



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 :

Les grenats dopés en terre rares, études structurales et optiques Application : $(Gd_xLu_{1-x})_3 Al_5O_{12}$ dopés Europium

Présenté par :

Drai manel

Soutenu le 25 / 09 / 2019 devant le jury composé de :

Benhaffaf Abderrahmane	MAA	U.Blida1	Président
Derbal Mourad	Professeur	U.Blida1	Examineur
Souad Ouir	MCB	U.Blida1	Examineur
Rekik Brahim	MCA	U.Blida1	Promoteur

Blida 1 -2018/2019-

ملخص

لقد تركزت دراستنا هذه حول محاولة إنتاج العقيق $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ المحتوي على عنصري القادلنيوم Gd^{3+} و الليتيسيوم Lu^{3+} البديلين ل Ln في المركب لمحاولة معرفة الحد الأقصى لتركيز هذا الأخير (ذي الحجم الأضعف $0,977 \text{ \AA}$ ، من أجل استقرار المركب العقيق الذي لا يمكنه أن يتشكل بانفراد القادلنيوم لحجمه الكبير 1.053 \AA - أو أحد العناصر الأكبر منه والذي وجوده ضروري في الخصائص الضوئية لهذه المادة لامتلاكه لقيمة كهروسلبية مهمة. ويشتهر العقيق في تطبيقاته الكثيرة، لكونه ذا بنية بلورية صلبة قاسية وتوصيلية جيدة تسمح بضخ طاقات عالية و يسمح بالإدماج الفعال للأيونات الترابية النادرة النشطة ($\text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} \dots$) لاستكشاف الوظائف البصرية، آخذين بعين الاعتبار حجم هذه الأيونات البديلة وخصائصها الالكترونية والضوئية وأيضا درجة حرارة التركيب الكيميائي.

على ضوء هذا قمنا بتجارب عديدة لمختلف العوامل التالية : درجة حرارة التركيب ، نسبة وجود العناصر في المركب ، طبيعة المادة المطعمة ونسبتها وإضافة مواد وسيطة تساعد على التفاعل LiF من أجل الحصول على العقيق المكعب Grenat Cubique

تحليلات انعراج الأشعة السينية بيّنت أن درجة الحرارة ونسبة تركيز Gd^{3+} الضعيفة 2% كانتا عاملين مهمين في تطور تشكل المادة للخليط الستوكيومترى $5\text{Al}_2\text{O}_3/3(\text{Gd}_{0.02}\text{Lu}_{0.98})_2\text{O}_3$.

لمعرفة أنماط اهتزازات العناصر الموجودة في مركبات Gd-O و Al-O و Lu-O و Eu-O ، قمنا بتحليل المحلول الصلب بواسطة FT-IR و Raman. إنه يشير إلى الاهتزازات التي تظهر في رامان ولا تظهر في الأشعة تحت الحمراء .

من جهة أخرى فان المادة المطعمة الاوربيوم لهما خاصية الخصية الإشعاع الضوئي في طيف الانبعاث الإشعاعي الكهرومغناطيسي فبسبب تحسن التبلور العقيق نظرا للعوامل المذكورة أعلاه فتزداد كثافة الانبعاث للمعان لبعض القمم الخاصة بالعقيق و ينعدم البعض الأخر الخاص ب البيروفيسكايت و المونوكلينيك

الكلمات المفتاحية : العقيق المكعب مطعم بللاوربيوم , البيروفيسكايت و المونوكلينيك , حيود الأشعة السينية , تحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء , التحليل الطيفي رامان , انبعاثات للمعان .

Résumé

Notre étude portait sur la production de grenat $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ qui contient les deux éléments Gd^{3+} et Lu^{3+} qui substituent l'élément Ln dans le composé pour avoir la limite de la concentration maximale de Lu^{3+} (ion ionique plus faible 0.997 \AA) dans l'ordre de stabiliser ce Grenat qui n'avait pas une possibilité de se former par le Gd^{3+} seul -ou par d'autres éléments terre rares plus large-(ion ionique plus forte 1.053 \AA), la présence de Gd^{3+} est nécessaire pour les propriétés optiques car il présente une électronégativité importante. Comme les Grenats connus par leurs applications, car ils possèdent une structure cristalline solide dure et une bonne conductivité qui permet le pompage de hautes énergies, et permet l'incorporation efficace d'ions de terres rares actives (Eu^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} ...), tenant en compte la taille de ces ions et leurs propriétés électroniques et optique, ainsi que sa température de synthèse.

À la lumière de cela, nous avons mené plusieurs expériences pour les facteurs suivants: température de composition, pourcentage de présence d'éléments dans le composé, la nature et rapport matériau dopée et l'ajout des matériaux d'intermédiaires LiF pour facilitant l'interaction afin d'obtenir le grenat cubique.

Les analyses de Diffraction Rayon X nous a montré que la température de synthèse de la composition, et le pourcentage faible de Gd^{3+} 2% présentent des facteurs importants pour l'évolution de la formation de composé pour le mélange stoechiométrique $5\text{Al}_2\text{O}_3/3(\text{Gd}_{0.02}\text{Lu}_{0.98})_2\text{O}_3$.

Afin de connaître les modes des vibrations des éléments dans les composés Gd-O, Al-O, Lu-O, Eu-O, nous avons analysé la solution solide par FT-IR et Raman. Il indique des vibrations apparaissent dans le Raman et n'apparaissent pas dans

D'autre part, on a réalisé la photoluminescence pour avoir les propriétés spectroscopiques de ces matériaux $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés Eu^{3+} à travers les spectres d'émission. En raison de l'amélioration de matériau par sa cristallisation dans la structure Grenat cubique LnAG pour des raisonnements cités ci-dessus, l'intensité d'émission lumineuse est fortement accrue pour certains pics correspondants au Grenat et disparaissent complètement pour Pérovskites et Monoclinique

Les mots clés :

Grenat cubique Dopé Europium, pérovskite cubique et monoclinique, DRX, FT-IR, Raman, Photoluminescence.

Abstract

Our study focused on $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet production which contains the two elements Gd^{3+} and Lu^{3+} which substitute the **Ln** element in the compound to have the limit of the maximum concentration of Lu^{3+} (weaker ionic ion 0.997 \AA°) in order to stabilize this Garnet which did not have a possibility to be formed by Gd^{3+} alone - or by other larger rare earth elements - (stronger ion 1.053 \AA°), the presence of Gd is necessary for the optical properties because it has significant electronegativity. As garnets known by their applications, due to the crystalline structure and the good conductivity which allows the pumping of high energies, and the efficient incorporation of rare earth ions active (Eu^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} ...), taking into account the size of these ions and their electronic and optical properties, as well as its synthesis temperature.

In light of this, we conducted several experiments for the following factors: composition temperature, percentage of presence of elements in the compound, nature and doped material ratio and the addition of LiF intermediate materials to facilitate the interaction in order to get the cubic garnet.

X-ray Diffraction analyzes showed us that the synthesis temperature of the composition, and the low percentage of Gd^{3+} 2%, are important factors for the evolution of the compound formation for the stoichiometry mixture $3(\text{Gd}_{0.02}\text{Lu}_{0.98})_2\text{O}_3 / 5\text{Al}_2\text{O}_3$

In order to know the modes of the vibrations of the elements in the compounds Gd-O, Al-O, Lu-O, Eu-O, we analyzed the solid solution by FT-IR and Raman. It indicates vibrations appearing in the Raman and do not appear in the infrared.

On the other hand, The photoluminescence has been carried out to have the spectroscopic properties of Eu^{3+} doped $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ materials through the emission spectra. As a result of the material improvement by its crystallization in the LnAG cubic garnet structure for reasoning cited above, the intensity of light emission is greatly increased for some peaks corresponding to Garnet and disappear completely for Perovskites and Monoclinic.

Remerciements

Ce travail s'est déroulé au Laboratoire des Couches Minces et Interfaces

(LASICOM) de l'Université Saad Dahleb de Blida 1

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

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon étude et qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

*Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadreur de mémoire Docteur Dr **B, Rekik** maitres de conférences à l'Université Saad Dahleb de Blida 1 pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion et amélioré mes connaissances. Je le remercie d'avoir dirigé ce travail de recherche avec beaucoup de compétences, Les conseils précieux qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail, ont largement contribué à ma formation qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance et ma sincère gratitude.*

*Je voudrai remercier Pr **M. Derbal**, professeur à l'université de Blida, le directeur de Laboratoire **LASICOM** et le porteur de Master **Physique des Matériaux** et le membre ma composition de jury avec **Madame S. Ouir** et Monsieur **A. Ben haffaf** tant que **président de jury** j'exprime ma sincère reconnaissance pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail et de faire partie du jury. Qu'ils soient assurés de mon entière reconnaissance.*

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

Je tiens à remercier ma famille pour son soutien aussi moral que financier et pour son sacrifice

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

TABLES DES MATIERES

Titre	page
<u>ملخص</u>	2
<u>Résumé</u>	3
<u>Abstract</u>	4
<u>Remerciements</u>	5
<u>Introduction générale</u>	13
CHAPITRE I : Etat de l'art et généralités sur les Grenats	15
I-1-Présentation des terres rares	15
I-1-1-Propriétés optiques des ions lanthanides trivalents	16
I-2- les oxydes Ln_2O_3	16
I-2-1-Gd ₂ O ₃	17
I-2-2-Lu ₂ O ₃	17
I-2-3-Al ₂ O ₃	17
I-2-4- Eu ₂ O ₃	18
I-3- étude structurale de la matrice LnAG	18
I-3- 1- Le LnAM de structure monoclinique	18
I-3- 2- Le LnAP de structure perovskite	19
I-3-2-1- Pérovskite cubique idéale	20
I-3-2-2- Deux modèles de pérovskite cubique	20
I-3-2-3- Pérovskites orthorhombique	21
I-3-2-4- pérovskites rhomboédrique	21
I-3-2-5- Pérovskites hexagonale	22
I-3-2-6- Pérovskites bixbyite	23
I-3-2-7- Le passage de la structure cubique à la structure hexagonale de la pérovskite	24
I-3- 3- Grenat cubique	26
I-3-4- Diagramme binaire du système Ln ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	27
I-4 Le composé (Gd, Lu)AG :Eu, Er, Yb	28
I-4-1-1- Le composé Gd ₃ Al ₅ O ₁₂ non dopé	28
I-4-1-2- Les propriétés optique de Gd ₃ Al ₅ O ₁₂	30
I-4-1-2 L'influence du dopage Lu : (Gdx-1 Lux) AG avec (x = 0 – 0,5).	31
I-4-1-3 Les propriétés optiques de (Gd x-1 Lu x)3Al ₅ O ₁₂	33
I-4-1-4- Le composé ((Gdx-1 Lux) _{1-y} Euy) 3Al ₅ O ₁₂ avec x = 0 – 0.5 et y = 0.01 – 0.09	34
I-4-1-5- L'effet de LiF dans Le composé ((Gdx-1 Lux) _{1-y} Euy) 3Al ₅ O ₁₂	36
I-4-2 Le composé (Gd, Lu) ₃ Al ₅ O ₁₂ dopé Europium	36
I-4-2-1-La photoluminescence de (Gd,Lu)AG :Eu	36
I-4-2-2-effet de la teneur Eu sur La photoluminescence	37
I-4-2-3 L'effet de la température sur La photoluminescence	38
I-4-2-4-L'effet de la teneur de Lu sur La photoluminescence	38
I-4-3- Le composé (Gd, Lu) ₃ Al ₅ O ₁₂ Co-dopé Ytterbium- Erbium	39
Gd,Lu)AG :Yb, Er	
CHAPITRE II : Techniques expérimentales et élaboration des matériaux grenat (LuGd) ₃ Al ₅ O ₁₂ , non dopé, dopé et codopé Eu et Er, Yb	40

II-1-Synthèse des composés	40
II-1-1- Matériel utilisé	41
II-1-1-1-Mortier	41
II-1-1-2-Nacelles	41
II-1-1-3-Balance	42
II-1-1-4-Four cylindrique de type CARBOLITE	42
II-1-1-5-Le four à moufle de type CARBOLITE	43
II-1-1-6-L'étuve	43
II-1-2-Préparation de la synthèse des lanthanides de Grenat $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, avec {Ln=Gd, Lu} effectués au laboratoire LASICOM	44
II-1-2-1-La synthèse de $[(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.2})_{0.98}\text{Eu}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.88}\text{Gd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1200°C pendant 24h puis 1450°C pendant 24h	44
II-1-2-2-La synthèse de $[(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.2})_{0.98}\text{Eu}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.88}\text{Gd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1450°C pendant 72h	46
II-1-2-3- La synthèse de $[(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.2})_{0.98}\text{Eu}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1470 °C pendant 72h	47
II-1-2-4-La synthèse de $(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé Eu de 2% avec 10% LiF à 1300 °C	48
II-1-2-5-La synthèse de $[(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.2})_{0.98}\text{Eu}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 10% LiF à 1450°C pendant 50h	50
II-2- Techniques expérimentales de caractérisation	51
II-2-1-Diffraction des rayons X (DRX)	51
II-2-1-1-Interprétation conventionnelle de la loi de Bragg	52
II-2-1-2-L'identification structurale (High Score Plus)	53
II-2-2-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :	54
II-2-2-1-Principe	54
II-2-2-2- Préparation des pastilles et appareillage de mesure	55
II-2-3-Spectroscopie Raman	56
II-2-3-1-Principe	56
II-2-3-2- Fonctionnement	57
II-2-4-La photoluminescence résolue en temps	57
-conclusion	59
CHAPITRE III : Résultats et discussions	61
III-1-Résultats structuraux:	61
III-1-1-Formation des phases	61
III-1-2- Résultats par Analyse des spectres DRX	61
III-1-2-1-Le composé $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})(1-y)\text{Ln}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé Eu (Ln=Eu) a différent température, où $x=0.98$ et $y=0.02$	61
III-1-2-2-Le composé $(\text{Lu}_{0.88}\text{Gd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a différent température	64
III-1-2-3-Comparaison entre les 4 composés $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (avec et sans LiF) et $\text{Lu}_{3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	66
III-1-2-4 -Composé $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ où $x= 0.2, 0.3, 0.85, 0.9, 0.95, 0.98, 1$ et $y=0.05, 0.02$ à 1450°C	67

III-2-1-Résultats par analyse FT-IR :	69
III-2-2-Interprétation spectres IR:	69
III-2-2-1- Le composé $((\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_{(1-y)} \text{Ln}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé Eu (Ln=Eu) où $x=0.98$ et $y=0.02$ à différentes de température	69
III-2-2-2- Le composé $(\text{Lu}_{0.88}\text{Gd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à $T=1450^\circ\text{C}$	70
III-2-2-3-Les composés $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $((\text{Lu}_x\text{Gd}_{0.02})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ solution solide	70
III-3-1-Résultats par analyse Raman	71
III-3-2-Interprétation spectre Raman	74
III-3-2-1- Le composé $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ pour $x=1, 0.98, 0.85, 0.3, 0.2$	74
III-4- Photoluminescence (PL)	75
III-4-1-Photoluminescence du composé $((\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_{(1-y)} \text{Eu}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, où $x=0.98$ et $y=0.02$ à 1500°C puis 1450°C avec 10% LiF	75
III-4-2-Etude comparative entre les spectres d'émission des composées $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_{1-y} \text{Eu}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ où $x=0.98$ (avec et sans LiF), 0.3 et 0.2 , $y= 0.02$ et 0.05	78
Conclusion	79
CONCLUSION GENERALE	80

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES

Les Figures	Page
Figure I-1 : Structure cubique de Ln_2O_3	17
Figure I-2 : Structure hexagonale de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	18
Figure I-3: Une maille élémentaire de la structure monoclinique	19
Figure I-4: Schéma des compositions à l'étude	19
Figure I-5: Cellule unitaire de pérovskite cubique	20
Figure I-6 : Maille élémentaire de la pérovskite Simple cubique ABO_3	20
Figure I-7 : Cellule unitaire de pérovskite orthorhombique	21
Figure I-8: Cellule unitaire de pérovskite rhomboédrique	22
Figure I-9: Cellule unitaire de pérovskite hexagonale	23
Figure I-10: Cellule élémentaire Bixbyite	24
Figure I-11 : Arrangement des ions O^{2-} , Ln^{3+} et Al^{3+} dans les sites dodécaédriques, tétraédriques et octaédriques de la structure grenat	26
Figure I-12: Schéma d'une maille cubique du LnAG avec représentation des différents polyèdres de coordination : site octaédrique, Site dodécaédrique et site tétraédrique	26
Figure I-13 : Diagramme binaire du système $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	27
Figure I-14 : Spectres XRD des précurseurs calcinés à différentes températures, avec (a) 800 ° C, (b) 900 ° C, (c) 1000 ° C, (d) 1150 ° C, (e) 1300 ° C, et (f) 1500 ° C.	29
Figure I-15 : Illustration schématique de la structure cristalline de LnAG, où Al_{oct} et Al_{tet} représentent les atomes d'Al prenant octaédrique et sites de réseau tétraédriques, respectivement	30
Figure I-16 : Spectres DRX des précurseurs calcinés à différentes températures, avec (a) 800 ° C, (b) 900 ° C, (c) 1000 ° C, (d) 1150 ° C, (e) 1300 ° C, et (f) 1500 ° C. La teneur en Lu correspondante (la valeur x)	32
Figure I-17 : Constantes de réseau et densités théoriques de (Gd, Lu)AG Solutions solides calcinées à 1300 °C, en fonction du Lu^{3+} (x)	33
Figure I-18 : Spectre d'absorption UV-vis pour les poudres (Gd, Lu) AG obtenues à 1300 ° C	34
Figure I-19 : Schéma DRX de $[(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_{1-y}\text{Eu}_y]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec le contenu $x=0.1$ et $y=0.05$ à différentes températures (Figure a), le contenu ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) a 1500 °C(Figure b)	35
Figure I-20 : Spectres PLE et PL du $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_{1-y}\text{Eu}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calciné à 1150 °C	37
Figure I-21 : Spectre de l'émission à 591 nm, normalisée par rapport à celle de l'échantillon $x = 0.3$, en fonction de la teneur en Eu^{3+}	37
Figure I-22 : Comparaison des spectres PLE (a) et PL (b) des poudres de phosphore $[(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a différente concetration de x, calcinées à 1150 °C	39
Figure. II-1 : Les produits Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , Eu_2O_3 , Al_2O_3 et LiF	
Figure. II-2 : Mortier et pilon en agate	
Figure. II-3 : Nacelles (a) (creuset alumine), creuset (b) Il est utilisé dans la synthèse	40
Figure. II-4 : La balance de type Sertorius Basic	41
Figure. II-5. Four cylindrique de type CARBOLITE	40
Figure. II-6. Four a moufle de type CARBOLITE	

Figure. II-7 : Étuve de type CARBOLITE PF 60	42
Figure. II-8 : Les deux composés avant le traitement thermique de couleur blanc	42
Figure. II-9 : Les deux composés après 24h à 1200°C puis 24h à 1450°C de couleur jaune	43
Figure. II-10 : Le composé $[(Lu_{0.98}Gd_{0.2})_{0.98}Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.88}Gd_{0.01}Er_{0.01}Yb_{0.1})_3Al_5O_{12}$ après 72 h à 1450°C	45
Figure. II-11 : Le composé $[(Lu_{0.98}Gd_{0.2})_{0.98}Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$ après 72 h à 1470°C	46
Figure. II-12 : Traitement thermique utilisé pour la préparation les deux composées $[(Lu_{0.98}Gd_{0.2})_{0.98}Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.88}Gd_{0.01}Er_{0.01}Yb_{0.1})_3Al_5O_{12}$. a, b et c présente traitement thermique de (R31, R32), (R33, R34) et R35 respectivement	47
Figure. II-13 : Le composé avec $[(Lu_{0.98}Gd_{0.2})_{0.98}Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$ 10% LiF avant et après le traitement thermique de couleur blanc	48
Figure. II-14 : Le composé $[(Lu_{0.98}Gd_{0.2})_{0.98}Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$ avec 10% LiF après 50 h à 1450°C	48
Figure II-15 : Traitement thermique utilisé pour la préparation le composée $[(Lu_{0.98}Gd_{0.2})_{0.98}Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$ avec 10% LiF. a et b présente traitement thermique de R36 et R37 respectivement	49
Figure. II-16 : Appareille de DRX	
Figure. II-17 : Le schéma représente la démonstration de la loi de Bragg	50
Figure. II-18 : Exemple d'un traitement du spectre DRX par logiciel High Scor Plus	
Figure. II-19: Schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR	51
Figure. II-20 : Spectromètre FTIR JASCO-4100	
Figure. II-21 : <i>Diagramme des énergies vibrationnelles</i>	
Figure. II-22 : Spectrometer Raman	52
Figure. II-23 : Schéma général du fonctionnement de la spectroscopie de photoluminescence	53
Figure. II-24 : Dispositif expérimental décrivant une expérience de photoluminescence à laser.	54
Figure-III-1 : Spectre de DRX, de $(Gd_{0.02}Lu_{0.98})_{0.98}Eu_{0.02})_3 Al_5O_{12}$ de différent température	55
Figure-III-2 : Spectre de DRX par L'identification de logiciel Eva de composé $(Gd_{0.02}Lu_{0.98})_{0.98}Eu_{0.02})_3 Al_5O_{12}$ à 1450 °C (R33)	56
Figure-III-3 : Spectre de DRX par L'identification de logiciel Eva de composé $(Gd_{0.02}Lu_{0.98})_{0.98}Eu_{0.02})_3 Al_5O_{12}$ à 1500 °C (R35)	57
Figure-III-4 : Spectre de DRX par L'identification de logiciel Eva de composé $(Gd_{0.02}Lu_{0.98})_{0.98}Eu_{0.02})_3 Al_5O_{12}$ à 1450 °C avec 10% LiF (R37)	58
Figure III-5: Spectre de DRX, de $(Lu_{0.88} Gd_{0.01} Er_{0.01} Yb_{0.1})_3Al_5O_{12}$ de différent température et duré de synthèse	59
Figure-III-6 : Spectre de DRX par L'identification de logiciel Eva de composé $(Lu_{0.88} Gd_{0.01} Er_{0.01} Yb_{0.1})_3Al_5O_{12}$ à 1450 °C (R34)	62
Figure III-7: Spectre de DRX, de $(Lu_x Gd_{1-x})_{0.98}Er_{0.01}Yb_{0.1})_3Al_5O_{12}$, $(Gd_{1-x} Lu_x)_{0.98}Eu_{0.02})_3 Al_5O_{12}$ (avec et sans LiF) et $Lu_{3x}Al_5O_{12}$	63
Figure III-8: Spectre de $(Lu_xGd_{1-x})_3Al_5O_{12}$ où $x = 0.2, 0.3, 0.85, 0.9, 0.95, 0.98, 1$ à 1450°C	64
Figure III-9 : Spectre FT-IR de composé $((Lu_xGd_{1-x})_{(1-y)} Eu_y)_3Al_5O_{12}$ a différent température, où $x=0.98$ et $y=0.02$	65
	66

Figure III-10 : Spectre FT-IR de composés $(\text{Lu}_{0.88} \text{Gd}_{0.01} \text{Er}_{0.01} \text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a T= 1450°C	67
Figure III-11 : Spectre FT-IR de R34 représente $(\text{Lu}_{0.88}\text{Gd}_{0.01} \text{Er}_{0.01} \text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et R35, R36, R37 représente $((\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.02})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	68
Figure III-12 : Différentes informations données par le spectre Raman (D'après Barbillat)	69
Figure III-13 : Spectre Raman de composé $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ où x=1, 0.98 , 0.85, 0.3 et 0.2	70
Figure III-14 : Spectre de photoluminescence de $((\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.02})_{0.98} \text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1470 °C pendant 72 h puis 1450°C avec 10% LiF pendant 50 h.	71
Figure III-15 : Les spectres de photoluminescence des composées $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_{1-y}\text{Eu}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ où x=0.98(avec et sans LiF), 0.3 et 0.2 ,y= 0.02 et 0.05.	72
	75
	76
	78

LISTE DES ILLUSTRATIONS DES TABLEAUX

Les tableaux	Page
Tableau I- 1 : Structure électronique des terres rares et des ions +III correspondants.	15
Tableau I-2: Positions atomiques pour le grenat monoclinique (P21 / c)	19
Tableau I-3 : Positions atomiques dans les pérovskites cubiques	20
Tableau I-4: Les positions atomiques dans les pérovskites orthorhombiques	21
Tableau I-5: Positions atomiques des pérovskites rhomboédriques	22
Tableau I-6: Positions atomiques pour les pérovskites hexagonales	23
Tableau I-7: Positions atomiques pour la bixbyite cubique	24
Tableau I-8: Positions atomiques du grenat cubique (Ia3d)	27
Tableau II-1 : Fiche expérimentale sur la préparation de $\{(Lu_{0.98}Gd_{0.02})_{0.98}Eu_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.88}Gd_{0.01}Er_{0.01}Yb_{0.1})_3Al_5O_{12}$ à 1200°C puis 1450°C	45
Tableau II-2 : Fiche expérimentale sur un deuxième recuit les composés après à 1200°C 24h puis à 1450°C 24h	45
Tableau II-3 : La masse des composés après 72 h à 1450°C	47
Tableau II-4 : La masse des composés après 72 h à 1500°C	47
Tableau II-5 : Produits, masses et la pesé utilisés pour obtenir la masse de $\{(Lu_{0.98}Gd_{0.02})_{0.98}Eu_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$ à 1300°C avant et après le traitement thermique	49
Tableau II-6 : La masse des composés après 13 h a 1300°C	
Tableau II-7 : La masse des composés après 50 h à 1450°C	50
Tableau-III-1: Paramètres de maille a en fonction de température pour grenat cubique	51
Tableau-III-2 : Paramètres de maille a en fonction de température pour grenat cubique	64
Tableau-III-3 : Paramètres de maille en fonction de concentration de la solution solide pour Grenat cubique	65
Tableau III-4: L'interprétation du spectre Raman de l'échantillon R19 : $Lu_3Al_5O_{12}$	68
Tableau III-5: L'interprétation du spectre Raman de l'échantillon R35 : $((Lu_{0.98}Gd_{0.02})_{0.98}Eu_{0.02})_3Al_5O_{12}$	72
Tableau III-6: L'interprétation du spectre Raman de l'échantillon R27 : $((Lu_{0.85}Gd_{0.15})_3Al_5O_{12}$	73

Tableau III-7: L'interprétation du spectre Raman de l'échantillon R17 : ((Lu _{0,3} Gd _{0,7}) ₃ Al ₅ O ₁₂	73
Tableau III-8: L'interprétation du spectre Raman de l'échantillon R06 (A) :((Lu _{0,2} Gd _{0,8}) ₃ Al ₅ O ₁₂	73
Tableau III-9: Représente les transitions de spectre d'émission de composé ((Lu _{0,98} Gd _{0,02}) _{0,98} Eu _{0,02}) ₃ Al ₅ O ₁₂	73
Tableau III-10 : Représente les rapports d'intensité (facteur d'asymétrie) de composé ((Lu _{0,98} Gd _{0,02}) _{0,98} Eu _{0,02}) ₃ Al ₅ O ₁₂	77

Introduction générale

La structure des grenats cubiques multi-composants présente des intérêts particuliers, ces matériaux dopés en terres rares de rayon ionique faible ou large ont récemment conduit à l'obtention des phases thermodynamiquement stables, Les dernières découvertes de ce type des matériaux vues des essais d'élaborations des matériaux appartenant à la famille grenat, qui porte la formule chimique $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (**LnAG**) où $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y}...$ les grenats sont des oxydes se caractérise par de multifonctionnels applications pour les domaines mécanique, optique, et applications laser solides, en raison de leurs bonnes propriétés physico-chimiques, structurales, électriques, thermiques et optiques.

Lorsqu'on dope les Grenat par des ions de terres-rares comme le (Eu, Er, Yb,), ces matrices présentent des absorptions et d'émissions en bonne adéquation avec les répartitions spectrales des sources d'excitation.

LnAG possèdent des variétés allotropiques en fonction de plusieurs paramètres, tels que la température, la taille ionique des cations et la technique de synthèse. Une des caractéristiques de ces oxydes est la symétrie cubique et sa grande section efficace d'absorption optique. Le gadolinium (Gd) possède un caractère iono-covalent, mais sa grande taille ionique (1.053\AA) l'empêche de former le type de structure cubique (type LnAG), alors on s'est proposé de substituer Gd par Lu pour stabiliser la structure grenat de nos composés.

Ce qui permet une incorporation efficace d'activateurs Eu^{3+} des terres rares pour l'exploration de fonctionnalités opto-fonctionnelles.

Les spectres d'émission PL obtenus par excitation dans le CTB (PLE) de composé $((\text{Gd}_{x-1}\text{Lu}_x)_{1-y}\text{Eu}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ où dans le

Les spectres PLE une série des transitions électroniques intra-4f6 la transition intra-f-f $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ de Gd^{3+} ce qui fournit une preuve directe d'un transfert d'énergie des activateurs de Gd^{3+} à Eu^{3+} et Les spectres d'émission PL obtenus par excitation dans le CTB sont composés de $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$)

Le spectre d'émission est dominé par la transition dipolaire magnétique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ plutôt que par la transition dipolaire électrique forcée $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$

Dans le **chapitre I** on s'intéresse à la matrice LnAG où $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Lu}$ avec les propriétés optiques du LnAG où nous avons parlé en général des structures LnAG ($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), LnAP (LnAlO_3) et LnAM ($\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) et les changements polymorphiques entre ces composés ainsi que le vue générale sur les terres rares.

Nous avons présenté une étude bibliographique sur la faisabilité de former ces matériaux en tenant compte de la température, de l'élément Ln et des éléments de dopage.

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

Dans le **chapitre III** on a présenté les résultats obtenus sur les propriétés structurales, vibrationnelles (FT-IR et Raman) et photoluminescence comparatifs des composés $[(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_{1-y}\text{Eu}_y]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec ($x=0.2, 0.3, 0.85, 0.90, 0.95, 0.98$) (avec et sans l'effet de fluorure de Lithium LiF), 1 et $y=2\%$

Ces résultats de caractérisation et d'analyse sus cités nous ont permis de mettre en place un processus de synthèse et la valeur optimale de Lutécium comme stabilisateur et Europium comme élément activateur pour obtenir les structures grenats en jouant sur les valeurs de x et de la température. Une étude sur la structure et les modes vibrationnelles de composé co-dopé ; $(\text{Lu}_{0.88}\text{Gd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

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

CHAPITRE I

Etat de l'art et généralités sur les Grenats

L'objectif de ce chapitre est de présenter un vue générale sur les matériaux oxyde dérive de Lanthanides et des éléments transitions comme les pérovskites et les grenats à travers une recherche bibliographique, nous commençons par une présentation sur les terres rares.

I-1-Présentation des terres rares :

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

Les lanthanides se caractérisent par le remplissage progressif de la couche interne 4f, après celui des couches externes 5S, 5P et 6S, contrairement aux autres atomes répertoriés. Ces atomes ont la même structure électronique des couches extérieures $5S^2 5P^6 6S^2$ qui sont pleines, et présentent donc des propriétés chimiques analogues. Leurs propriétés optiques sont déterminées par le nombre d'électrons occupant la couche interne 4f : de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium ainsi que la couche 5d pour le Gadolinium et le Lutécium Les lanthanides s'ionisent généralement sous forme trivalente avec la perte des deux électrons de la couche 6S et son électron 5d (ou un électron 4f s'il ne possède pas d'électron

5d). La configuration électronique dans l'état trivalent correspond à celle du Xénon au repos (**Tableau I- 1**), à laquelle viennent s'ajouter de 0 à 14 électrons sur la couche 4f. [1]

Tableau I- 1- Structure électronique des terres rares et des ions +III correspondants. [1]

Numéro atomique	Elément	Symbole	Atome	ion (+3)	r (A°) Ln ³⁺	Électroné- gativité
57	Lanthane	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	1,061	1,10
58	Cérium	Ce	[Xe] 4f ² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹	1,034	1,12
59	Praséodyme	Pr	[Xe] 4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ²	1,013	1,13
60	Néodyme	Nd	[Xe] 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ³	0,998	1,14
61	Prométhium	Pm	[Xe] 4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	0,979	1,13
62	Samarium	Sm	[Xe] 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	0,964	1,17

63	Europium	Eu	[Xe] 4f75d06s2	[Xe] 4f6	0,95	1,2
64	Gadolinium	Gd	[Xe] 4f75d16s2	[Xe] 4f7	0,938	1,20
65	Terbium	Tb	[Xe] 4f95d06s2	[Xe] 4f8	0,923	1,2
66	Dysprosium	Dy	[Xe] 4f105d06s2	[Xe] 4f9	0,906	1,22
67	Holmium	Ho	[Xe] 4f115d06s2	[Xe] 4f10	0,894	1,23
68	Erbium	Er	[Xe] 4f125d06s2	[Xe] 4f11	0,881	1,24
69	Thulium	Th	[Xe] 4f135d06s2	[Xe] 4f12	0,869	1,25
70	Ytterbium	Yb	[Xe] 4f145d06s2	[Xe] 4f13	0,858	1,1
71	Lutécium	Lu	[Xe] 4f145d16s2	[Xe] 4f14	0,848	1,27

I-1-1-Propriétés optiques des ions lanthanides trivalents :

Les structures électroniques des ions lanthanides ne diffèrent donc que par le nombre d'électrons 4f, ce qui leur confère des propriétés physico-chimiques communes. Et ce sont les électrons 4f qui jouent le rôle primordial dans les propriétés optiques de ces éléments dits de « transition interne ». En effet, les couches pleines $5S^2$ et $5P^2$ entourent la couche 4f qui sera donc une couche interne relativement abritée. Elles lui font écran par rapport aux différentes perturbations venant de l'environnement extérieur et notamment du champ cristallin... [2].

I-2- les oxydes Ln_2O_3 :

La plupart des minéraux connus sur Terre sont en fait des oxydes et ils sont très répandus dans l'univers. Beaucoup d'oxydes ont une grande importance.

Selon le composé associé à l'oxygène et son degré d'oxydation, l'oxyde est moléculaire comme l'eau ou cristallin avec une structure qui va d'une forte iconicité.

Les oxydes ont une structure en général cristalline (cubique (**Figure I-1**) ou monoclinique) bien que certains soit amorphes (comme le verre, forme amorphe du dioxyde de silicium).

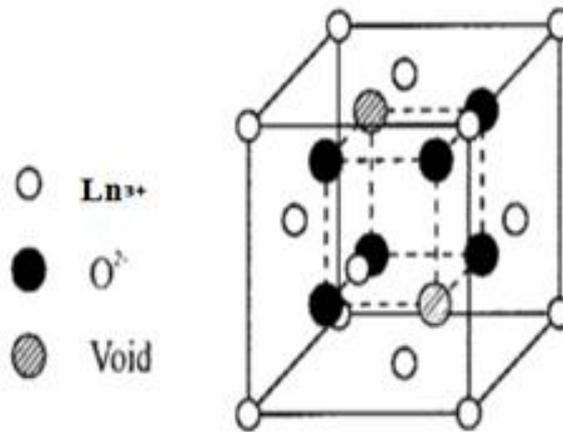


Figure I-1 : Structure cubique de Ln_2O_3 [3].

I-2-1 Gd_2O_3 :

Gd_2O_3 est un composé inorganique, l'oxyde du gadolinium métallique Gd, de formule Gd_2O_3 . L'oxyde de gadolinium(III) possède principalement deux structures cristallines particulières. La première est cubique simple. La seconde structure découverte pour ce composé est monoclinique, au point de fusion de l'oxyde de gadolinium (2330°C), la structure cristalline prédominante est de type hexagonale. Parmi les oxydes transparents conducteurs (Transparent Conductive Oxide, TCO), l'oxyde de gallium Gd_2O_3 possède une large bande interdite (environ $4,9\text{ eV}$) ce qui en fait un matériau transparent dans un domaine spectral allant de l'infrarouge à l'ultraviolet.

Gd_2O_3 apparaît donc comme une matrice hôte appropriée pour mettre en évidence la luminescence d'ions terres rares.

I-2-2- Lu_2O_3 :

L'oxyde de lutétium (III), un solide blanc, est un composé cubique de lutétium. L'oxyde de lutétium (III) est une matière première importante pour les cristaux laser. Il a également des utilisations spécialisées dans la céramique, le verre, les luminophores et les lasers. La bande interdite de l'oxyde de lutétium est de $5,5\text{ eV}$.

I-2-3- Al_2O_3 :

Est un composé chimique de formule Al_2O_3 . Il s'agit d'un solide blanc inodore insoluble dans l'eau. Il en existe plusieurs polymorphes, le principal étant l'alumine α , rhomboédrique, qui existe dans le milieu naturel sous forme de corindon, dont certaines variétés sont des pierres précieuses : le rubis, avec des traces de chrome, et le saphir, avec des traces de fer et de titane, et un matériau réfractaire en raison de son point de fusion élevé, atteignant 2050°C .

La forme la plus stable de l'oxyde d'aluminium est l'alumine α . Dans cette structure, les ions oxygène forment une structure hexagonale compacte et les ions aluminium occupent $2/3$ des sites octaédriques (**Figure I-2**).

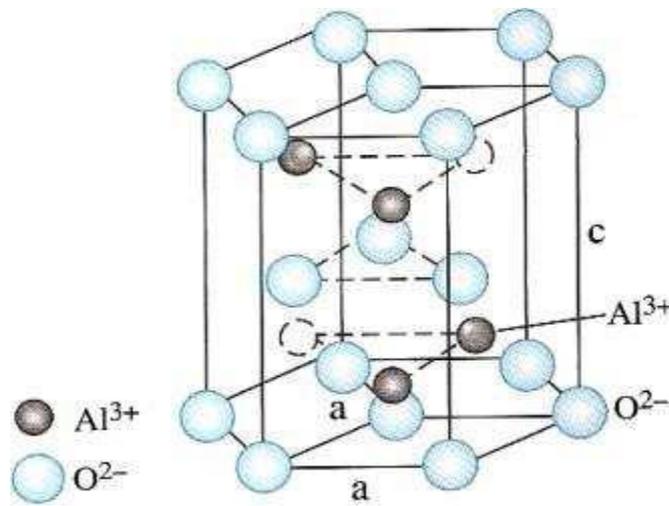


Figure I-2 : Structure hexagonale de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7].

I-2-4- Eu_2O_3 :

L'oxyde d'euporium (III) (Eu_2O_3) est un composé chimique d'euporium et d'oxygène. Il est largement utilisé comme luminophore rouge ou bleu dans les téléviseurs et les lampes fluorescentes, ainsi que comme activateur des luminophores à base d'yttrium, C'est aussi un agent pour la fabrication de verre fluorescent L'oxyde d'euporium a deux structures communes: Monoclinique (mS30, groupe d'espace = $C2/m$) et cubique (cI80, groupe d'espace= $Ia-3$) La structure cubique est similaire à celle de l'oxyde de manganèse (III).

I-3- Etude structurale de la matrice LnAG :

Le système aluminium- Lanthanide présente deux phases oxydes stables, l'alumine Al_2O_3 et l'oxyde Lanthanide Ln_2O_3 , ainsi que trois phases intermédiaires :

- 1- LnAM (Lanthanide Aluminium Monoclinique, $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$)
- 2- le LnAP (Lanthanide Aluminium Pérovskite, LnAlO_3)
- 3- le LnAG (Grenat, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).

Les phases monocliniques (LnAM), pérovskite (LnAP), grenat (LnAG) sont formées successivement d'après la réaction suivante :



I-3- 1- Le LnAM de structure monoclinique:

Grenat monoclinique ($\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ou LnAM) cristallise dans le système monoclinique ($P21/c$), les ions Al^{3+} sont coordonnés avec 4 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 Ln^{3+} en formant une structure en couches comme la **Figure I-3:** [5]. Avec des positions spéciales dans le **tableau I-2**

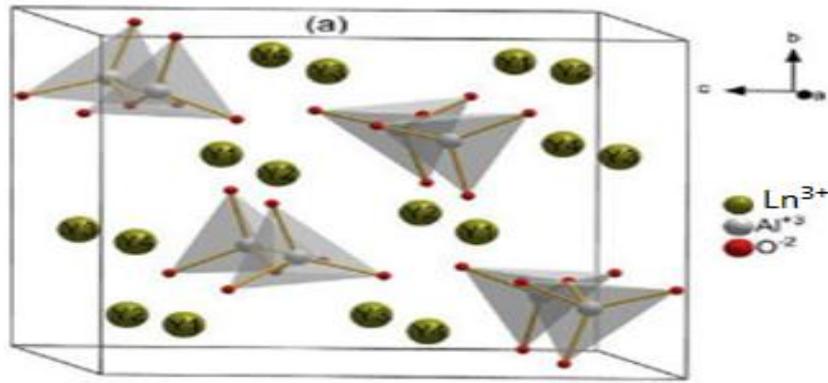


Figure I-3: Une maille élémentaire de la structure monoclinique.

Tableau I-2: Positions atomiques pour le grenat monoclinique (P21 / c) [9]

Site	Emplacement	Coordonner
Ln (1-4) cations	4 e	(x, y, z)
Al (1-2) cations	4 e	(x, y, z)
O (1-9) cations	4 e	(x, y, z)

I-3- 2- Le LnAP de structure pérovskite:

La structure de la pérovskite a une stœchiométrie générale ABX_3 , où "A" et "B" sont des cations, et "X" est un anion, **Figure I-4**.

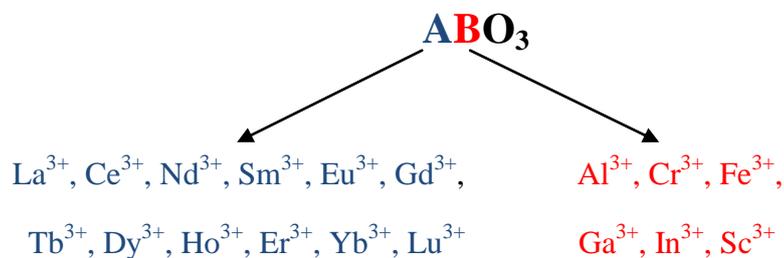


Figure I-4: Schéma des compositions à l'étude [9].

Grenat pérovskite (LnAlO_3 ou LnAP) où (Ln=A), est appelé pérovskite aluminate [6]. Possède plusieurs structures cristallines. Possède des paramètres physiques et spectroscopiques proches de ceux du LnAG mais ne présente pas les mêmes propriétés de symétrie. Il est anisotrope ce qui conduit à des transitions électroniques polarisées [7]. L'arrangement des ions A (Ln^{3+}), B (Al^{3+}) et O^{2-} dans la maille Il donne plusieurs structures différentes est :

I-3-2-1- Pérovskite cubique idéale :

La structure d'une pérovskite cubique idéale est montrée sur la **Figure I-5**, où les cations A (Ln^{3+}) sont montrés aux sommets du cube, et les cations B (Al^{3+}) au centre avec les ions oxygène dans les positions centrées sur les faces. Le groupe spatial pour les pérovskites cubiques est $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221); les positions équivalentes des atomes sont détaillées dans le **Tableau I-3**. [9]

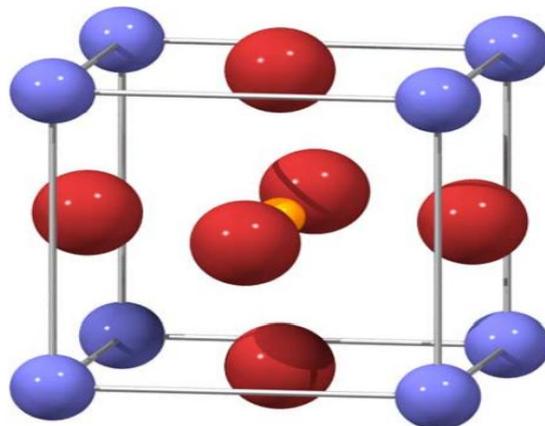


Figure I-5: Cellule unitaire de pérovskite cubique.

Les sphères bleues représentent les cations Ln^{3+} , les sphères jaunes représentent les cations Al^{3+} et les sphères rouges représentent les anions d'oxygène. [9]

Tableau I-3 : Positions atomiques dans les pérovskites cubiques [9]

Site	Emplacement	Coordonner
A cation	2 a	(0, 0, 0)
B cation	2 a	(1/2, 1/2, 1/2)
O anion	6b	(1/2, 1/2, 0) (1/2, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2)

I-3-2-2- Deux modèles de pérovskite cubique :

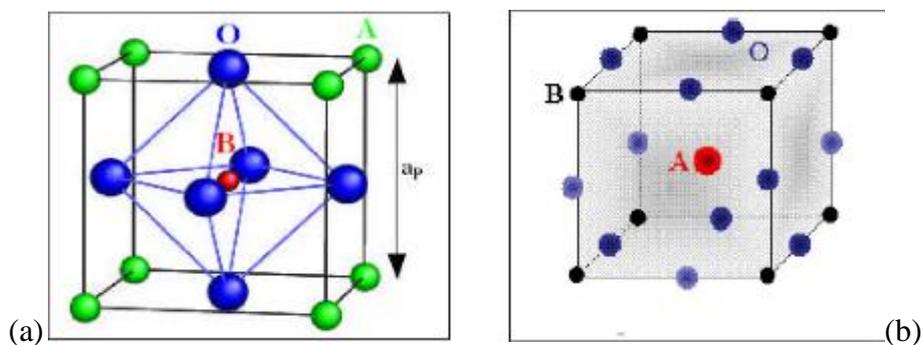


Figure I-6 : Maille élémentaire de la pérovskite Simple cubique ABO_3

(a) : (origine en A) (b) : (origine en B).

I-3-2-3- Pérovskites orthorhombique :

La littérature suggère que de nombreux matériaux présentent la structure déformée par le groupe d'espace Pnma (ou Pbnm) **orthorhombique** à la température ambiante. Cette structure déformée est présente sur la **Figure I-7** (sa taille est deux fois supérieure à celle de la cellule cubique). Les positions spéciales pour la distorsion Pnma sont indiquées dans le **tableau I-3** [9]

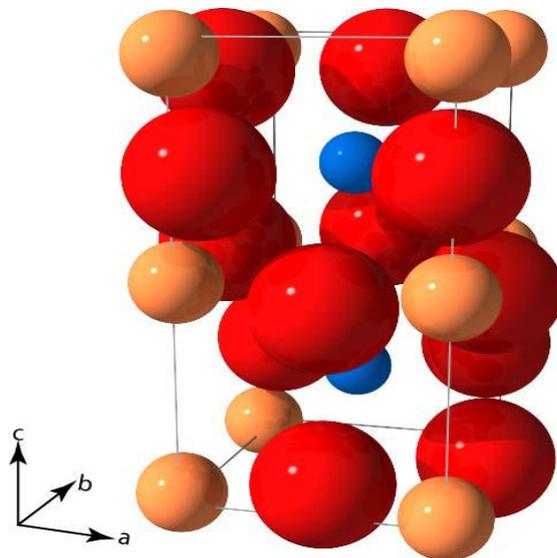


Figure I-7 : cellule unitaire de pérovskite orthorhombique. Les sphères bleues représentent les cations A, les sphères jaunes représentent les cations B, les sphères rouges représentent les ions oxygène [9]

Tableau I-4: Les positions atomiques dans les pérovskites orthorhombiques [9]

Site	Emplacement	Coordonner
A cation	(4c)	+ - (u, v, 1/4)
B cation	(4b)	(1/2, 0, 0) (1/2, 1/2, 0) (0, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2)
O(1) anion	(4c)	+ - [(m, n, 1/4) (1/2 - m, n+1/2, 1/4)]
O(2) anion	(8d)	+ - [(x, y, z) (1/2 - x, y+1/2, 1/2-z) (-x, -y, z+1/2) (x+1/2, 1/2-y, -z)]

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

I-3-2-4- Pérovskites rhomboédrique :

Une autre distorsion est également possible, résultant en une structure **rhomboédrique** avec le groupe d'espace $R\bar{3}c$. La structure rhomboédrique est illustrée à la **figure I-8**. Les positions spéciaux sont indiqués dans le **tableau I-5** [9]

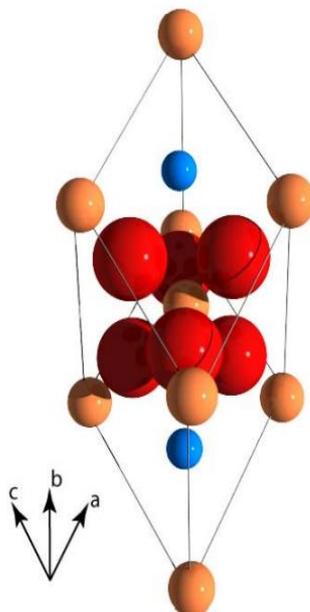


Figure I-8: Cellule unitaire de pérovskite rhomboédrique. Les sphères bleues représentent les cations A, les sphères jaunes représentent les cations B et les sphères rouges représentent l'oxygène [9]

Tableau I-5: Positions atomiques des pérovskites rhomboédriques [9]

Site	Emplacement	Coordonner
A cation	6 a	(0, 0, 1/4)
B cation	6b	(0, 0, 0)
O anion	18 ^e	(x, 0, 1/4)

I-3-2-5- Pérovskites hexagonale :

Une autre distorsion peut être observée avec la formation d'une structure **hexagonale** de P63cm, visible sur la **figure I-9**, avec des positions spéciales dans le **tableau I-6**. Dans cette variante, les distorsions du réseau sont si importantes que les cations A sont maintenant coordonnées VII et les cations B sont coordonnées V et la structure a perdu sa similitude directe avec la symétrie pérovskite

En tant que telles, bien que parfois appelées pérovskites, elles ne sont pas strictement des structures pérovskites et doivent être considérées comme intermédiaires entre les structures pérovskite et bixbyite ou grenat. [9]

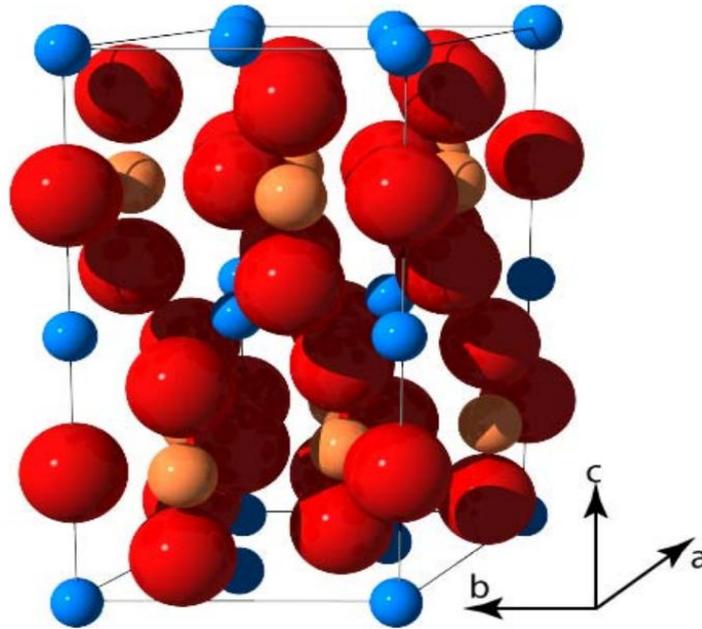


Figure I-9: Cellule unitaire de pérovskite hexagonale. Les sphères bleues représentent les cations A, les sphères jaunes représentent les cations B et les sphères rouges représentent l'oxygène. [9]

Tableau I-6: Positions atomiques pour les pérovskites hexagonales [9]

Site	Emplacement	Coordonner
A cation	2 a	(0, 0, z)
A cation	4b	(1/3, 2/3, z)
B cation	6c	(x, 0, z)
O (1) anion	6c	(x, 0, z)
O (2) anion	6c	(x, 0, z)
O (3) anion	2a	(0, 0, z)
O (4) anion	4b	(1/3, 2/3, z)

.I-3-2-6- Pérovskites bixbyite:

Une structure de **bixbyite cubique** (groupe d'espace Ia₃) est formée, illustrée à la **figure I-10**, les détails étant fournis au **tableau I-7**. Pour cette structure, les sites de cations sont coordonnés de manière équivalente en octaèdre par l'oxygène, et la différence entre les sites de réseau A et B est donc négligeable [9]

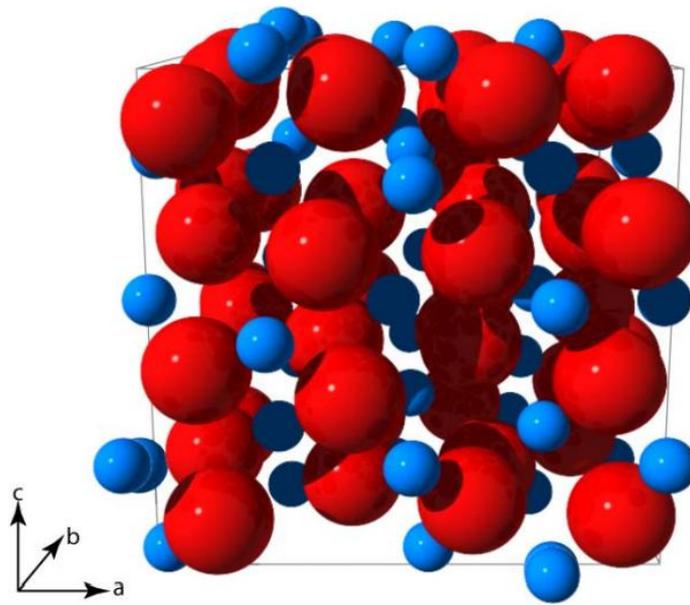


Figure I-10: Cellule élémentaire Bixbyite Les sphères bleues représentent les cations et les sphères rouges représentent l'oxygène. Les cations A et B sont répartis sur tous les sites cationiques [9]

Tableau I-7: Positions atomiques pour la bixbyite cubique [9]

Site	Emplacement	Coordonner
A/B cation	8b	(1/4, 1/4, 1/4)
A/B cation	24d	(x, 0, 1/4)
O anion	48 ^e	(x, y, z)

I-3-2-7- Le passage de la structure cubique à la structure hexagonale de la pérovskite :

Une description de la structure parfaite de la pérovskite consiste à considérer les octaèdres BO_6 à coins liés avec des cations A interstitiels. Dans une pérovskite cubique idéalisée constituée de sphères rigides, chaque cation a la taille idéale pour être en contact avec un anion oxygène; les rayons des ions peuvent alors être mis en relation:

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

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

Cependant, avec une taille de cations décroissante, un point sera atteint où les cations seront trop petits pour rester en contact avec les anions de la structure cubique. Par conséquent, les liaisons B-O-B se plient légèrement en inclinant les octaèdres BO_6 pour amener certains anions en contact avec les cations A. Pour tenir compte de cette distorsion, une constante t , est introduite dans l'équation ci-dessus, ainsi:

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

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

La constante, t, est connue sous le nom de facteur de tolérance et peut être utilisée pour mesurer le degré de distorsion d'une pérovskite à partir d'un cube idéal. Par conséquent, plus le nombre de cubes est proche, plus la valeur du facteur de tolérance est proche de l'unité. Cette distorsion cubique en orthorhombique est illustrée à la **Figure I-7**

Toutes les distorsions pérovskites qui maintiennent les coordinations oxygène des sites A et B impliquent le basculement des octaèdres BO_6 et un déplacement associé du cation A. Pour la structure orthorhombique, ces octaèdres basculent autour des axes b et c, tandis que dans la structure rhomboédrique, les octaèdres basculent autour de chaque axe. Ce basculement octaédrique est lié aux tailles des cations A et B (comme décrit par le facteur de tolérance), par exemple

$AGaO_3$ est plus déformé que $AAIO_3$. Sur la base des valeurs du facteur de tolérance, il a été proposé que des compositions de $1.00 < t < 1.13$ présenteraient une symétrie hexagonale. Il n'est donc pas surprenant que $LaAlO_3$ adopte la structure hautement symétrique de $R\bar{3}c$ puisque son facteur de tolérance est de 1,02, sur la base des rayons de coordonnées VI et XII appropriés de Shannon.

Lorsque le rayon du cation A diminue et / ou que le rayon du cation B augmente, le facteur de tolérance diminue. Dans la famille des pérovskites, ceci est associé aux octaèdres qui s'inclinent pour donner des arrangements de symétrie plus basse qui donnent ici lieu à une structure orthorhombique.

Avec le groupe d'espace Pnma. Ceci est seulement en accord avec les prédictions fournies par le facteur de tolérance où les compositions avec $t < 1,00$ sont associées à une symétrie cubique et orthorhombique. Des déviations encore plus grandes conduisent à une structure avec une cristallographie hexagonale de $P63cm$.

Les valeurs limites du facteur de tolérance ont été déterminées expérimentalement. Par exemple, Hines et al. Suggéré (uniquement par l'analyse du facteur de tolérance) que la pérovskite sera cubique si $0,9 < t < 1,0$ et orthorhombique si $0,75 < t < 0,9$. Si la valeur de t tombe en dessous de 0,75, il a été constaté que le composé adoptait une structure hexagonale ilménite ($FeTiO_3$). [9]

I-3- 3- Grenat cubique :

Grenat cubique ($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ou LnAG) de groupe d'espace: $Ia\bar{3}d$ [8], et est un composé de 160 ions 96 O^{2-} , 40 Al^{3+} et 24 Ln^{3+} . Les ions O^{2-} sont arrangés de telle sorte qu'ils forment trois types de sites interstitiels : les sites dodécaédriques qui contiennent les ions Ln^{3+} , les sites tétraédriques et les octaédriques qui renferment les ions Al^{3+} présente dans la **Figure I-11**. L'arrangement des ions est schématisé dans la **Figure I-12**. [7]

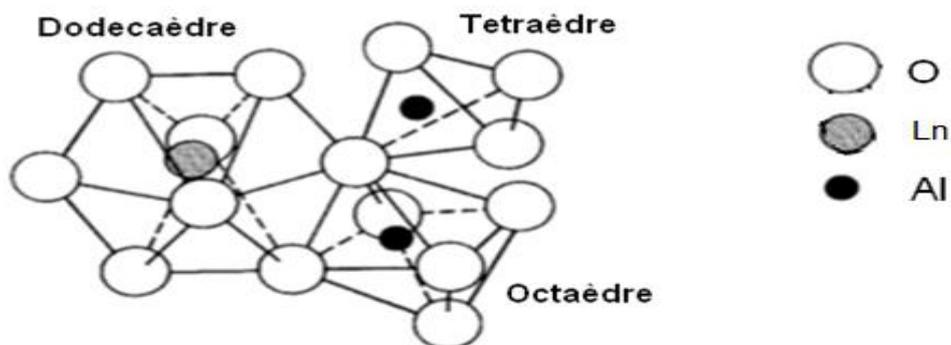


Figure I-11 : Arrangement des ions O^{2-} , Ln^{3+} et Al^{3+} dans les sites dodécaédriques, tétraédriques et octaédriques de la structure grenat [7].

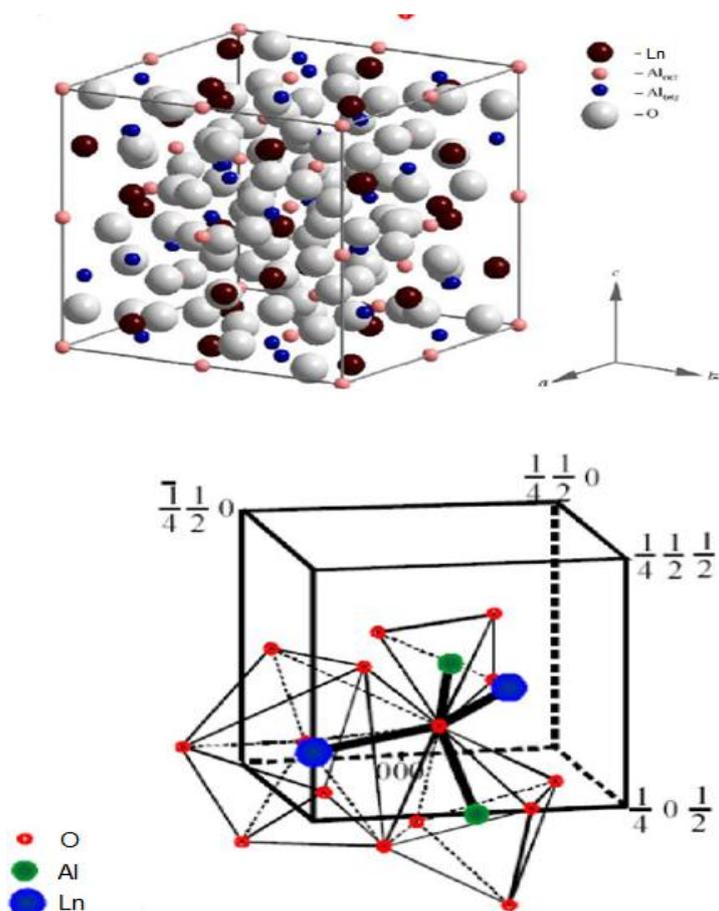


Figure I-12: Schéma d'une maille cubique du LnAG avec représentation des différents polyèdres de coordination : site octaédrique, Site dodécaédrique et site tétraédrique [1].

Les nombreuses études menées sur la structure du LnAG dopé ou non , ou sur la famille des grenats ont montré que cette matrice appartient au groupe d'espace Ia3d, et cristallise dans un système cubique avec un paramètre de maille égale à 12 Å, Le LnAG est un composé chimiquement stable, mécaniquement et physiquement , optiquement isotrope et possède une fenêtre de transparence , il fond à une température de 1980°C. A savoir qu'expérimentalement.[11]

La cristallographie du grenat cubique $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec des positions spéciales au **Tableau I-8**. Cela peut être considéré comme un réseau d'oxygène cubique compact et déformé à symétrie isométrique, avec des octaèdres BO_6 et des tétraèdres BO_4 formant un cadre en partageant alternativement les angles, le site A forme un dodécaèdre AO_8 [9].

Tableau I-8: Positions atomiques du grenat cubique (Ia3d) [9]

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

I-3-4- Diagramme binaire du système $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$:

La matrice $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (où Ln=Gd, Lu,...) est l'une des trois phases cristallines issues du système $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, les deux autres phases étant LnAlO_3 (LnAP) et $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (LnAM) voir le diagramme de phases représenté sur la figure :

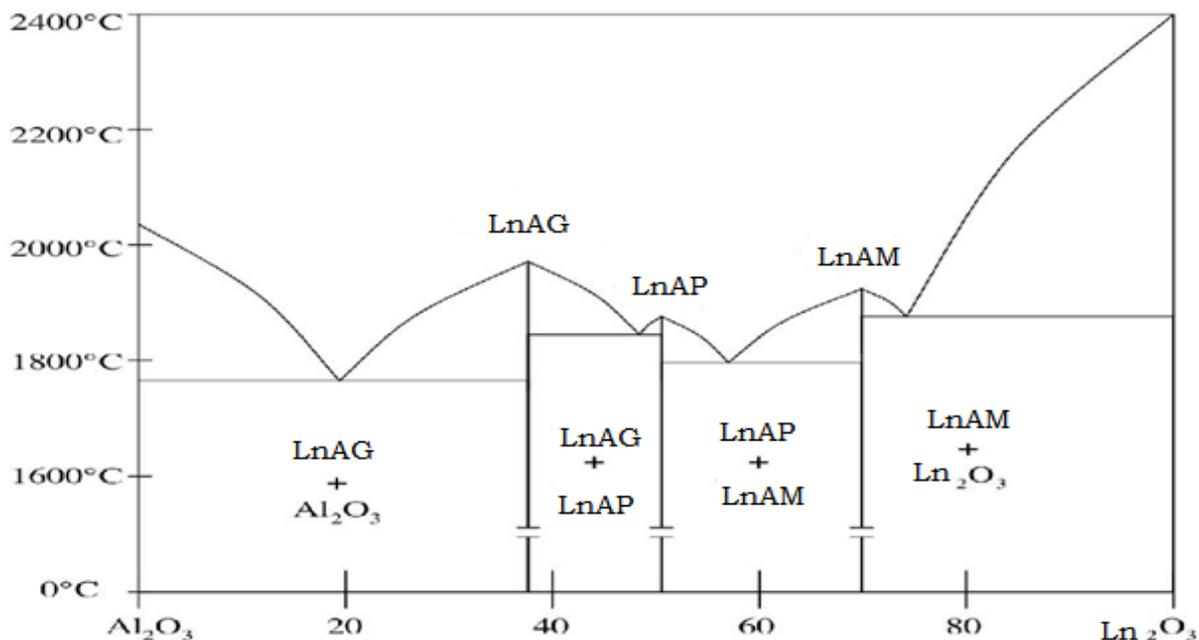


Figure I-13 : Diagramme binaire du système $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1].

ce diagramme de phase représente le pourcentage de chaque oxyde (Ln_2O_3 , Al_2O_3) pour la formation de monoclinique, pérovskite et grenat où à droite représente 100% de Ln_2O_3 et Diminue dans la direction gauche et à gauche représente 100% de Al_2O_3 et Diminue dans la direction droite. La monoclinique se forme lorsque 63% Ln_2O_3 et 37% Al_2O_3 et pour former le pérovskite 50% Ln_2O_3 et 50% Al_2O_3 et Enfin grenat est formé pour 63% Al_2O_3 et 37% Ln_2O_3 , En ce qui concerne les conditions de température

I-4-Le composé (Gd,Lu)AG :Eu, Er,Yb

I-4-1-1- Le composé $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ non dopé:

Les réalisations récentes en matière de stabilisation du réseau métastable du grenat d'aluminate de gadolinium ($\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, GAG) et les développements connexes de matériaux optiques, Pour le phosphore à basse conversion, le phosphore à haute conversion, les céramiques transparentes et les monocristaux.

Dans la mesure du possible, les matériaux sont comparés à leur meilleur homologue connus de YAG et de LuAG pour démontrer les avantages de l'hôte du GAG.

Il a été démontré que de nouvelles caractéristiques d'émission et une luminescence significativement améliorée peuvent être obtenues pour un certain nombre de systèmes luminophores avec le réseau GAG plus covalent et le transfert d'énergie efficace entre Gd^{3+} à l'activateur. [12].

GdAG cristallise comme une phase majeure à 1300°C mais GdAP est devenue le dominant à 1500°C et d'après la **figure I-14** on peut dire que L'échantillon non dopé ($x = 0$) est resté un mélange de phase de LnAG et de LnAP jusqu'à 1500°C et le grenat pur n'a pas pu être obtenu par la méthode de Co-précipitation [13].

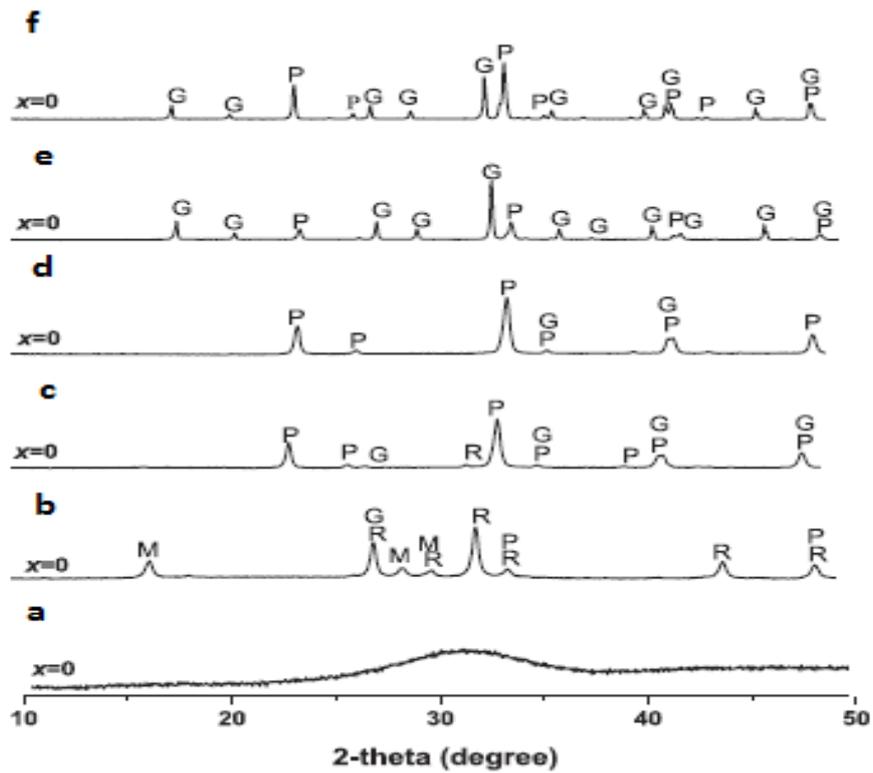


Figure I-14 : Spectres XRD des précurseurs calcinés à différentes températures, avec (a) 800 ° C, (b) 900 ° C, (c) 1000 ° C, (d) 1150 ° C, (e) 1300 ° C, et (f) 1500 ° C. [13]

Les lettres \Rightarrow **G** : les phases grenat LnAG, **P** : pérovskite LnAP, **M** : monoclinique LnAM et **R** : Ln₂O₃

Plus tard, **Shishido et al** ont découvert par recuit en verre amorphe $5\text{Gd}_2\text{O}_3/3\text{Al}_2\text{O}_3$ que GAG est métastable et se décomposerait complètement en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et en GdAP ($\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{GdAlO}_3$) lors d'un annelage prolongé à 1500 ° C. Un travail récent de **Li et al** a en outre montré que le GAG stœchiométrique synthétisé par combustion à basse température commençait à se décomposer à environ 1300 ° C. Toutes ces études montrent que LnAG thermiquement stable n'existe que pour les Ln³⁺ inférieurs à Gd³⁺ et que Gd³⁺ constitue la limite de formation d'un LnAG. Cela est compréhensible à partir de la structure cristalline illustrée à la **figure I-15**. En d'autres termes, l'interstice dodécaédrique a une forme et une dimension géométriques déterminées. Il existe donc une limite de taille pour que Ln³⁺ puisse entrer dans l'espace sans désintégrer le cadre Al – O.

Principalement en raison de sa métastabilité structurelle, les GAG ont été beaucoup moins explorés que YAG pour ses propriétés et ses applications, bien que ses coefficients de dilatation thermique et thermique aient été déterminés expérimentalement par **Chaudhury et al** [12].

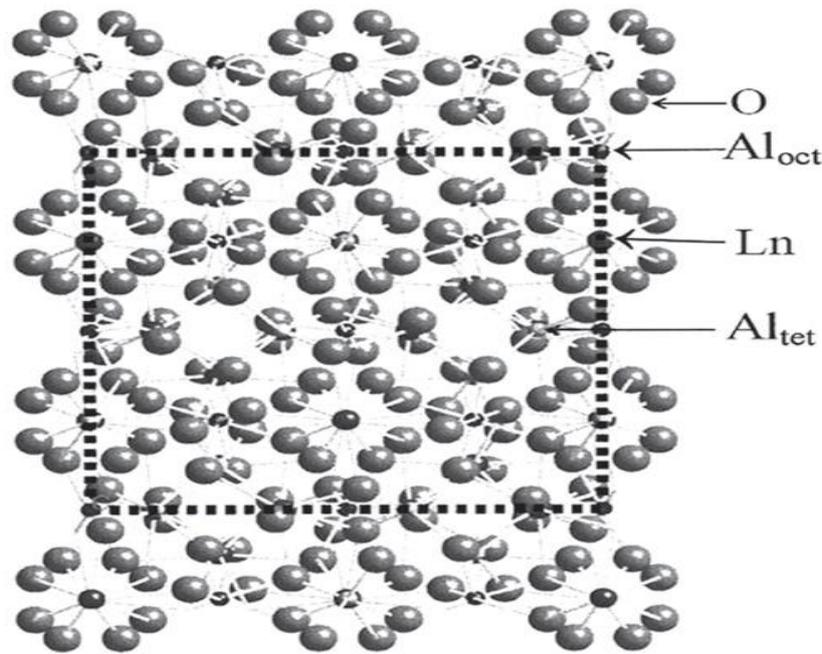


Figure I-15 : Illustration schématique de la structure cristalline de LnAG, où Al_{oct} et Al_{tet} représentent les atomes d'Al prenant octaédrique et sites de réseau tétraédriques, respectivement. [12].

I-4-1-2- les propriétés optique de $Gd_3Al_5O_{12}$:

Comparant à YAG, GAG peut avoir plusieurs avantages pour les applications optiques: le $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_1$ intrinsèque La transition de Gd^{3+} (généralement centrée autour de 275 nm) peut être utilisée comme nouvelle source d'excitation pour certains types d'activateurs de terres rares, et une luminescence accrue peut également être obtenue par un transfert d'énergie efficace de Gd^{3+} à l'activateur. le réseau GAG est plus covalent que YAG en raison de l'électronégativité de Gd^{3+} ($\chi = 1,20$) par rapport à Y^{3+} ($\chi = 1,22$), ce qui peut produire de nouvelles caractéristiques d'émission et entraîner une amélioration de l'intensité d'émission, et GAG a une densité théorique nettement supérieure (5,97 g.cm-3) à celle de YAG (4,55 g.cm-3) et le poids atomique de Gd (157, proche de 175 de Lu) est beaucoup plus élevé que Y, et donc GAG est plus souhaitable pour les applications de scintillation [12].parceque La relation entre le coefficient d'absorption des rayons X (μ_{abs}), la densité théorique (ρ) et le numéro atomique effectif du matériau (Z_{eff}) peut être exprimée en $\eta_{abs} = \rho \cdot Z_{eff}$ haute densité ($>6g/cm^3$) et un nombre atomique effectif particulièrement élevé sont donc nécessaires pour un scintillateur efficace. [4] Semblable à la croissance de monocristaux et au frittage de céramiques transparentes, une température de traitement raisonnablement élevée est généralement nécessaire pour produire des luminophores de haute qualité grâce à la perfection des cristaux. Dans ce contexte, la stabilisation du réseau devient une condition préalable à toute application pratique des GAG dans les matériaux optiques avancés. [12]

I-4-1-2- L'influence du dopage Lu : (Gd_{x-1} Lu_x) AG avec (x = 0 – 0,5).

Il améliore la densité théorique déjà élevée de GAG (5,97 g cm⁻³). Puisque Gd est commercialement beaucoup moins cher que Lu, les solutions solides (Gd_{1-x} Lu_x) AG peuvent remplacer LuAG pour être utilisées comme matériaux de scintillation rentables et à haute densité. L'augmentation de l'incorporation de Lu³⁺ simplifie considérablement la voie de réaction et abaisse la température de formation du grenat, tout en conduisant à une dimension cellulaire contractée et à une densité théorique améliorée du matériau

Stabiliser la structure cristalline du grenat Gd₃Al₅O₁₂ (GdAG), a été dopé avec des solutions de Lu³⁺ nettement plus petites pour former (Gd_x, Lu_{x-1}) AG avec (x = 0 – 0,5).

L'analyse DRX indique que les poudres calcinées à 800 ° C sont toutes essentiellement amorphes [Figure I-16 : (a)]. La cristallisation des poudres a commencé à environ 900 ° C, moment auquel les phases Ln₂O₃, LnAM, LnAP et LnAG ont émergé ensemble [Figure I-16 (b)]. Une observation plus attentive a révélé que la phase LnAG présente davantage de pics de diffraction vers une teneur plus élevée en Lu³⁺, ce qui implique que le dopage Lu³⁺ tend à abaisser la température de cristallisation de LnAG. Cela a été confirmé par analyse DRX des poudres calcinées aux températures les plus élevées comprises entre 1000 et 1300 ° C [Figure I-16 (c) - (e)]. Il est clair que les trois échantillons fortement dopés de x = 0,3, 0,4 et 0,5 ont tous cristallisé sous forme de LnAG en phase pure à une température relativement basse de 1000 ° C [Figure I-16 (c)]. Cette température est proche de celle observée pour la cristallisation YAG. L'échantillon x = 0,2 est complètement transformé en LnAG à 1150 ° C [Figure I-19 (d)] et l'échantillon de x = 0,1 le moins dopé par Lu est devenu du LnAG pur à une température encore plus élevée de 1300°C [Figure I-16 (e)]. [4]

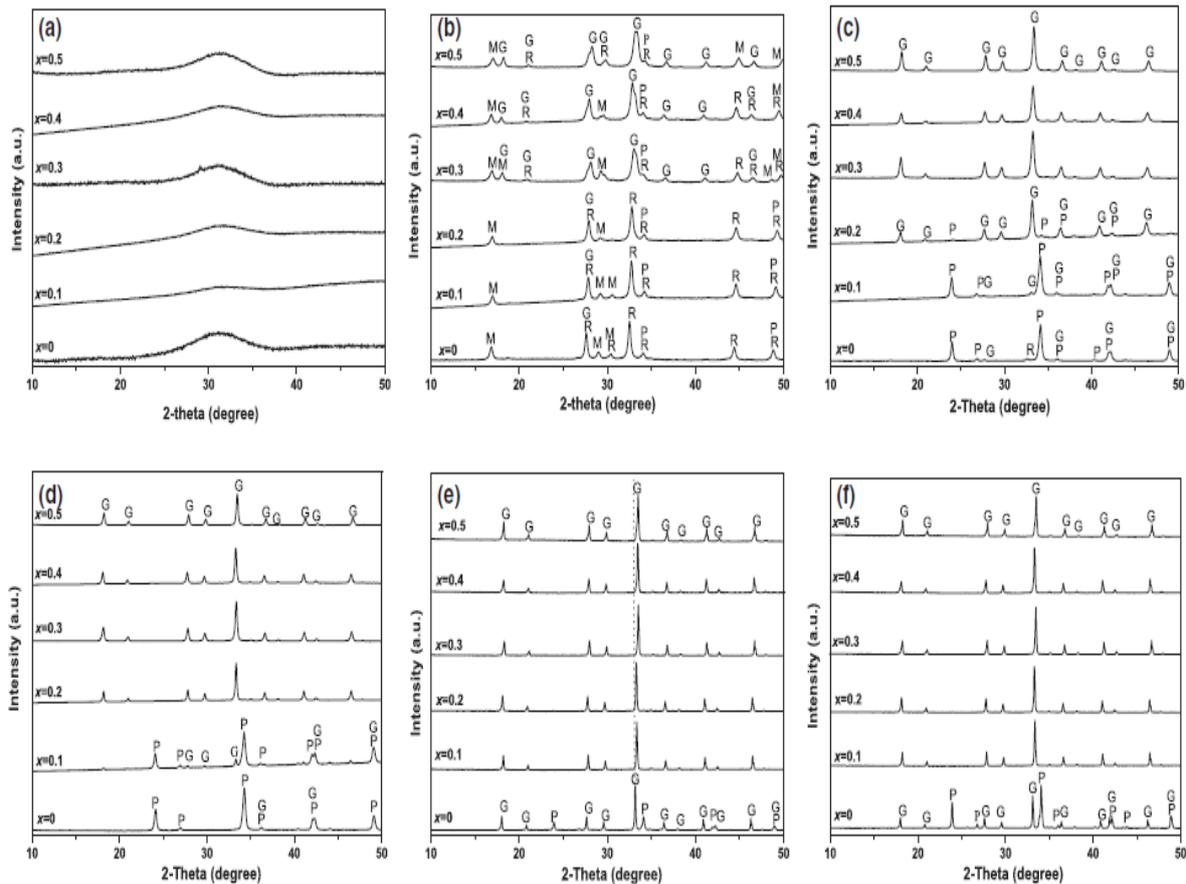


Figure I-16 : Spectres DRX des précurseurs calcinés à différentes températures, avec (a) 800 ° C, (b) 900 ° C, (c) 1000 ° C, (d) 1150 ° C, (e) 1300 ° C, et (f) 1500 ° C. La teneur en Lu correspondante (la valeur x)

Les résultats ci-dessus indiquent donc clairement que le dopage au Lu³⁺ peut effectivement stabiliser la structure grenat du GdAG, et 10% en atomes de Lu³⁺ suffisent. La stabilisation et la cristallisation favorisée de LnAG par le dopage Lu³⁺ peuvent être comprises à partir de la structure du grenat. Comme les cations Ln³⁺ prennent les interstices dodécaédriques dans le cadre du polyèdre Al – O et que les dodécaèdres ont une forme et une dimension géométriques fixes, il existe donc une taille critique pour que les cations Ln³⁺ pénètrent dans ces espaces interstitiels. Remplacer partiellement Gd³⁺ par des Lu³⁺ plus petits diminue la taille moyenne des cations (pour une coordination huit fois supérieure, Gd³⁺ et Lu³⁺ ont des tailles respectives de 0,1053 nm et 0,0977 nm) et permettent ainsi aux Ln³⁺ de prendre plus facilement leurs sites cristallographiques. [4]

La **Figure I-17** présente les constantes de réseau calculées et les densités théoriques des solutions solides (Gd, Lu) AG formées à 1300 °C, en fonction de la teneur en Lu³⁺. Clairement, le paramètre de cellule décroît linéairement avec plus d'incorporation de Lu³⁺, ce qui implique que des solutions solides homogènes ont déjà été formées. La densité théorique calculée avec le paramètre de cellule **Figure I-17** augmente linéairement avec l'incorporation croissante de Lu³⁺ et tend à se rapprocher de la densité théorique de LuAG (6,73 g/cm³). La structure de grenat stabilisée, l'augmentation du

nombre atomique effectif et la densité théorique améliorée via le dopage Lu^{3+} permettent ainsi aux céramiques transparentes à base de GdAG d'être des hôtes scintillateurs prometteurs. [4]

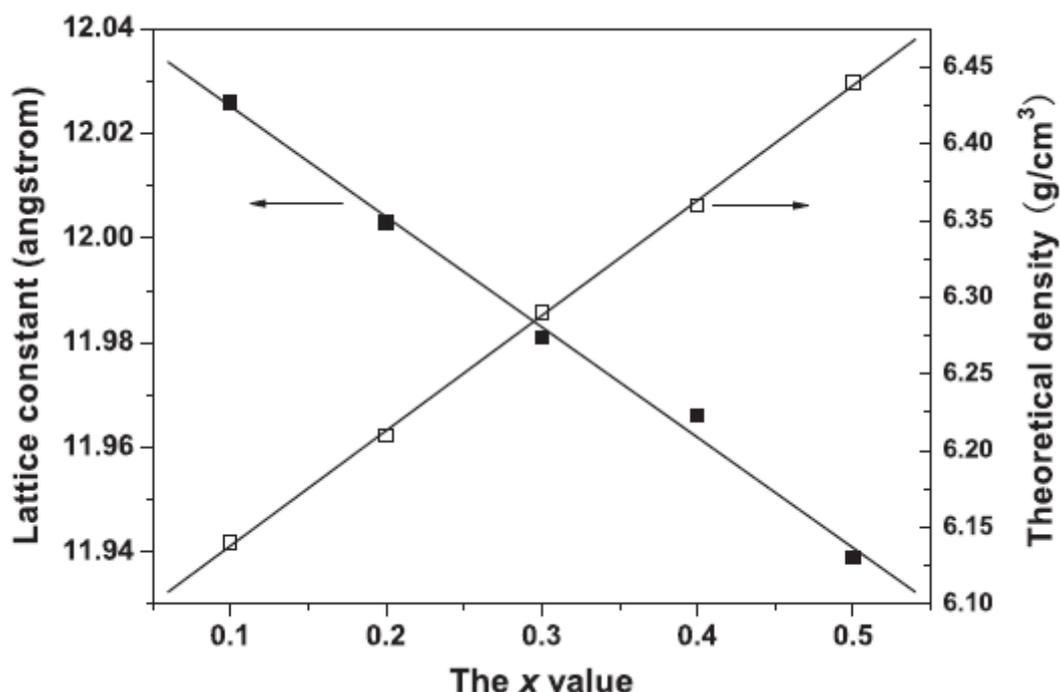


Figure I-17 : Constantes de réseau et densités théoriques de (Gd, Lu) AG Solutions solides calcinées à 1300 °C, en fonction du Lu^{3+} (x). [4]

I-4-1-3- Les propriétés optiques de $(\text{Gd}_{x-1}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:

Le dopage Lu^{3+} affaiblit apparemment l'absorption UV de l'échantillon et décale en bleu le bord d'absorption. De plus, $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ La transition des ions Gd^{3+} a été observée à ~ 275 nm à la fois pour les solutions solides de GdAG pur et (Gd, Lu) AG.

L'estimation des énergies de bande interdite peut être réalisée à partir des spectres d'absorption présentés dans la **Figure I-18**. La relation entre le coefficient d'absorption (a) et l'énergie photonique incidente (hv) peut être écrite ainsi: $a_{\text{hv}} = B_d (hv - E_g)^{1/2}$, où B_d est la constante d'absorption et E_g est l'énergie de la bande interdite, Le dopage Lu^{3+} augmente efficacement l'énergie de la bande interdite du matériau. Les échantillons de $x \geq 0,2$ absorbent principalement des lumières de $\lambda \leq 200$ nm, on peut donc déduire des résultats que les échantillons $x = 0,2, 0,3, 0,4$ et $0,5$ ont leurs valeurs optiques respectives. Énergies de bande interdite de $\sim 6,07, 6,17, 6,27$ et $6,37$ eV. L'énergie de la bande interdite de $(\text{Gd}_{0,5}\text{Lu}_{0,5})$ AG ($x = 0,5$) est très proche de celle ($\sim 6,4$ eV) des monocristaux de YAG, l'augmentation du nombre atomique effectif et augmentation de l'énergie de bande interdite par le dopage Lu^{3+} , ce qui augmente la transparence de la céramique. [4]

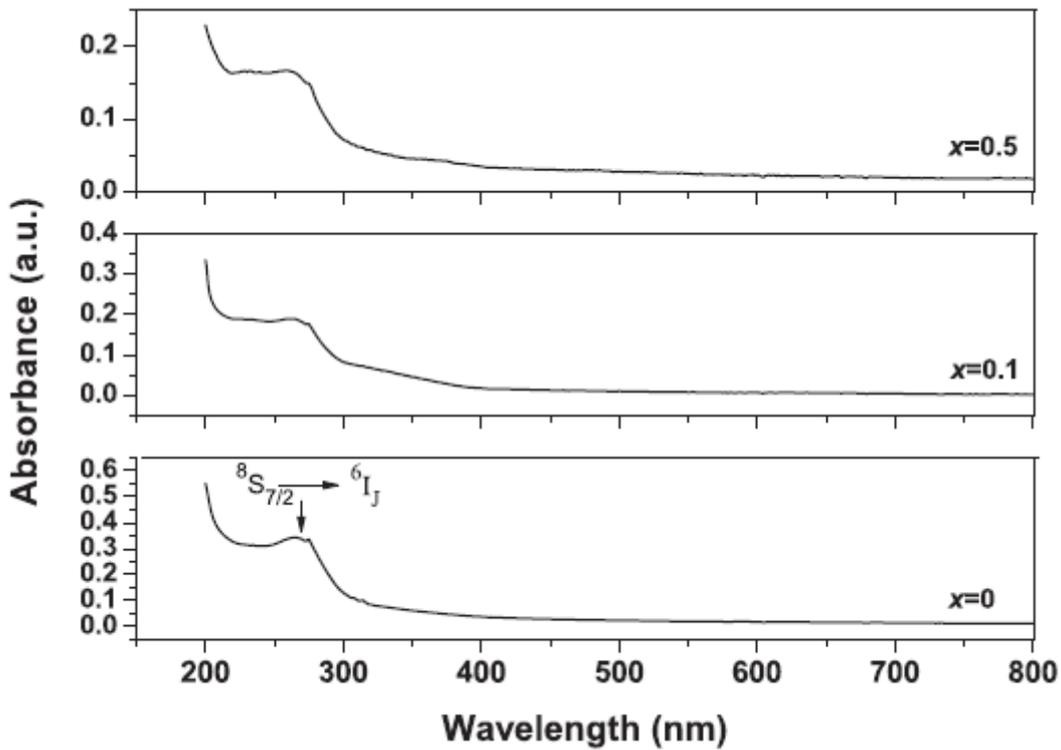


Figure I-18 : Spectre d'absorption UV-vis pour les poudres (Gd, Lu) AG obtenues à 1300 ° C. [4]

I-4-1-4- Le composé ((Gd_{x-1} Lu_x)_{1-y} Eu_y)₃Al₅O₁₂ avec x = 0 – 0.5 et y = 0.01 – 0.09 :

Le réseau de grenats métastable de Gd₃Al₅O₁₂ (GdAG) a été efficacement stabilisé par un dopage en Lu³⁺ plus faible pour des différentes concentrations, ce qui permet ensuite une incorporation efficace d'activateurs Eu³⁺ des terres rares pour l'exploration de fonctionnalités opto-fonctionnelles. Mais L'augmentation de l'incorporation de Lu jusqu'à x = 0,5 réduirait l'excitation / émission alors qui a minimisé la teneur en Lu (x=0.1) (On voit dans la partie **I-4-2-4-**) a été recommandé aussi longtemps que le réseau de grenat peut être efficacement stabilisé.

Les [(Gd_{x-1}Lu_x)_{1-y}Eu_y]₃Al₅O₁₂ (LnAG, y= 0.01- 0.09) des solutions solides de grenat avec une bonne dispersion et une morphologie de particule relativement uniforme ont été obtenues en calcinant leurs précurseurs sous forme des poudres à la phase Sesquioxydes(Ln₂O₃) à haute température jusqu'à 1500°C et nous avons ajouté lithium fluoride (LiF)

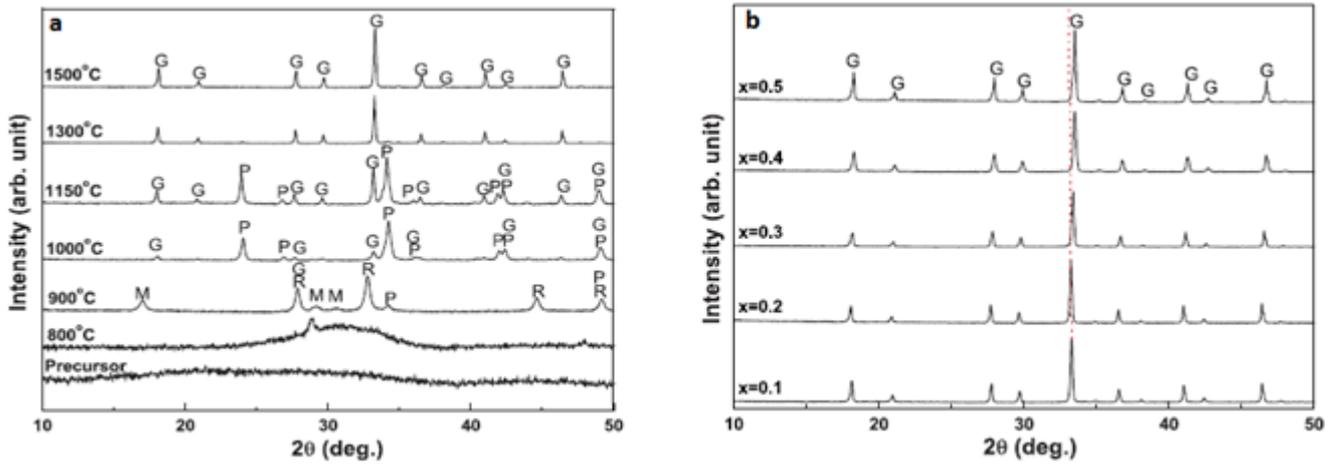


Figure I-19 : Schéma DRX de $[(Gd_{1-x}Lu_x)_{1-y}Eu_y]_3Al_5O_{12}$ avec le contenu $x=0.1$ et $y=0.05$ à différentes températures (Figure a), le contenu ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) à 1500 °C (Figure b) [14].

La **Figure I-19** montre l'évolution de la phase en fonction de la température du précurseur lors de la calcination en utilisant un échantillon de $x = 0,1$ et $y=0.05$. La cristallisation du précurseur amorphe a débuté à 900 °C présente dans la **Figure I-22-(a)**, ce qui a donné un mélange de sesquioxyde de terres rares Ln_2O_3 , $Ln_4Al_2O_9$ ($LnAM$), $LnAlO_3$ ($LnAP$) et $LnAG$. L'intensité des diffractions de $LnAG$ augmente tandis que les pics de Ln_2O_3 , $LnAM$ et $LnAP$ s'affaiblissent avec l'augmentation de la température, indiquant une cristallisation plus poussée de $LnAG$ via les réactions entre les trois autres phases et de l'alumine amorphe et complètement transformés en $LnAG$ à 1300 °C avec l'augmentation de la température jusqu'à 1500 °C ont été observées. Des diffractions $LnAG$ plus nettes et plus fortes

La structure de grenat de ces échantillons contenant du Lu^{3+} ($x = 0,1$ à $0,5$) a persisté jusqu'à 1500 °C présente dans la **Figure I-19 -(b)** ont été observées aucune phase d'impureté n'a été détectée avec la DRX.

Le dopage $GdAG$ avec Eu^{3+} le plus grand ion déstabilise la structure du grenat et empêche la cristallisation du grenat pur. Mais ajout de 10% en atomes de Lu^{3+} ($x = 0,1$) a stabilisé la structure du grenat contre sa décomposition thermique. Cela est dû à la diminution des dimensions des cellules primaires. Cette contraction peut être expliquée par le rayon ionique de Lu^{3+} inférieur à Gd^{3+} ($0,0977$ et $0,1053\text{ nm}$) [14].

I-4-1-5- L'effet de LiF dans Le composé ((Gd_{x-1} Lu_x)_{1-y} Eu_y)₃Al₅O₁₂ :

En présence de LiF, la céramique présente une transmission supérieure à 80 % contre seulement 50 % dans le cas d'un échantillon sans ajout de LiF.

-La couleur grise a disparu.

- Le carbone qui a diffusé de la matrice dans l'échantillon, réagit avec le fluor pour former un gaz de type (CF)_n.

- L'excès de Li, quant à lui, se substituerait aux cations présentant une valence positive plus importante Ln³⁺ et/ou Al³⁺ dans la matrice de LnAG.

L'équilibre des charges entraîne la formation de lacunes d'oxygène La création de ces lacunes d'oxygène.

L'ajout de LiF réduit les températures de frittage de près de 200 °C et diminue la température de réaction lors d'un frittage réactif L'utilisation d'un ajout de frittage permet d'abaisser la température et d'accélérer la cinétique de frittage. [7]

I-4-2- Le composé (Gd, Lu)₃Al₅O₁₂ dopé Europium:

I-4-2-1- La photoluminescence de (Gd,Lu)AG :Eu :

Les propriétés luminescentes des luminophores (Gd, Lu) AG: Eu ont été accordées avec le traitement de la température, la surface spécifique (taille des particules) de la poudre et en particulier les teneurs en Lu³⁺ et Eu³⁺, Les spectres d'émission PL obtenus par excitation dans le CTB (PLE) de composé ((Gd_{x-1} Lu_x)_{1-y} Eu_y)₃Al₅O₁₂ où dans le spectre PLE une série des transitions électroniques intra-4f⁶ la transition intra-f-f ⁸S_{7/2} → ⁶I_J de Gd³⁺ ce qui fournit une preuve directe d'un transfert d'énergie des activateurs de Gd³⁺ à Eu³⁺, La transition ⁸S_{7/2} → ⁶P_J de Gd³⁺, chevauche avec la transition ⁷F_{0,1} → ⁵H₃ / ⁵H₆ de Eu³⁺ et ne se distingue donc pas clairement. Puis suivi des transitions suivantes de Eu³⁺ la transition ⁷F_{0,1} → ⁵D₄ de Eu³⁺, la transition ⁷F_{0,1} → ⁵L₇, la transition ⁷F_{0,1} → ⁵L₆ et ⁷F_{0,1} → ⁵D₃ [14].

Les spectres d'émission PL obtenus par excitation dans le CTB à 239 nm sont composés de ⁵D₀ → ⁷F_J (J = 1, 2, 3, 4) comme indiqué sur la Figure I-20 des raies d'émission de Eu³⁺ dominées par la transition dipolaire magnétique ⁵D₀ → ⁷F₁ à 591 nm. Le pic le plus fort à 591 nm, indiquant une pureté et une cristallinité élevées des particules de luminophore. Dans le GdAG cubique, le Gd³⁺ est coordonné par huit ions oxygène et possède une symétrie de point D₂. Les ions dopants Lu³⁺ et Eu³⁺ se substitueraient à Gd³⁺ et hériteraient ainsi de la symétrie D₂.

Le spectre d'émission est dominé par la transition dipolaire magnétique ⁵D₀ → ⁷F₁ à 591 nm plutôt que par la transition dipolaire électrique forcée ⁵D₀ → ⁷F₂ à 610 nm. [14]

La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de Eu^{3+} (580 nm) parce que autorisée pour les groupes de points Cs, Cn et Cnv mais dans ce cas le point de symétrie est D_2 , et interdite pour une transition de 0 à 0 selon la théorie standard de Judd – Ofelt, et interdit pour les règles de sélection de Laporte car appartient aux transitions $4f - 4f$ (les transitions électriques $s - s$, $p - p$, $d - d$ ou $f - f$ sont interdites pour les règles de sélection de Laporte) [15], donc absente des spectres d'émission du phosphore (Gd, Lu)AG :Eu bien cristallisé obtenu dans ce travail

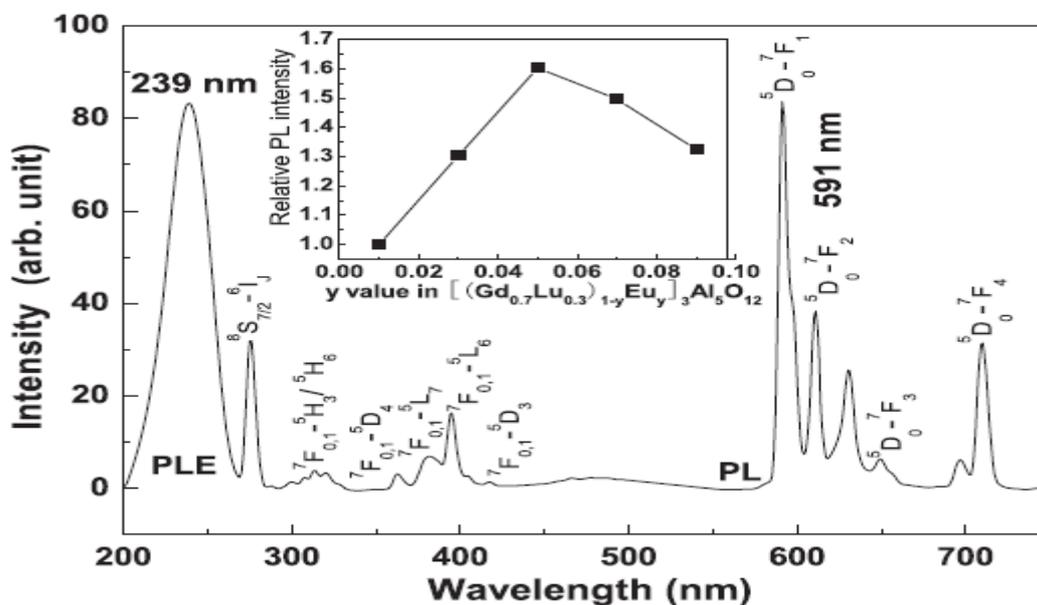


Figure I-20 : Spectres PLE et PL du $((\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_{1-y}\text{Eu}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ calciné à 1150 °C [14].

I-4-2-2-L'effet de la teneur Eu sur La photoluminescence :

Faire varier la teneur en Eu^{3+} de $y = 0,01$ à $0,09$ ne modifie pas les positions des pics des bandes d'émission, mais induit des intensités d'émission très différentes. L'encart de la Figure I-20 et dans Figure I-21 montre l'intensité relative de l'émission à 591 nm en fonction du contenu en Eu^{3+} , ce qui permet de constater que l'émission s'améliore de manière significative jusqu'à environ $y \approx 5\%$ de Eu^{3+} ($y = 0,05$) puis se dégrade du fait à la concentration de quenching [16].

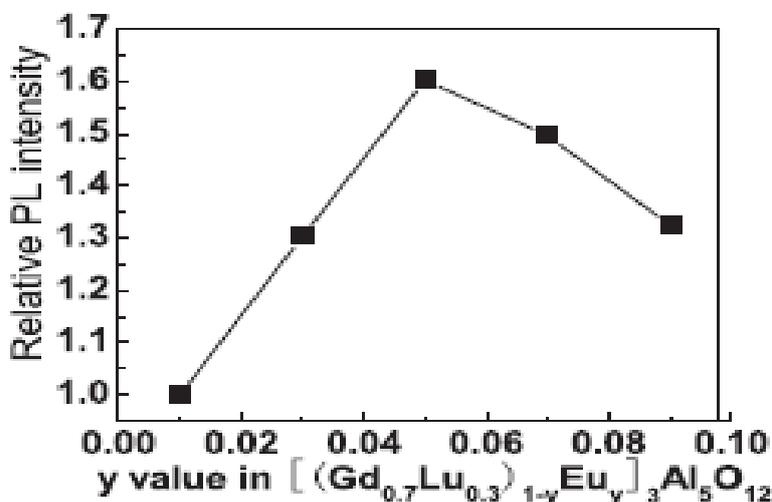


Figure I-21 : Spectre de l'émission à 591 nm, normalisée par rapport à celle de l'échantillon $x = 0.3$, en fonction de la teneur en Eu^{3+} [14].

I-4-2-3- L'effet de la température sur La photoluminescence :

Les effets de la température de recuit sur les propriétés du PL Bien que les positions des bandes de PL ne changent pas de façon appréciable, mais on a observé une amélioration significative de l'intensité lumineuse à une température plus élevée, en particulier lorsque la température est supérieure à 1300 °C. Ceci est principalement dû à la cristallinité améliorée et à l'augmentation de la taille des particules [16].

I-4-2-4-L'effet de la teneur de Lu^{3+} sur La photoluminescence :

Tout en maintenant Eu^{3+} à la teneur optimale de 5% en atomes, nous avons étudié les effets de la concentration en Lu^{3+} sur les propriétés des luminophores PLE et PL et les résultats sont présentés à la **Figure I-22**. Remplacer Gd^{3+} par Lu^{3+} jusqu'à 50% affectent de manière significative la position du CTB réduire l'intensité de la bande **Figure I-22-a**. Ceci est principalement dû à la covalence réduite de la liaison chimique par l'addition de Lu^{3+} et pourrait être compris en considérant la structure de liaison du fragment $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$ et Lu^{3+}). En raison de l'électronégativité plus élevée ($\chi = 1,27$ contre $\chi = 1,20$), l'ion Lu^{3+} attire les électrons plus forts que Gd^{3+} , et l'énergie d'excitation nécessaire au transfert d'électrons de O^{2-} à Eu^{3+} est également plus élevée pour Lu^{3+} . Remplacer Gd^{3+} par Lu^{3+} entrave donc le transfert de charge, ce qui affaiblit le CTB.

La **Figure I-22-b** compare les spectres PL de quatre échantillons typiques. On peut constater que l'incorporation de Lu^{3+} ne modifie pas la position de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ mais affaiblit légèrement l'intensité d'émission, comme le prévoit l'intensité CTB. Ce résultat peut également être attribué à l'électronégativité supérieure de Lu^{3+} . L'intensité de l'émission à 591 nm a diminué linéairement avec l'ajout de Lu^{3+} et était environ 1,3 fois plus élevée dans pour $x=0.2$ que $x=0.5$, Les résultats suggèrent donc que, tant que la structure du grenat peut être stabilisée, la quantité de Lu^{3+} doit être

minimisée pour atteindre une photoluminescence plus forte [14].

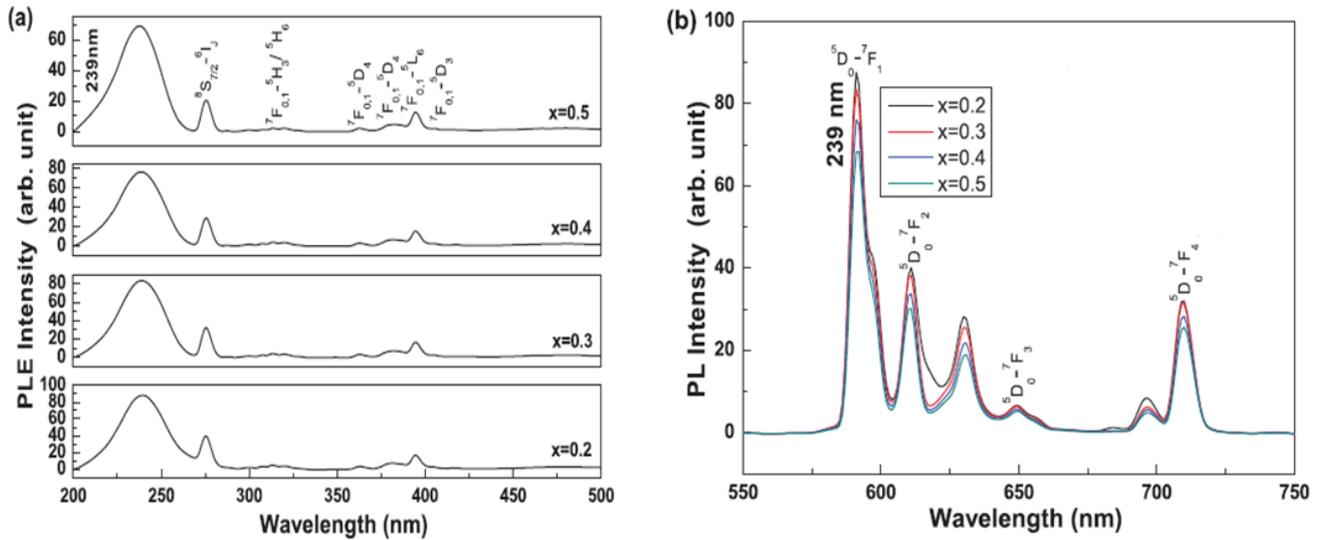


Figure I-22 : Comparaison des spectres PLE (a) et PL (b) des poudres de phosphore $[(Gd_{1-x}Lu_x)_{0.95}Eu_{0.05}]_3Al_5O_{12}$ a différentes concentrations de x, calcinées à 1150 °C [14].

I-4-3 Le composé $(Gd, Lu)_3Al_5O_{12}$ Co-dopé Ytterbium- Erbium $(Gd,Lu)AG :Yb, Er$:

Le transfert d'énergie entre deux types d'activateurs est largement utilisé dans le domaine du phosphore pour ajuster la couleur d'émission, pour produire une couleur spécifique qui ne peut pas être atteinte avec un seul type d'activateur et pour améliorer l'émission souhaitée.

Les combinaisons Gd^{3+} / Lu^{3+} et Yb^{3+} / Er^{3+} font partie des paires d'activateurs les plus fréquemment adoptées.

Yb est largement utilisé comme co-dopant (environ 978 nm, la transition $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ de Yb^{3+}) et de sensibiliser l'émission par le transfert d'énergie non radiative de Yb^{3+} à l'activateur Er^{3+} et dans chaque cas une forte luminescence se présente sous la forme de trois bandes à 525 nm (vert, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), 556 nm (jaune, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) et 655 nm (rouge, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) pour Er^{3+} , en plus de l'énergie transférée de Gd^{3+} à Er^{3+} [12]. nous concluons de ce travail que nous pouvons augmenter l'intensité du spectre de photoluminescence en augmentant le nombre des ions dopés (Co-dopés) actifs et en modifiant le type d'ions dopés. Le type d'ions dopés varie la position des pics.

CHAPITRE II

Techniques expérimentales et élaboration des matériaux grenat (Lu,Gd)₃Al₅O₁₂, non dopé, dopé et codopé Eu et Er, Yb

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes de préparation sous forme de poudre des matériaux [(Lu_{0,98}Gd_{0,02})_{0,98}Eu_{0,02}]₃Al₅O₁₂ (avec et sans LiF) et (Lu_{0,88}Gd_{0,01}Er_{0,01}Yb_{0,1})₃Al₅O₁₂ co-dopé, [(Lu_{0,2}Gd_{0,8})₃Al₅O₁₂

nous allons présenter l'élaboration des matériaux par la préparation sous forme de poudres à partir de la matière première (les composés de départ) de ces différentes matrices par la réaction à l'état solide, puis on va les analyser par les différentes techniques de caractérisations structurales (DRX) et optiques (FT-IR, Raman, PL).

II-1-Synthèse des composés :

La première étape consiste à préparer la phase pure par des matières premières. Pour étudier les structures de quelques Grenats sur la base des terres rares, en particulier sur la base de Gadolinium stabilisés par le Lutétium et étudier l'effet de la teneur de ce dernier sur les propriétés physiques des Grenats, nous avons lancé des synthèses par la réaction à l'état solide avec l'ajout de 10% de lithium fluoride (LiF) qui contribue à améliorer la réaction pour former des matériaux de la famille des Grenats (Ln₃Al₅O₁₂) avec {Ln=Gd, Lu} selon les matériaux sources qui sont sous forme de poudre (Lu₂O₃, Gd₂O₃, Al₂O₃, Eu₂O₃, Yb₂O₃, Er₂O₃), sont d'origines commerciales et présentent des puretés annoncées supérieures à 99,99% (réaction 99,99%).



Figure. II-1 : les produits Gd₂O₃, Lu₂O₃, Eu₂O₃, Al₂O₃ et LiF

II-1-1- Matériel utilisé :

II-1-1-1-Mortier :

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



Figure. II-2. Mortier et pilon en agate

II-1-1-2-Nacelles :

Ces creusets alumine servent couramment dans les expériences de laboratoires nécessitant une bonne tenue à haute température et/ou une bonne résistance à la corrosion. Les nacelles utilisées sont en alumine pure de qualité supérieure à 99.7% d'alumine.

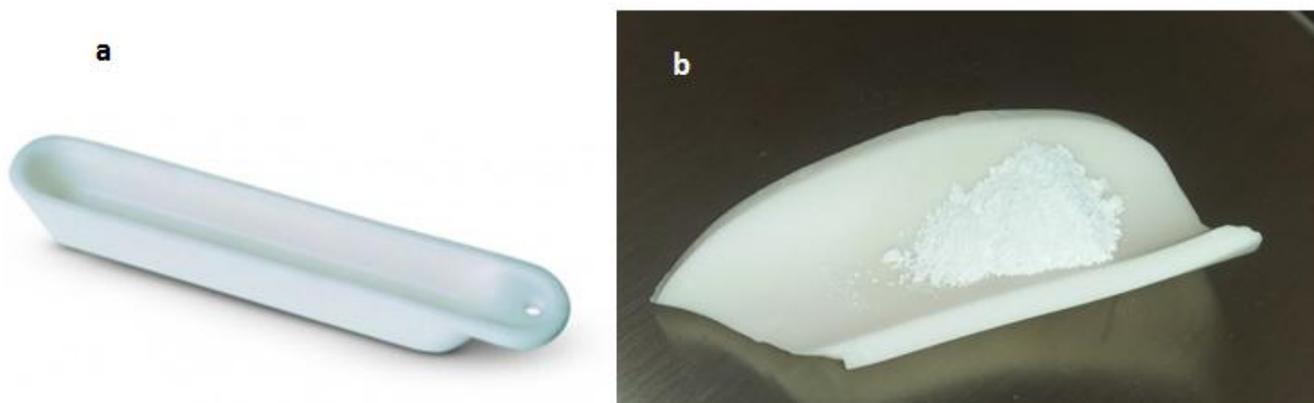


Figure. II-3 : Nacelles (a) (creuset alumine), creuset (b) Il est utilisé dans la synthèse

II-1-1-3-Balance :

Nous avons utilisé une balance électronique de précision de type de Sertorius Basic à 3 chiffres après décimales Pour peser les poudres de la synthèse



Figure. II-4. La balance de type Sertorius Basic

II-1-1-4-Four cylindrique de type CARBOLITE :

Le four utilisé est un four tubulaire résistif de marque CARBOLITE **Figure. II-5.** Il est constitué de deux parties séparées :

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

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



Figure II-5. Four cylindrique de type CARBOLITE

II-1-1-5-Le four à moufle de type CARBOLITE :

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



Figure. II-6. Four a moufle de type CARBOLITE

II-1-1-6-L'étuve :

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



Figure. II-7 : Étuve de type CARBOLITE PF 60

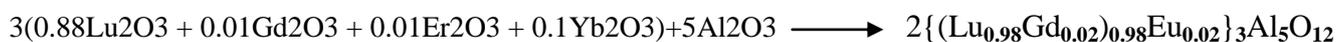
II-1-2-Préparation de la synthèse des lanthanides de Grenat $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, avec $\{\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Lu}\}$ effectués au laboratoire LASICOM :

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

On s'intéresse véritablement par la synthèse de $[(\text{Lu}_x \text{Gd}_{x-1})_{y-1} \text{Eu}_y]_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$ [sans et avec (10% mssique) LiF] avec $x=0.98$, $y=0.02$ et $(\text{Lu}_{0.88} \text{Gd}_{0.01} \text{Er}_{0.01} \text{Yb}_{0.1})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$ à 1200°C , 1450°C et 1470°C .

II-1-2-1- La synthèse de $(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.02})_{0.98} \text{Eu}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.88}\text{Gd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1200°C pendant 24h puis 1450°C pendant 24h :

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



La synthèse de $(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé Eu 2% et $(\text{Lu}_{0.88}\text{Gd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ pour 1g commence par la pesée précise et nous avons utilisé le papier aluminium et la nacelle pour peser les poudres, le mélange ainsi réalisé est mis dans un mortier puis broyé très bien, le broyage des poudres conduit à la formation d'une solution à l'état solide de couleur blanc, que nous versons dans une nacelle **Figure II-8**. Après chaque étape nous pesons le contenu de la nacelle ou la nacelle tarée. Elle est placée dans le four à la température ambiante, puis nous réglons aussi la rampe 5°C par minute et augmente jusqu'à une température de 1200°C . Elle reste ensuite pendant 24 heures, puis augmente la température en la même rampe jusqu'à 1450°C puis reste 24 heures. Puis le traitement s'arrête. Après le refroidissement nous avons récupéré le produit en poudre de couleur jaune foncé et jaune clair **Figure. II-9**, on a pesé les deux produits et mentionné dans le **Tableau II-2**. Finalement nous broyons la poudre et puis on le met dans une boîte pour la DRX

Tableau II-1 : Fiche expérimentale sur la préparation de $\{(Lu_{0.98}Gd_{0.02})_{0.98}Eu_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.88}Gd_{0.01}Er_{0.01}Yb_{0.1})_3Al_5O_{12}$ à 1200°C puis 1450°C

		Avant le traitement thermique			Parés le traitement thermique	
Matériaux	Composés du matériau	La masse pour 1 g	La pesé du papier aluminium	La Masse de la nacelle avec échantillon	La Masse de la nacelle avec échantillon	couleur
$\{(Lu_{0.98}Gd_{0.02})_{0.98}Eu_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$	Lu_2O_3	0,6749g	0.675g	18.305g	18.306g	Jaunt foncé (Nommé R31)
	Gd_2O_3	0,01254g	0.120g			
	Eu_2O_3	0,0124g	0.117g			
	Al_2O_3	0,3001g	0.082g			
$(Lu_{0.88}Gd_{0.01}Er_{0.01}Yb_{0.1})_3Al_5O_{12}$	Lu_2O_3	0,6176g	0.137g	16.691g	16.685g	Jaune Claire (Nommé R32)
	Gd_2O_3	0,0063g	0.125g			
	Er_2O_3	0,0067g	0.109g			
	Yb_2O_3	0,0695g	0.157g			
	Al_2O_3	0,2997g	0.092g			

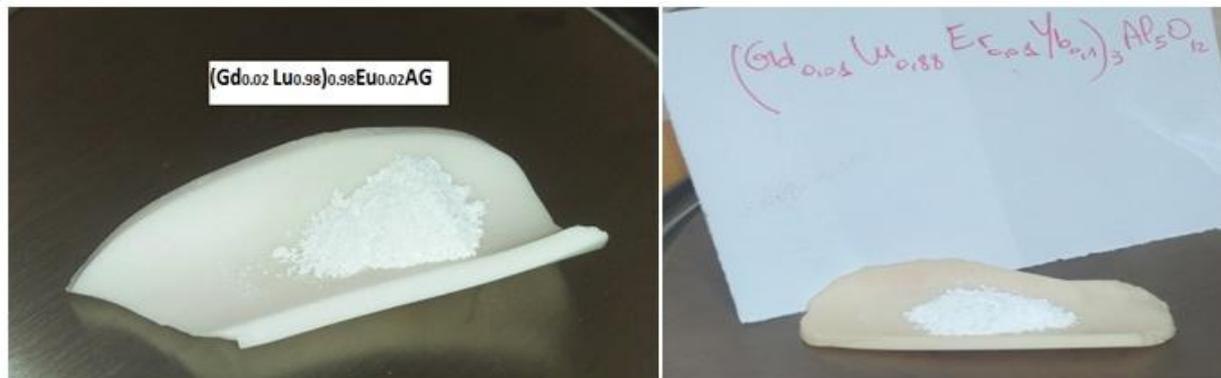


Figure. II-8 : Les deux composés avant le traitement thermique de couleur blanc

Tableau II-2 : Fiche expérimentale sur un deuxième recuit les composés après à 1200°C 24h puis à 1450°C 24h

Matériaux	La masse de matériau après le traitement thermique	La couleur
$\{(Lu_{0.98}Gd_{0.02})_{0.98}Eu_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$ (R31)	0.996 g	Jaune foncé
$(Lu_{0.88}Gd_{0.01}Er_{0.01}Yb_{0.1})_3Al_5O_{12}$ (R32)	1.016 g	Jaune Claire

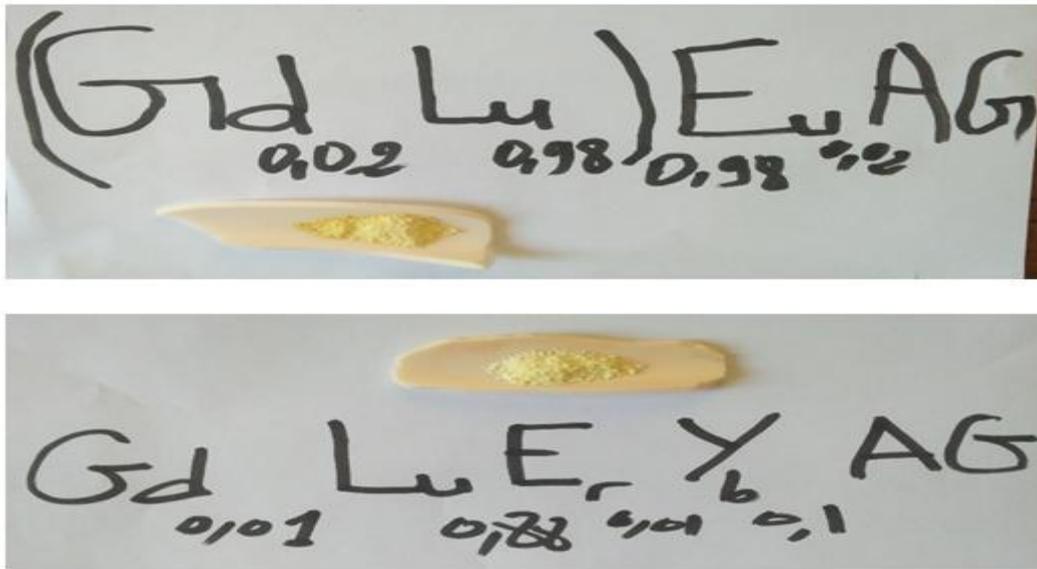


Figure. II-9 : Les deux composés après 24h à 1200°C puis 24h à 1450°C de couleur jaune

II-1-2-2-La synthèse de $[(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.2})_{0.98}\text{Eu}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.88}\text{Gd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1450°C pendant 72h :

Pour la synthèse des deux matériaux $[(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.2})_{0.98}\text{Eu}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.88}\text{Gd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1450°C, nous avons récupéré les produits $[(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.2})_{0.98}\text{Eu}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.88}\text{Gd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ qui ont été synthétisés à 1200°C pendant 24h puis 1450°C pendant 24h en poudre après le refroidissement, broyé chaque mâtériau très bien puis on a pesé le contenu de la nacelle, il est placé dans le four à une température de 1450°C, nous avons réglé aussi la rampe puis nous avons lancé la synthèse, durant 72h de traitement. Après le refroidissement, nous avons récupéré le produit en poudre (**Figure II-10**) et pesé les deux produits et affiché dans le **Tableau II-3**

Finalement nous broyons le composé $(\text{Lu}_{0.88}\text{Gd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et le composé $[(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.2})_{0.98}\text{Eu}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ de couleur jaune, puis partager la quantité en deux et mettez chacune dans un tube pour la DRX et FT-IR.

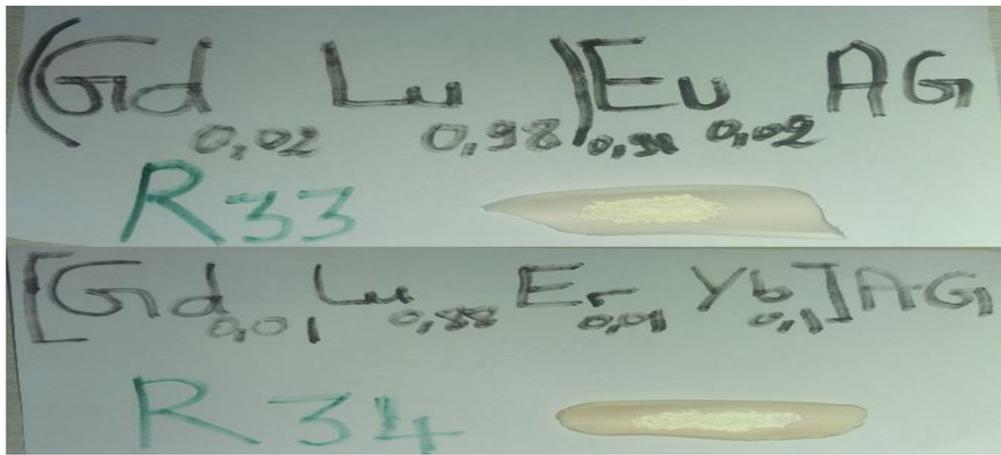


Figure. II-10 : Le composé $[(Lu_{0.98}Gd_{0.2})_{0.98} Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.88}Gd_{0.01}Er_{0.01}Yb_{0.1})_3Al_5O_{12}$ après 72 h à 1450°C

Tableau II-3 : La masse des composés après 72 h à 1450°C

Matériau	La masse de matériau après 72 h à 1450°C
$\{(Lu_{0.98}Gd_{0.02})_{0.98}Eu_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$ (R33)	0.945g
$(Lu_{0.88}Gd_{0.01}Er_{0.01}Yb_{0.1})_3Al_5O_{12}$ (R34)	0.986g

II-1-2-3- La synthèse de $[(Lu_{0.98}Gd_{0.2})_{0.98} Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$ à 1470 °C pendant 72h :

Pour la synthèse le matériau $[(Lu_{0.98}Gd_{0.2})_{0.98} Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$ à 1470°C, nous avons récupéré le produit $[(Lu_{0.98}Gd_{0.2})_{0.98} Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$ qui ont été synthétisé à 1450°C pendant 72h puis en poudre après le refroidissement, broyé le matériau très bien puis Le mettre dans la nacelle, il est placé dans le four à une température de 1470°C , nous avons réglé aussi la rampe de 15°C/mnt puis nous avons lancé la synthèse, durant 72h de traitement. Après le refroidissement Nous avons récupéré le produit en poudre **Figure. II-11** et pesé les produits et marqué dans le **Tableau II-4**

Finalement nous les broyons et mettons chacune dans des boites pour la DRX et FT-IR et Raman.

Tableau II-4 : La masse des composés après 72 h à 1470°C

Matériau	La masse de matériau après 72 h à 1470°C
$\{(Lu_{0.98}Gd_{0.02})_{0.98}Eu_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$ (R35)	0.893g

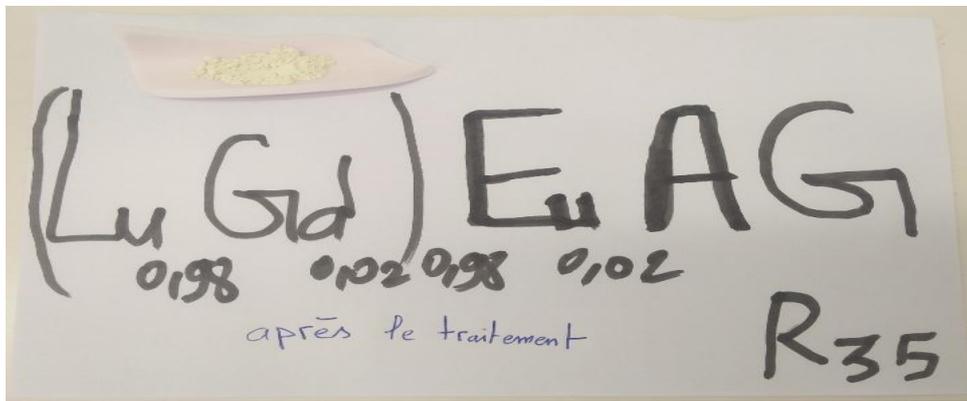


Figure. II-11 : Le composé $[(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.2})_{0.98}\text{Eu}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ après 72 h à 1470°C

Nous résumons les traitements thermiques appliqués sur les deux composées $[(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.2})_{0.98}\text{Eu}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.88}\text{Gd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1200°C , 1450°C et 1470°C présentés dans la **Figure. II-11**.

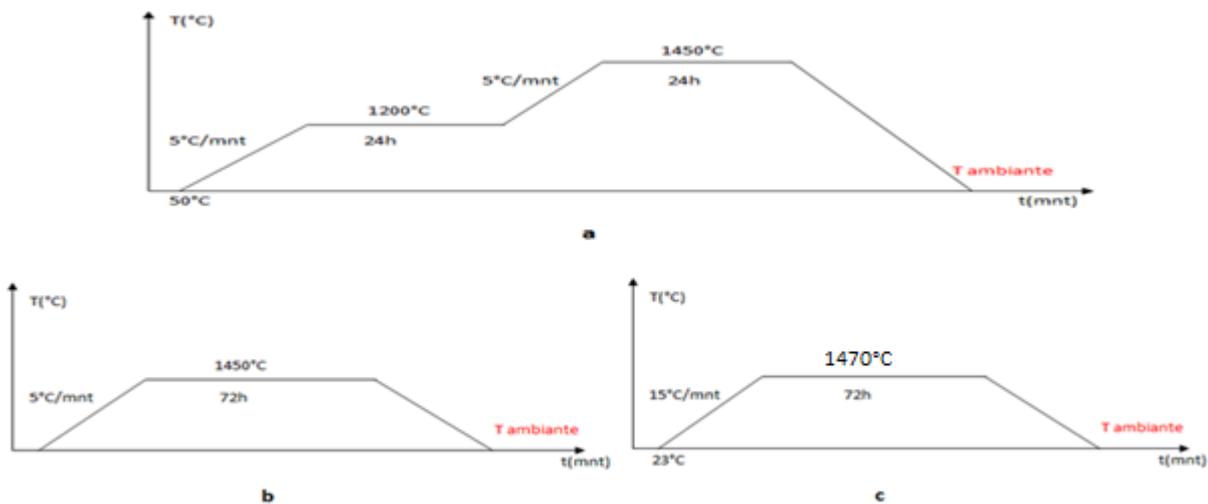


Figure. II-12 : Traitement thermique utilisé pour la préparation les deux composées $[(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.2})_{0.98}\text{Eu}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $(\text{Lu}_{0.88}\text{Gd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. a, b et c présente traitement thermique de (R31, R32), (R33, R34) et R35 respectivement

II-1-2-4-La synthèse de $(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé Eu de 2% avec 10% LiF à 1300°C :

Les produits de base utilisés sont les même de paragraphe précédente (II-1-2-1) de composé $(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé Eu de 2% pour $m=1\text{g}$, mais nous ajoutons un nouveau matériau LiF de (10% m) où il n'entre pas dans les réactifs et n'apparaît pas dans les résultats finaux, pour améliorer la réaction uniquement. Le mélange des poudres ainsi réalisé est mis dans un mortier puis broyé très bien, le broyage des poudres conduit à la formation d'une solution à l'état solide de couleur blanc, cette synthèse est traité à 1300°C durant 13h de traitement et de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ de rampe.



Et après avoir terminé le traitement thermique nous avons récupéré le produit en poudre et pesé les produits et marques dans le **Tableau II-6**, Finalement nous broyons et puis mettons dans un tube pour la FT-IR.

Tableau II-5 : produits, masses et la pesé utilisés pour obtenir la masse de $\{(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.02})_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1300°C avant et après le traitement thermique

		Avant le traitement thermique			Après le traitement thermique	
Matériaux	Composés du matériau	La masse pour 1 g	La pesé du papier aluminium	La Masse de la nacelle avec échantillon	La Masse de la nacelle avec échantillon	couleur
$\{(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.02})_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Avec 10% LiF	Lu ₂ O ₃	0,6749g	0.095g	18.403g	18.35g	Jaune
	Gd ₂ O ₃	0,01254g	0.123g			
	Eu ₂ O ₃	0,0124g	0.103g			
	Al ₂ O ₃	0,3001g	0.103g			
	LiF	0.1g	0.061g			

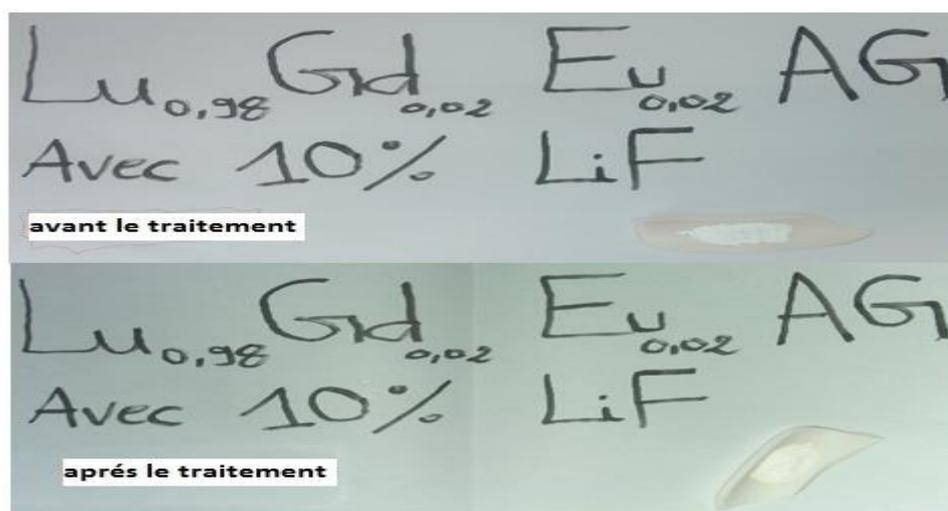


Figure. II-13 : Le composé avec $[(\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.02})_{0.98}\text{Eu}_{0.02}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 10% LiF avant et après le traitement thermique de couleur blanc

Tableau II-6 : La masse des composés après 13 h a 1300°C

Matériau	Avant le traitement	Après le traitement thermique	
	la masse	La masse	La couleur
$\{(Lu_{0,98}Gd_{0,02})_{0,98}Eu_{0,02}\}_3Al_5O_{12}$ avec 0.1 LiF (R36)	1.093g	0.992g	Jaune

Remarque :

Il est à noter que la masse de 0,1 g de LiF a complètement disparu de la solution solide alors avant le traitement thermique, la masse de la solution solide était $m=1.093g$ et après traitement thermique, la masse est $m=0.992g$

II-1-2-5-La synthèse de $[(Lu_{0,98}Gd_{0,2})_{0,98}Eu_{0,02}]_3Al_5O_{12}$ 10% LiF à 1450°C pendant 50h :

On répète le même synthèse pour $Lu_{0,98}Gd_{0,2})_{0,98}Eu_{0,02}]_3Al_5O_{12}$ avec 10% LiF à 1450°C après broyage on a pesé le contenu de la nacelle, il est placée dans le four à une température de 1450°C, nous avons réglé aussi la rampe à 2°C/min puis nous avons lancé la synthèse, durant 50H de traitement.

Après avoir terminé le traitement thermique nous avons récupéré le produit en poudre **Figure. II-13** et peuse les produit et marque dans le **Tableau II-7**, Finalement nous broyons et divise en deux puis mettons dans deux tubes pour la DRX et FT-IR.

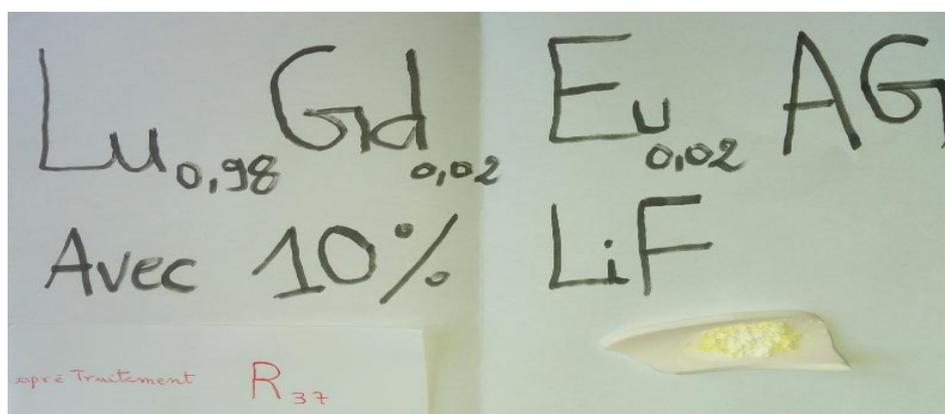


Figure. II-14 : Le composé $[(Lu_{0,98}Gd_{0,2})_{0,98}Eu_{0,02}]_3Al_5O_{12}$ avec 10% LiF après 50 h à 1450°C

Tableau II-7 : La masse des composés après 50 h à 1450°C

Matériau	avant le traitement	Après le traitement thermique	
	la masse	La masse	La couleur
$\{(Lu_{0.98}Gd_{0.02})_{0.98}Eu_{0.02}\}_3Al_5O_{12}$ avec 0.1 LiF (R37)	0.992g	0.81g	Jaune foncé sur les coté

Nous résumons les traitements thermiques appliqué sur le composé $[(Lu_{0.98}Gd_{0.2})_{0.98}Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$ avec 10% LiF à 1300°C et 1450°C présenté dans la **Figure. II-14**.

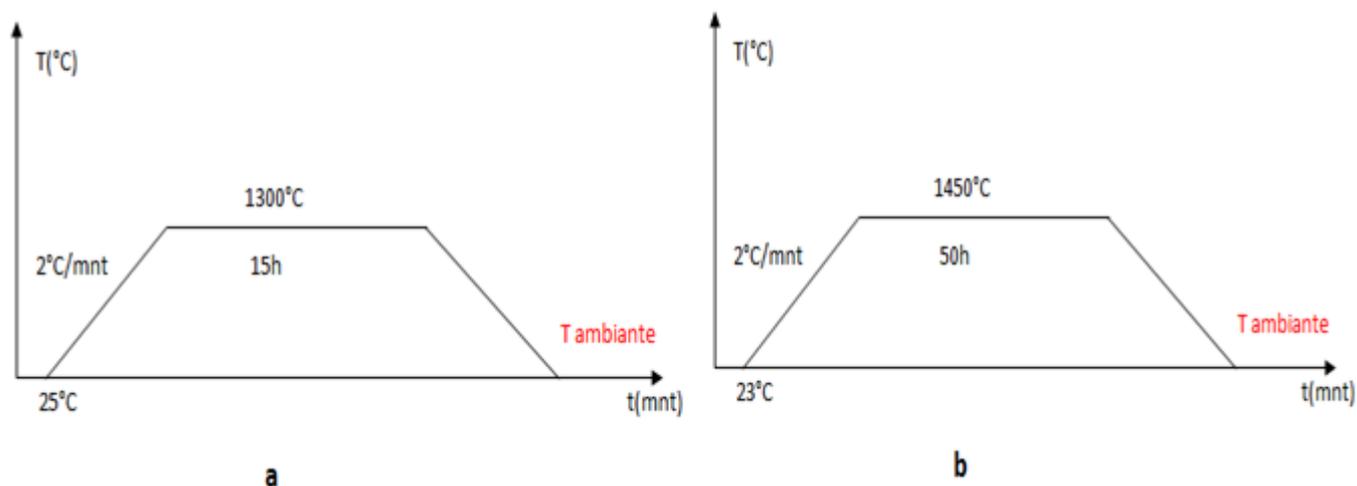


Figure. II-15 : Traitement thermique utilisé pour la préparation le composé $[(Lu_{0.98}Gd_{0.2})_{0.98}Eu_{0.02}]_3Al_5O_{12}$ avec 10% LiF. a et b présente traitement thermique de R36 et R37 respectivement

II-2- Techniques expérimentales de caractérisation

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

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature et la structure cristalline des matériaux aussi bien sous forme de matériaux massifs, de poudres ou de couches minces.

L'intérêt de cette technique pour l'étude de l'état solide vient du fait que les radiations électromagnétiques utilisées ont des longueurs d'onde de l'ordre de l'Angstrom, c'est-à-dire de l'ordre de grandeurs des distances interatomiques dans la matière a l'état condense.

Le principe de cette méthode consiste à placer l'échantillon après préparation sous la forme d'une poudre (poly cristallines) à partir des matières premières sont des oxydes de haute pureté dans un

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

Il est possible d'obtenir les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille.

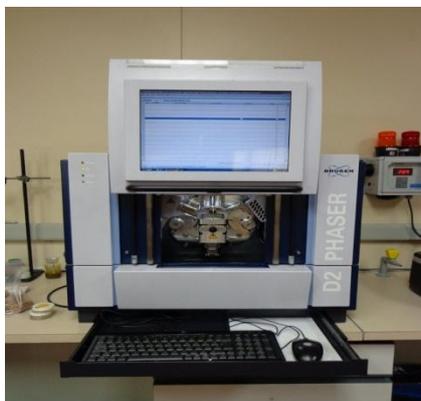


Figure. II-16 : Appareille de DRX

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

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \dots\dots\dots \text{II-1[17]}$$

Tel que:

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

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

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

θ représente l'angle de Bragg.

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

On représente le réseau par une suite de plans réticulaires parallèles et équidistants. Pour les nœuds d'un plan, il y a accord de phase entre les rayons diffusés si le faisceau diffracté suit les lois de snelle-decarete. Les angles d'incidence et de diffraction sont égaux.

Il doit également y avoir accord de phase entre les ondes en provenance des différents plans. Entre les nœuds N1 et N2, la différence de marche, qui vaut $2d \sin \theta$, doit être égale à $n\lambda$ avec n entier.

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

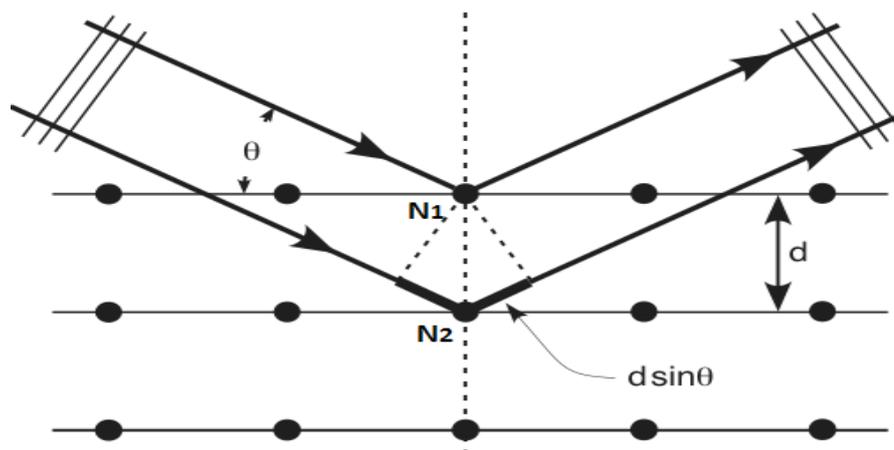


Figure. II-17 : Le schéma représente la démonstration de la loi de Bragg

II-2-1-2- : L'identification structurale (High Score Plus):

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

Par comparaison avec une base de données (fiches JCPDS-ICDD dans les quels sont répertoriés tous les composés connus avec leur caractéristiques), en utilisant les raies (pics) de diffraction les plus intenses, le logiciel High Score Plus identifie le composé concerné. En général, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue, parfois on connaît le réseau cristallin, et on peut guider le logiciel en lui indiquant les éléments ou les renseignements structuraux déjà connus. La **Figure. II-18** présente un diagramme expérimental de DRX traitée par le logiciel High Scor Plus pour identifier la structure et faire comparer avec la base de données JCPDS.

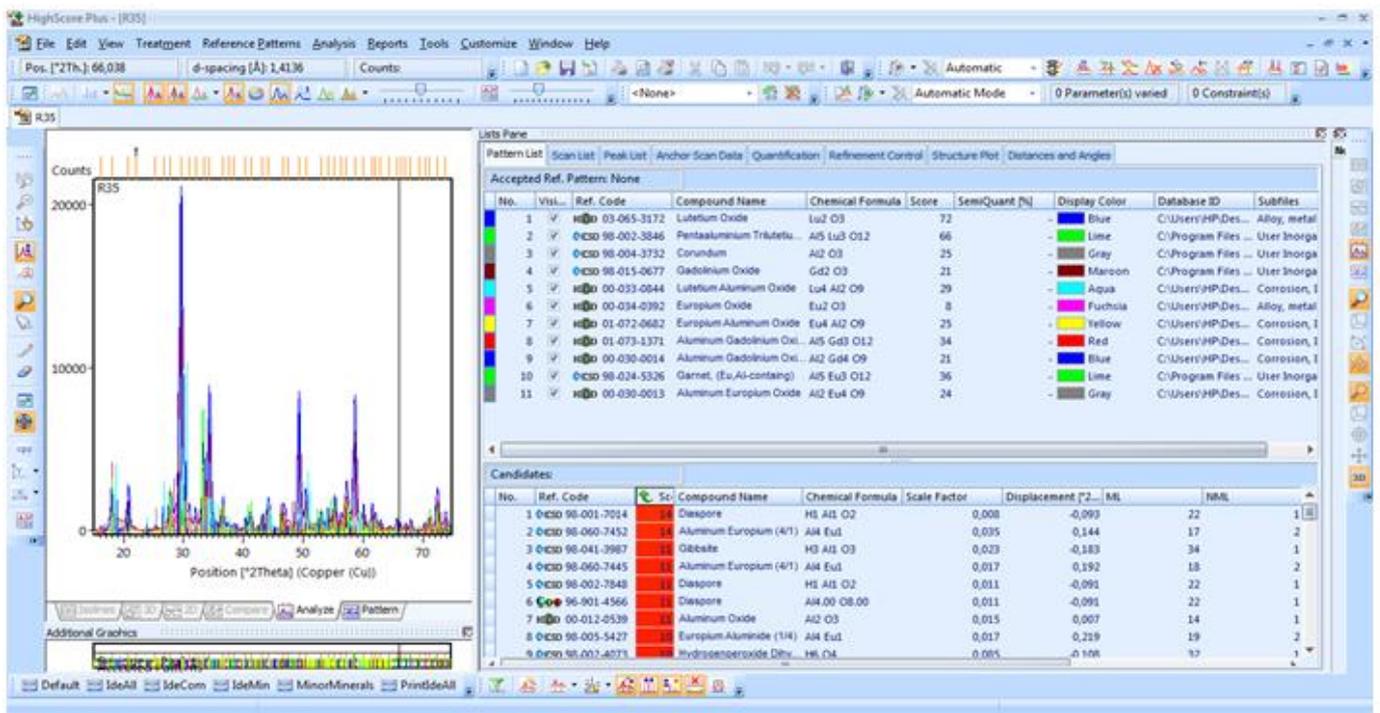


Figure. II-18 : Exemple d'un traitement du spectre DRX par logiciel High Scor Plus.

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

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

II-2-2-1-Principe:

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

La **Figure. II-19** présente un schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR. Une source IR émettant un rayonnement poly chromatique, ce dernier frappe le séparateur de rayons qui envoie la moitié du rayon à un miroir fixe et l'autre moitié à un miroir mobile. De ces miroirs, les rayons IR se

reflètent et se recombinent avant d'atteindre le détecteur. Toutes les fréquences IR voyagent en même temps dans l'interféromètre et des déplacements rapides de courte distance du miroir permettent la formation simultanée de la totalité du spectre IR.

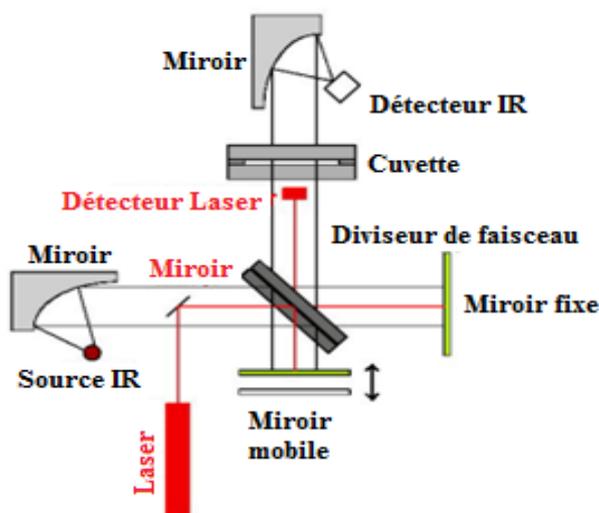


Figure. II-19: Schéma de fonctionnement de l'appareil FTIR

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

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

Les spectres sont enregistrés entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre de type FTIR JASCO-4100 (**Figure. II-20**)



Figure. II-20 : Spectromètre FTIR JASCO-4100

II-2-3-Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman et la microspectroscopie Raman sont des méthodes non destructives d'observation et de caractérisation de la composition moléculaire et de la structure externe d'un matériau,

La méthode directe choisie est celle de la spectrométrie Raman qui s'utilise via un microscope confocal. C'est une méthode vibrationnelle, d'observation et non destructive du matériau, qui capte les changements de polarisation qui ont lieu lors de l'interaction entre une lumière monochromatique (type laser) émise par le microscope et les molécules du composite.

II-2-3-1-Principe:

Le Principe repose sur la rencontre entre les photons émis par une source laser et les molécules du composite. En effet lors de cette rencontre certains photons sont transmis dans le matériau alors que d'autres vont diffuser inélastiquement (photons Raman). Cette diffusion se produit avec perte ou gain d'énergie qui correspond et est entraînée par la vibration des liaisons entre atomes (Anti Stokes ou Stokes). Entre photon excitateur et diffusé, on observe une différence d'énergie qui renseigne sur la composition chimique de la molécule à l'origine de la diffusion [18] . Seul 1 photon sur 1 million correspond à la diffusion inélastique Raman. il existe d'autres photons qui vont diffuser sans différence d'énergie: il s'agit de la diffusion Raleigh qui ne nous intéresse pas dans cette étude.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la variation de fréquence entre photons incidents et photons diffusés.

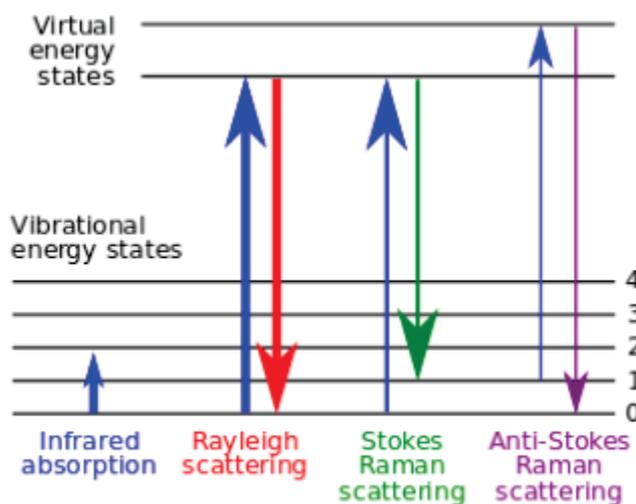


Figure. II-21: Diagramme des énergies vibrationnelles

II-2-3-2- Fonctionnement :

Nous disposons au laboratoire ILM d'un micro-spectromètre (**Figure. II-22**) de type Labram ARAMIS (Horiba Jobin-Yvon) équipé d'une caméra CCD et d'une source laser infra-rouge à diode de 633 nm de longueur d'onde. Le laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope (diamètre de la tache de focalisation : $1\mu\text{m}$). La résolution spectrale est d'environ $1,1\text{ cm}^{-1}$, en utilisant un réseau à 1800 traits/mm (un autre réseau de 600 traits/mm est également disponible). C'est une méthode rapide puisque le temps d'acquisition est d'environ 1s. Etant équipé d'un microscope confocal, et de translations motorisées, cet appareil permet de réaliser des cartographies ou même tomographies 3D, avec une résolution spatiale de l'ordre du micron. Cette technique non destructive nous permet à la fois d'évaluer les variations de composition tout le long de la fibre et nous sert de sonde de défauts ponctuels, puisqu'elle permet de détecter aussi bien les défauts intrinsèques qu'extrinsèques comme les mâcles dans des cristaux dopés ou purs. [34]



Figure. II-22 : Spectromètre Raman

II-2-4-La photoluminescence résolue en temps :

II-2-4-1-Principe:

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

La spectroscopie de photoluminescence continue est une technique permettant de caractériser les centres optiquement actifs dans un matériau. La Figure III-14 illustre son principe de fonctionnement : un film mince, caractérisé par une densité N de centres optiquement actifs et une section efficace

d'absorption σ , est excité avec un flux continu de photons Φ de longueur d'onde λ_{exc} . Les centres optiquement actifs sont excités puis se dés excitent avec un temps caractéristique τ en émettant des photons de longueur d'onde λ . L'intensité de la lumière émise par l'échantillon est alors collectée grâce à un système de détection de photons. En PL continue, l'intensité de photoluminescence est mesurée en fonction de la longueur d'onde des photons émis. La puissance de la source excitatrice est également un paramètre ajustable de l'expérience.

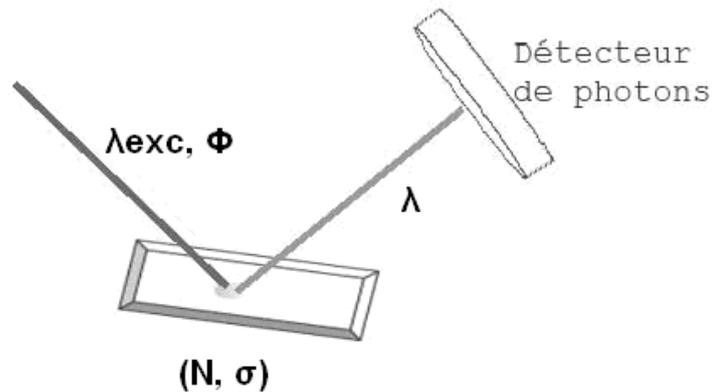


Figure. II-23 : Schéma général du fonctionnement de la spectroscopie de photoluminescence

La photoluminescence est un phénomène physique par lequel une substance absorbe des photons avant d'en réémettre. Phosphorescence - restitution lente de la lumière absorbée - et fluorescence - émission de lumière de manière rapide - sont deux manifestations différentes de la photoluminescence.

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

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

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

- Un laser pulsé de nature variable suivant l'excitation désirée (lasers $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 960 nm) pulsé.
- Un spectromètre Oriol ($f=125\text{mm}$) doté de réseaux interchangeables (400 et 1200 traits/mm), associés à des résolutions spatiales de 0.5 et 0.1 nm.
- Un détecteur d'intensité CCD (Charge Coupled Device) de type INSTASPEC V (Oriol Andor), refroidi par effet Peltier.
- Un générateur de délais STANFORD DG535 permettant de définir des portes temporelles d'enregistrement P et des délais D compris entre 1 ns et 9ms.

- Un moniteur pilotant l'ensemble et permettant l'acquisition des spectres.

La flexibilité et la rapidité d'exécution constituent les avantages majeurs de ce dispositif par rapport à des systèmes plus classiques. L'ICCD permet en effet d'acquérir des spectres en quelques seconds et la récupération par fibre épargne les délicates opérations d'alignement optique. Les spectres 'émission enregistrés sous excitation à 960 nm que nous avons utilisés à coté du laser YAG (Nd^{+3}) est un système optique de cheminement. Le faisceau laser passe à travers un diaphragme, et tombe sur une lentille convergente ($f_1=250\text{mm}$), puis il est focalisé sur la poudre à l'aide d'un prisme. Le support de la poudre est incliné de façon à ce que l'incidence soit rasante pour éviter les réflexions de la fluorescence émise. L'énergie du faisceau excitateur a toujours été réglée à environ 1 mJ par impulsion (**Figure. II-23**).

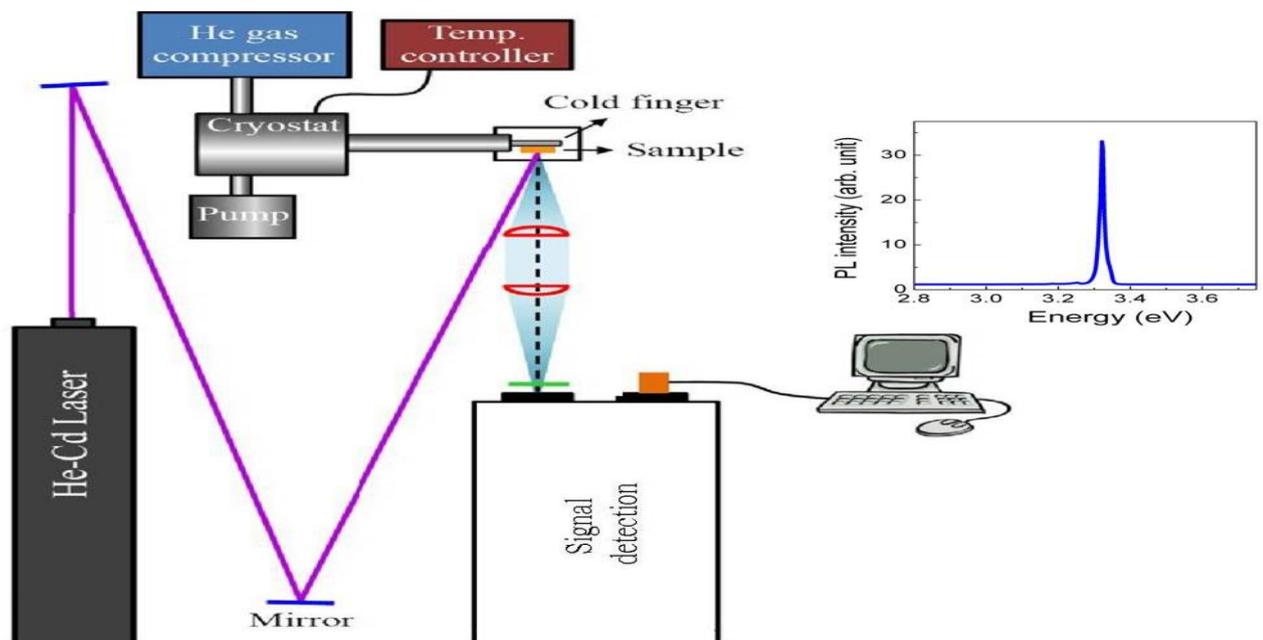


Figure. II-24 : Dispositif expérimental décrivant une expérience de photoluminescence à laser.

CONCLUSION :

Au cours de ce chapitre nous avons présenté les méthodes de synthèse utilisées dans la littérature pour obtenir des matrices grenats et plus particulièrement les grenats de lutécium (LuAG), Les étapes les plus importantes de cette technique de synthèse ont été présentées : mise en solution des précurseurs à l'état solide, mécanismes des réactions mise en jeu et l'influence des différents paramètres physiques sur la réalisation des solutions de précurseurs

Nous avons ainsi décrit les protocoles d'élaboration détaillés de poudres luminophores du GdAG et du LuAG dopées par les ions de Eu^{3+}

Spectroscopiques qui seront utilisées pour caractériser très précisément les poudres du GdAG et LuAG non dopées ou dopées par les ions de Eu^{3+} . L'Analyse Thermique, la diffraction de rayons X, La spectroscopie infrarouge et Raman seront mises en œuvre pour déterminer les propriétés structurales

(température de cristallisation, pureté des phases, taille des cristallites, ...) des poudres en fonction des paramètres de synthèse. La spectroscopie de luminescence sera utilisée dans ce travail pour étudier les spectres d'excitation et d'émission à température ambiante.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

L'objectif principal de ce chapitre est d'explorer les résultats de caractérisation structurale (DRX), et optique (spectroscopiques, FT-IR et Raman) par la préparation des matériaux étudiés : $(\text{Lu}_x \text{Gd}_{1-x})_{1-y} \text{B}_y)_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$, avec x, y à différentes concentrations sous forme de poudre, les caractérisations exploitent ces matériaux en tenant compte des quatre paramètres : différentes températures, élément de dopant, concentration de dopage, solution solide, puis leurs caractérisations structurales, photonique et spectroscopiques.

III-1-Résultats structuraux:

III-1-1-Formation des phases :

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

III-1-2- Résultats par Analyse des spectres DRX:

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

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

III-1-2-1-Le composé $((\text{Lu}_x \text{Gd}_{1-x})_{(1-y)} \text{Ln}_y)_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$ dopé Eu ($\text{Ln}=\text{Eu}$) à différentes températures, où $x=0.98$ et $y=0.02$:

La Figure-III.1- présente les spectres de DRX du système $((\text{Gd}_{0.02} \text{Lu}_{0.98})_{0.98} \text{Eu}_{0.02})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$ après une synthèse stœchiométrique ($5 \text{Al}_2 \text{O}_3$ et $3 \text{Ln}_2 \text{O}_3$) avec $\text{Ln} = 2\%$ de Gd et 98% de Lu dopé 2% d'Europium, ils présentent une augmentation de la phase Grenat en fonction des températures et de la durée de synthèse.

L'indexation des spectres DRX de ce composé a été effectuée par le logiciel X'pertHighscore Report, il nous montre que la durée de synthèse plus longue et la température de synthèse élevées auront la possibilité de former des phases Grenat, on a trouvé à partir de 1200°C jusqu'à 1470°C le composé est multi-phases de phases Sesquioxydes (R), pérovskites (P), Grenats (G), une phase majoritaire de grenat à partir de 1450°C .

On peut dire que re- calcination avec la température de 1450°C pour une durée de 50h des échantillons déjà synthétisés avec des conditions des températures et durées plus élevés (T =1470°C et temps= 75h) nous a montré des évolutions sur la formation de la phase Grenat produite par le système (Al₂O₃-Gd₂O₃-Lu₂O₃-Gd₂O₃-Eu₂O₃) stœchiométrique.

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

L'affinement des paramètres de maille est fait dans le réseau pérovskite orthorhombique de groupe d'espace Pnma et le réseau grenat cubique de groupe d'espace La3d.



Figure-III.1- : Spectre de DRX, de (Gd_{0.02}Lu_{0.98})_{0.98}Eu_{0.02})₃ Al₅O₁₂ de différent température

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

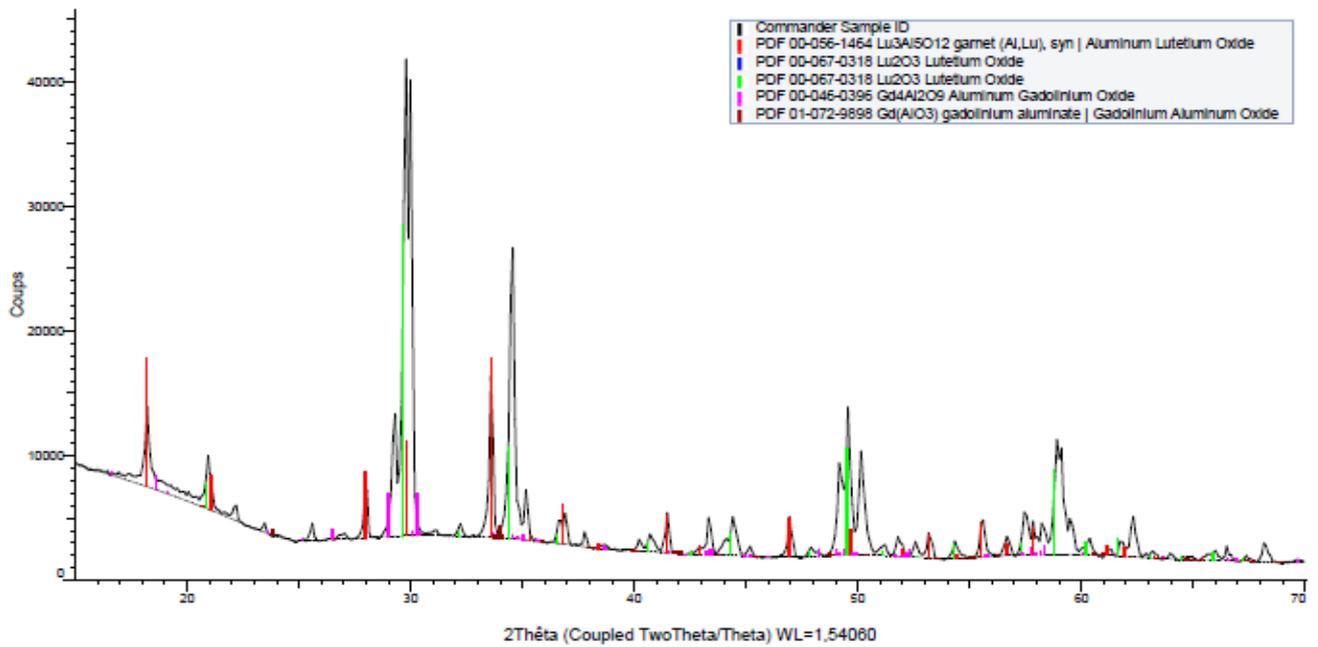


Figure-III-2- Spectre de DRX par L'identification de logiciel Eva de composé $(\text{Gd}_{0.02}\text{Lu}_{0.98})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3 \text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1450 °C (R33)

35 (Coupled TwoTheta/Theta)

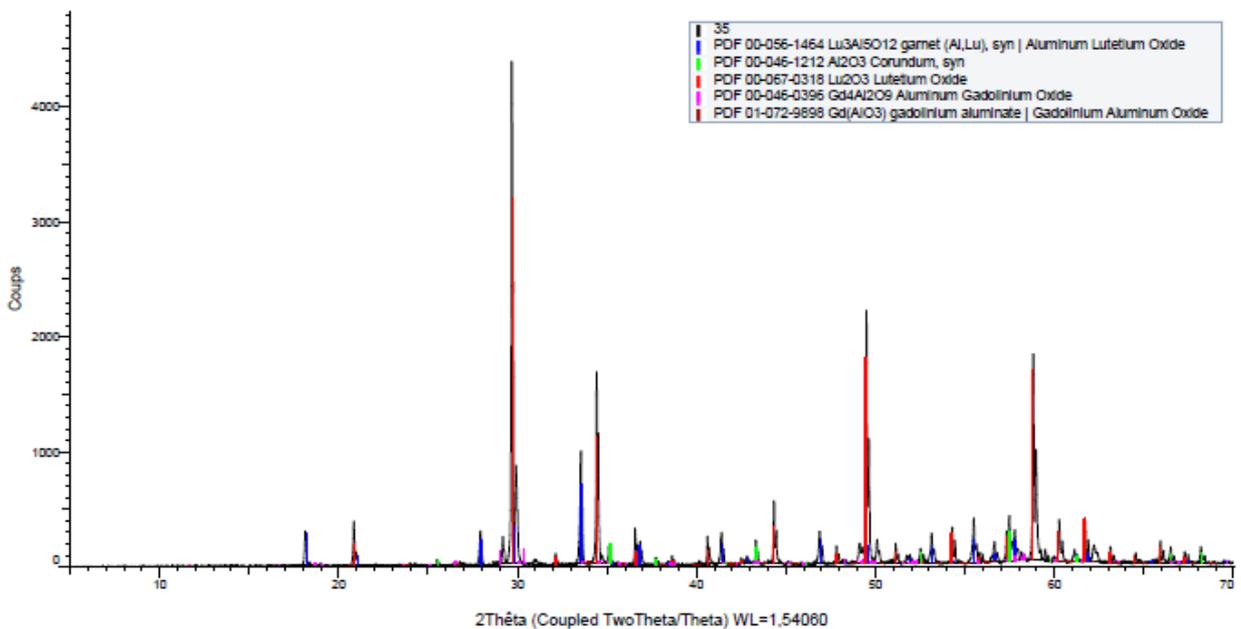


Figure-III-3- Spectre de DRX par L'identification de logiciel Eva de composé $(\text{Gd}_{0.02}\text{Lu}_{0.98})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3 \text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1470 °C (R35)

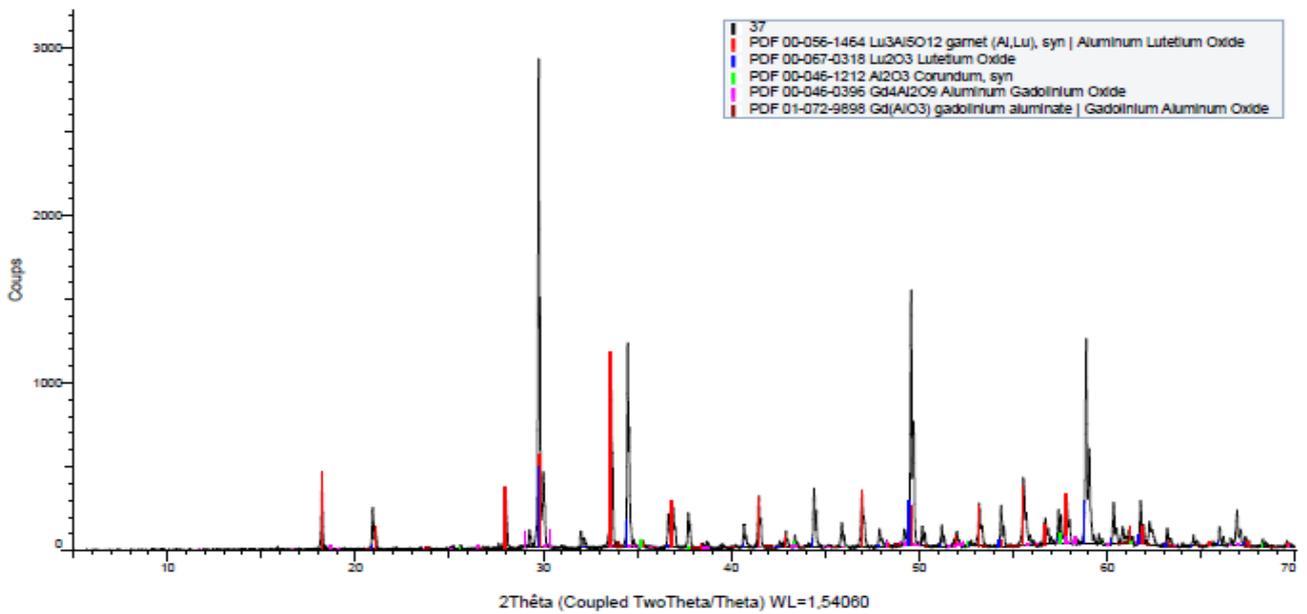


Figure-III-4- Spectre de DRX par L'identification de logiciel Eva de composé $(\text{Gd}_{0.02}\text{Lu}_{0.98})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1450 °C avec 10% LiF (R37)

Tableau-III-1. Paramètres de maille a en fonction de température pour grenat cubique

Matrice	Paramètres de maille (Å)	Températures (C°) et duré (h)
$(\text{Gd}_{0.02}\text{Lu}_{0.98})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	a = 11,579587	T=1200 °C pendant 24h et 1450 °C pendant 24h
$(\text{Gd}_{0.02}\text{Lu}_{0.98})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	a = 11,7391359	T=1450 °C pendant 72h
$(\text{Gd}_{0.02}\text{Lu}_{0.98})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	a = 11,7872003	T=1470 °C pendant 72h
$(\text{Gd}_{0.02}\text{Lu}_{0.98})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	a = 11,6655567	T=1450 °C pendant 50h avec 0,1 LiF

On remarque le paramètre de maille (a) augmente en fonction de la température, car la structure cristalline s'améliorée en raison de la taille des particules Eu^{3+}

III-1-2-2-Le composé $(\text{Lu}_{0.88}\text{Gd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a différent température :

Pour le composé $(\text{Lu}_{0.88}\text{Gd}_{0.01}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ on a réalisé un mélange stœchiométrique 3/5 : $(0.88\text{Lu}_2\text{O}_3\ 0.01\text{Gd}_2\text{O}_3\ 0.01\text{Er}_2\text{O}_3\ 0.1\text{Yb}_2\text{O}_3) / \text{Al}_2\text{O}_3$ pour former grenat cubique en fonction de la température comme il est présenté dans les spectres de **Figure III-5**

La **Figure III-5** présente L'effet de la température sur la formation des grenat cubique qui est très claire, le 1^{er} cas pour T=1200 C° Pendant 24h puis T=1450C° Pendant 24h C'est seulement une petite

quantité de grenat cubique (GAG) par rapport au 2^{ème} cas, avec des phases intermédiaires comme R, α , GAM et GAP.

Dans la 2^{ème} cas nous gardons la température a T=1450°C mais augmenté la duré de synthèse de 24h a 72h. Comme il est montré dans les deux spectres de la **Figure III-5**, et par conséquent, nous remarquons une augmentation de la formation la phase grenat cubique, avec une plus grande intensité

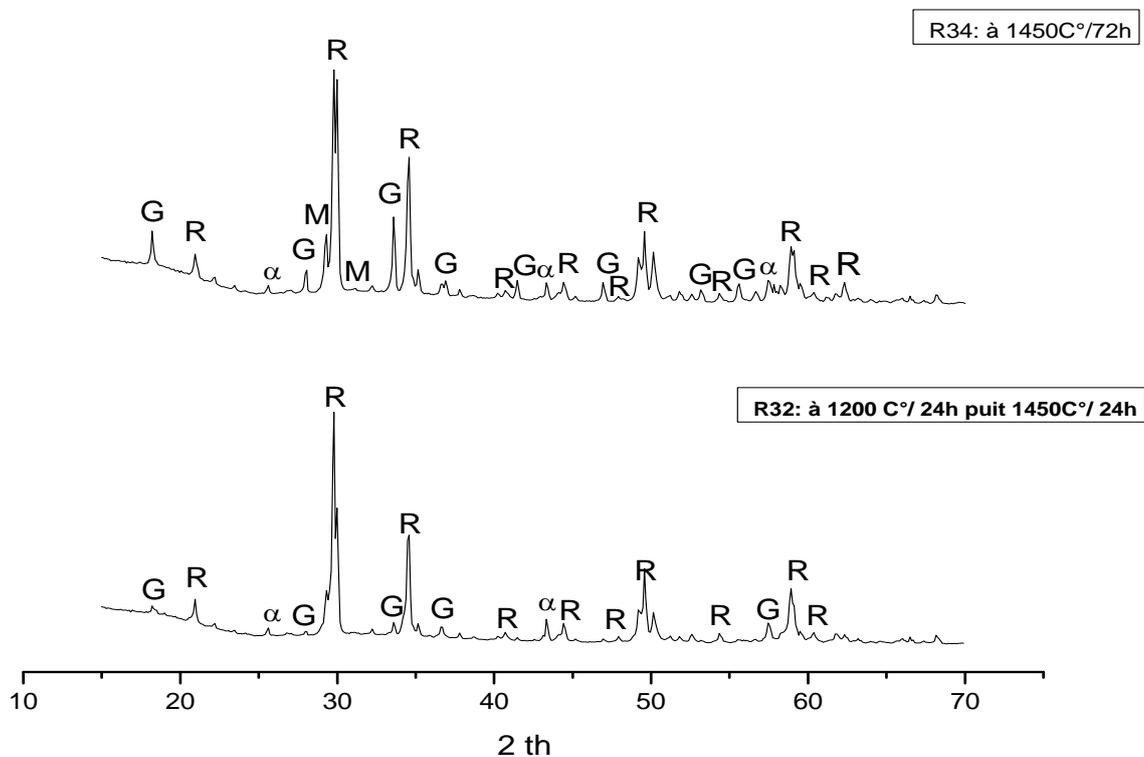


Figure III-5: Spectre de DRX, de $(\text{Lu}_{0.88} \text{Gd}_{0.01} \text{Er}_{0.01} \text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ de différent température et duré de synthèse

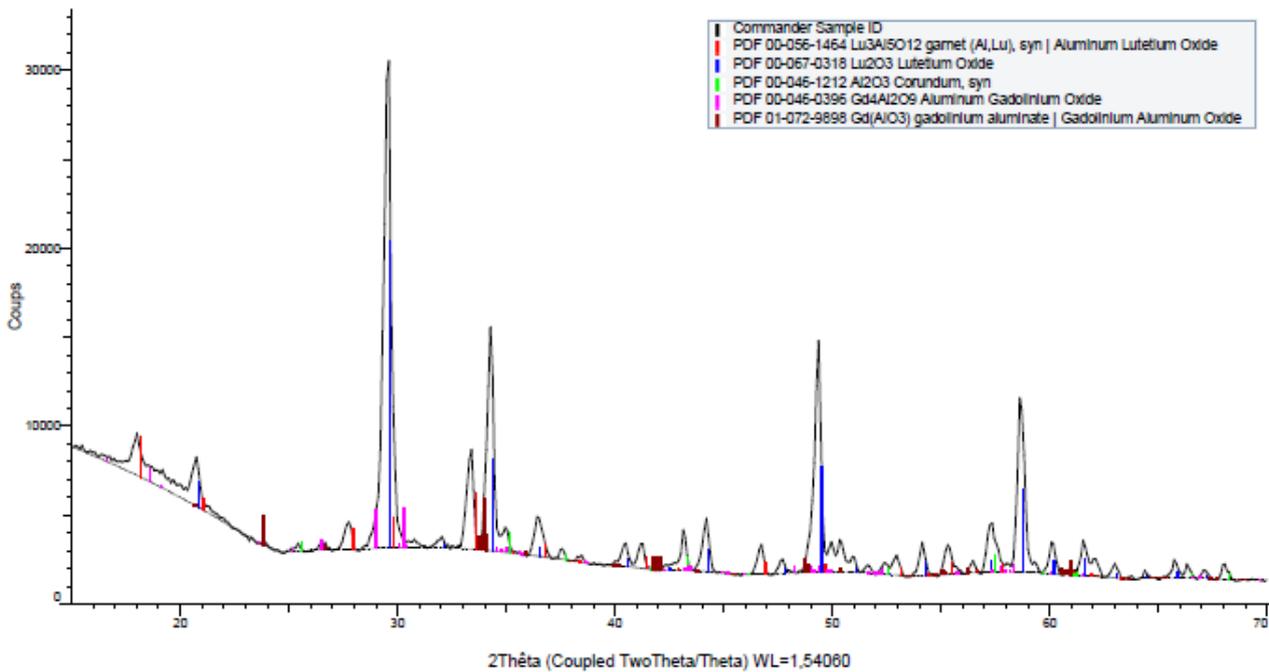


Figure-III-6- Spectre de DRX par L'identification de logiciel Eva de composé $(Lu_{0.88} Gd_{0.01} Er_{0.01} Yb_{0.1})_3 Al_5 O_{12}$ à 1450 °C (R34)

Sur la base des résultats précédents de DRX et en utilisant logiciel X'pert Highscore, nous calculons le paramètres de maille a. **Tableau-III-2**

Tableau-III-2. Paramètres de maille a en fonction de température pour grenat cubique

Matrice	Paramètres de maille (Å°)	Températures (°C) et duré (h)
de $(Lu_{0.88} Gd_{0.01} Er_{0.01} Yb_{0.1})_3 Al_5 O_{12}$	a =11,7219816	T=1200 °C Pendant 24h puit T=1450 °C Pendant 24h
de $(Lu_{0.88} Gd_{0.01} Er_{0.01} Yb_{0.1})_3 Al_5 O_{12}$	a =11,6135078	T=1450 °C pendant 72h

III-1-2-3-Comparaison entre les 4 composés $(Lu_x Gd_{0.01} Er_{0.01} Yb_{0.1})_3 Al_5 O_{12}$, $(Gd_{1-x} Lu_x)_{0.98} Eu_{0.02})_3 Al_5 O_{12}$ (avec et sans LiF) et $Lu_{3x} Al_5 O_{12}$:

Nous effectuons une étude comparative entre les expériences précédentes, $(Lu_{0.88} Gd_{0.01})_3 Al_5 O_{12}$ dopé 1% Er et 10% Yb, $(Gd_{0.02} Lu_{0.98})_3 Al_5 O_{12}$ dopé 2% Eu et $Lu_3 Al_5 O_{12}$ avec une modification sur la concentration de Lu^{3+} où x =88% , 98% (avec et sans LiF) et 100% à 1450 °C dans la **Figure III-7**

Sur les spectres (**Figure III-7**), nous pouvons remarquer, dans les deux cas (R35, R34): les composé $((Gd_{0.02} Lu_{0.98})_{0.98} Eu_{0.02})_3 Al_5 O_{12}$, $(Lu_{0.88} Gd_{0.01} Er_{0.01} Yb_{0.1})_3 Al_5 O_{12}$ respectivement le composé est un mélange des phases (multi-phases)

Sur les spectres (**Figure III-7**) , nous pouvons remarquer les composés sont multi-phases dans les 3 spectres (R35, R34, R37) de phase Sesquioxydes (R) , monocliniques(M), pérovskites (P) et

Grenats(G), La différence réside dans la base il y a des phases de base Lu (LuAM , LuAP et LuAG) et représenter la majorité dans tous les cas parce Parce que la teneur en Lu^{3+} est supérieure à celle en Gd^{3+} , il y a aussi des phase de base Gd (GAG, GAP et GAM) mais représente la minorité.

On remarque dans le dernier cas 100% de Lu toutes les phases de base Lu (Lu_2O_3 , LuAM, LuAP et LuAG)

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

Les dopants par Er et Yb avec 1%, 10% respectivement de base (Gd,Lu)AG dans le composé R34 présentent un effet sur les spectres DRX où les pics de la phase grenat Plus gros par rapport les composées dopé Eu avec 2% de base (Gd,Lu)AG en raison de la taille ionique

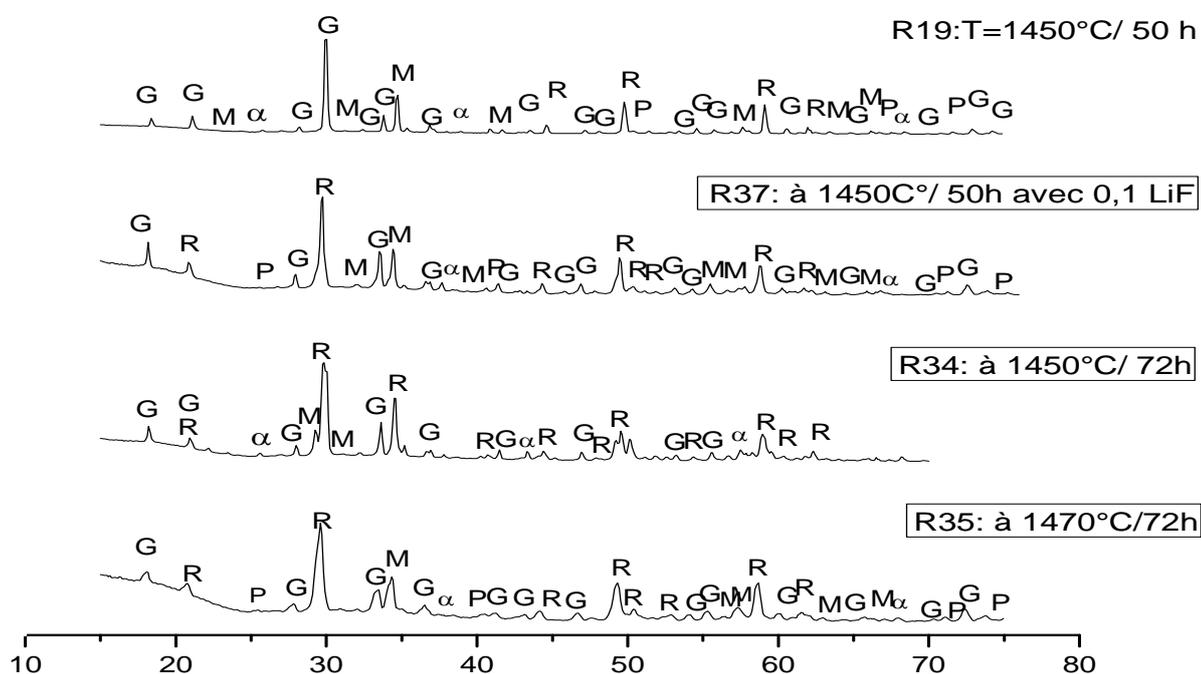


Figure III-7: Spectre de DRX, de $(\text{Lu}_x \text{Gd}_{0.01} \text{Er}_{0.01} \text{Yb}_{0.1})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$, $(\text{Gd}_{1-x} \text{Lu}_x)_{0.98} \text{Eu}_{0.02})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$ (avec et sans LiF) et $\text{Lu}_{3x} \text{Al}_5 \text{O}_{12}$

III-1-2-4-Composé $(\text{Lu}_x \text{Gd}_{1-x})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$ où $x=0.2, 0.3, 0.85, 0.9, 0.95, 0.98, 1$ et $y=0.05, 0.02$ à 1450°C :

On a réalisé l'élaboration de ces composés un teneur de lutécium x variable à une 1450°C

Pour le composer $(\text{Gd}_{1-x} \text{Lu}_x)_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$, on a réalisé un mélange stœchiométrique 3/5 : $(\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Lu}_2\text{O}_3) / \text{Al}_2\text{O}_3$ pour former les Grenats en fonction de la solution solide, regroupé dans la **Figure III-8**

Sur la (**Figure III-8**) donné par le logiciel X'pert Highscore Report, nous pouvons remarquer, que la majorité des phases les plus intenses sont des Pérovskites à $x=0.2, 0.3$, et on remarque aussi lorsque

le teneur de Gd^{3+} est plus grand la phase la plus dominant est GAP, et si le teneur de Lu^{3+} est grand $x=0.85$ et 0.9 , on remarque un décalage des pics avec l'augmentation de l'intensité pour donné des phases différente sesquioxydes (R) et monocliniques(M), si le teneur de Lu est plus grand $x=0.98$ (sans et avec LiF) et 1, on remarque la majorité des phases grenats LuAG c'était expliqué par Lu_2O_3 ne forme pas non plus de pérovskite mais forme plutôt le grenat cubique, la phase qui est plus dominant est LuAG.

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

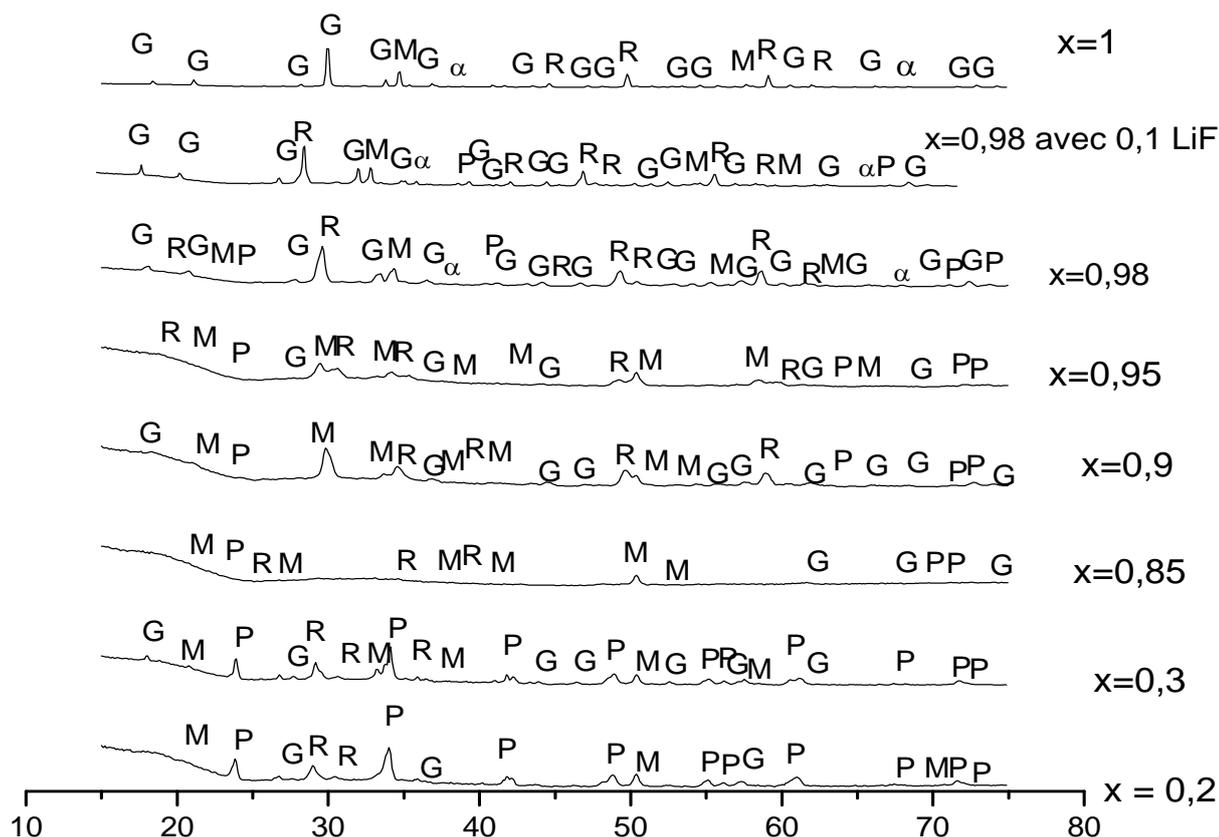


Figure III-8: Spectre de $(Lu_xGd_{1-x})_3Al_5O_{12}$ où $x=0.2, 0.3, 0.85, 0.9, 0.95, 0.98, 1$ à $1450^\circ C$

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

Matrices	Paramètres de maille (Å)	Solution solide (%)
$(Lu_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$	$a=11.9874$	20
$(Lu_{0.3}Gd_{0.7}Er_{0.05})_3Al_5O_{12}$	$a=11.9837$	30
$(Lu_{0.85}Gd_{0.15})_3Al_5O_{12}$	$a=11.9023$	85
$(Lu_{0.9}Gd_{0.1})_3Al_5O_{12}$	$a=11.8991$	90
$(Lu_{0.95}Gd_{0.05})_3Al_5O_{12}$	$a=11.8975$	95
$(Gd_{0.02}Lu_{0.98})_{0.98}Eu_{0.02})_3Al_5O_{12}$	$a = 11,7872003$	98

$(\text{Gd}_{0.02}\text{Lu}_{0.98})_{0.98} \text{Eu}_{0.02})_3 \text{Al}_5\text{O}_{12}$	$a = 11,6655567$	98 avec 10% LiF
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$a = 11.5984$	100

On remarque que le tableau présente une diminution de paramètre de maille a par-rapport à la concentration de lutécium (Lu^{3+}) expliqué par la faible taille de lutécium (Lu^{3+}) 0.977\AA par rapport au gadolinium (Gd^{3+}) 1.053\AA .

III-2-1-Résultats par analyse FT-IR :

III-2-2-Interprétation spectres IR:

III-2-2-1- Le composé $((\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_{(1-y)} \text{Ln}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé Eu ($\text{Ln}=\text{Eu}$) où $x=0.98$ et $y=0.02$ a différente température :

les spectres IR ont été établis dans le domaine du nombre d'onde de $[400-3500] \text{cm}^{-1}$ pour $x=0.98$ et de dopage 2% Eu, présent des pics de mode de vibration interne est Gd-O dans l'intervalle de $[409-460] \text{cm}^{-1}$ et $[490-557] \text{cm}^{-1}$, des pics de mode de vibration Lu-O dans l'intervalle de $[462 - 484] \text{cm}^{-1}$ et $[565-590] \text{cm}^{-1}$ et des pics de mode de vibration Al-O dans l'intervalle de $[603 - 807] \text{cm}^{-1}$

Et à la fin du spectre, nous avons des pics de mode de vibration externe les pics sont : C – O, CO – OH et O – H pour 1100cm^{-1} , 1400cm^{-1} et $[1620- 3500] \text{cm}^{-1}$ respectivement.

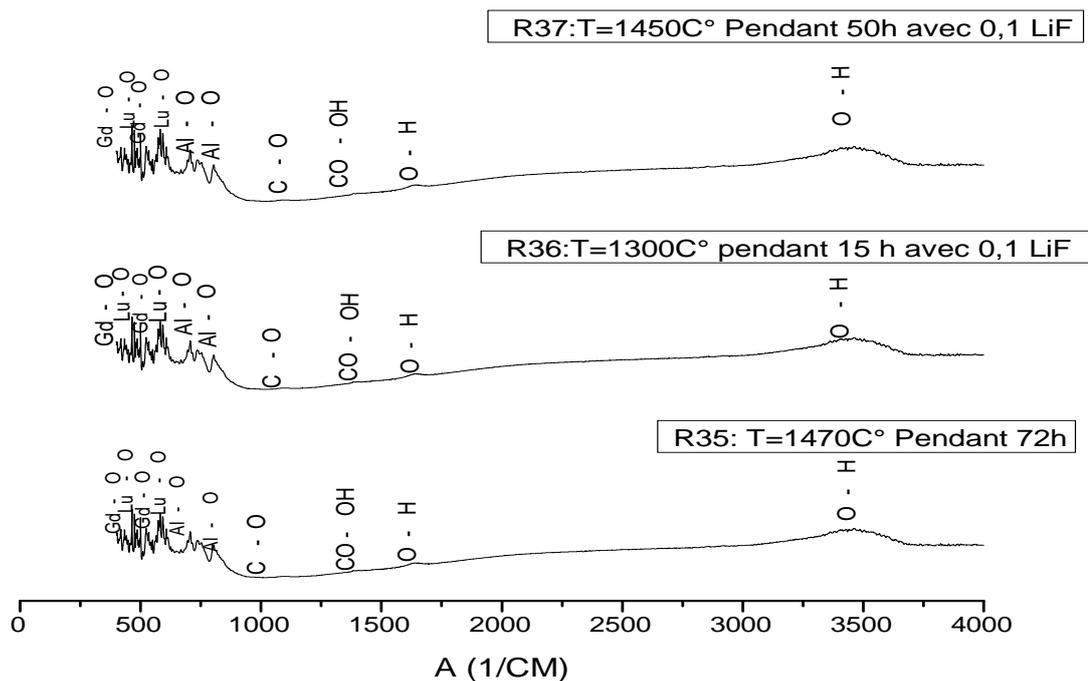


Figure III-9 : Spectre FT-IR de composé $((\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_{(1-y)} \text{Eu}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a différent température, où $x=0.98$ et $y=0.02$

III-2-2-2- Le composé $(\text{Lu}_{0.88} \text{Gd}_{0.01} \text{Er}_{0.01} \text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a $T=1450^\circ\text{C}$:

Les spectres IR ont été établis dans le domaine du nombre d'onde de $[409 - 3500] \text{ cm}^{-1}$ pour des éléments de dopage différente où $x=0.88$ dopé Er, Yb de 1%, 10% respectivement, présent des pics de mode de vibration interne est Gd-O dans l'intervalle de $[409-455] \text{ cm}^{-1}$ et $[507-558] \text{ cm}^{-1}$, des pics de mode de vibration Lu-O dans l'intervalle de $[464 - 479] \text{ cm}^{-1}$ et $[576 - 585] \text{ cm}^{-1}$ et des pics de mode de vibration Al-O dans l'intervalle de $[603 - 799] \text{ cm}^{-1}$

Et à la fin du spectre, nous avons des pics de mode de vibration externe, les pics sont : C – O, CO – OH, C - C et O – H pour 993.3110 cm^{-1} , $1120.2968 \text{ cm}^{-1}$, $1378.0235 \text{ cm}^{-1}$ et $[1620- 3500] \text{ cm}^{-1}$ respectivement.

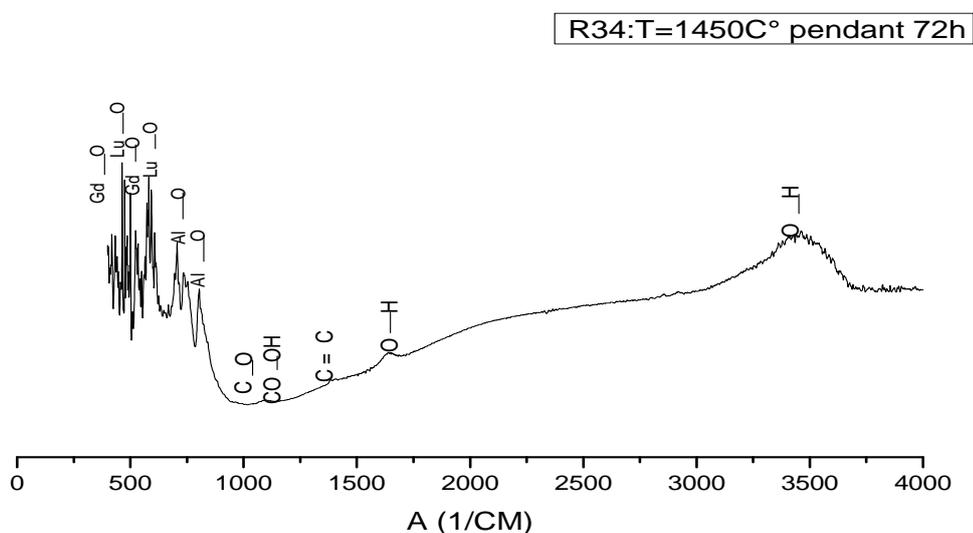


Figure III-10 : Spectre FT-IR de composés $(\text{Lu}_{0.88} \text{Gd}_{0.01} \text{Er}_{0.01} \text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a $T=1450^\circ\text{C}$

III-2-2-3 : Les composés $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{0.01} \text{Er}_{0.01} \text{Yb}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $((\text{Lu}_x\text{Gd}_{0.02})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ solution solide :

Les spectres IR ont été établis dans le domaine du nombre d'onde de $[400 - 4000] \text{ cm}^{-1}$ a une solution solide différente ($x=88\%$ et 98%) présente dans la **Figure III-11**, il y a les même pics de mode de vibration soit pour $x=88\%$ ou $x=98\%$ sont Gd-O, Lu-O, Al-O dans les même l'intervalle, nous avons remarqué les pics plus intense représente les mode de vibration Lu – O, et pour les modes de vibration Gd-O et Lu-O la présence de nombreuse mode de vibration, puisqu'il ya une différence remarquable de la taille ionique et la différence de ces derniers dans le composé $(\text{Lu Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ provoque un décalage des modes de vibration remarqué sur les sites occupés par ces éléments.

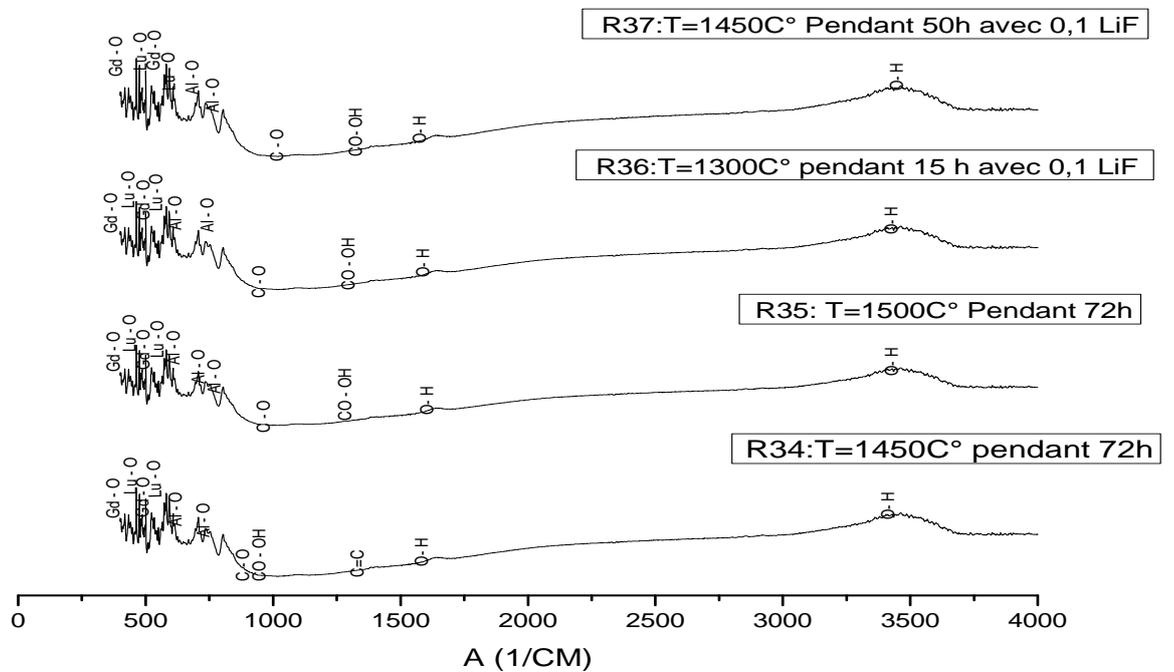


Figure III-11 : Spectre FT-IR de R34 représente $(\text{Lu}_{0,88}\text{Gd}_{0,01}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et R35, R36, R37 représente $((\text{Lu}_{0,98}\text{Gd}_{0,02})_{0,98}\text{Eu}_{0,02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

III-3-1-Résultats par analyse Raman :

La spectroscopie Raman donne des renseignements sur la structure des composés: nature et environnement des atomes, liaisons interatomiques, symétrie, la structures cristallines... Un spectre Raman (**Figure III-12**) est donc une véritable empreinte structurale du composé analysé. Il donne des informations qualitatives et quantitatives sur le matériau. En effet:

- 1- La position (fréquence) des raies indique la nature des espèces chimiques car elle est caractéristique d'une vibration donnée.
- 2- La largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur le désordre structural
- 3- L'intensité des pics dépend de la concentration de l'espèce détectée
- 4- le décalage en fréquence des pics est fonction de l'état de contrainte et de la température. [34]

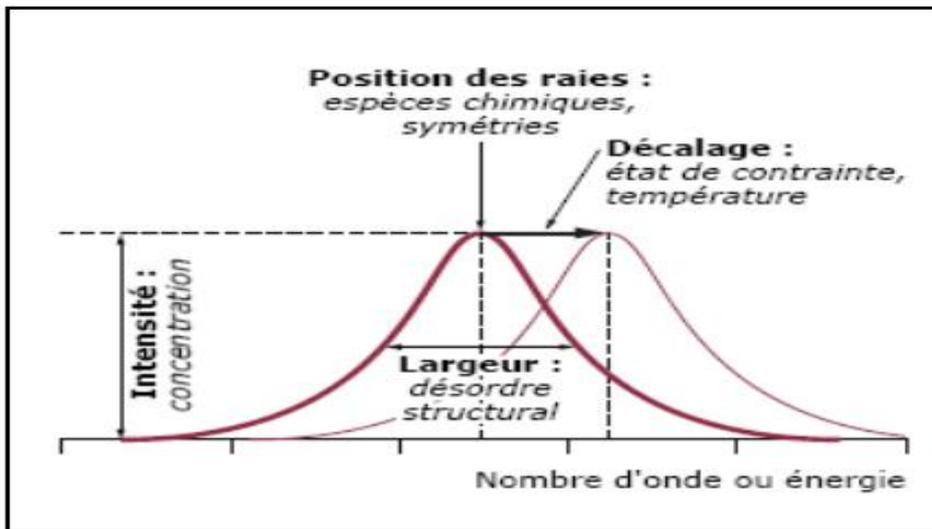


Figure III-12 : Différentes informations données par le spectre Raman (D'après Barbillat) [34]

La spectroscopie Raman consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée le signal résultant sur le détecteur est un spectre. Les informations obtenues par la mesure et l'analyse de ces spectres sont caractéristiques des vibrations internes de la molécule

Dans cette étude, les spectres Raman ont été réalisés dans le domaine $[100-950] \text{ cm}^{-1}$ excité par la longueur d'onde de 633 nm

Les tableaux suivants montrent quelque mode de vibration suivant les fréquences par la littérature.

Tableau III-4:L'interprétation du spectre Raman de l'échantillon R19 : $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Fréquences (cm^{-1})	Mode de vibration	Phases	Références
457.5256	B_{1g}	LuAP	31
471.4933	T_{2g}	LuAG	28
558.7229	sym,str AlO_6	LuAG	33
593.7856	F_g+A_g	Lu_2O_3	29
625.4275	νAlO_6	LuAP	30
712.6881	T_{2g}	LuAG	28
791.6191	A_{1g}	LuAG	28
854.9030	T_{2g}	LuAG	28

Tableau III-5: L'interprétation du spectre Raman de l'échantillon R35 : ((Lu_{0.98}Gd_{0.02})_{0.98} Eu_{0.02})₃ Al₅O₁₂

Fréquences (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Phases	Références
460.9464	B _{1g}	LuAP	31
471.4937	T _{2g}	LuAG	28
593.7856	Fg+Ag	Lu ₂ O ₃	29
623.6413	νAlO ₆	LuAP	30
790.4789	A _{1g}	LuAG	28
862.1396	T _{2g}	LuAG	28

Tableau III-6: L'interprétation du spectre Raman de l'échantillon R27 : ((Lu_{0.85}Gd_{0.15})₃ Al₅O₁₂

Fréquences (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Phases	Références
469.2132	B _{3g}	LuAP	31
471.4937	T _{2g}	LuAG	28
590.6499	Fg+Ag	Lu ₂ O ₃	29
625.4275	νAlO ₆	LuAP	30
862.1396	T _{2g}	LuAG	28

Tableau III-7: L'interprétation du spectre Raman de l'échantillon R17 : ((Lu_{0.3} Gd_{0.7})₃ Al₅O₁₂

Fréquences (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Phases	Références
538.9841	Ag	GAP	31
595.7810	Fg+Ag	Gd ₂ O ₃	29
625.4275	νAlO ₆	GAP	30
853.7628	T _{2g}	GAG	28

Tableau III-8: L'interprétation du spectre Raman de l'échantillon R06 (A) : ((Lu_{0.2} Gd_{0.8})₃ Al₅O₁₂

Fréquences (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Phases	Références
238.3124	Ag	Gd ₂ O ₃	32
310.4332	B _{2g}	GAP	31
397.0923	B _{1g}	GAP	31
600.6271	T _{2g}	Gd ₂ O ₃	29
630.2736	νAlO ₆	GAP	30

III-3-2-Interprétation spectre Raman :

III-3-2-1- Le composé $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ pour $x=1, 0.98, 0.85, 0.3, 0.2$:

Cette partie présente l'approche des transitions de phase par Raman dans la famille Grenat cubique à base de Lutétium (Lu) et Gadolinium (Gd) de formule structurée par $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

L'analyse théorique par la théorie du groupe prédit que les modes actifs dans infrarouge et dans le Raman peuvent être classés en fonction de ce qui suit par la représentation irréductible. Cette représentation pour les Grenat cubique (O_h^{10}) est donnée dans le centre de la 1^{ère} zone de Brillouin par :

$$\Gamma = (18T_{1u}(\text{IR}) + 3A_{1g}(\text{R}) + 8E_g(\text{R}) + 14T_{2g}(\text{R}))$$

Les indices "g" et "u" représentent des vibrations symétriques et antisymétriques respectivement. Les lettres (R) et (IR) représentent les modes actifs, respectivement, en Raman et en Infrarouge.

Donc la théorie du groupe prévu **25** modes actifs dans le Raman ($3A_{1g}+8E_g+14T_{2g}$) de la structure cristalline cubique des systèmes $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ qui cristallise dans le groupe d'espace (O_h^{10}), et 18 modes actifs dans IR (T_{1u}). [28]

Chaque mode associé aux fréquences bien déterminées, aussi que la représentation des modes actifs v_1 correspond à A_{1g} , v_2 correspond à E_g , v_3 et v_4 à $2T_{1u}$, v_5 à T_{2g} et v_6 correspond à T_{2u} . v_1, v_2 et v_3 sont des modes de vibrations d'élongation, v_4, v_5 et v_6 sont des modes de vibration de déformations. [34].

Après l'analyse du Raman pour un ensemble des échantillons de solution solide $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec un changement dans la concentration de lutécium, où $x=1, 0.98, 0.85, 0.3$ et 0.2 . Nous obtenons les spectres présents à la **figure III-13**.

Après la recherche bibliographique dans les expériences précédentes, nous avons pu connaître les modes de vibration de certains pics.

On remarque pour $x=1$ présente des pics de mode de vibration actif dans le Raman (symt, str AlO_6) et T_{2g} à 560 cm^{-1} et 708 cm^{-1} respectivement de phase LuAG, mais ils disparaissent pour les concentrations de x inférieures à 1.

Nous remarquons que ($x=0.85$), les deux modes de vibration B_{3g} et T_{2g} à 469 cm^{-1} et 471 cm^{-1} de phase LuAP et LuAG respectivement se forme une bande de largeur à mi hauteur est large, les pics sont décaler pour x Supérieure à 0.85 Étant donné une bande de largeur à mi hauteur est étroit pour former LuAG, mais cette bande est disparaît dans les échantillons avec des concentrations de $x=0.3, 0.2$

Apparaissent des nouveaux pics comme A_g, B_{2g} à $238\text{ cm}^{-1}, 310\text{ cm}^{-1}$ de phase Ln_2O_3 et LnAO_3 respectivement à la plus faible teneur de Lu^{3+} $x=0.2$ car c'est multi-phases

Il y a des modes de vibration Ils ont presque les même fréquences où 593 cm^{-1} , 625 cm^{-1} représentant F_g+Ag , νAlO_6 de phase Ln_2O_3 et GAP respectivement soit dans $x=1$ ou 0.98 ou 0.85 ou 0.3 , 0.2 car apparaissent les phases de Ln_2O_3 et GAP et disparaissent la phase LnAG .

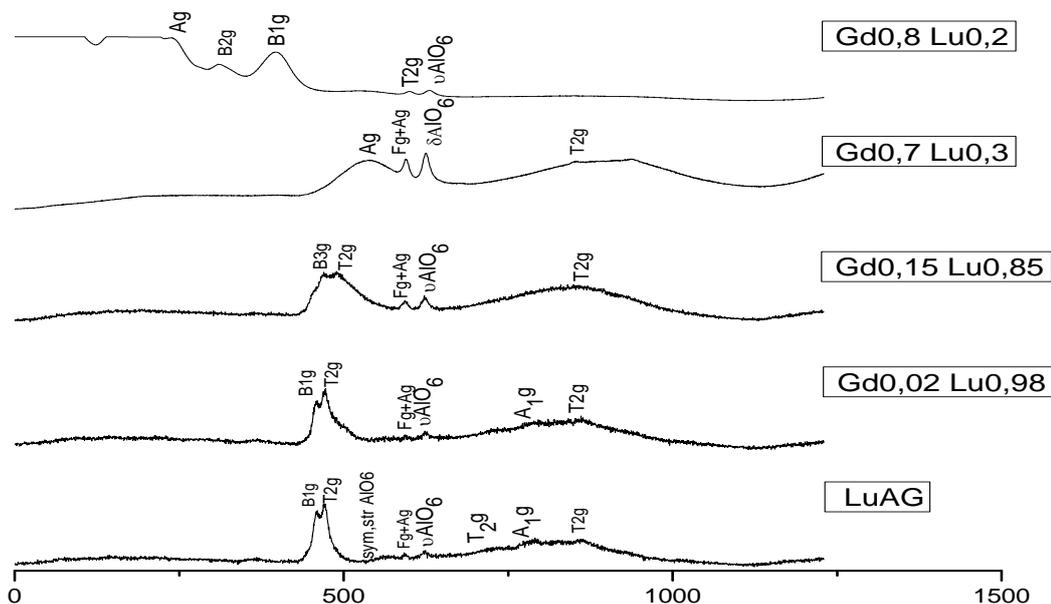


Figure III-13 : Spectre Raman de composé $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ où $x=1, 0.98, 0.85, 0.3$ et 0.2

III-4- Photoluminescence (PL) :

III-4-1-Photoluminescence du composé $((\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_{(1-y)}\text{Eu}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, où $x=0.98$ et $y=0.02$ à 1500°C puit 1450 avec 10% LiF :

Le dopage de ce composé par l' Eu^{3+} donne des singes structurelles et spectroscopiques important à travers des informations de facteur asymétrie de photoluminescence, malgré que son rayon ionique plus large que celle Gd^{3+} ($r= 1.066\text{ \AA}$) qui favorise une déstabilisation de réseau et augmentation de la décomposition de la phase Grenat

Les deux spectres présente dans la **Figure III-15** de photoluminescence de $((\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_{(1-y)}\text{Eu}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ où $x=0.98$ et $y=0.02$ a différente température pour $T= 1470\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 72 h puit $T= 1450^\circ\text{C}$ avec 10% LiF pendant 50 h dans le visible excité par la longuere d'onde de 360 nm .

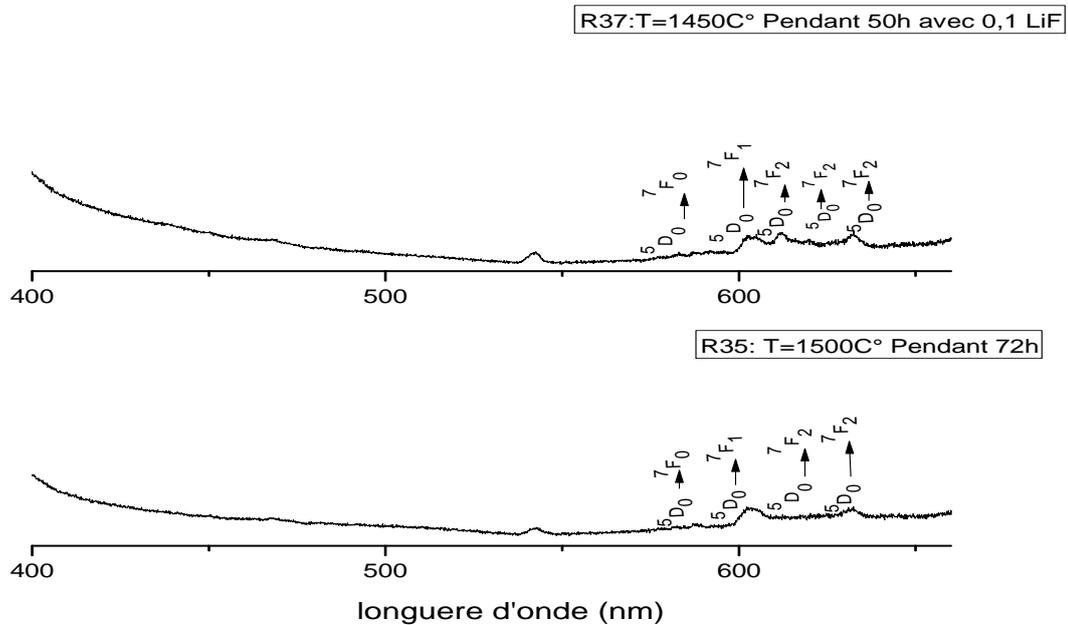


Figure III-14: Spectre de photoluminescence de $((\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.02})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1470 °C pendant 72 h puis 1450°C avec 10% LiF pendant 50 h.

Les spectres d'émission obtenus par excitation à 360 nm sont composés de $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2$, comme indiqué sur la **Figure III-15**) des raies d'émission de Eu^{3+} . Il y a deux types de transitions dipolaires existant dans le spectre d'émission Eu^{3+} , caractérisé par la transition dipolaire magnétique et électrique où la transition dipolaire électrique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ à 585 nm n'est pas autorisée parce que cette transition autorisée pour les groupes de points Cs , Cn et Cnv et est donc très faible [15].

La transition plus dominée et la plus forte est dipolaire magnétique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ à 600 nm car dans le GdAG cubique, le Gd^{3+} est coordonné par huit ions oxygène et possède une symétrie de point D_2 . Les ions dopants Lu^{3+} et Eu^{3+} se substituent à Gd^{3+} et héritent ainsi de la symétrie D_2 . Comme la symétrie locale exacte n'est que légèrement perturbée par le groupe ponctuel très symétrique D_{2h} , le spectre d'émission est dominé par la transition dipolaire magnétique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ [15]. Les transitions dipolaires électriques $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ à 610 nm et 630 nm.

Tableau III-9: Représente les transitions de spectre d'émission de composé $((\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.02})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

composé	Transition	Longueur d'onde (nm)	Energie (cm^{-1})
de $((\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.02})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1470 °C pendant 72 h	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	585 nm	17094,0171
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	600 nm	16666.6667
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	610 nm	16393.4426
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	630 nm	15873.0159
$((\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.02})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1450°C avec 10% LiF pendant 50 h	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	585 nm	17094,0171
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	600 nm	16666.6667
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	610 nm	16393.4426
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	625 nm	16000
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	630 nm	15873.0159

Nous calculons Le rapport d'intensité $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ où $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ pour 600 nm, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ pour 610 nm, 625 nm, 630 nm, appelé facteur d'asymétrie de la luminescence,

Tableau III-10 : Représente les rapports d'intensité (facteur d'asymétrie) de composé $((\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.02})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

composé	Le rapport d'intensité	facteur d'asymétrie
de $((\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.02})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1470 °C pendant 72 h	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	I_{600} / I_{610}
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	I_{600} / I_{630}
$((\text{Lu}_{0.98}\text{Gd}_{0.02})_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1450°C avec 10% LiF pendant 50 h	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	I_{600} / I_{610}
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	I_{600} / I_{625}
	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	I_{600} / I_{630}

Le Facteur asymétrique de luminescence, a été largement adopté pour sonder la symétrie locale des ions Eu^{3+} . Nous avons analysé le rapport I_{600} / I_{610} et I_{600} / I_{630} à 1470°C pendant 72 h I_{600} / I_{610} , I_{600} / I_{625} , et I_{600} / I_{630} à 1450°C avec 10% LiF pendant 50 h.

On explique l'augmentation de la constante de facteur asymétrie de photonluminescence du rapport lors de l'augmentation de la température de 1000 C° à 1470 C°

Cette augmentation peut être expliquée par deux facteur

- 1- Le perfection du réseau par inter-diffusion, des cations, qui permet aux activateur de Eu^{3+} de se déplacer vers leur positions cristallographiques de symétrie D2
- 2- La diminution de quantité d'ions Eu^{3+} de surface due à la croissance des particules à températures de traitement plus élevées

Pour une valeur de rapport est élevé preuve de la formation de la phase grenat .

III-4-2- Etude comparative entre les spectres d'émission des composées $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_{1-y}\text{Eu}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ où $x=0.98$ (avec et sans LiF), 0.3 et 0.2, $y= 0.02$ et 0.05

Les spectres présente dans la **Figure III-16** de photoluminescence de $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_{(1-y)}\text{Eu}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ où $x=0.98$ (avec et sons LiF), 0.3 et 0.2 , $y= 0.02$ et 0.05 à 1450 °C dans le visible excité par la longueur d'onde de 360 nm.

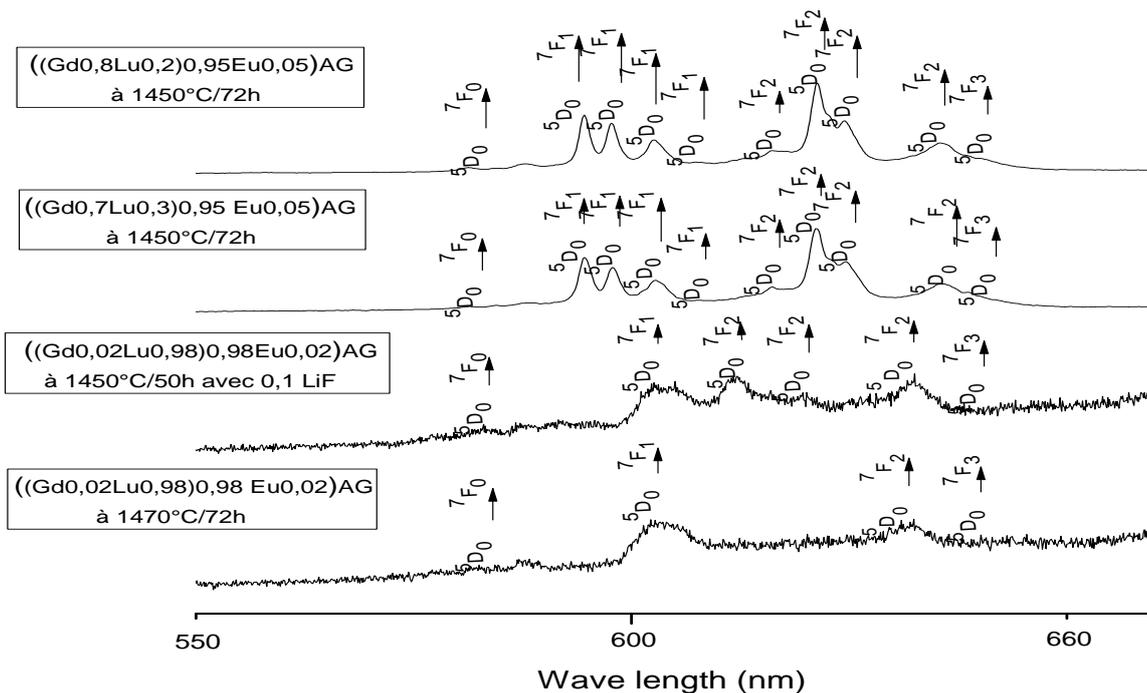


Figure III-15: Les spectres de photoluminescence des composées $(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_{1-y}\text{Eu}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ où $x=0.98$ (avec et sans LiF), 0.3 et 0.2 , $y= 0.02$ et 0.05.

En comparant les spectres avec différentes concentrations d'Eu et de Lu, nous observons que plus la concentration de Eu est élevée et la concentration de Lu est faible, les pics sont plus intense et clair. Par exemple les pics $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ à 600 nm et 620 nm ne sont pas clairs dans les deux premiers spectres ($x=0.98$, $y=0.02$) mais on le voit clairement pour $x=0.3$, 0.2 et $y=0.05$ parce que En raison de l'augmentation des centres luminescents et l'émission s'améliore de manière significative jusqu'à environ $y \approx 5\%$ de Eu^{3+} ($y = 0,05$) puis se dégrade du fait à la concentration de quenching [17].

en raison de l'électronégativité plus élevée ($\chi=1,27$ contre $\chi=1,20$), l'ion Lu^{3+} attire les électrons plus forts que Gd^{3+} , et l'énergie d'excitation nécessaire au transfert d'électrons de O^{2-} à Eu^{3+} est également plus élevée pour Lu^{3+} . Remplacer Gd^{3+} par Lu^{3+} entrave donc le transfert de charge [15].

Nous avons également remarqué une augmentation du nombre des pics de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ avec la diminution de la concentration de Lu^{3+} par ce que pour une faible teneur de Lu^{3+} nous avons une solution solide multi-phasé.

* La haute centrosymétrie (D_2) de Eu^{3+} dans des matériaux grenats conduit contrairement à un affaiblissement de transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (dipolaire électrique) que les transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (dipolaire magnétique magnétique)

* Donc les spectres d'émission est donc dominé par la transition dipolaire magnétique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ à 591 nm plutôt que la transition dipolaire électrique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ à 610 nm.

CONCLUSION :

Au cours de ce chapitre III, nous avons démontré l'influence de plusieurs paramètres de synthèse sur les propriétés structurales et spectroscopiques des poudres luminophores du (Gd,Lu):Eu. la matrice dopée par les ions de Eu est obtenue multi-phasé et bien cristallisée après un traitement thermique à 1200°C pendant 24 heures comme l'a démontré l'étude par diffraction des rayons X (DRX).

Les expériences réalisées en spectroscopies IR ont démontré que il y a les bandes des modes de vibration interne : Gd-O, Lu-O et Al-O et externe sont : C – O, CO – OH et O – H sont des modes de vibration actif dans IR et il y a des modes de vibration actif dans le Raman et donc nous avons analysé avec la spectroscopies Rman on a trouvé les modes de vibration suivante symt,str AlO_6 , T_{2g} de phase LuAG et B_{3g} , T_{2g} de phase LuAP, LuAG respectivement.....

Les propriétés optiques des matrices LuAG dopées Lu^{3+} ont été étudiées avec différents paramètres de synthèse: la température, la concentration de Lu^{3+} , Gd^{3+} et élément de dopage Eu^{3+} donne des renseignements structurelles et spectroscopiques important à travers des informations de facteur asymétrie de photoluminescence d'après excitation à 360 nm sont composés de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J = 0, 1, 2)$ des raies d'émission de Eu^{3+}

En perspective, les résultats obtenues semblent très prometteurs. Il reste énormément des choses à réaliser telles que: la croissance cristalline des monocristaux de ce système multi-composants $[(\text{Lu}_x\text{Gd}_{1-x})_{1-y}\text{Eu}_y]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ mais avec une phase Grenat pure uniquement .

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objectif principal l'étude des propriétés structurales, vibrationnelles et optiques des composés $(Lu_x Gd_{x-1})_{1-y} Eu_y Al_5 O_{12}$ avec $x=0.98$ (avec et sans LiF), $y=0.98$ et $(Lu_{0.88}Gd_{0.01}Er_{0.01}Yb_{0.1})_3Al_5O_{12}$.

Cette étude a été réalisée au laboratoire de recherche LASICOM sis au département de physique de l'université saad dahlab Blida1.

En premier lieu, nous avons synthétisé les phases de nos composés une plage de température de 1200-1500 °C et concentrations de substitution d'éléments terres rares et de dopage pour essayer de former la phase grenat.

Le dopage Lu^{3+} stabilise non seulement la structure de grenat de (Gd, Eu) AG, mais augmente également le nombre atomique effectif et la densité théorique du matériau

L'analyse structurale par DRX des composés $((Lu_{0.98}Gd_{0.02})_{0.98} Eu_{0.02})_3Al_5O_{12}$ et $(Lu_{0.88}Gd_{0.01} Er_{0.01} Yb_{0.1})_3Al_5O_{12}$ montrer la proportion de formation de grenat augmente avec l'augmentation de la température, Nous avons aussi réalisé l'affinement des paramètres de maille de nos matériaux grâce à un logiciel X'pert Highscore.

L'analyse par DRX montre un réseau de grenat cubique de groupe d'espace $La3d$ de paramètres de maille $a=b=c= 11,6655567\text{\AA}$ a haute température 1500

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

Pour L'étude par spectroscopie Raman aussi, il y a des modes de vibration A_{1g} T_{2g} pour la phase grenat et B_{1g} , ν_{AlO_6} , A_g et B_{2g} pour la phase pérovskites associés aux différentes fréquences

L'étude spectroscopique des l'élément de l'euporium (Eu^{3+}), Er et Yb comme éléments de dopage dans nos matériaux est d'une grande importance pour les applications optiques dans le domaine des phosphores, Les particules LnAG:Er présentent de fortes émissions à 591 nm (transition dipolaire magnétique $5D_0 \rightarrow 7F_1$) lors de l'excitation UV dans la bande de transfert de charge à environ 238 nm et la concentration d'extinction de Eu^{3+} est d'environ 5 % at.

Les matériaux développés dans ce travail pourraient potentiellement trouver de larges applications dans les domaines de la luminescence et de la scintillation.

Les Références

- 1- BOUKERIKA ALLAOUA, Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenats (Y, Lu) $3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ activés aux ions cérium, thèse de doctorat, Université de Jijel,
- 2- Y. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, A. Voloshinovskii, G. Stryganyuk, V. Mikhailin, V. Kolobanov, D. Spassky, Single-crystalline films of Ce-doped YAG and LuAG phosphors: advantages over bulk crystals analogues, *J. Lumin.* 114 (2005) 85–94.
- 3- J. Shackelford, Introduction to materials science for engineers - 4th editions.
- 4- Jinkai Li, Ji-Guang Li, Zhongjie Zhang, Xiaoli Wu, Shaohong Liu, Xiaodong Li, Xudong Sun, and Yoshio Sakka, Gadolinium Aluminate Garnet ($\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$): Crystal Structure Stabilization via Lutetium Doping and Properties of the $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Solid Solutions ($x = 0-0.5$), *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 [3] 931–936 (2012)
- 5- J. Alkebro, Multiphase oxide ceramics in the alumina-yttria system, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2002.
- 6- H.H.S. Oliveira, M.A. Cebim, A.A. Da Silva, M.R. Davolos, *J. Alloys Compd.* 488 (2009) 619.
- 7- Caroline Marlot, Elaboration de céramiques transparentes Er: YAG : synthèse de poudre par co-précipitation et frittage SPS, thèse de doctorat, Université de Bourgogne
- 8- D. Ravichandran, R. Roy, A.G. Chakhovskoi, C.E. Hunt, W.B. White, S. Erdei, *J. Lumin.* 71 (1997) 291.
- 9- Mark R. Levy, Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials, January 2005
- 10- Dr. Pierre Hirel, Déformation plastique de céramiques perovskites Post-doc KIT (Allemagne), 2009-2012
- 11- Mr DJEBLI Abdelghani, Tirage et caractérisation des fibres monocristallines scintillatrices de composition grenat, thèse de doctorat, UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE 1
- 12- Ji-Guang Li and Yoshio Sakka, Recent progress in advanced optical materials based on gadolinium aluminate garnet ($\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), Advanced Materials Processing Unit, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan
- 13- K. N. P. Kumar, J. Tranto, J. Kumar, and J. E. Engell, “Pore-Structure Stability and Phase Transformation in Pure and M-Doped ($M = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Cu}, \text{Fe}$) Alumina Membranes and Catalyst Supports,” *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, 266–70 (1996)
- 14- Jinkai Li, Ji-Guang Li, Zhongjie Zhang, Xiaoli Wu, Shaohong Liu, Xiaodong Li, Xudong Sun and Yoshio Sakka, Effective lattice stabilization of gadolinium aluminate garnet (GdAG) via Lu^{3+} doping and development of highly efficient (Gd,Lu)AG:Eu $^{3+}$ red phosphors, *SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 13 (2012) 035007 (9pp)
- 15- Koen Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coordination Chemistry Reviews* 295 (2015) 1–45
- 16- Jinkai Li, Ji-Guang Li, and Yoshio Sakka, Investigation of New Red Phosphors of Eu $^{3+}$ Activated (Gd, Lu) $3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Garnet, *International Journal of Materials Science and Engineering* Vol. 1, No. 1 June 2013
- 17- A. Amira, F. Kazoula, R. Harièche, A. Bouabellou, M. F. Mosbah, A. Boulouf, *Rev. Sci. Tech.* 9 (1998)

- 18- Marine Riccardi, Étude expérimentale par spectrométrie Raman du degré de conversion de 10 composites “ Bulk-Fill ”, journal
- 19- LI Yanhong, HONG Guangyan, ZHANG Yongming, DAI Caiyun, DAI Shuping, Preparation and Up conversion Luminescence of Nanocrystalline Gd₂O₃: Er³⁺, Yb³⁺, Vol.23 No.4 LI Yanhong et al: Preparation and Upconversion Luminescence of Nanocry ...
- 20- I. Lanez, B. Rekik, M. Derbal, A. Chaib, STRUCTURAL STUDY AND THE EFFECT OF IONIC SIZE OF THE SYSTEMS (Gd_{1-x} Lu_x) ₃Al₅ O₁₂ DOPED ERBIUM, Journal of Fundamental and Applied Sciences ISSN 1112-9867
- 21- Guodong Xia , Shengming Zhou , Junji Zhang , Sumei Wang , Hong Wang , Jun Xu , Sol-gel combustion synthesis and luminescence of Y₄Al₂O₉:Eu³⁺ nanocrystal, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 2979–2982
- 22- Hai Guo, Min Yin, Ning Dong, Mei Xu, Liren Lou, Weiping Zhang , Effect of heat-treatment temperature on the luminescent properties of Lu₂O₃:Eu film prepared by Pechini sol-gel method, Applied Surface Science 243 (2005) 245–250
- 23- GIRISH H. N, BASAVALINGU B, SHAO G.-Q, SAJAN C. P, S. K. VERMA, Hydrothermal synthesis and characterization of polycrystalline gadolinium aluminum perovskite (GdAlO₃, GAP), Materials Science-Poland, 33(2), 2015, pp. 301-305
- 24- S. Cizauskaite, V. Reichlova, G. Nenartaviciene , A. Beganskiene ,J. Pinkas , A. Kareiva , Sol-gel preparation and characterization of gadolinium aluminate, Materials Chemistry and Physics 102 (2007) 105–110.
- 25- X. J.Wang · B. Dong · M. K. Lei , Infrared absorption spectra of Er³⁺-doped Al₂O₃ nanopowders by the sol-gel method, J Sol-Gel Sci Techn (2006) 39:307–311
- 26- S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, H. Sarpoolaky, Synthesis of an alumina-YAG nanopowder via sol-gel method, J. Alloy. Compd. 456 (2008) 282–285.
- 27- Qi Chen, Jinkai Li, Wenzhi Wang, Synthesis and luminescence properties of Tb³⁺/Eu³⁺ co-doped GdAlO₃ phosphors with enhanced red emission, Journal of Rare Earths
- 28- K. Papagelis, S. Ves, Infrared spectroscopy and lattice dynamical calculations of Gd₃Al₅O₁₂, Tb₃Al₅O₁₂ and Lu₃Al₅O₁₂ single crystals, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 599–605
- 29- YU Jinqiu , CUI Lei ,HE Huaqiang , YAN Shihong , HU Yunsheng , WU Hao, Raman spectra of RE₂O₃ (RE=Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y): laser-excited luminescence and trace impurity analysis, JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 32, No. 1, Jan. 2014, P. 1
- 30- G. Gouadec a, Ph. Colomban a, N. Piquet b, c, M.F. Trichet b, L. Mazerolles b, Raman/Cr³⁺ fluorescence mapping of a melt-grown Al₂O₃/GdAlO₃ eutectic, Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 1447–1453
- 31- Alberto Casu, Pier Carlo Ricci, and Alberto Anedda, Structural characterization of Lu_{0.7}Y_{0.3}AlO₃ single crystal by Raman spectroscopy, JOURNAL OF Raman spectroscopy
- 32- C. Le Luyer, A. García-Murillo, E. Bernstein² and J. Mugnier¹, Waveguide Raman spectroscopy of sol-gel Gd₂O₃ thin films, JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY, J. Raman Spectrosc. 2003; 34: 234–239
- 33- M. THIRUMAVALAVAN, J. KUMAR, F. D. GNANAM and P. RAMASAMY, VIBRATIONAL SPECTRA OF Y,Al,O₃, CRYSTALS GROWN FROM Ba- AND Pb-BASED FLUX SYSTEMS, Infrared Phys. Vol. 26, No. 2, pp. 101-103, 1986 Printed in Great Britain

34- Nader KOZHAYA, CROISSANCE ET CARACTERISATION DE FIBRES MONOCRISTALLINES DE NOUVEAUX MATERIAUX POUR MICROLASERS BLEUS ET UV, thèse de doctorat, Ecole Doctorale: Energie, Mécanique et Matériaux (EMMA),