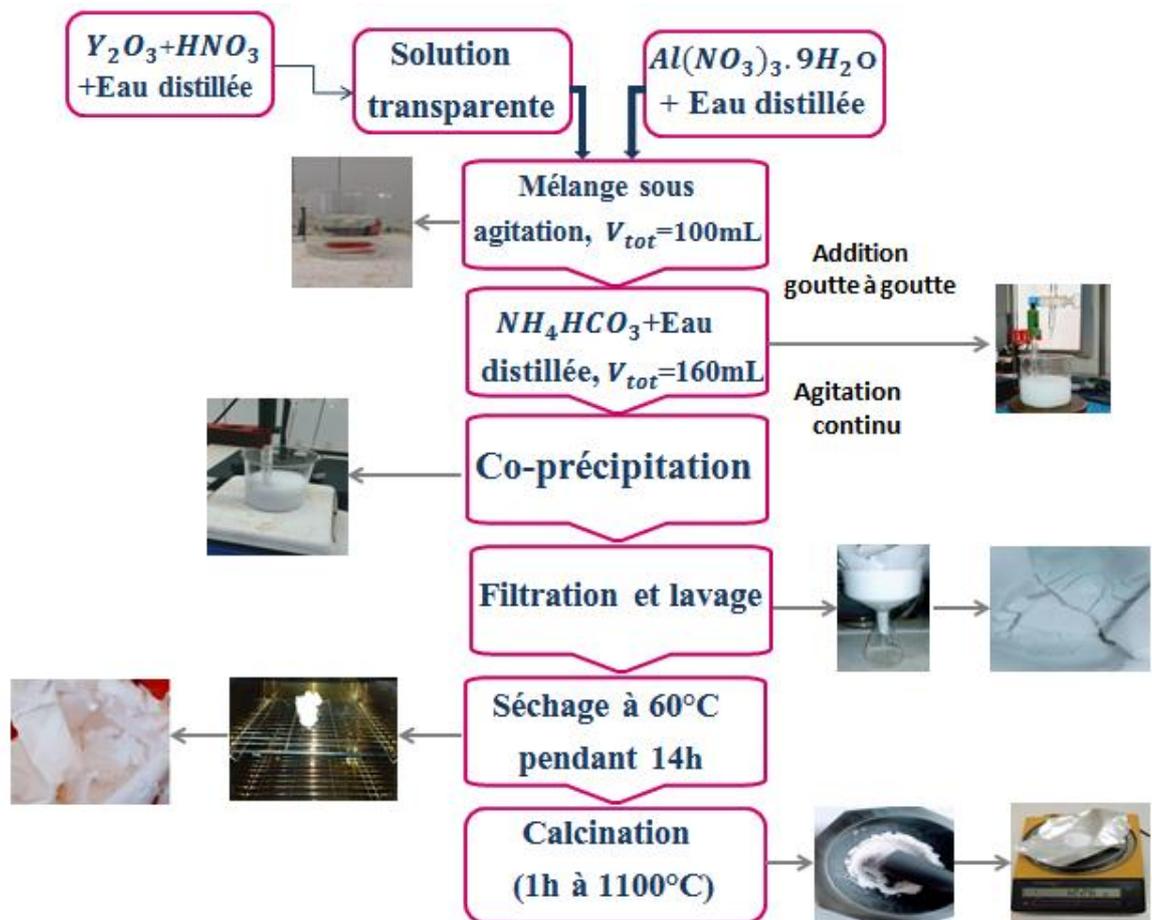


Figure 2.22 : Schéma de protocole de synthèse de poudre $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ par la méthode Co-précipitation.

2.2 Techniques de caractérisation

Dans ce qui suit, nous allons donner, une brève description de principes de fonctionnement des techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive, très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle permet la détermination des structures élaborées et d'identifier les phases cristallisées présentes en comparaison avec des bases de données ICDD. Elle permet également d'estimer les tailles des cristallites et les contraintes présentes dans l'échantillon à analyser.

La diffraction des rayons X permet de mettre différentes applications en œuvre :

- Identification de phases, quantification
- Affinement de structure cristallographique
- Mesure de texture cristallographique
- Détermination de contraintes résiduelles
- Cartographie de l'espace réciproque.

2.2.1.1 Principe

Son principe est assez simple, on peut le résumer comme suit : lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly cristallin (poudre), il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier (condition de Bragg). Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré sur la figure 2.23.

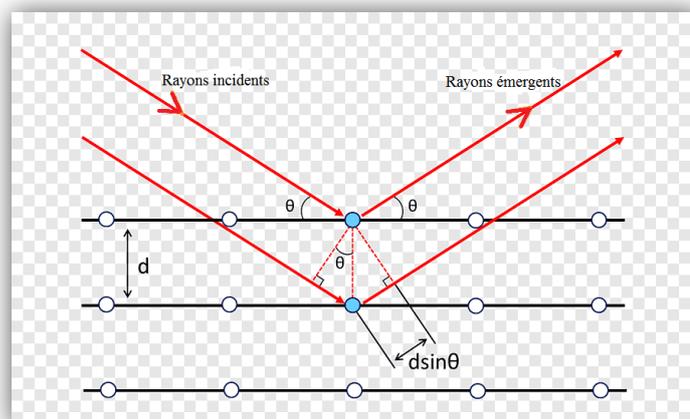


Figure 2.23 : Représentation schématique de la diffraction des rayons X par un cristal (loi de Bragg).

Les conditions de diffraction sont données par la loi de Bragg:

$$2. d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

Où :

d_{hkl} : représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin, et (hkl) sont les indices de Miller.

λ : la longueur d'onde du faisceau incident.

n : un entier qui représente l'ordre de la diffraction.

θ : l'angle de diffraction (Bragg).

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste des couples (θ, I) et la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle θ en distance inter-réticulaire en utilisant la relation de Bragg.

La distance inter-réticulaire de système cubique :

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

Où :

a : paramètre des mailles.

(hkl) : plan inter-réticulaire.

A partir des résultats DRX on peut déterminer la taille des cristallites et les paramètres de la maille élémentaire.

2.2.1.2 Détermination de la taille moyenne des cristallites "La méthode de Scherrer"

La loi de Debye – Scherrer permet de relier directement les raies de diffraction à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation. Dans le cas de particules de faible diamètre déposées sur un support, la moyenne de la taille des cristallites peut être considérée comme le diamètre moyen des particules supportées.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Où :

k : Facteur de forme (=0,9 lorsque la largeur est à mi-hauteur).

D : Taille moyenne des cristallites en \AA .

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident ($= 1,54060$ en \AA).

β : Largeur à mi-hauteur en (rad), corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction (Figure 2.24).

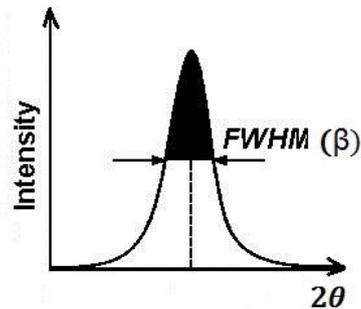


Figure 2.24 : Schéma représente la largeur à mi-hauteur.

2.2.1.3 Description du diffractomètre RX utilisé

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre à rayons X Rigaku SmartLab SE disponible à laboratoire CPIMAE (Chimie Physique des Interfaces des Matériaux Appliquées à l'Environnement) de département chimie des procédés, faculté de technologie, université de Blida1 (Figure 2.25).



Figure 2.25 : Diffractomètre à rayons X Rigaku SmartLab SE.

L'appareil est muni d'un tube à anticathode de cuivre et filtre de nickel produisant un rayonnement X monochromatique de longueur d'onde de $1,5409 \text{\AA}$. Les électrons projectiles de tube sont accélérés par une tension de 40 kV fournie par un générateur. Cet ensemble tube et générateur est refroidi par un circuit d'eau qui est relié lui aussi à un

circuit frigorifique pour maintenir la température de tube constamment au voisinage de 20°C.

L'échantillon à analyser est placé dans le porte échantillon disposé sur le goniomètre.

L'échantillon subit une rotation à l'aide d'un « spimer » afin d'éviter les orientations préférentielles sur le spectrogramme.

Les rayons X émis par le tube à rayon X tombent sur l'échantillon qui à son tour les renvoie sur le détecteur qui mesure instantanément l'intensité du rayonnement diffracté. Le tube et le détecteur se déplacent dans des sens opposés suivant un cercle décrit autour de l'échantillon.

2.2.1.4 L'identification structurale

L'indexation des spectres DRX a été faite à l'aide du logiciel X-Pert HighScore plus de PANalytical muni d'une base de données. 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, le logiciel (X-Pert HighScor plus)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 lesquels sont répertoriés tous les composés connus avec leur caractéristiques), en utilisant les raies (pics) de diffraction les plus intenses, le logiciel X-Pert HighScore 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. De plus, avec ce logiciel, les positions et les largeurs à mi-hauteur des principaux pics enregistrés ont été déterminées. Ces paramètres permettent par la suite de calculer la taille des cristallites à l'aide de la formule de Scherrer. (Figure 2.26)

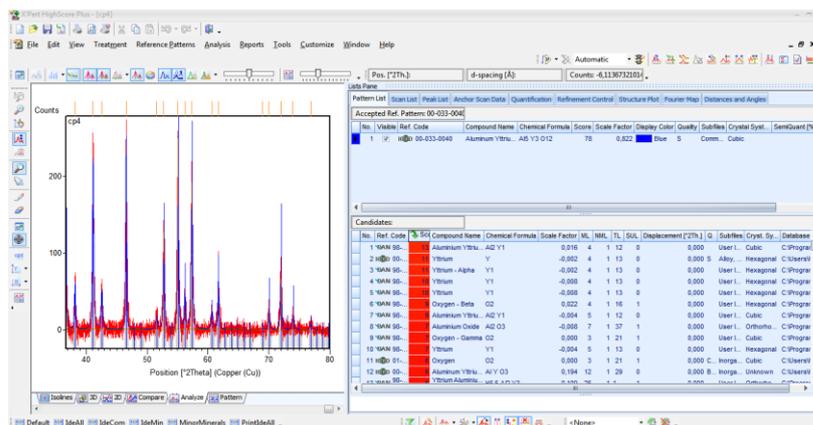


Figure 2.26 : Exemple d'un traitement du spectre DRX d'une poudre du $Y_3Al_5O_{12}$ par logiciel X'pert High score plus.

2.2.2 Le microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de la surface à analyser, d'estimer parfois les tailles et les formes des grains qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de la couche mince par une vue latérale.

2.2.2.1 Principe de microscope électronique à balayage (MEB)

Son principe est basé sur l'interaction électrons-matière. Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un filament de tungstène, est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un système constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques et une bobine de balayage (ou de déflexion) déplace le faisceau sur la surface de l'échantillon. Les électrons accélérés portent des quantités importantes d'énergie cinétique, et cette énergie est dissipée sous la forme de différents signaux produits par des interactions électrostatiques lorsque les électrons incidents sont décélérés dans l'échantillon solide. Ces signaux comprennent des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons diffractés rétrodiffusés et les photons et la lumière visible. Les électrons secondaires sont les plus utiles pour montrer la morphologie et la topographie de l'échantillon. Ces électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis par un détecteur qui transmet un signal à un écran cathodique (ou écran vidéo). La figure 2.27 illustre le principe de fonctionnement du MEB.

Le MEB se compose de plusieurs éléments distincts :

- La colonne électronique est composée d'un canon à électrons, de plusieurs lentilles électromagnétiques (condenseurs), d'un certain nombre de bobines électriques

d'alignement et de réglage et d'un dispositif de balayage électronique du faisceau d'électrons. La source d'électrons est obtenue en chauffant un filament de Tungstène à environ 2800°C. Cette colonne est maintenue sous vide.

- Une chambre « objet », où est introduit l'échantillon.
- Un ensemble de détecteurs qui permet de recueillir toutes les émissions électroniques et électromagnétiques issues de l'objet à analyser.
- Un système de visualisation des images et d'exploitation des informations en provenance de l'échantillon.
- Un ensemble de pilotage et de contrôle informatique.

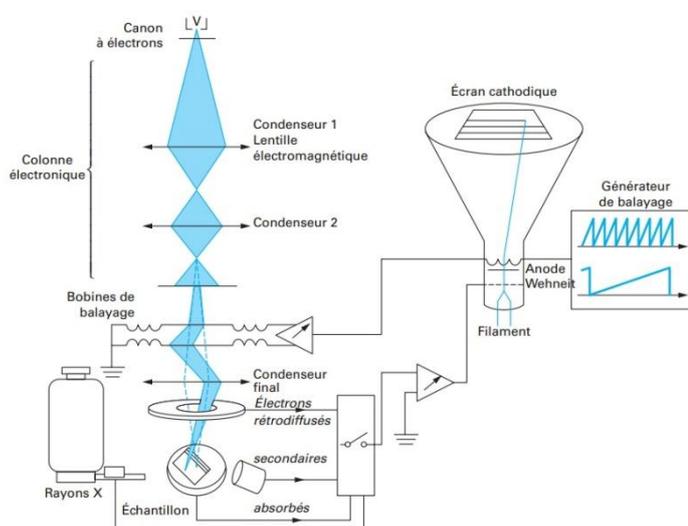


Figure 2.27 : Principe de fonctionnement du MEB. [53]

L'image est formée en modulant point par point la brillance de l'écran d'observation par l'intensité du signal issu du détecteur approprié (généralement le détecteur d'électrons secondaires) et selon un balayage synchrone avec celui de l'échantillon. Le nombre de lignes doit être suffisant pour balayer la totalité de la zone examinée de l'échantillon et former sur l'écran de visualisation une image continue pour l'œil de l'observateur.

2.2.2.2 Description de microscope électronique à balayage (MEB) utilisé

La morphologie et l'état de surface de nos échantillons ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) FEI Quanta 650 FEG disponible à laboratoire de physique fondamentale et appliquée à l'université Blida 1 (Figure 2.28), qui est utilisé pour l'imagerie haute résolution et la microanalyse semi-quantitative aux rayons X

d'échantillons conducteurs et non conducteurs à une résolution nanométrique (gamme de grossissement de 5 à 1 000 000x).



Figure 2.28 : Microscope électronique à balayage QUANTA 650.

2.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

2.2.3.1 Principe

Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est une façon moins intuitive d'obtenir la même information. Plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde.

2.2.3.2 Appareillage

Le faisceau décrit ci-dessus (figure 2.29) est produit à partir d'une source de lumière à large bande, contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'onde à mesurer. La lumière passe par un interféromètre (un ensemble de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants dans

une certaine configuration, dont l'un est déplacé par un moteur de façon à faire varier le trajet parcouru par la lumière). Au fur et à mesure que le miroir se déplace, chaque longueur d'onde se trouve périodiquement bloquée ou transmise par l'interféromètre, par interférences. Différentes longueurs d'onde sont ainsi modulées à des vitesses différentes, de sorte que, à chaque instant, le faisceau sortant de l'interféromètre possède un spectre différent.

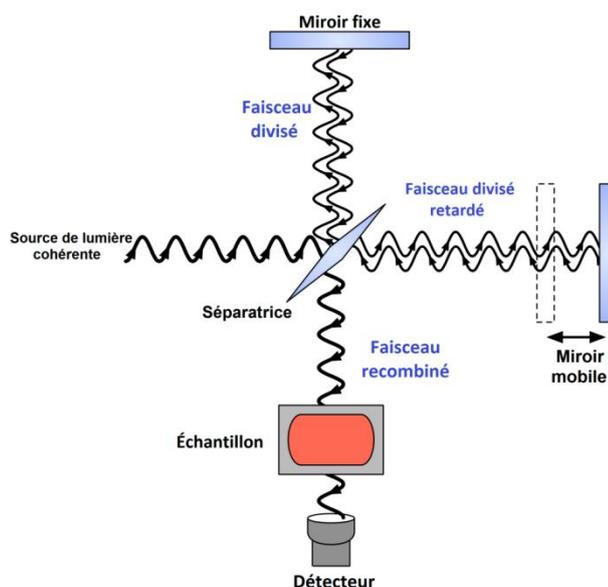


Figure 2.29 : Principe de fonctionnement de la spectroscopie FT-IR.

Comme mentionné précédemment, un traitement par ordinateur est nécessaire pour convertir les données brutes en données directement exploitables (lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde). Ce procédé requiert un algorithme commun, la transformation de Fourier, qui donne son nom à cette technique.

2.2.3.3 Description du spectrophotomètre (FT-IR) utilisé

Nous avons utilisé Le infrarouge à transformée de Thermo Nicolet Nexus 670 Fourier (Figure 2.30) qui est équipé pour mesurer la transmission, la réflexion, la réflexion diffuse, la transmission diffuse et la réflexion totale atténuée (ATR) au milieu de l'IR. Les gammes varient de différents accessoires dans 650 cm^{-1} à 5000 cm^{-1} . Son attachement multibounce ATR peut mesurer des échantillons solides et liquides. La taille d'échantillon idéale pour les solides est comprise entre 40 mm x 5 mm à 140 mm x 200 mm et pour les liquides un volume compris entre 0,1 ml et 0,5 ml. Sa nouvelle sphère intégrée (IntegratIR®) peut être utilisée pour mesurer la réflectance diffuse ou la transmission d'échantillons solides hautement absorbants et diffusants la lumière.



Figure 2.30 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR/ATR) Thermo Nicolet NEXUS 670_CRTSE

2.2.3.4 Avantages de (FTIR)

- Rapidité : ces mesures durent quelques secondes.
- Simplicité mécanique : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile.
- Sensibilité : la sensibilité est très largement améliorée, Il est possible d'effectuer des analyses quantitatives de grande précision avec ce type de spectromètre. (Petites quantités).
- Possibilité d'identifier un échantillon aux différents états (liquide, solide, gazeux).

CHAPITRE 3

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons l'essentiel des résultats obtenus dans notre étude, concernant la synthèse des nanopoudres d'oxyde de grenat $Y_3Al_5O_{12}$ par deux méthodes différentes de chimie douce, que sont les voies de sol-gel et de Co précipitation.

L'analyses et les caractérisations des échantillons ont été opérées par diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

3.1 Description des poudres $Y_3Al_5O_{12}$ obtenues par les deux méthodes de synthèse

La figure 3.1 présente les trois échantillons de poudres $Y_3Al_5O_{12}$ obtenues par deux par la voie sol-gel qui est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation et calcinée avec deux paliers de température 600°C pendant 1heure et 1100°C pendant 2heures en gardant tous les paramètres fixes dans les deux synthèses, qui pour la première est calcinée sans aération, c'est-à-dire par fermeture des deux extrémités du tube d'alumine du four tubulaire (figure 3.1.a), et la deuxième avec circulation de l'air par ouverture des deux extrémités de tube du four (figure 3.1.b). La troisième synthèse avait été réalisée par la méthode de co-précipitation en utilisant l'hydrogènocarbonate d'ammonium comme agent responsable de la précipitation et de la calcination à température 1100°C pendant 1heure (figure 3.1.c).



(a)



(b)



(c)

Figure 3.1 : les poudres YAG synthésisé par la méthode : (a) Sol-gel sans aération (b) Sol-gel avec circulation d'air (c) Co-précipitation.

Les poudres de $Y_3Al_5O_{12}$ obtenues par la méthode de co-précipitation et de la voie sol-gel avec circulation d'air présentaient la même couleur blanche sans aucune différence de finesse. Cependant, par la voie sol-gel sans aération (figure 3.1.a), une couleur noire foncé est apparue sur la poudre de YAG.

A notre connaissance, aucune étude n'a été clairement menée précédemment sur l'effet de la présence de l'air au cours de la calcination sur les propriétés physiques des nanomatériaux de $Y_3Al_5O_{12}$. C'est ce qui induira une étude comparative entre les deux échantillons.

3.2 Résultats de la diffraction des rayons X (DRX)

3.2.1 Formation des phases

La technique de diffraction des rayons X (DRX) nous fournit des informations sur la cristallisation de nos échantillons, leurs puretés et la détermination des paramètres

cristallins. Cette analyse permet aussi de déterminer la taille moyenne des cristallites et d'autres propriétés.

Les diagrammes de diffraction obtenus sont exploités à l'aide du logiciel X'Pert High score plus pour l'identification des phases existantes dans nos échantillons, en comparant les pics de diffraction obtenue avec ceux de sa base de données JCPDS correspondantes au matériau élaboré dans cette étude.

Nous précisons que l'étude des propriétés structurales a été effectuée, à l'aide de diffractomètre à rayons X Rigaku SmartLab SE, en géométrie de Bragg Brentano (θ - 2θ) dans une gamme angulaire de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ avec un pas de balayage $\Delta(2\theta) = 0.01^\circ$ et un temps de comptage de 30s par pas.

3.2.1.1 Le composé $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisée par voie sol-gel sans aération

La figure 3.2 caractérise le diffractogramme des rayons X obtenu pour le composé $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisé par la voie sol-gel, utilisant l'acide citrique comme agent complexant et calcinée avec les deux paliers à la température 600°C et 1100°C avec des rampes de monté et de descente correspondant à $5^\circ/\text{min}$ après fermeture des deux extrémités du tube d'alumine du four.

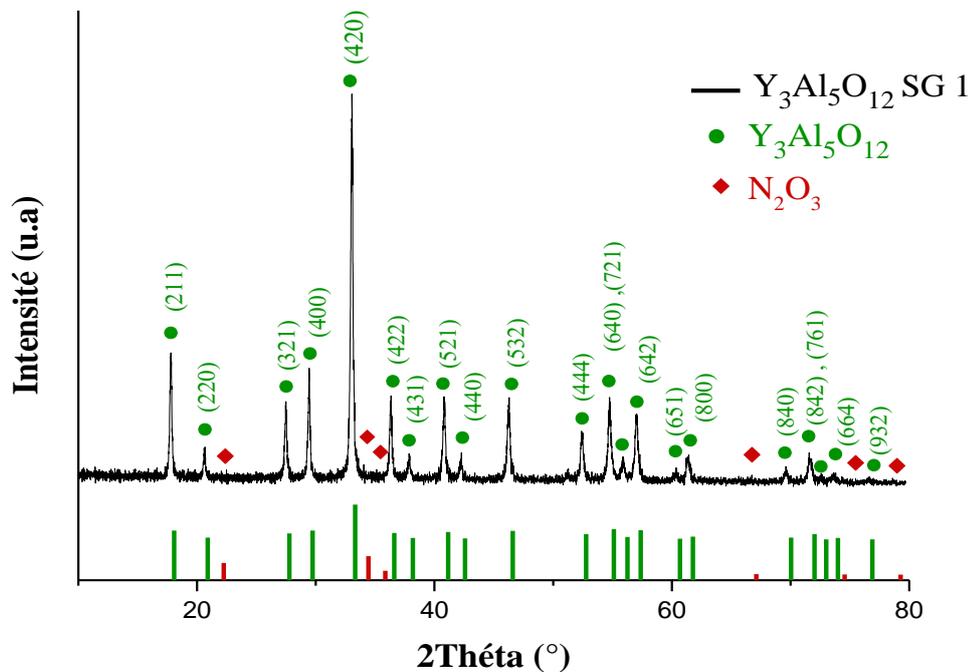


Figure 3.2 : Diffractogramme des rayons X de $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisé par la voie sol-sel sans aération.

Le grenat d'aluminium et d'yttrium $Y_3Al_5O_{12}$ cristallise sous la structure cubique du groupe d'espace $Ia\bar{3}d$ et ses diffractogrammes sont indexés conformément à la fiche JCPDS n° 00-033-0040.

Après l'analyse de spectre obtenu, nous avons vu une phase parasite en plus de celle de $Y_3Al_5O_{12}$; correspondant à la phase de nitrate de nitrosyle N_2O_3 orthorhombique du groupe d'espace $(P2_12_12_1)$ (fiche JCPDS n° 01-079-1371), où la phase $Y_3Al_5O_{12}$ est majoritaire.

Le pic le plus intense de la phase $Y_3Al_5O_{12}$ observé est situés à $2\theta = 33.377^\circ$ correspond à la diffraction sur la famille des plans réticulaire d'indice de Miller (420). Comme nous observons la présence des pics principaux de cette dernière, situés à 2θ égal à 18.129° , 20.938° , 27.819° , 29.761° , 36.650° , 38.221° , 41.155° , 42.605° , 46.576° , 51.516° , 52.732° , 55.073° , 56.212° , 57.385° , 60.687° , 61.719° , 69.929° , 71.926° , 73.956° et 76.927° correspondent aux plans réticulaires respectifs (211), (220), (321), (400), (422), (431), (521), (440), (532), (631), (444), (640), (721), (642), (651), (800), (840), (842), (664) et (932), et d'une série de pics, autres que ceux de la phase cible, attribués à la structure orthorhombique du N_2O_3 , qui noyés dans le bruit de fond du diffractogramme, malgré leurs très faible intensité, restent détectables par le logiciel X'pert high score plus, pour être pris en compte lors de la mesure. En effet, ces derniers sont situés à 2θ égal à 22.301° , 34.397° , 35.792° , 67.215° , 74.581° et 79.247° les faisant correspondre au plans réticulaires respectifs (110), (121), (103), (215), (332) et (333) et ce par comparaison avec la fiche JCPDS n° 01-079-1371.

Le tableau 3.1 représenté les valeurs de $2\theta(^\circ)$ des pics attribués aux deux phases $Y_3Al_5O_{12}$ et N_2O_3 à côté de celles des fiches références précitées avec les plans réticulaires correspond.

Tableau 3.1 : Phases présentes et valeurs de 2θ correspondants dans l'échantillon élaboré par la voie sol-gel et calcinée sans débit d'air.

Phase	$2\theta(^{\circ})$	$2\theta(^{\circ})$: Réf	(hkl)
Y₃Al₅O₁₂	18.129	18.071	(211)
	20.938	20.900	(220)
	27.819	27.769	(321)
	29.761	29.736	(400)
	33.377	33.318	(420)
	36.650	36.619	(422)
	38.221	38.185	(431)
	41.155	41.148	(521)
	42.605	42.570	(440)
	46.576	46.601	(532)
	51.516	51.580	(631)
	52.732	52.781	(444)
	55.073	55.108	(640)
	56.212	56.260	(721)
	57.385	57.378	(642)
	60.687	60.691	(651)
	61.719	61.772	(800)
	69.929	70.040	(840)
	71.926	72.020	(842)
73.956	73.997	(664)	
76.927	76.897	(932)	
N₂O₃ (orthorhombique)	22.301	22,250	(110)
	34.397	34,430	(121)
	35.792	35,856	(103)
	67.215	67,117	(215)
	74.581	74,563	(332)
	79.247	79.272	(333)

Nous remarquons que les angles de diffraction relevés par le diffractogramme de notre échantillon élaboré par la voie sol-gel sans aération, sont très proches de ceux rapportés par la littérature (fiche JCPDS n° 00-033-0040 et la fiche JCPDS n° 98-007-8483). Cela témoigne de la présence de deux phases dans notre échantillon : une phase majoritaire de Y₃Al₅O₁₂ et une autre minoritaire de N₂O₃ orthorhombique dont le groupe d'espace (P2₁2₁2₁). La calcination sous haute température, libérant une importante quantité de gaz NO de densité relativement élevée pour rester piégée dans la structure tubulaire, avec son oxygène, fait que ce dernier, produit du NO₂ par réaction, de couleur brun-rouge. Le

mélange de ces deux gaz (NO et NO₂) interpénètre le composé gonflé durant la calcination pour former la phase N₂O₃.

3.2.1.2 Le composé Y₃Al₅O₁₂ synthétisée par la voie sol-gel avec circulation d'air

L'amélioration de la pureté du composé Y₃Al₅O₁₂, passe par l'ouverture des deux extrémités du tube d'alumine du four en gardant tous les paramètres fixes. Ce protocole permet d'obtenir le diffractogramme de la figure 3.3:

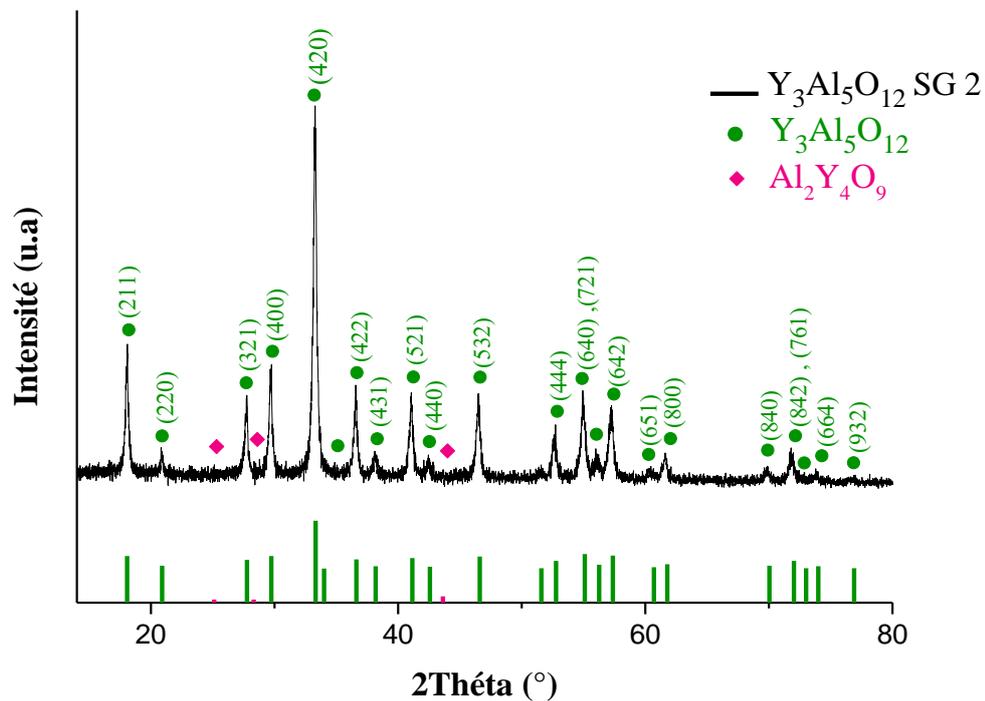


Figure 3.3 : Diffractogramme des rayons X de Y₃Al₅O₁₂ synthétisé par la voie sol-gel avec circulation d'air.

Comme le spectre DRX obtenu fait ressortir clairement l'absence des six pics de la phase N₂O₃ présents en absence d'aération, ainsi que ceux obtenus par la phase de notre composé (Y₃Al₅O₁₂), nous remarquons que l'analyse révèle la présence d'une autre phase supplémentaire, associée à la phase monoclinique Al₂Y₄O₉ (fiche JCPDS n° 98-008-0040) du groupe d'espace (P 2₁/c), où la phase de l'Y₃Al₅O₁₂ est majoritaire.

Nous voyons sur cette figure que tous les pics de diffractogramme appartiennent à la phase Y₃Al₅O₁₂, comme nous avons remarqué la présence de trois pics, autres que ceux de la cible, attribués à la structure monoclinique de Al₂Y₄O₉ qui sont de très faible intensité, pour être noyés dans le bruit de fond du diffractogramme, font qu'ils restent détectables par le logiciel X'pert high score plus et situés à 2θ égal à 25.063°, 28.326° et 43.626° qui

correspond au plans réticulaires respectivement (200), (13 $\bar{1}$) et (015) et ce par comparaison avec la fiche JCPDS n° 98-008-0040. Il est à remarquer qu'à 1100 °C, la phase YAG était présente avec des traces de la phase YAM.

Le tableau 3.2 représenté les valeurs de $2\theta(^{\circ})$ des pics attribués aux deux phases $Y_3Al_5O_{12}$ et à côté de celles des fiches références précitées.

Tableau 3.2 : Phases présentes et valeurs de 2θ correspondants dans l'échantillon élaboré par la voie sol-gel et calcinée avec circulation d'air.

Phase	$2\theta(^{\circ})$	$2\theta(^{\circ})$: Réf	(hkl)
$Y_3Al_5O_{12}$	18.097	18.071	(211)
	20.882	20.900	(220)
	27.766	27.769	(321)
	29.744	29.736	(400)
	33.310	33.318	(420)
	36.599	36.619	(422)
	38.138	38.185	(431)
	41.043	41.148	(521)
	42.506	42.570	(440)
	46.503	46.601	(532)
	51.560	51.580	(631)
	52.766	52.781	(444)
	54.970	55.108	(640)
	56.108	56.260	(721)
	57.305	57.378	(642)
	60.431	60.691	(651)
	61.606	61.772	(800)
	69.978	70.040	(840)
	71.823	72.020	(842)
73.865	73.997	(664)	
76.741	76.897	(932)	
$Al_2Y_4O_9$ (monoclinique)	25.063	25.111	(200)
	28.326	28.317	(13 $\bar{1}$)
	43.626	43.626	(015)

Dans nos conditions opératoires et pour ce cas de protocole de température de calcination (600 $^{\circ}$ C pendant 1 heure et 1100 $^{\circ}$ C pendant 2 heures) nous avons ouvert les deux extrémités du tube d'alumine, où le grenat d'yttrium et d'aluminium $Y_3Al_5O_{12}$ est majoritaire mais pas pur.

La présence de la phase secondaire $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ pourrait être due à l'utilisation d'eau distillé qui pourrait ne pas être le solvant convenable. Aussi, la possibilité d'utiliser de l'éthanol pourrait produire une phase YAG pure.

3.2.1.3 Le composé $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ synthétisée par la méthode co-précipitation

L'analyse DRX effectuée sur la poudre du $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ synthétisée par la méthode de co-précipitation, par la voie inverse en utilisant l'hydrogènocarbonate d'ammonium comme agent responsable à la précipitation, et calcinée à 1100 °C pendant 1heure est représenté sur le diffractogramme des rayons X de la figure 3.4 :

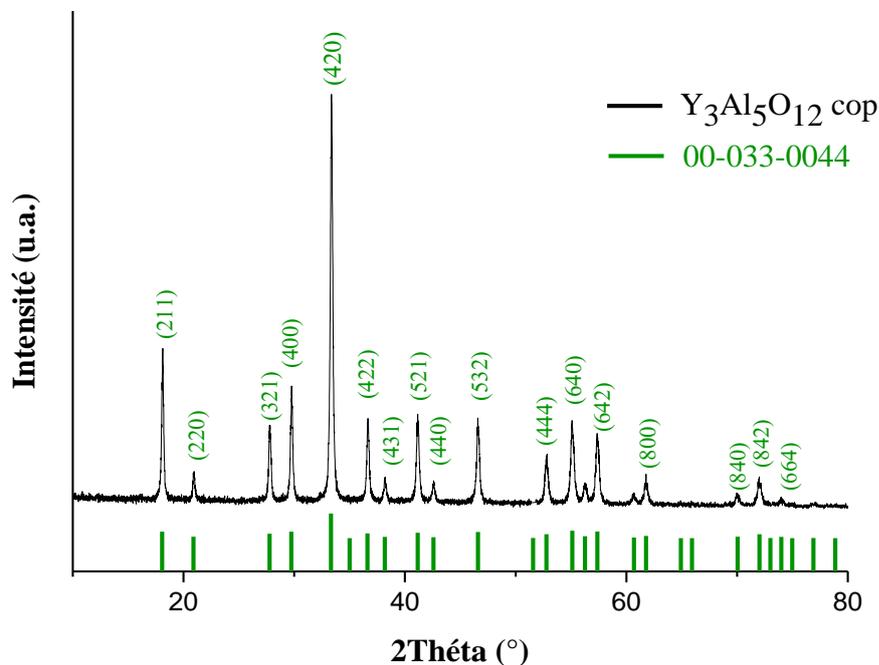


Figure 3.4 : Diffractogramme des rayons X de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ synthétisé par la méthode Co-précipitation.

En indexant les différents pics de ce diffractogramme (Figure 3.4), seule les familles de plans (hkl) correspondant à la structure cristallographique de la phase YAG cubique du groupe d'espace $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ conformément à la fiche JCPDS n° 00-033-0040, et qu'aucune phase d'impureté telle que YAM ($\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_9$) ou YAP (YAlO_3) n'est observée.

Aussi, avons-nous remarqué que les pics de diffraction sont pointus pour être étroits, ce qui suggère que l'échantillon de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ est hautement cristallins.

Le tableau 3.3 représente tous les pics attribués à la phase $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à côté de ceux de la fiche de référence utilisée. Les angles de diffraction relevés du diffractogramme de

l'échantillon sont très proches de ceux rapportés par la littérature (fiche JCPDS n° 00-033-0040). Cela témoigne de la pureté monophasique de notre échantillon.

Tableau 3.3 : Phases présentes et valeurs de 2θ correspondants dans l'échantillon élaboré par la méthode de Co-précipitation.

Phase	$2\theta(^{\circ})$	$2\theta(^{\circ})$: Réf	(hkl)
Y₃Al₅O₁₂	18.079	18.071	(211)
	20.920	20.900	(220)
	27.744	27.769	(321)
	29.731	29.736	(400)
	33.345	33.318	(420)
	36.643	36.619	(422)
	38.194	38.185	(431)
	41.129	41.148	(521)
	42.587	42.570	(440)
	46.561	46.601	(532)
	51.549	51.580	(631)
	52.777	52.781	(444)
	55.096	55.108	(640)
	56.270	56.260	(721)
	57.334	57.378	(642)
	60.627	60.691	(651)
	61.743	61.772	(800)
	70.053	70.040	(840)
	72.052	72.020	(842)
73.963	73.997	(664)	
76.975	76.897	(932)	

3.2.2 Taille moyenne des cristallites

La taille moyenne des cristallites (D) peuvent être estimées à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction des rayons X le plus intense, en utilisant la formule de Scherrer [61]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où :

D : la taille moyenne des cristallites

β : largeur des pics à mi-hauteur

θ : l'angle du pic de diffraction mesuré

λ : la longueur d'onde de la radiation des rayons X utilisée égale à 1.5406 Å

La détermination de la largeur à mi-hauteur des raies a été réalisée par le logiciel « X'pert High Scor Plus », et la taille des grains de chaque poudre a été calculée en prenant la moyenne des tailles des grains de tous les pics.

A titre d'illustration, nous détaillons dans l'exemple qui suit, le calcul de la taille des particules de grenat $Y_3Al_5O_{12}$. En effet, le calcul de taille des grains pour le grenat $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisé par la méthode Co-précipitation passe par la recherche de la position du pic de la poudre YAG, qui donne :

$$2\theta = 18.079^\circ \quad \rightarrow \quad \theta = 9.0395^\circ \quad \rightarrow \quad \theta = 0.1577 \text{ rad}$$

Et dont la largeur à mi-hauteur est :

$$\beta = 0.192^\circ = 0.003351 \text{ rad}$$

Aussi,

$$D = \frac{(0.9)(1.5406)}{(0.003351)(\cos 0.1577)} = 413.7705 \text{ Å}$$

Le tableau 3.4 Représenté les largeurs à mi-hauteur, les tailles des cristallites ainsi que la taille moyenne des cristallites en (nm) calculée en utilisant la formule de Scherrer de poudre de $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisée par la voie sol-gel calcinée avec débit d'air, et la méthode Co-précipitation.

Tableau 3.4 : tailles des cristallites des poudres de $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisé par les méthodes ; sol-gel et Co-précipitation.

la méthode de synthèse	la phase	2θ (°)	θ (rad)	Largeur à mi-hauteur β (°)	Largeur à mi-hauteur β (rad)	(hkl)	Taille des cristallites D (Å°)	Taille moyenne des cristallites D (nm)
Sol-gel2	$Y_3Al_5O_{12}$	18.097	0.1579	0.06	0.001047	(211)	1324.3030	47.309
		27.766	0.2423	0.120	0.002094	(321)	662.1549	
		29.744	0.2595	0.240	0.004188	(400)	331.0778	
		33.310	0.2906	0.264	0.004607	(420)	300.9676	
		36.599	0.3193	0.144	0.002513	(422)	551.7554	
		41.043	0.3581	0.144	0.002513	(521)	551.7576	
		46.503	0.4058	0.336	0.005864	(532)	236.4554	
		52.766	0.4604	0.240	0.004188	(444)	331.0851	
		54.970	0.4797	0.288	0.005026	(640)	275.8831	
		57.305	0.5001	0.480	0.008377	(642)	165.5237	
	$Al_2Y_4O_9$	25.063	0.2187	0.072	0.001256	(200)	1130.8740	94.039
		28.326	0.2471	0.072	0.001256	(13 $\bar{1}$)	1138.5407	
		43.626	0.3807	0.144	0.002513	(015)	551.7590	
	Co-précipitation	$Y_3Al_5O_{12}$	18.079	0.1577	0.192	0.003351	(211)	413.7705
27.744			0.2421	0.144	0.002513	(321)	551.7518	
29.731			0.2594	0.144	0.002513	(400)	551.7525	
33.345			0.2909	0.240	0.004188	(420)	331.0787	
36.643			0.3197	0.240	0.004188	(422)	331.0796	
41.129			0.3589	0.168	0.002932	(521)	472.9083	
46.561			0.4063	0.168	0.002932	(532)	472.9109	
52.777			0.4605	0.432	0.007539	(444)	183.9215	
55.096			0.4808	0.240	0.004188	(640)	331.0861	
57.334			0.5003	0.384	0.006702	(642)	206.8923	

Les résultats obtenus permettent de dire que la taille des cristallites de la poudre de YAG obtenue par la méthode de co-précipitation est plus fine.

3.2.3 Calcul des paramètres de maille

Pour calculer les paramètres de maille des composés synthétisés par Co-précipitation et voie de sol-gel, nous avons besoin des distances inter-réticulaires d_{hkl} des pics empiriques relevés par le logiciel X'Pert High Score Plus et les indices de Miller des plans réticulaires présenté dans la base des fiches de données standards JCPDS.

L'indexation d'un diagramme de diffraction des rayons X consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion. Après l'indexation du diagramme de poudre, une liste des valeurs observées d_{hkl} associées à leurs intensités $I(hkl)$ est obtenue, permettant

d'évaluer les paramètres et le volume de la maille en soulignant que ne sont pris en compte, que les pics correspondants aux intensités les plus élevées.

Les paramètres de maille linéaires a, b et c du système cubique (a=b=c, avec les paramètres angulaires $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$) peuvent être calculé à l'aide de la relation suivante :

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

Où :

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire.

a : paramètre de maille.

h, k, l : les indices de Miller.

L'exemple qui suit introduit le calcul effectué pour obtenir des paramètres de maille du grenat $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisé par la méthode Co-précipitation :

En prenant le plan (211) correspondant au pic $2\theta = 18.079^\circ$:

$$\theta = 9.0395^\circ \quad ; \quad n=1 \quad ; \quad \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$$

Nous avons :

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

$$d_{hkl} = \frac{1 \cdot 1.5406}{2 \cdot \sin 9.0395} = 4.90276$$

Et :

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

$$a = 4.90276 \cdot \sqrt{(2)^2 + (1)^2 + (1)^2}$$

D'où :

$$a=b=c = 12.00926 \text{ \AA}$$

Les résultats du calcul de paramètre de maille (a) et le volume (V) de la maille $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})$, de la phase grenat $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisé par la voie sol-gel et la méthode co-

précipitation, pour les pics relativement les plus intenses, et caractéristiques de la structure de $Y_3Al_5O_{12}$ est regrouper dans le tableau suivant (tableau 3.5) :

Tableau 3.5 : Indexation des pics de l'échantillon synthétisé par Co-précipitation et de deux échantillons synthétisés par la vois sol-gel.

La méthode de synthèse	La phase	Position 2θ (°)	d_{hkl} (Å)	(hkl)	a(Å)	a_{moy} (Å)	V_{moy} (Å ³)
Sol-gel	$Y_3Al_5O_{12}$	18.097	4.89793	(211)	11.99742	12.0183	1735.917
		27.766	3.21038	(321)	12.01214		
		29.744	3.00124	(400)	12.00496		
		33.310	2.68764	(420)	12.01949		
		36.599	2.45330	(422)	12.01866		
		41.043	2.19734	(521)	12.03532		
		46.503	1.95127	(532)	12.02843		
		52.766	1.73346	(444)	12.00976		
		54.970	1.66906	(640)	12.03576		
57.305	1.60647	(642)	12.02172				
Co-précipitation	$Y_3Al_5O_{12}$	18.079	4.90276	(211)	12.00926	12.0112	1732.842
		27.744	3.21288	(321)	12.02149		
		29.731	3.00252	(400)	12.01008		
		33.345	2.68490	(420)	12.00723		
		36.643	2.45046	(422)	12.00475		
		41.129	2.19295	(521)	12.01128		
		46.561	1.94897	(532)	12.01425		
		52.777	1.73313	(444)	12.00747		
		55.096	1.66554	(640)	12.01037		
57.334	1.60573	(642)	12.01621				

D'après ces données, on constate que le paramètre de maille (a) et du volume associé (V) de la phase grenat $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisé par la voie sol-gel avec débit d'air, et la méthode de co-précipitation sont égales à 12.0183 Å, 1735.9176 Å³ et 12.0112 Å, 1732.8597 Å³ respectivement, restent assez proches de celles des paramètres de $Y_3Al_5O_{12}$ fiche JCPDS n° 00-033-0040 (a=b=c=12.0089 Å, V= 1731,85).

3.2.4 Calcul de la densité

La densité de composé $Y_3Al_5O_{12}$ est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\rho = \frac{ZM}{N V}$$

Où :

ρ : la densité en $g.cm^{-3}$

Z : le nombre d'unités formulaires dans la maille conventionnelle

M : la masse molaire du matériau en g/mole

\mathcal{N} : le nombre d'Avogadro en mole⁻¹

V : le volume de la maille en cm^3 .

On a:

$$\rho = \frac{(8)(593.618015)}{(6.023 \times 10^{23})(1732.8429 \times 10^{-24})}$$

D'où :

$$\rho = 4.5501 \text{ g.cm}^{-3}$$

La densité calculée de composé $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisée par la méthode sol-gel avec circulation d'air et celle de co-précipitation sont respectivement égales à 4.5420 g.cm^{-3} et 4.5501 g.cm^{-3} faisant que ces valeurs restent similaires à celle rapporté dans la littérature [54] correspondant à 4.55 g.cm^{-3} tandis que celle rapporté sur la fiche JCPDS n° 00-033-0040 est égale à 4.55 g.cm^{-3} pour la densité de $Y_3Al_5O_{12}$.

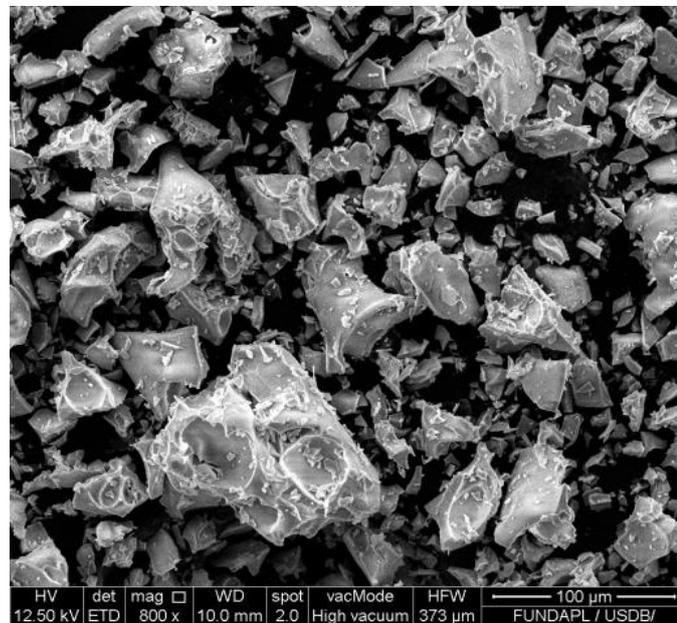
3.3 Résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB)

Une étude complémentaire a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) en fonction du grossissement afin explorer d'autres propriétés liées à la structure des nanoparticules de nos poudres de grenats d'aluminium et d'yttrium synthétisées par la voie sol-gel dans l'air et calcinée à 600°C pendant 1h et 1100°C pendant 2h, et la méthode co-précipitation, telles que la morphologie et l'état de surfaces.

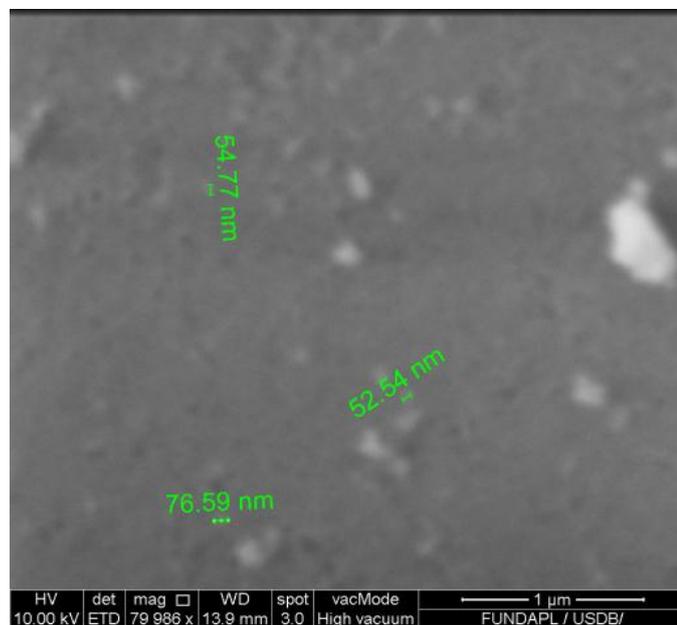
Cet appareil (FEI Quanta 650 FEG) fonctionne sous un vide poussé (high vacuum), pour étudier les échantillons conducteurs, semi-conducteurs et ceux nécessitant une préparation. Il fonctionne également en vide partiel ou pression contrôlée (low vacuum) pour les échantillons isolants mais uniquement en électrons rétrodiffusés.

A cause d'une panne du mode low vacuum (en vide partiel), les images sont obtenues en mode high vacuum (sous vide poussé) ce qui nous a limités dans la résolution des images de forts grossissements en notant l'impossibilité d'estimer la taille des nanoparticules avec une bonne précision à partir de ces images MEB.

La figure 3.5 représente l'image MEB de la poudre YAG synthétisée par la voie sol-gel avec circulation d'air sous grossissement de $100\ \mu\text{m}$ d'échelle faisant apparaître des grains de forme et de disparité irrégulière.



(a)



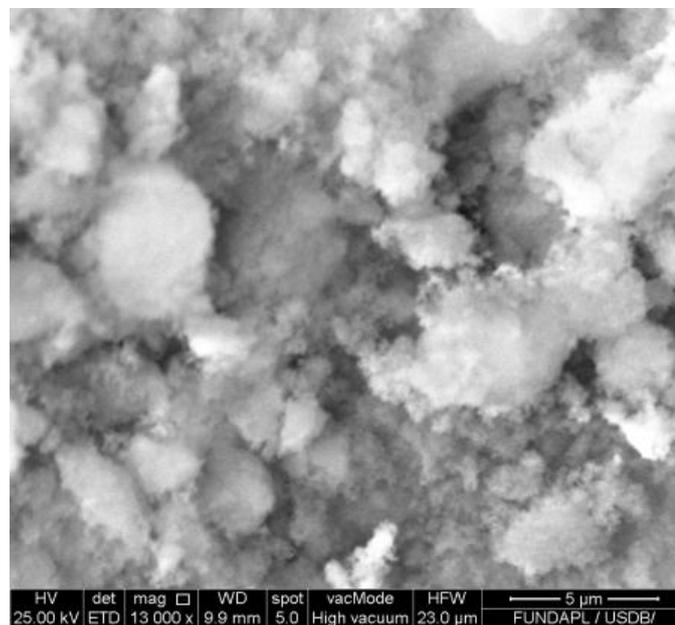
(b)

Figure 3. 5 : Images MEB du composé $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_4$ synthétisée par la voie sol-gel avec débit d'air à différentes échelles de grossissement : (a) $100\ \mu\text{m}$ (b) $1\ \mu\text{m}$.

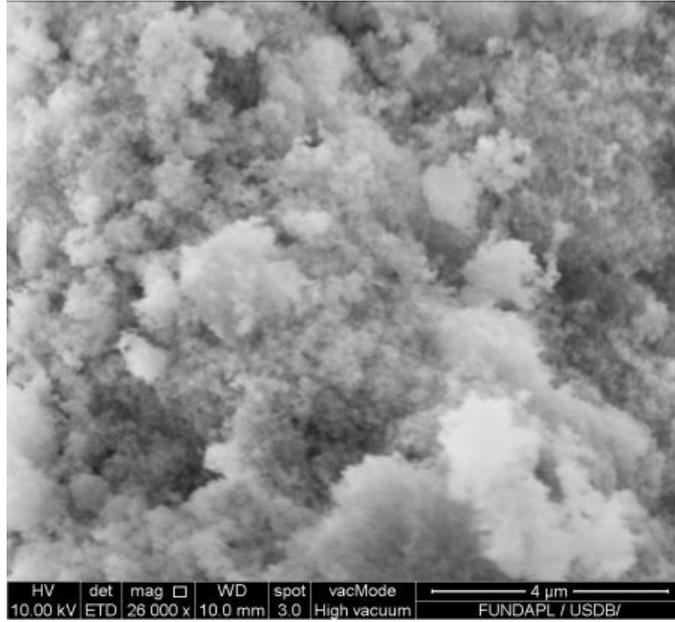
Ces résultats font apparaître des grains qui sont des films minces de la phase YAG au vu de leur taille micrométrique, tandis que plusieurs particules blanches nanométriques se voient fixées à leur surface, qui peuvent être attribuées soit aux phases secondaires qui se sont formées pendant la synthèse, telle que la phase monoclinique ($\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$), soit aux facettes et les bribes (poussières) pouvant être le résultat d'un broyage lors des conditions de manipulation ainsi que des effets électrostatiques comme cause de l'attachement de cette poussière aux particules macroscopiques [55].

Nous remarquons qu'un grossissement 100 fois plus important (figure (b)), qu'à celui opéré initialement (800x) n'a pas permis l'obtention d'une bonne qualité d'image de notre composé.

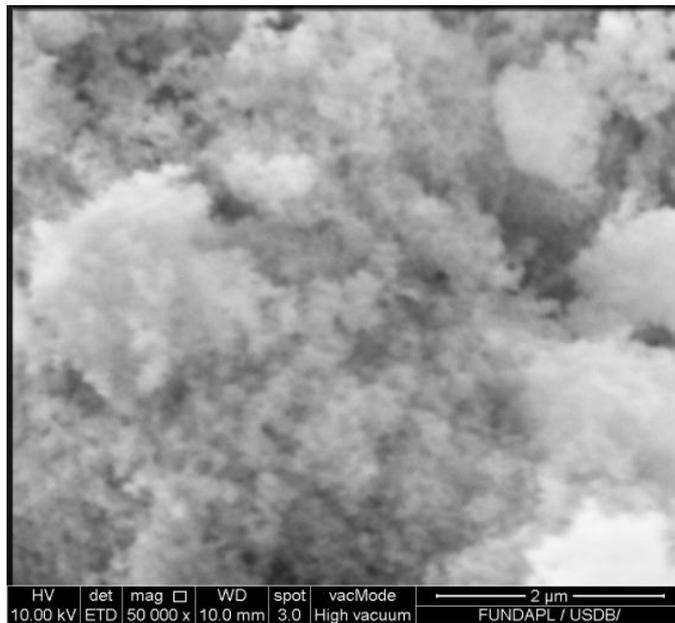
La figure 3.6 montre la distribution morphologique de la poudre YAG synthétisée par la méthode de co-précipitation et calcinée à 1100°C pendant 1h à différentes échelles ($5\mu\text{m}$, $4\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$ et 500nm) sous MEB



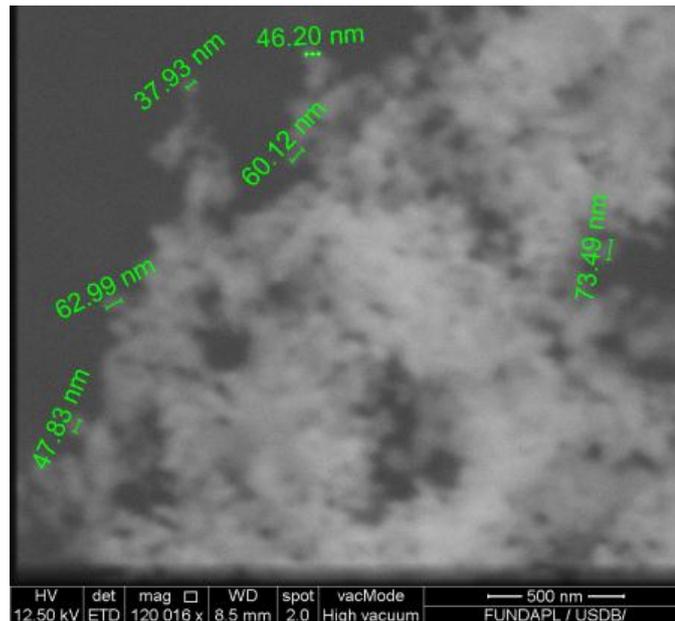
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3. 6 : Images MEB du composé $Y_3Al_5O_4$ synthétisée par la méthode de co-précipitation à différentes échelles de grossissement : (a) $5\mu m$ (b) $4\mu m$ (c) $2\mu m$ (d) 500 nm.

Il ressort qu'au vu des séquences d'images (figures 3.6.a, b, c, d) qu'une augmentation du grossissement, fait apparaître flou, non seulement, le contour des grains mais aussi l'exploitation difficile des détails obtenus au niveau de leurs tailles et formes.

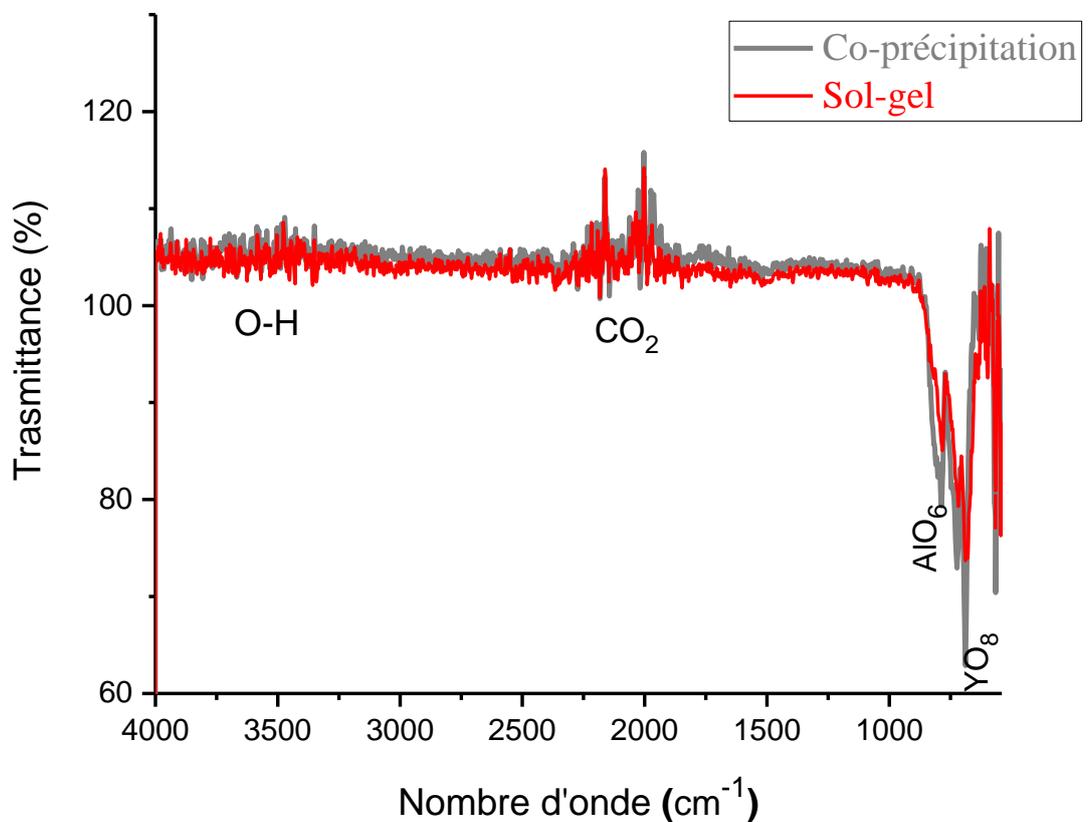
Ces résultats du MEB confirment la formation du composé $Y_3Al_5O_{12}$. Les particules résultantes ont des tailles fines, de formes régulièrement sphériques pour être nanométriques sous une distribution semblant homogène et peu agglomérées.

La taille moyenne étant de 54.76 nm dans une échelle du grossissement 120 016x, reste plus grande que celles des cristallites obtenue à partir des résultats de la DRX qui est égale à 38,4715nm en notant l'impossibilité d'estimer la taille des nanoparticules avec une bonne précision à partir de ces dites images.

3.4 Résultats de la spectroscopie Infrarouge FT-IR

L'étude de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR est primordiale pour la confirmation de la structure des poudres préparées. Nous avons enregistré les spectres obtenus par FTIR de nos composés à température ambiante pour identification des modes de vibrations.

Les résultats d'analyse FTIR qui a été effectuée sur la poudre $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisée par la voie sol-gel qui est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation (chélatant) et calcinée à 600°C pendant 1h et 1100°C pendant 2h avec circulation de l'air, et par la méthode de co-précipitation préparée par l'hydrogencarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3) comme agent précipitant et calcinée à 1100°C pendant 1h, sont présentés sur la figure 3.7.



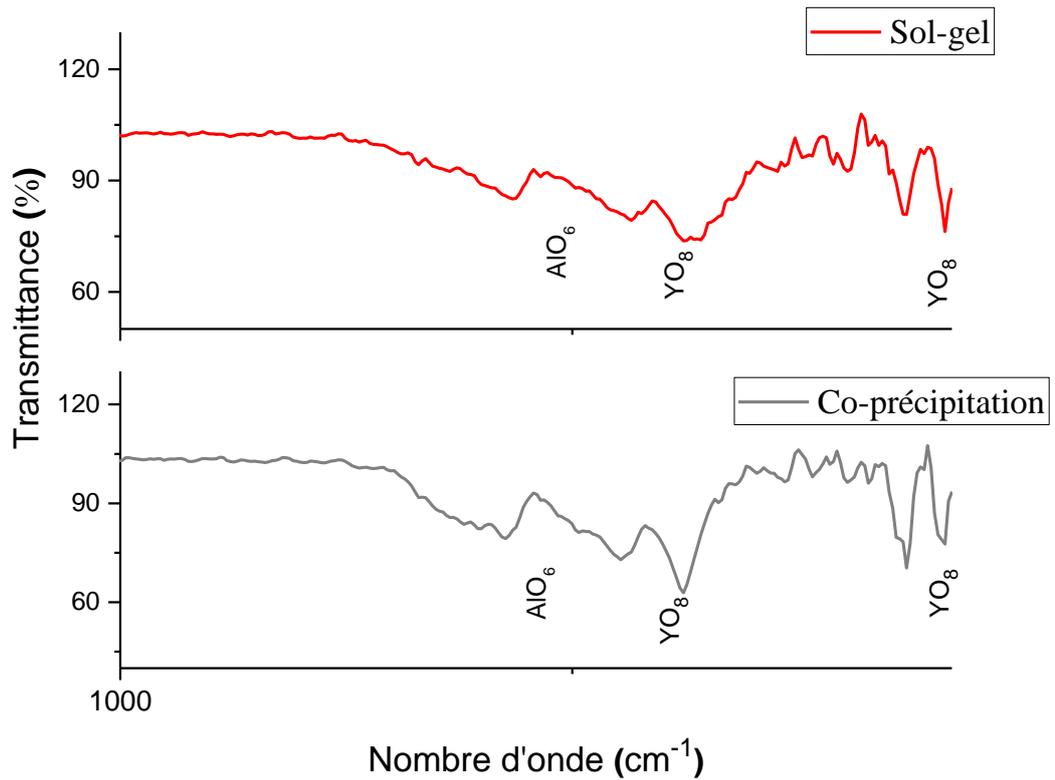


Figure 3.7 : Spectres FT-IR de $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisés par les méthodes de sol-gel et Co-précipitation.

D'après ces résultats du FT-IR, nous remarquons que la poudre $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisée par la voie sol-gel (couleur rouge du spectre) présente une similarité avec celui de la poudre $Y_3Al_5O_{12}$ synthétisée par la méthode de Co-précipitation (le spectre de couleur grise). Les bandes correspondant aux liaisons sont absorbées aux mêmes longueurs d'onde, confirmant la formation de notre composé YAG par les deux méthodes de synthèse. Ces bandes sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature, le spectre de grenat d'yttrium et d'aluminium $Y_3Al_5O_{12}$ préparé par combustion [56], Pechini [57], par la voie sol-gel avec l'éthylène-glycol comme agent chélatant (complexant) [58], et par la réaction à l'état solide [59].

Plusieurs bandes de vibration sont observées sur le spectre infrarouge IR, Les bandes de faible intensité situées entre $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ attribuées aux vibrations d'élongation du groupe hydroxyle O-H, suggérant la présence d'humidité de surface de l'échantillon. Les bandes autour de 2200 cm^{-1} proviennent de l'élongation asymétrique du CO_2 correspond à la différence de CO_2 présent dans l'atmosphère, entre la mesure de référence et celle de l'échantillon.

Dans la région $540-1000\text{ cm}^{-1}$ caractéristiques des liaisons métal-oxygène Al-O et Y-O. Les bandes à $720-790\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la vibration d'étirement de l'octaèdre AlO_6 . Les bandes à 540 et 690 cm^{-1} sont associées à la vibration d'élongation du dodécaèdre YO_8 [60]. Ces bandes sont caractéristiques de la structure grenat du YAG.

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, les nanoparticules $Y_3Al_5O_{12}$ ont été synthétisées en utilisant deux méthodes de chimie humide de préparation différentes, sous les procédés respectifs de sol-gel et de Co-précipitation, dans leur synthèse, à partir des solutions correspondantes de nitrates métalliques et d'acide citrique comme agent complexant par voie sol-gel et d'hydrogénocarbonate d'ammonium comme agent précipitant par la méthode Co-précipitation.

Le matériau obtenu par la voie sol-gel a été calciné à 600°C pendant 1 heure et 1100°C pendant 2 heures, tandis que la méthode de Co-précipitation a été faite à 1100°C pendant 1 heure, avec des rampes de montée et de descente correspondant à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ pour les deux méthodes.

Les dits produits en poudre de grenat YAG ont été caractérisés par DRX, MEB et FTIR. Les deux méthodes ont été comparées en ce qui concerne leur formation de phase, leurs paramètres de maille, leurs taille des grains, leurs morphologies, etc.

La diffraction des rayons X (DRX) montre que l'échantillon synthétisé par la voie sol-gel ; le grenat $Y_3Al_5O_{12}$ est majoritaire mais non pur et l'échantillon synthétisé par méthode de co précipitation le grenat pur $Y_3Al_5O_{12}$ a été obtenu, précisant que les deux méthodes ont révélés, une structure cristalline cubique avec groupe d'espace $Ia\bar{3}d$ et des paramètres de maille proches de ceux de la fiche JCPDS 00-033-0040.

Nous avons constaté que la synthèse par la méthode Co précipitation donne la meilleure qualité de finesse de taille (calculée selon l'équation de Debye-Scherrer) pour être égale à 38.47 nm de notre composé.

Il a été observé que la méthode Co précipitation a aussi donné lieu à la phase monocristalline la plus pure parmi les deux méthodes considérées dans cette étude.

La morphologie de la poudre YAG synthétisée par la méthode de Co-précipitation ; Les particules résultantes ont des tailles fines, de formes régulièrement sphériques pour être nanométriques de taille moyenne de l'ordre de 54.76 nm sous une distribution apparaissant homogène et peu agglomérées.

Pour l'analyse par infrarouge FTIR des deux échantillons $Y_3Al_5O_{12}$. Les spectres IR du de l'échantillon élaboré par la voie sol gel et celui élaboré par la méthode de Co-précipitation

se superposent dans la gamme $540 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Les bandes correspondant aux liaisons sont absorbées aux mêmes longueurs d'onde, confirmant la formation de notre composé YAG par les deux méthodes de synthèse.

Les bandes de faible intensité situées entre $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ attribuées aux vibrations d'élongation du groupe hydroxyle O-H, les bandes autour de 2200 cm^{-1} proviennent de l'élongation asymétrique du CO_2 .

La région $540-1000 \text{ cm}^{-1}$ caractéristiques des liaisons métal-oxygène Al-O et Y-O tandis que les bandes à $720-790 \text{ cm}^{-1}$ correspondent à la vibration d'étirement de l'octaèdre AlO_6 . Enfin, les bandes à 540 et 690 cm^{-1} sont associées à la vibration d'élongation du dodécaèdre YO_8 ; Ces bandes caractérisant la structure grenat du YAG.

REFERENCES

1. Y. Lv, W. Zhang, H. Liu, Y. Sang, H. Qin, J. Tan, L. Tong, Synthesis of nano-sized and highly sinterable Nd:YAG powders by the urea homogeneous precipitation method, *Powder. Technol.* 217 (2012) 140–147.
2. Y.-C. Wu, S. Parola, O. Marty, M. Villanueva-Ibanez, J. Mugnier, Structural characterizations and waveguiding properties of YAG thin films obtained by different sol–gel processes, *Opt. Mater.* 27 (2005) 1471–1479.
3. H. M. H. Fadlalla, C. C. Tang, E. M. Elssfah, J. Zhang, E. Ammar, J. Lin, X. X. Ding, Synthesis and characterization of photoluminescent cerium-doped yttrium aluminum garnet, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 3457–3462.
4. H.M.H. Fadlalla, C. Tang, Sol-gel preparation and photoluminescence properties of Ce³⁺ activated Y₃Al₅O₁₂ nano-sized powders, *J. Cryst. Growth.* 311 (2009) 3737–3741.
5. S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang, Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties, *Mater.Sci. Eng R.* 71 (2010) 1–34.
6. C. W. Won, H. H. Nersisyan, H. I. Wona, J. H. Lee, K. H. Lee, Efficient solid-state route for the preparation of spherical YAG: Ce phosphor particles, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 2621–2626.
7. Boukerika Allaoua, Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenats (Y, Lu)₃Al₅O₁₂ activés aux ions cérium., thèse de doctorat, Université de Jijel (2014).
8. Alexandra Cantarano, Nanocristaux de grenat pour l'éclairage blanc par LED et pour la nanothermométrie, thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, (2020).
9. I. Warshaw, R. Roy, Stable and Metastable Equilibria in the Systems Y₂O₃-Al₂O₃, and Gd₂O₃-Fe₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 1959, vol. 42, p. 434-438.
10. N.A. Toropov, Handbook of phase diagrams of silicate systems. I.P.S.T, 1972,330 p.
11. I.A. Bondar, L.N. Korolyova, E.T. Bezruk, *Titre. Inorganic Materials*, 1984, vol. 20, p. 214-218.
12. G.T. Adylov, G.V. Voronov, E.P. Mansurova, L.M. Sigalov, E.M. Urazaeva, The Y₂O₃- Al₂O₃ system above 1473 K. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1988, vol. 33, p. 1062-1063.

13. J.S. Abell, I.R. Harris, B. Cockayne, B. Lent, An investigation of phase stability in the Y_2O_3 - Al_2O_3 system. *Journal of Materials Science*, 1974, vol. 9, p. 527-537.
14. Goel, Prabhathasree, et al. "Lattice dynamics and Born instability in yttrium aluminum garnet, $Y_3Al_5O_{12}$." *Journal of Physics: Condensed Matter* 22.6 (2010): 065401.
15. L. I. Kasakova, G. M. Kuz'micheva, E. M. Suchkova, "Growth of $Y_3Al_5O_{12}$ crystals for jewelry", *Inorganic Materials*. 2003, 39, 959-970.
16. Salhi, Rached. Effet de l'humidité du gaz vecteur et de l'assistance UV dans le procédé aérosol CVD pour l'élaboration de couches minces fluorescentes dopées terre rare. Diss. Université de Grenoble, (2011).
17. Mr Djebli Abdelghani, Tirage et caractérisation des fibres monocristallines scintillatrices de composition grenat, thèse doctorat, Université Des Freres Mentouri-Constantine 1, (2017)
19. Y. Kalisky, *The physics and engineering of solid state lasers*, SPIE Publications, 2006.
20. Caroline Marlot, Elaboration de céramiques transparentes Er:YAG :Synthèse de poudre par co-précipitation et frittage SPS, thèse de doctorat, Université de Bourgogne (2013).
21. C. P. Khattak, F. F. Y. Wang, *Perovskites and Garnets*, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol.3 Non-metallic compounds-I chap. 29 p586 Ed. K. A. Gschneider-L. Eyring (1979).
22. J. Alkebro, *Multiphase oxide ceramics in the alumina-yttria system*, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2002.
23. Aroa Morán-Ruiza, Karmele Vidala, Aitor Larrañaga, María Isabel Arriortua, Characterization of $Ln_4Al_2O_9$ ($Ln=Y, Sm, Eu, Gd, Tb$) rare-earth aluminates as novel high-temperature barrier materials, (2018).
24. Z. Song, J. Liao, X. Ding, X. Liu, Q. Liu, Synthesis of YAG phosphor particles with excellent morphology by solid state reaction, *J. Cryst. Growth*. 365 (2013) 24–28.
25. L. Nadaraia, N. Jalabadze, R. Chedia, L. Khundadze, Production of nanopowder and bulk aluminate ceramic scintillators, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2207–2214.
26. K. C. Patil, S. T. Aruna and S. Ekambaram. Combustion synthesis, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2, 1997, 158–165.
27. C.H. Lu, W.T. Hsu, J. Dhanaraj, R. Jagannathan, Sol–gel pyrolysis and photoluminescent characteristics of europium-ion doped yttrium aluminum garnet nanophosphors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3723–3729.

28. S. Ramanathan, M. B. Kakade, S. K. Roy, K. K. Kutty, Processing and characterization of combustion synthesized YAG powders, *Ceram. Int.* 29 (2003) 477–484.
29. O. A. Lopez, J. McKittrick, L. E. Shea, Fluorescence properties of polycrystalline Tm^{3+} - activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and Tm^{3+} - Li^+ Co-activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ in the visible and near IR ranges, *J. Lumin.* 71 (1997) 1-11.
30. M. B. Kakade, S. Ramanathan, P. V. Ravindran, Yttrium aluminum garnet powders by nitrate decomposition and nitrate–urea solution combustion reactions—a comparative study, *J. Alloy. Compd.* 350 (2003) 123–129.
31. R. Bazzi, Nanoparticules luminescentes d'oxydes de terres rares ; synthèse et caractérisation de colloïdes ultrafins de sesquioxides d'yttrium et de gadolinium dopés (Eu, Tb, Nd), Thèse de Doctorat, Université de Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
32. C.H. Lu, W.T. Hsu, J. Dhanaraj, R. Jagannathan, Sol–gel pyrolysis and photoluminescent characteristics of europium-ion doped yttrium aluminum garnet nanophosphors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3723–3729.
33. N. Jia, X. Zhang, W. He, W. J. Hu, X. Meng, Y. Du, J. Jiang, Y. Du, Property of YAG:Ce phosphors powder prepared by mixed solvothermal method, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011)1848–1853.
34. A. Cabanas, J. Li, P. Blood, T. Chudoba, W. Lojkowski, M. Poliakoff, E. Lester, Synthesis of nanoparticulate yttrium aluminum garnet in supercritical water–ethanol mixtures», *J. Supercrit. Fluid.* 40 (2007) 284–292.
35. Nathalie Pradal, Synthèses, mise en forme et caractérisations de luminophores nanostructurés pour une nouvelle génération de dispositifs d'éclairage sans mercure, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, (2012).
36. A. Cabanas, J. Li, P. Blood, T. Chudoba, W. Lojkowski, M. Poliakoff, E. Lester, Synthesis of nanoparticulate yttrium aluminum garnet in supercritical water–ethanol mixtures», *J. Supercrit. Fluid.* 40 (2007) 284–292.
37. A. Athamena « Caractérisation morphologique d'un matériau BZT dopée » mémoire de master université de Biskra - Algérie- 2018.
38. E. Bacha « Développement par voie chimique à basse température de couches minces pérovskite de titanates de baryum et de strontium » thèse de doctorat université de Nantes -France-2010
39. X. Li, H. Liu, J. Wang, H. Cui, F. Han, YAG:Ce nano-sized phosphor particles prepared by a solvothermal method, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 1923–1930.
40. A. Bahmani, Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O, Thèse de doctorat, Université des sciences et de la technologie d'Oran, 2012.

41. Massart, R. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *Ieee Trans.Magn.* 17, 1247–1248 (1981).
42. P. Palmero, S. Di Nunzio, L. Montanaro, YAG wet-chemical synthesis from chlorides and nitrates precursors: effect on phase evolution and powder sinterability *International Journal of Materials and Product Technology* 35 (2009) 374-391.
43. C. Chiang, M. Tsai, C. Hsiao, M. Hon, Synthesis of YAG:Ce phosphor via different aluminum sources and precipitation processes *Journal of alloys and compounds* 416 (2006) 265-269.
44. Beldjebli Ouidad, Elaboration et caractérisation des matériaux pour la photocatalyse, obtenus par la voie sol-gel, thèse de doctorat, Université de Constantine 1.
45. J. Livage, *Revue du verre* 6 (2000).
46. K. Mouhli, K. Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et ZnO : Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
47. Kakihana, Masato. "Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides." *Journal of sol-gel science and technology* 6.1 (1996): 7-55.
48. J. Guo, J. Li, H. Kou, Chemical preparation of advanced ceramic materials, in: Elsevier (Ed.) *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*.
49. Izerrouken Mahmoud , Effets d'irradiation neutronique et ions lourds rapides sur les propriétés optiques et dimensionnelles du $Y_3Al_5O_{12}$ et de la zircone stabilisée à l'Yttrium , thèse de doctorat, Université de Sétif.
50. J. Y. Tsao, Rapport d'activités, Light Emitting Diodes (LEDs) for general illumination, An OIDA technology roadmap présenté par l'association OIDA (Optoelectronics Industry Development Association), (2001).
51. Geusic J.E., Marcos H.M. and Van Uitert L.G., Laser Oscillations in Nd-Doped Yttrium Aluminium, Yttrium Gallium and Gadolinium Garnets, *Appl. Phys. Lett.*, 1964, 4, 182-184.
52. J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, Co-precipitation synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2395-2405.
53. RUSTE J. « Technique de l'ingénieur : Microscopie à balayage électronique », 2013.
54. Rahmani, Mahsa, et al. "The effects of pH and excess Al^{3+} content on the microstructure and phase evolution of YAG polycrystals." *Ceramics International* 43.15 (2017): 12563-12571.
55. D.D. Johnson *Introduction to Engineering Materials*, Kluwer academic publishers, (2006).

56. Abd, Husnen R., et al. "Rapid synthesis of Ce³⁺: YAG via CO₂ laser irradiation combustion method: Influence of Ce doping and thickness of phosphor ceramic on the performance of a white LED device." *Journal of Solid State Chemistry* 294 (2021): 121866.
57. Zhang, K., Hu, W., Li, J., Tang, Y., & Liu, H. (2009). Matrix induced synthesis of Y₃Al₅O₁₂: Ce phosphor through the Pechini method. *International journal of materials research*, 100(2), 238-242.
58. Norkus, Mantas, and Ramūnas Skaudžius. "Enhanced NIR region emission of chromium by changing the chromium concentration in yttrium aluminum garnet (YAG) host matrix." *Journal of Alloys and Compounds* 908 (2022): 164601.
59. Zhou, Yonghui, et al. "Synthesis-dependent luminescence properties of Y₃Al₅O₁₂: Re³⁺ (Re= Ce, Sm, Tb) phosphors." *Materials Letters* 56.5 (2002): 628-636.
60. Girish, H. N., et al. "Synthesis of cubic yttrium aluminum garnet (YAG) powders by co precipitation and two-step calcinations." *AIP Conference Proceedings*. Vol. 1829. No. 1. AIP Publishing LLC, 2017.
61. Guo, Kai, et al. "Morphology investigation of yttrium aluminum garnet nano-powders prepared by a sol-gel combustion method." *Journal of alloys and compounds* 500.1 (2010): 34-38.
62. Baran, E. J., and P. J. Aymonino. "Some Remarks On Influence Of Cations On Vibrations Of Inorganic Oxoanions." *Anales de la Asociación química argentina*. Vol. 56. 1968.
63. Philipp, J. B., et al. "Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A₂CrWO₆ (A= Sr, Ba, and Ca)." *Physical Review B* 68.14 (2003): 144431.