

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



Faculté des sciences
Département de physique

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

Option : physique des matériaux

Thème :

Synthèse par la méthode Co précipitation et caractérisation de Grenat à base de Gadolinium et Lutécium.

Présenté par :

Chabane Lydia

Préparé en collaboration de laboratoire : **LASICOM**

Soutenu devant le jury composé de :

Derbal Mourad	Professeur	U.Blida1	président
Kezzim Amina	MCB	U.Blida1	Examinatrice
Rekik Brahim	MCA	U.Blida1	Promoteur

Blida 1 -2019/2020-

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

المخلص

لقد تركزت دراستنا هذه في محاولة توليف و توصيف الهيكلية للمواد التي تنتمي الى عائلة العقيق $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. الهدف هو تصنيع جزيئات العقيق المحتوية على عنصري الجادولينيوم Gd^{3+} و الليتيسيوم Lu^{3+} البديلين ل Ln , ومعرفة مدى تجاوب تركيب هذا الأخير باستخدام الطريقة الكيميائية للترسيب، متبوعة بتحليل الأشعة السينية تم اعتماد طريقة تصنيع المسحوق كيميائياً لإنتاج مركب نقي جداً بدرجة حرارة منخفضة بالمقارنة مع طرق اخرى مثل محلول الهلام وطريقة الحالة الصلبة, و بسبب صعوبة الحصول على مركب العقيق على اساس Gd^{3+} من خلال التفاعل في الحالة الصلبة لذلك قمنا بمحاولة استخدام كل من طريقة الترسيب المشتركة و عنصر التثبيت Lu^{3+} . في الخطوة الأولى ، أجرينا تجارب التطوير التالية : تحضير نترات اللانثانيد $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ و نترات الالمنيوم $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ على أساس الأكاسيد و الأحماض ، تركيب العقيق في ظروف مختلفة مثل درجة الحرارة و العامل المسؤول عن الترسيب. في الخطوة الثانية، أظهر تحليل طيف الأشعة السينية أن درجة الحرارة و عامل الترسيب NH_4HCO_3 يلعبان دوراً مهماً للغاية في تكوين أحادي الطور للعقيق.

الكلمات المفتاحية: العقيق ، الترسيب ، الأشعة السينية.

Résumé

Notre étude a consisté à synthétisé et caractérisée les propriétés structurales des matériaux Grenat $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Lu}$).

L'objectif est d'étudier le Grenat à base de gadolinium Gd^{3+} et lutécium Lu^{3+} par la méthode chimique de Co précipitation suivi par des caractérisations de diffraction des rayons X. La méthode de synthèse par voie chimique a été utilisé afin de produire une poudre très pure à basse température comparée avec d'autres méthodes(la sol-gel et la réaction à l'état solide), en raison de la difficulté d'obtenir le composé de Grenat à base de Gd^{3+} par la réaction à l'état solide a été on a utilisé la méthode de Co précipitation et le stabilisant Lu^{3+} .

Dans une première étape nous avons réalisé les expériences de synthèse suivantes :

La préparation des nitrates de lanthanide $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ et les nitrates d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ à la base des oxydes et des acides, la synthèse des grenats $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3 \text{Al}_5\text{O}_{12}$, $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3 \text{Al}_5\text{O}_{12}$ à différentes conditions comme: température de synthèse et l'agent responsable à la précipitation.

En deuxième étape l'analyse de diffraction des rayons X a montré que l'agent précipitant NH_4HCO_3 , la température de cristallisation, jouent un rôle important dans la formation pure monophasée de Grenat.

Mots clés : Grenat, Co précipitation, Diffraction des rayons X.

Abstract

Our study consisted to synthesis and characterize the structural properties of garnet materials $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Gd},\text{Lu}$).

The objective is to synthesize garnet based on gadolinium and lutetium, using the chemical method of Co precipitation followed by X-ray diffraction characterizations. The method of chemically synthesizing powder was chosen in order to produce a powder very pure at low temperature compared to other methods such as sol-gel method or the solid state reaction method, because of the difficulty of obtaining the garnet compound based on Gd^{3+} by reaction to the solid state trying to use both the method of Co precipitation and the stabilizer Lu^{3+} .

In a first step we carried out the following development experiments:

The preparation of lanthanide nitrates $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ and aluminum nitrates $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ on the basis of oxides and acids, the synthesis of garnets $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ at different conditions like: synthesis temperature and the agent responsible for precipitation.

In the second step, the X-ray diffraction analysis showed that the temperature and the precipitating agent NH_4HCO_3 are very important parameters in the evolution of the formation of the single-phase garnet material.

Keywords: Garnet, Co precipitation, X-ray diffraction.

Remerciements

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

(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 stage et qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

*Je voudrais dans un premier temps remercier, mon promoteur de mémoire Dr **Brahim Rekik** maitre de conférences à l'Université Saad Dahleb de Blida pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. 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.*

*A Monsieur **M. Derbal**, professeur à l'université de Blida et Madame **A.Kezzim***

, 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 : **M. Derbal**, **A. Boumediene**, et Madames, **F. Bouamra**, **S. Ouir**, **I.Lanez** et tous les enseignants qui m'encadrent pour tout leur soutien et conseils pendant ces deux années d'études.*

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.

Dédicace :

Je dédie mon travail à :

A mes chers parents, pour

*Tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout
au long de mes études,*

A ma chère sœur Nada Cirine

Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A mon frère, AYOUB RAMDANE

Pour son appui et leur encouragement, et ses prières pour moi.

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de
votre soutien infailible,*

Merci d'être toujours là pour moi.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	01
Chapitre I : Etat de l'art	
Introduction	
I-1-les oxydes :	
I-1-1- Les oxydes de lanthanide Ln_2O_3	04
I-1-1-1- L'oxyde de gadolinium Gd_2O_3	04
I-1-1-2- L'oxyde de lutécium Lu_2O_3	04
I-1-2- L'oxyde d'aluminium Al_2O_3	05
I-2- Les nitrates	05
I-2-1- Les nitrates de lanthanide	05
I-2-1- 1-Les nitrates de gadolinium $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	05
I-2-1- 2-Les nitrates de lutécium $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$	05
I-2-2- Les nitrates d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	06
I-3-les acides et les bases	06
I-3-1- un acide	07
I-3-2-une base.....	06
I-3-3-Le milieu acide et basique	07
I-4-Les grenats et les Pérovskites	07
I-4-1-les grenats	07
I-4-1-1-Les Grenats cubique LnAG	07
I-4-1-2-Les Grenats monoclinique LnAM	09
I-4-2-Les Pérovskites	10
I-5-Le composé $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	12
I-6-Les méthode de synthèse des Grenats	18
I-6-1-La méthode de chimie douce	18

I-6-1-1-Méthode Co précipitation	18
I-6-1-1-1- Définition	18
I-6-1-1-2- Les voies de la méthode Co précipitation	18
I-6-1-1-3- Les types de la méthode Co précipitation	20
I-6-1-1-4- Les caractéristiques des réactions du Co précipitation.....	20
I-6-1-1-6-Les avantages de la méthode Co précipitation	20
I-6-1-1-7- Les inconvénients de la méthode Co précipitation	21
I-6-1-1-8-Les paramètres de synthèse de la méthode Co précipitation.....	21
I-6-1-1-9- Influence de l'agent précipitant sur la méthode Co précipitation.....	21
I-6-1-1-10- Influence de la température sur la méthode Co précipitation	22
I-6-1-1-11- Les matières premières et les étapes de la synthèse Co précipitation	23
I-6-1-2- La méthode sol gel	26
I-6-2-La méthode de chimie solide (Synthèse par voie solide)	27
 Chapitre II : Partie expérimentale	
Introduction	29
II-1-Les produits utilisés	30
II-2-Matériel utilisé	30
II-3-la préparation des sels métalliques :(Le nitrate de gadolinium et le nitrate de lutécium, le nitrates d'aluminiums) à partir des Oxydes de lanthanide et d'aluminium).....	35
II-3-1-Détermination des masses des réactifs utilisées.....	35
II-3- 1-1-Pour la préparation de nitrate de gadolinium $Gd(NO_3)_3$	35
II-3- 1-2-Pour la préparation de nitrate de lutécium $Lu(NO_3)_3$	37
II-4-la préparation des Grenats :(Gd _{0,7} Lu _{0,3}) ₃ Al ₅ O ₁₂ et (Gd _{0,8} Lu _{0,2}) ₃ Al ₅ O ₁₂ on utilise NH ₄ HCO ₃ Comme agent responsable à la précipitation.....	39
II-4-1-Détermination des masses des réactifs utilisées.....	39
II-4-1-1-Pour la préparation de composé Grenat (Gd _{0,7} Lu _{0,3}) ₃ Al ₅ O ₁₂	39
II-4-1-2-Pour la préparation de composé Grenat (Gd _{0,8} Lu _{0,2}) ₃ Al ₅ O ₁₂	41

II-4-2-Les produits utilisés pour la préparation de Grenat.....	42
II-5-la préparation des Grenats :$(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3 \text{Al}_5\text{O}_{12}$ en utilisant solution KOH comme agent responsable à la précipitation (Travail effectué par Melle I.Lanez).....	47
II-6-Techniques expérimentales de caractérisation.....	47
II-6-1-Diffraction des rayons X (DRX).....	48
II-6-2-Loi de Bragg.....	48
II-6-3-L'identification structurale (High Score Plus).....	49
<i>Chapitre III: Résultats et Discussions.</i>	
III-1-Résultats structuraux.....	54
III-1-1-Formation des phases	54
III-1-2- Résultats par Analyse des spectres DRX.....	54
III-1-2-1-le composé $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	54
III-1-2-2-Le composé $\text{Lu}(\text{NO}_3) (\text{H}_2\text{O})_3$	55
III-1-2-3-le composé $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ en utilisant solution KOH comme agent responsable à la précipitation à différentes températures, où $x=0.8$ et $y=0.2$	56
III-2- III-1-2-4-Le composé $(\text{Gd}_x \text{Lu}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ on utilise solution NH_4HCO_3 comme agent responsable à la précipitation à différentes températures, où $x=0.7$.....	61
III-1-2-4-1 l'effet de la température.....	61
III-1-2-4-2 Comparaison entre le composé $(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec NH_4HCO_3 et le composé $(\text{Gd}_{0.8} \text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec KOH.....	62
Conclusion.....	64
Références bibliographiques	66
Annexe 01.....	71
Annexe 02.....	82

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES.

Chapitre I : Etat de l'art.

La Figure I-1 : l'échelle de ph pour les solutions acides et basiques.....	07
La Figure I-2: Une illustration schématique de la structure cristalline du LnAG,.....	08
La Figure I-3: Arrangement des ions O^{2-} , Ln^{3+} et Al^{3+} dans les sites Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.....	09
La Figure I-4: Une maille élémentaire de la structure monoclinique.....	10
La Figure I-5 : Schéma des compositions de pérovskite.....	10
La Figure I-6: représentation de la structure pérovskite.....	11
La Figure I-7: Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.....	12
La Figure I-8 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).....	15
La Figure I-9: Modèles DRX des poudres $[(Gd_{0.5} Lu_{0.5})_{0.95} Eu_{0.05}]_3 Al_5 O_{12}$ (x = 0,05) calcinées à différentes températures.....	16
La Figure I-10: Variation du ratio Y:Al du précipité dans le cas d'une synthèse par voie directe (a) et par voie inverse (b).....	19
La Figure I-11: différentes mises en forme permises par l'utilisation du procédé sol-gel...	26

Chapitre II : Partie expérimentale

La Figure II-1 : mortier et pilon en agate.....	32
La Figure II-2 : La balance de type Sertorius Basic.....	32
La Figure II- 3: Étuve de type CARBOLITE PF 60.....	33
La Figure II- 4: Four cylindrique de type CARBOLITE.....	33
La Figure II- 5: Four a moufle de type CARBOLITE.....	34
La Figure II- 6: Ph metre de type OHAUS.....	34

La Figure II-7: Agitateur magnétiques de type Labtch.....	35
La Figure II-8: bécher.....	35
La Figure II-9 : spatule.....	35
La Figure II-10: Nacelle.....	35
La Figure II-11: éprouvette.....	35
La Figure II-12: Lu(NO ₃) ₃ pendant et après le traitement thermique 80°C et avant et après le séchage.....	41
La Figure II-13 : Les produits Lu (NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ , Gd (NO ₃) ₃ , Al (NO ₃) ₃ 9H ₂ O, NH ₄ HCO ₃	44
La Figure II-14 : la pesée des masses des matières premières.....	45
La Figure II-15: la préparation de la solution agent précipite.....	45
La Figure II-16 : préparation de mélange {la solution l'hydrogénocarbonate d'ammonium + [Gd(NO ₃) ₃ ; Lu(NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₃ ; Al(NO ₃) ₃ 9H ₂ O]}	46
LaFigure II-17 : Les étapes de lavage et filtration.....	47
La Figure II-18: l'étape de séchage.....	48
La Figure II-19: Graphe qui montre la calcination pour la préparation de (Gd _{0.7} Lu _{0.3}) ₃ Al ₅ O ₁₂	48
La Figure II-20: l'étape de calcination.....	49
La Figure II-21: l'étape après calcination.....	49
La Figure II-22: Schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices.....	51
La Figure II-23 : Exemple d'un traitement du spectre DRX par logiciel High Scor Plus.....	52

Chapitre III : Résultats et Discussions.

La Figure-III.1 : Spectre de DRX, de Gd(NO ₃) ₃	55
La Figure-III.2 présente les spectres de DRX de système Lu(NO ₃) (H ₂ O) ₃ après une synthèse de l'oxyde de lutécium Lu ₂ O ₃ et acide nitrique HNO ₃	56
La Figure-III.3: Spectre de DRX, de (Gd _{0.8} Lu _{0.2}) ₃ Al ₅ O ₁₂ de différent température.....	57
La Figure-III.4: Spectre de DRX, de (Gd _{0.8} Lu _{0.2}) ₃ Al ₅ O ₁₂ de différent température.....	58

La Figure III-5: Spectre de DRX, de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ de différent température.....61

La Figure-III.6 : La Comparaison entre le composé $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec NH_4HCO_3 et le composé $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec KOH63

LISTE DES ILLUSTRATIONS DES TABLEAUX

Chapitre II : Partie expérimentale.

Tableau II-1: les produits utilisés pour la préparation des grenats.....31

Tableau II-2 : Tableau d'avancement pour la réaction chimique de nitrate de gadolinium....36

TableauII-3 : Tableau d'avancement pour la réaction chimique de nitrate de lutécium.....39

Tableau II- 4:Tableau des masses des réactifs utilisées dans la préparation des nitrates.....40

TableauII-5 : Tableau qui contient les masses molaires et les concentrations de chaque matière première.....41

Tableau II-6: les masses de la matière première par gramme.....42

Tableau II-7 : l'évolution de PH et le solvant de lavage.....47

Chapitre III : Résultats et Discussions.

Tableau-III-1 : Paramètres de maille a en fonction de température pour grenat cubique..... 60

Tableau-III-2 : Paramètres de maille a en fonction de température pour grenat cubique.....62

LISTE DES ABREVIATION

Ln : Lanthanide

LnAM : Lanthanide Aluminium Monoclinique.

LnAP : Lanthanide Aluminium pérovskite.

LnAG : Lanthanide Aluminium Grenat.

YAG : yttrium aluminium Grenat.

YAM : yttrium aluminium monoclinique.

Ph : Le potentiel hydrogène.

DRX : Diffraction des Rayons X.

JCPDS : joint Committee on Powder Diffraction Standards.

Oh : octaédrique

T : Température

PKa : constante d'acidité

Sol-gel : Solution gel.

d(hkl) : distance entre les plans réticulaires.

a : paramètre de maille de la structure Grenat.

N : Nitrate de lanthanide.

H : les acides.

R : les oxydes de lanthanide.

G : La phase Grenat.

M : La phase Monoclinique.

P : La phase Pérovskite.

Introduction générale

Actuellement, les nanoparticules ont suscité l'intérêt dans plusieurs et différents domaines tels que les absorbeurs de micro-ondes et la catalyse, les systèmes d'allumage électronique, les inducteurs, les circuits de transformateur, les équipements d'enregistrement, les télécommunications, les fluides magnétiques et les capteurs [1-2].

De nombreux procédés chimiques peuvent être utilisés pour synthétiser des nanoparticules, Parmi ces procédés de préparation, le procédé de synthèse de Co précipitation qui a plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes, y compris, une bonne homogénéité, à faible coût, de haute pureté du produit et ne nécessitant pas de solvant organique et une synthèse de base température [3-4].

Les Grenats possèdent bonnes propriétés physico-chimiques, structurales, électriques, thermiques et optiques. Nous avons choisi d'étudier la synthèse du grenat $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln}=\text{Gd},\text{Lu}$) par Co précipitation pour raison de difficulté d'avoir un composé Grenat à base de Gd^{3+} par la réaction à l'état solide en a essayer d'utiliser à la fois cette méthode et l'élément stabilisateur Lu^{3+} , par conséquent Gd^{3+} joue un rôle d'amélioré les propriétés a traversé le transfert d'énergie de Gd et l'élément activateur pour les application optique et laser , il 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 (1.053Å°) 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 mémoire est constitué de trois chapitres et une conclusion générale :

Le premier chapitre présente des généralités sur les Grenats à base de gadolinium et lutécium et la méthode chimie « Co précipitation ».

Le deuxième chapitre traite la préparation des nitrates de lanthanide et la synthèse de la poudre de grenat LnAG non dopé, les matières premières utilisées sont de formule sesquioxydes (Ln_2O_3) avec $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Lu}$ et les acides nitriques. Ils permettent de déterminer le protocole de synthèse de la méthode Co précipitation en vue d'obtenir des poudres. A partir de l'étude bibliographique, la synthèse chimique par Co précipitation est choisi pour faire la comparaison par rapport à les autre méthodes (sol gel et la réaction à l'état

Solide). nous avons aussi exposés les méthodes d'analyse et caractérisation de nos matériaux ainsi que la technique expérimental la DRX.

Le troisième chapitre comporte les résultats sur les propriétés structurales d'analyse des matériaux synthétisés ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$, et $(\text{Gd Lu})_3 \text{Al}_5\text{O}_{12}$) par la méthode de caractérisations physico-chimiques DRX.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui résume les résultats essentiels de ce travail.

Chapitre I : Etat de l'art

Généralités sur les Grenats et la méthode Co précipitation.

L'objectif de ce chapitre de présenter un vue générale et d'avoir des idées sur les Grenats à base de gadolinium et lutécium dopée et non dopée ainsi que la méthode Co précipitation à travers une recherche bibliographique, nous commençons par une présentation sur les oxydes.

I-1-les oxydes :

Un oxyde est un composé de l'oxygène avec un élément moins électronégatif que lui, exemple : les oxydes de lanthanide et le corindon est de l'oxyde d'aluminium.

I-1-1- Les oxydes de lanthanide Ln_2O_3 :

L'oxyde de lanthane, formule chimique Ln_2O_3 , est un composé inorganique contenant le lanthane élément terre rare et de l'oxygène. Il est utilisé dans certains matériaux ferroélectriques, en tant que composant de matériaux optiques, et est une charge d'alimentation pour certains catalyseurs, entre autres utilisations. L'oxyde de lanthane est un solide blanc inodore insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide dilué.

I-1-1-1- L'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 :

L'oxyde de gadolinium (III) est un composé inorganique de formule Gd_2O_3 . Possède principalement deux structures. La structure cubique est similaire à celle de l'oxyde de manganèse (III). La structure cubique comprend deux types de sites de gadolinium, chacun avec un nombre de coordination de 6 mais avec des géométries de coordination différentes. Le second polymorphe est monoclinique. À température ambiante, la structure cubique est plus stable. Le changement de phase vers la structure monoclinique a lieu à 1200°C. Au-dessus de 2100 °C jusqu'au point de fusion à 2420 °C, une phase hexagonale domine. L'oxyde de gallium Gd_2O_3 possède une large bande interdite (environ 4,9 eV) ce qui en fait un matériau transparent dans un domaine spectral allant de l'infra-rouge à l'ultraviolet. Gd_2O_3 apparaît donc comme une matrice hôte appropriée pour mettre en évidence la luminescence d'ions terre rares[5].

I-1-1-2- L'oxyde de lutécium Lu_2O_3 :

L'oxyde de lutétium (III), un solide blanc, est un composé cubique de lutécium parfois utilisé dans la préparation de verres spéciaux [6-7-8]. C'est une matière première importante pour les

cristaux laser [9]. Il a également des utilisations spécialisées dans la céramique, le verre, les luminophores. Lu_2O_3 est utilisé comme catalyseur. La bande interdite de Lu_2O_3 est de 5,5 eV.

L'oxyde de lutécium Lu_2O_3 est moins connu du fait de la rareté du lutécium : parmi les quelques propriétés connues, citons par exemple son efficacité dans l'absorption de rayonnements ionisants [7].

I-1-2- L'oxyde d'aluminium Al_2O_3 :

Oxyde d'aluminium, 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 la forme du minéral appelé 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. Est principalement utilisée comme source d'aluminium, comme abrasif et comme 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 [10].

I-2- Les nitrates:

I-2-1- Les nitrates de lanthanide :

I-2-1- 1-Les nitrates de gadolinium $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$:

Le nitrate de gadolinium (III) est un composé inorganique du gadolinium. Il est utilisé comme poison neutronique soluble dans l'eau dans les réacteurs nucléaires[11]. $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, comme tous les nitrates, est un agent oxydant. Il est également utilisé comme matière première dans la production d'autres composés de gadolinium, pour la production de verres spéciaux et de céramiques et comme phosphore[12-13].

I-2-1- 2-Les nitrates de lutécium $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$:

Le nitrate de lutécium hydraté est une source de lutécium hautement soluble dans l'eau pour des utilisations compatibles avec les nitrates. Les composés nitrés sont généralement solubles dans l'eau. Les matériaux nitrés sont également des agents oxydants. Le lutécium est utilisé pour les luminophores à rayons X car il produit le matériau blanc le plus dense connu. Il est utilisé comme dopant pour faire correspondre les paramètres de réseau de certains cristaux de grenat de substrat, tels que le grenat d'indium-gallium (IGG). Le nitrate de lutécium est généralement immédiatement disponible dans la plupart des volumes. Les compositions ultra

haute pureté et haute pureté améliorent à la fois la qualité optique et l'utilité en tant que normes scientifiques.

I-2-2- Les nitrates d'aluminium Al (NO₃)₃:

Le nitrate d'aluminium est un sel de aluminium et de l'acide nitrique, qui existe normalement sous la forme d'un hydrate cristallin, le plus couramment sous la forme de nitrate d'aluminium nonahydraté, Al(NO₃)₃·9H₂O. Le nonahydraté et les autres nitrates d'aluminium hydratés ont de nombreuses applications. Ces sels sont utilisés dans la production d'alumine pour la préparation de papiers isolants, dans les éléments de chauffage des tubes cathodiques et dans les transformateurs à cœur stratifié. Les sels hydratés sont aussi utilisés dans l'extraction des actinides.

I-3-les acides et les bases :**I-3-1- un acide :**

Un acide est un composé chimique, soit minéral, soit organique, accepteur au sens large de doublets électroniques, et généralement défini par des réactions-types dans différents solvants. Les acides réagissent souvent avec dégagement d'énergie avec d'autres composés chimiques, les bases ou les alcalis des Anciens, eux donneurs de doublets électroniques, qui ont, en particulier, le pouvoir de générer, en tout ou partie, l'ion hydroxyle dans l'eau. Les acides forts dans un milieu solvant donné initient des réactions complètes et rapides, transformant le solvant sous sa forme la plus acide, alors que les acides faibles contribuent à des réactions équilibrées. L'existence de plusieurs fonctionnalités acides au sein d'un même composé chimique caractérise les polyacides.

Un acide HA capable de céder un proton H⁺ à une molécule d'eau, selon l'équation :



Cette réaction conduit à la formation d'ion H₃O⁺ responsables du caractère acide de la solution.

Les exemples de substances acides donnés sont HCl (exemple type) puis HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, et CH₃COOH [14].

I-3-2-une base:

Une base est un produit chimique qui, à l'inverse d'un acide, est capable de capturer un ou plusieurs protons ou, réciproquement, de fournir des électrons. Un milieu riche en bases est

dit basique ou alcalin. Il existe différents modèles chimiques pour expliquer le comportement des bases.

Une base B capable de capter un proton H^+ d'une molécule d'eau, selon l'équation :

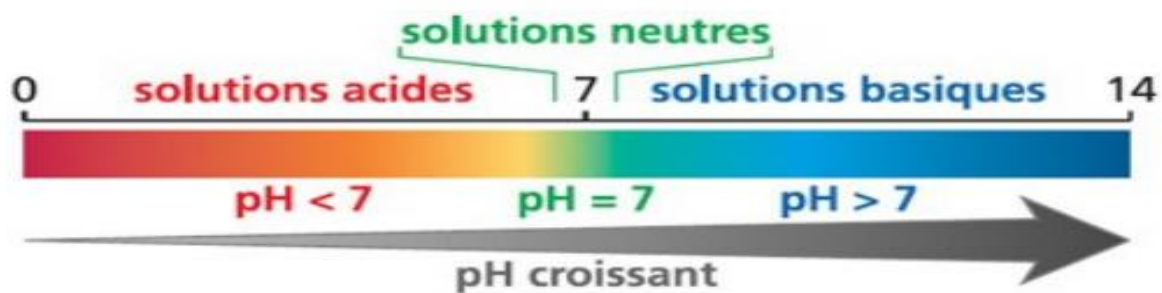


Cette réaction conduit à la formation d'ion OH^- responsables du caractère basique de la solution.

Les exemples de substances bases : NaOH (exemple type) puis KOH, $Ca(OH)_2$, NH_3 et CH_3NH_2 [14].

I-3-3-Le milieu acide et basique :

Une solution aqueuse est donc considérée comme acide si elle contient plus d'ions H_3O^+ que l'eau pure, son pH est alors inférieur à 7. Un milieu basique est quant à lui caractérisé par la présence d'ions hydroxydes HO^- , son pH est alors supérieure à 7.



La Figure I-1 : l'échelle de pH pour les solutions acides et basiques.

I-4-Les Grenats et les Pérovskites :

I-4-1-Les Grenats :

I-4-1-1-Les Grenat cubique LnAG :

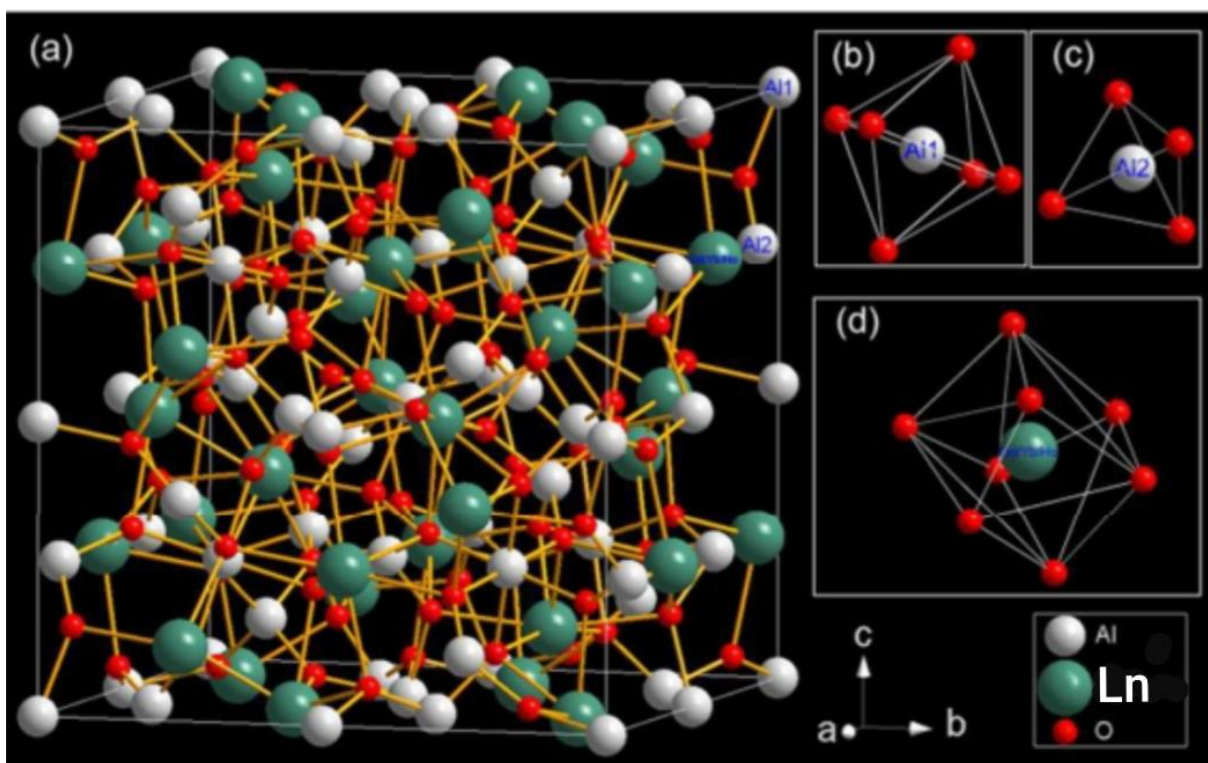
a. La structure cristalline de Grenat LnAG :

Grenats d'aluminate de terre rare, de formule générale $Ln_3Al_5O_{12}$ (LnAG, Ln: lanthanide), sont une famille important de matériaux céramiques multifonctionnels.

Les composés cristallisent dans une structure cubique face centré bcc (groupe d'espace: Ia3d) avec 160 (80) atomes dans la cellule cubique (primitive), où le Ln occupe la Sites 24c

(symétrie ponctuelle D_2 , CN = 8; CN: nombre de coordination) et les atomes d'oxygène prennent les sites 96h.

Les atomes de Al ont deux positions pour résider: les sites 16a avec un symétrie ponctuelle octaédrique (C_{3i} , 40%; CN = 6) et le 24d sites avec une symétrie ponctuelle tétragonale (S_4 , 60%; CN = 4). La structure grenat peut être considérée comme un cadre construit via le partage d'angle des polyèdres Al – O, avec le Ln résidant dans des interstices dodécaédriques. Un diagramme schématique de la structure cristalline est représenté sur **La Figure I-2** [15].



La Figure I-2 : Une illustration schématique de la structure cristalline du LnAG

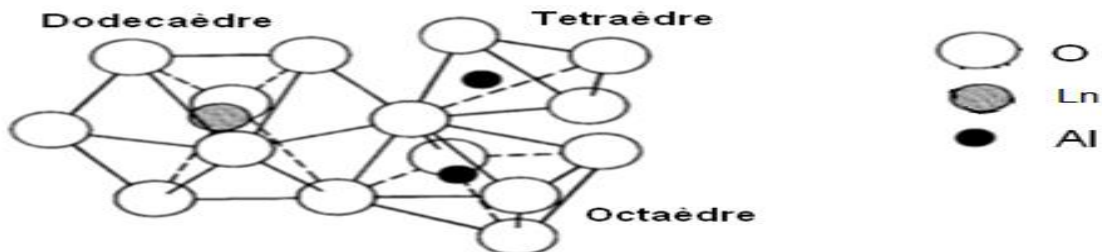
b. Distribution des ions dans les sites cationiques :

Le motif élémentaire des grenats, notamment du LnAG est de formule $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Il indique qu'il y a trois types de sites possibles pour les cations métalliques est composée de 160 ion : 96O^{2-} , 40Al^{3+} , 24Ln^{3+} présente dans **La Figure I-3**.

- ❖ Les sites tétraédriques et Les sites octaédriques de symétries S_4 et C_{3i} respectivement : qui renferment les ions Al^{3+} .

- ❖ Les sites dodécaédriques de symétries D_2 : C'est dans ces derniers que viennent se loger les ions terre rare. Dans le cas du grenat d'aluminium des terres rares, ce sont les ions de lanthanide Ln^{3+} (Gd, Lu) qui occupent ces sites.

Les oxygènes forment en effet un réseau tridimensionnel dans lequel on trouve ses site [16].



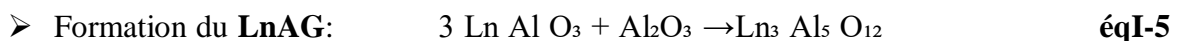
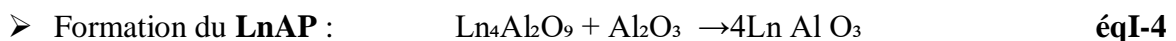
La Figure I-3 : Arrangement des ions O^{2-} , Ln^{3+} et Al^{3+} dans les sites dodécaédriques, tétraédriques et octaédriques de la structure grenat [10].

c. La matrice de Grenats $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:

La matrice $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ est l'une des trois phases cristallines issues du système pseudo binaire l'oxyde de Lanthanide Ln_2O_3 et l'Alumine Al_2O_3 les deux autres phases étant LnAlO_3 et $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ainsi que trois phases intermédiaires :

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

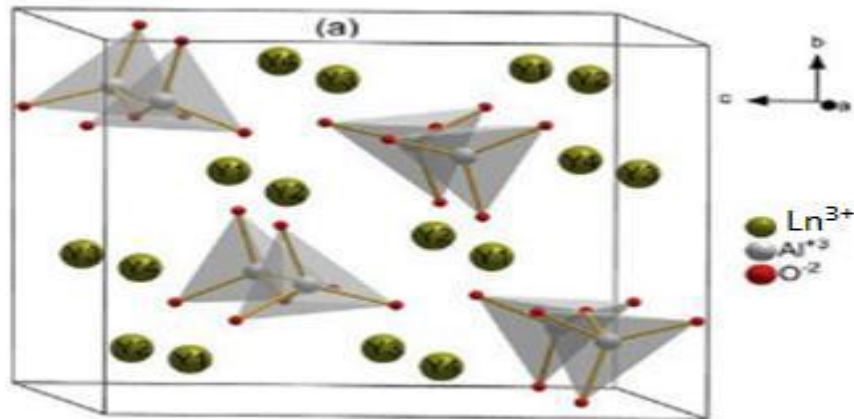
Les trois phases sont formées d'après les réactions suivantes :



[17].

I-4-1-2-Les Grenats monoclinique LnAM:

Les Grenats monoclinique $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (LnAM) cristallise dans le système monoclinique (P21c), dans lequel chaque ion d'aluminium Al^{3+} est coordonné avec quatre ion O^{2-} en sites tétraédriques. Ces sites sont reliés entre eux par paire en partageant un ion O^{2-} et les atomes Ln sont moitié 6 fois, moitié 7 fois coordonnés (la symétrie de site $C1$) [18].



La Figure I-4: Une maille élémentaire de la structure monoclinique [05].

I-6-2-2-LesPérovskite :

Les grenats pérovskites LnAlO_3 (LnAP), Communément appelé pérovskite d'aluminate [18]. 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 [10].

La phase pérovskite est l'une des phases ternaires les plus répandues. Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 Figure I-5 [19].



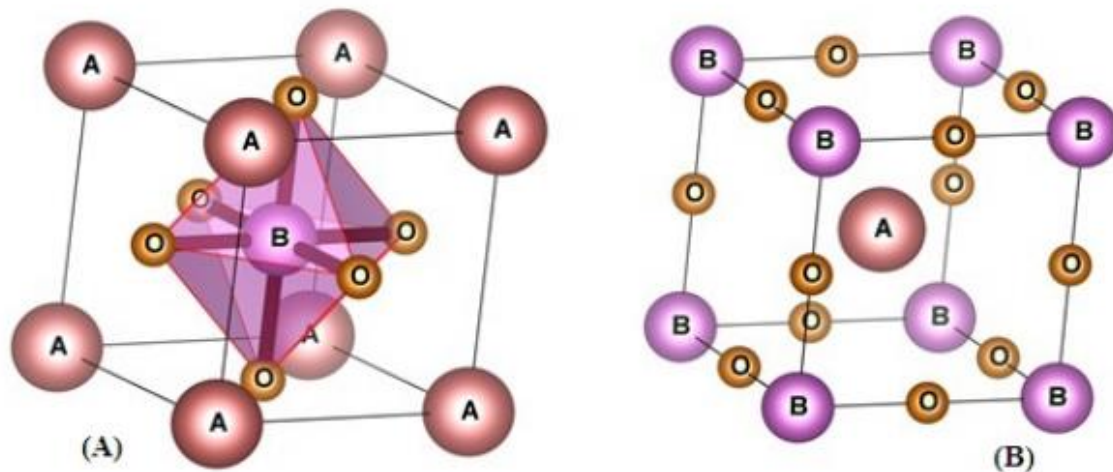
La Figure I-5 : Schéma des compositions de pérovskite [20].

- ❖ **A** : un cation de grand rayon ionique avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).
- ❖ **B** : un cation de rayon ionique plus faible, de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination 6).

- ❖ **O** : est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B)[19].

L'arrangement des C'est ions dans la maille Il donne plusieurs structures différentes est en prendre un exemple :

La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ [21]. où Les atomes A et B. On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A (Ln^{3+}) occupent le centre du cube, les atomes B (Al^{3+}) les sommets et les atomes d'oxygène le milieu des arêtes du cube. On distingue généralement deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B **Figure I-6**[21].



La Figure I-6 : représentations de la structure pérovskite [21].

(A) : origine en A

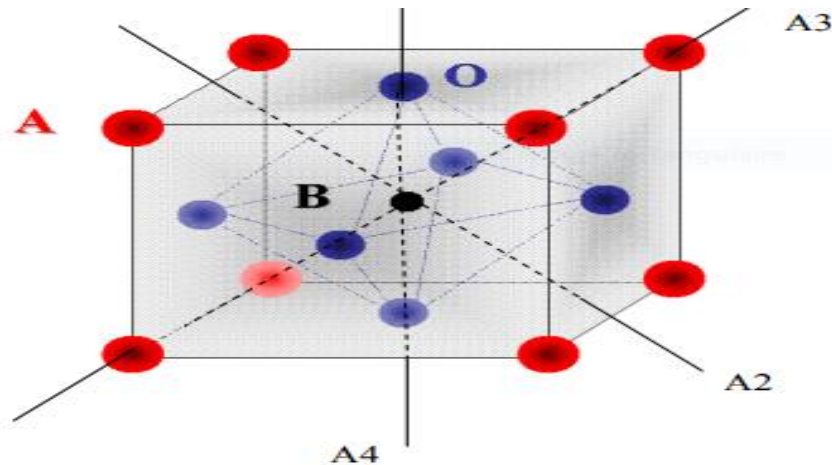
(B) : origine en B

1. Les structures pérovskites simples Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation.
2. Les structures pérovskites complexes Ce sont les structures dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations.

Les pérovskites sont non polaires. Les structures polaires correspondent à des symétries plus basses, leurs mailles présentent alors de légères déformations de type quadratique, orthorhombique où rhomboédrique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique (la maille peut être distordue et non polaire [19]).

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes: (Figure I-7)

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



La Figure I-7: Directions de déformations privilégiées dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygènes.

I-5-Le composé $Gd_3Al_5O_{12}$:

Le $Gd_3Al_5O_{12}$ (GAG) a été beaucoup moins exploré que le YAG, principalement en raison de sa métastabilité structurelle. Généralement, la stabilité thermodynamique de la structure grenat dépend fortement du rayon ionique du Ln^{3+} incorporé, et elle n'est stable que pour les ions de terres rares plus petits que Gd^{3+} . Le GAG pur est métastable et la décomposition thermique en pérovskite $GdAlO_3$ (GAP) et Al_2O_3 se produit dans une plage de températures de $1300^\circ C$ - $1500^\circ C$, ce qui rend le frittage très difficile. Comparé à YAG, cependant, le GAG peut présenter un certain nombre d'avantages pour les applications optiques. Jusqu'à présent, il a été difficile de synthétiser une seule phase de matériaux GAP et GAG en raison des difficultés dans le contrôle de la composition stœchiométrique. Différentes solutions ont été proposées pour stabiliser les structures en modifiant la synthèse ou en remplaçant le site Gd^{3+} dans GAG par de petits ions Ln^{3+} pour former une solution solide $(Gd_{1-x}Ln_x)AG$ [22-23].

a. Stabilisation de $Gd_3Al_5O_{12}$ sur réseau en modifiant Gd/Al des sites :

Il existe deux façons principales de stabiliser le réseau grenat GdAG, comme on peut le voir à partir de la structure cristalline **La Figure I-2**, le premier remplaçant partiellement les sites Al par des ions trivalents convenablement plus grands pour agrandir le dodécaédrique interstices via la formation de solution solide $Gd_3 (Al_{1-x}M_x)_5O_{12}$ et le second remplaçant partiellement Gd^{3+} par un plus petit Ln^{3+} pour former $(Gd_{1-x}Ln_x)_3Al_5O_{12}$. Ga^{3+} est le principal choix l'ancien cas, et $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG), connu sous le nom thermodynamiquement hôte grenat stable pour les luminophores et les solides lasers, en est un exemple extrême.

L'efficacité de Ga^{3+} a été démontré expérimentalement par Chiang et al , qui ont découvert que le grenat en phase pure peut être cristallisé à partir de précurseurs précipités chimiquement à ~ 1400 °C dans le présence de 10% at de Ga^{3+} et température de cristallisation diminue à 1300 °C avec 20 at.% d'addition de Ga^{3+} [24].sans dopage Ga^{3+} , uniquement un mélange de phases de LnAP, LnAG et de l'alumine amorphe s'est formée. En appliquant la même stabilisation stratégie, Kamada et al ont pu croître un cristal de diamètre de deux pouces de $Gd_3 (Al_2Ga_3)_5O_{12}$: dopé Ce^{3+} par Czochralski (Cz) utilisant des graines orientées et croître des monocristaux $Gd^{3+} (Ga, Al)_5O_{12}$: Pr^{3+} par micro-pulling down. Bien que Ga^{3+} ait été pensé pour remplacer exclusivement Al^{3+} , en utilisant l'approche de calcul de réseau statique et par paire (Buckingham) potentiels interatomiques par Maglia et al a révélé que Ga^{3+} , bien qu'il préfère prendre le Site l'octaédrique Al^{3+} , peut également être inséré en position dodécaédrique de Gd^{3+} avec la génération de défauts anti-site en raison de son rayon ionique relativement grand. De plus, la suppression de l'activateur oxydation (comme Pr^{3+} , Ce^{3+} et Tb^{3+}) et réduction de Ga^{3+} devrait être fait en même temps pour éviter les défauts de réseau et détérioration des performances optiques. Lu^{3+} (0,0977 nm pour CN = 8) est le plus petit ion Ln^{3+} et serait donc le plus efficace pour stabiliser GAG via remplacement du site Gd^{3+} pour former une Solution solide $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$. Avec des précurseurs de carbonate Co précipités, Li et al ont étudié en profondeur les effets de la teneur en Lu sur l'évolution de la phase et des propriétés de l' $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ ($x = 0-0,5$)AG résultante. Il a été montré que la phase grenat cristallise via des intermédiaires LnAM et LnAP, comme cela est communément observé pour YAG, mais la température de cristallisation diminue considérablement vers une teneur en Lu plus élevée [24].

b. Les propriétés optiques de $Gd_3Al_5O_{12}$:

Par comparaison entre YAG et le GAG peut détenir un certain nombre de mérites pour les applications optiques :

La transition intrinsèque $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ de Gd^{3+} (généralement centrée à 275 nm) peut être utilisée comme nouvelle source d'excitation pour certains types activateurs de terres rares et une luminescence accrue peut également être atteinte via un transfert d'énergie efficace de Gd^{3+} vers l'activateur. le réseau GAG est plus covalent que YAG en raison de l'électronégativité plus faible de Gd^{3+} ($\chi = 1,20$) que Y^{3+} ($\chi = 1,22$), ce qui peut produire de nouvelles caractéristiques d'émission et entraîner une amélioration de l'intensité des émissions, et GAG a une densité théorique significativement plus élevée ($5,97 \text{ g cm}^{-3}$) que YAG ($4,55 \text{ g cm}^{-3}$) et le poids atomique de Gd (157, proche au 175 de Lu) est beaucoup plus élevé que Y, et donc GAG est plus souhaitable pour les applications optiques.

Semblable à la croissance de monocristaux et frittage de céramiques transparentes, une température de traitement raisonnablement élevée est généralement nécessaire pour produire des luminophores de haute qualité à travers Cristal parfait. Dans ce contexte, la stabilisation du réseau devient une condition préalable à toute application pratique de GAG en matériaux optiques [24].

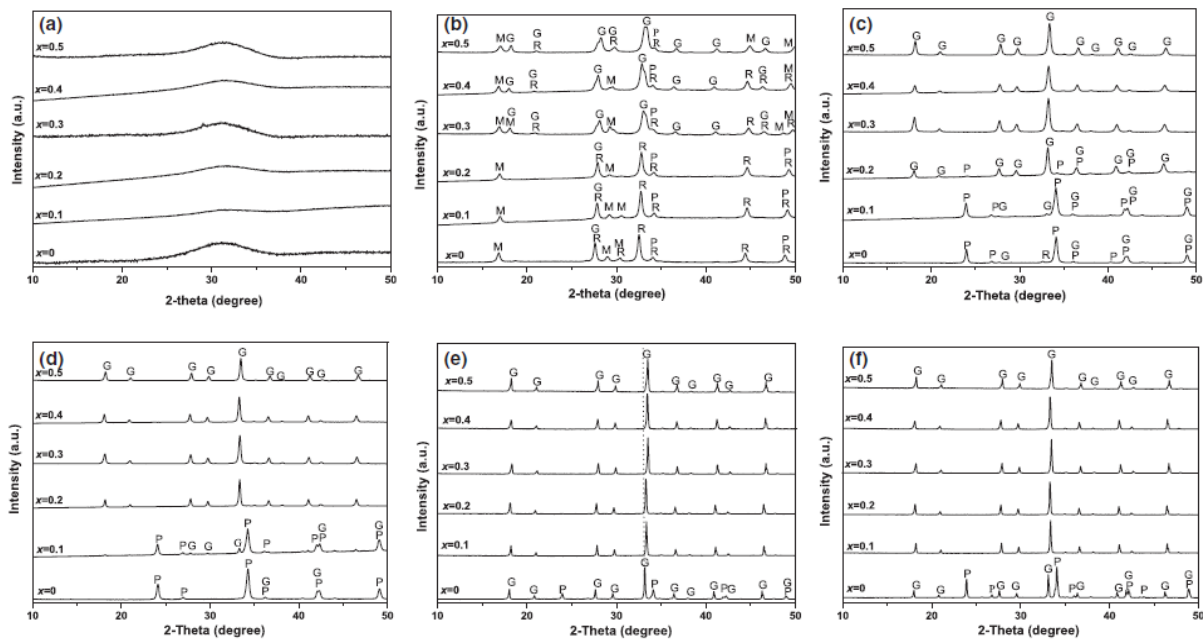
c. L'effet du l'incorporation de Lu sur le composé $(Gd_{x-1}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ avec $(x=0.1-0.5)$:

Il améliore la densité théorique déjà élevée de GAG ($5,97 \text{ g cm}^{-3}$). Puisque Gd est commercialement beaucoup moins cher que Lu, les solutions solides $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ peuvent remplacer LuAG pour être utilisées comme matériaux de scintillation rentables et à haute densité. L'augmentation de l'incorporation de Lu^{3+} simplifie considérablement la voie de réaction et abaisse la température de formation du grenat, tout en conduisant à une dimension cellulaire contractée et à une densité théorique améliorée du matériau[5].

Pour stabiliser la structure cristalline du grenat $Gd_3Al_5O_{12}$ (GdAG), GdAG on doit ajouter des ions de taille ionique plus faible comme le Lu^{3+} pour former des solutions solides $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$.

Les poudres calcinées à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ sont tous essentiellement amorphes [Fig. I-8 a]. La cristallisation des poudres a commencé à $\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$, le moment auquel les phases Ln_2O_3 , LnAM, LnAP et LnAG ont apparu ensemble [Fig. I-8 b)]. Une observation plus approfondie

a révélé que la phase LnAG présente plus de pics de diffractions vers une teneur en Lu^{3+} plus élevée, ce qui implique que le dopage Lu^{3+} a tendance à abaisser la température de cristallisation du LnAG. Ceci a été confirmé par l'analyse DRX des poudres calcinées aux températures plus élevées de 1000 à 1300 °C [Fig. I-8c) à e)]. De toute évidence, les trois échantillons fortement dopés de $x = 0,3, 0,4$ et $0,5$ se sont tous cristallisés sous forme de LnAG à phase pure à une température relativement basse de 1000 °C [Fig. I-8 c)]. L'échantillon le moins dopé au Lu de $x = 0,1$ est devenu du LnAG pur à une température encore plus élevée de 1300°C [Fig. I-8e)] [25].



La Figure I-8: 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) [25].

L'échantillon non dopé de $(\text{G}_{1-x}\text{Lu}_x)\text{AG}$ pour $x = 0$, est resté un mélange de phases : LnAG et LnAP jusqu'à 1500°C et le grenat pur n'a pas pu être obtenu [Fig. I-8 e) et f)]. Cela suggère que GdAG est instable à des températures supérieures à 1300 °C. Les résultats indiquent donc clairement que le dopage Lu^{3+} a un effet pour stabiliser la structure grenat de GdAG. La stabilisation et la cristallisation favorisée du LnAG par l'incorporation de Lu^{3+} peuvent être comprise à partir de la structure du grenat. Comme les cations Ln^{3+} prennent les interstices dodécaédriques dans le cadre des polyèdres Al – O et que les dodécaèdres ont une forme et une dimension géométriques fixés, il existe donc une taille critique pour que les cations Ln^{3+} pénètrent dans ces espaces interstitiels. Le remplacement partiel de Gd^{3+} par un ion de taille

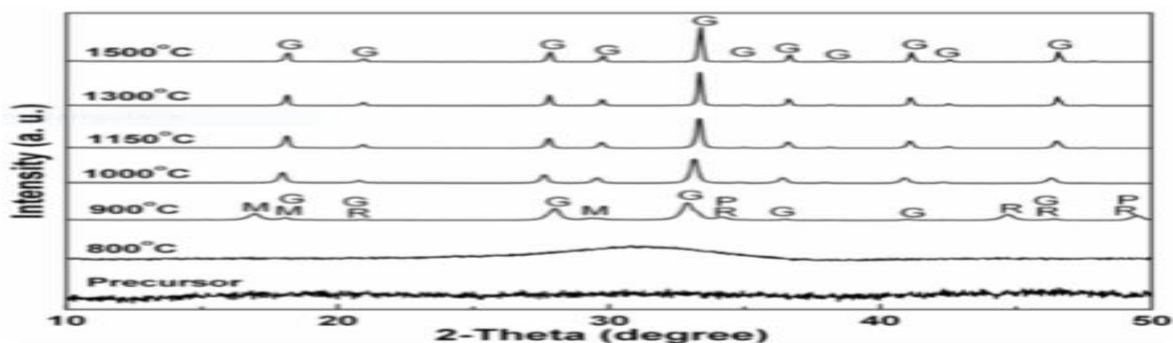
plus petit comme Lu^{3+} , diminue la taille moyenne de site occupé par des cations (pour une coordination 8 ; Gd^{3+} et Lu^{3+} ont des rayons ioniques : 0,1053 et 0,0977 nm respectivement) et permet ainsi au Ln^{3+} de prendre plus facilement leurs sites cristallographiques. Le pourcentage critique minimale de Lu^{3+} trouvé dans ce travail (10 at.%) est inférieur à la valeur calculée de 17 at.%, ce qui implique que la structure grenat peut également être stable pour une taille moyenne Ln^{3+} située entre celles de Gd^{3+} et Tb^{3+} [25].

d. L'effet de dopage du Eu^{3+} sur le composé $(\text{Gd Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:

Le précurseur et les poudres calcinées jusqu'à 800 °C sont essentiellement amorphes. La cristallisation du précurseur amorphe a commencé à 900 °C, ce qui a donné un mélange de phases de sesquioxyde de terres rares Ln_2O_3 , de Grenat monoclinique (LnAM) : $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, de pérovskite LnAlO_3 (LnAP) et de grenat LnAG. Lorsque la température de calcination augmente, indique une cristallisation supplémentaire du LnAG via les réactions entre les trois autres phases et l'alumine amorphe. Pour l'échantillon $x = 0,05$ est complètement transformé en LnAG à 1000 °C. La température de cristallisation dans la synthèse Co précipitation est inférieure à celles nécessaires à la réaction solide, du fait de l'homogénéité cationique améliorée dans le précurseur de carbonate Co précipité.

Le recuit à une température encore plus élevée jusqu'à 1500 °C n'a produit que des pics DRX plus forts et plus nets correspond à la phase Grenat, c'est-à-dire aucun changement dans la pureté de la phase, ce qui indique que la phase grenat de GdAG: Eu^{3+} a été entièrement stabilisé par Lu^{3+} incorporé.

La structure grenat stabilisée, l'augmentation du nombre atomique effectif et la densité théorique via l'incorporation de Lu^{3+} permettent ainsi à $(\text{Gd, Lu}) \text{AG: Eu}^{3+}$ d'être un nouveau type de matériau de scintillation performance [26].



La Figure I-9: Modèles DRX des poudres $[(\text{Gd}_{0.5}\text{Lu}_{0.5})_{0.95}\text{Eu}_{0.05}]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0,05$) calcinées à différentes températures [26].

e. Les propriétés optiques de composé $(\text{Gd}_{x-1}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé et Co dopée :

- Le (Gd, Lu) AG dopé Eu présentent de fortes émissions à 591 nm (transition dipolaire magnétique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) lors d'une excitation UV dans la bande de transfert de charge à ~ 238 nm [15].
- les poudres de grenat (Gd, Lu) AG Co dopé Yb / Ho présentent une émission verte centrée à ~ 543 nm (transition $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ de Ho^{3+}) et une émission rouge centrée à ~ 668 nm (transition $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ de Ho^{3+}) sous excitation laser à 978 nm. L'intensité d'émission de conversion ascendante s'est avérée diminuer avec l'augmentation du dopage Lu^{3+} [27].
- Le (Gd, Lu) AG Co dopé Yb / Tm présentent une forte émission de bleu centrée à 487 nm (la transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ de Tm^{3+}) et une faible émission rouge centrée à 650 nm (transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ de Tm^{3+}) sous excitation laser à 978 nm [28].
- Le (Gd, Lu) AG Co dopé Yb / Er présentent un vert vif (510 à 590 nm, $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transitions des émissions Er^{3+}) et rouges (635 à 700 nm, transition $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ des émissions Er^{3+}) sous 978 nm sont sur excitées. L'effet d'incorporation de Lu^{3+} sur la couleur et l'intensité de l'émission visible d' Er^{3+} [29].

f. Application de grenats $(\text{Gd}, \text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:

Les composés LnAG sont des phosphores inorganiques importants (tels que YAG: Ce) qui trouvent de larges applications dans les tubes à rayons cathodiques (CRT), les écrans à émission de champ (FED), la scintillation, les écrans fluorescents sous vide (VFD), l'électroluminescence (EL), et ainsi de suite, en raison de leur stabilité chimique et radiologique élevée, de leur large bande interdite et de leur excellente efficacité de conversion de rayonnement [30].

Il existe d'autres application de $(\text{Gd}, \text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ selon l'élément de dopage et Co dopage :

- Les luminophores (Gd, Lu) AG dopés Eu^{3+} devraient être nouveau type de matériau photo luminescent, phosphorescent [30].
- Le système de grenat (Gd, Lu) AG Co dopé Yb/Ho potentiellement être utilisé comme un nouveau type de matériau luminescent [15].
- Le système de grenat (Gd, Lu) AG Co dopé Yb / Tm développé ici peut potentiellement être utilisé comme un nouveau type de matériau optique [28].

- le système (Gd, Lu) AG:Yb /Er devrait être un nouveau type de luminophores UC largement utilisé en optique et domaine médical [29].

I-6-Les méthodes de synthèse des Grenats :**I-6-1-La méthode de chimie douce :**

Les méthodes de « chimie douce » ont été développées dans le but d'éviter les inconvénients liés à la préparation de type « réactions solide solide ». Elles permettent d'obtenir le même matériau, tout en contrôlant la morphologie, la taille des grains ainsi que la stœchiométrie en oxygène. De plus, l'utilisation de poudres constituées de grains de faible taille permet d'augmenter la réactivité et donc d'abaisser la température. L'homogénéité chimique des matériaux, nettement améliorée par la synthèse à basse température, est également un paramètre très important pour obtenir des propriétés reproductibles [31].

Ces méthodes proposent un mélange à l'échelle moléculaire de différents cations par un passage en solutions de sels métalliques, à très basses températures ; ceci permet d'obtenir des phases plus homogènes. Les méthodes les plus utilisées actuellement sont :

- La synthèse par Co précipitation.
- Les procédés sol gel.

I-6-1-1-Méthode Co précipitation :**I-6-1-1-1- Définition :**

Il s'agit d'une méthode chimique humide utilisée pour la synthèse de nano et de poudres inorganiques ultra-dispersées à partir d'une solution. Il s'agit de précipiter simultanément deux ou plusieurs sels métalliques en solution en utilisant un agent précipitant (ou ligand) puis de décomposer thermiquement le précipité. Cette méthode est apparue contrairement aux méthodes classiques de synthèse à l'état solide de composés et de matériaux largement utilisés également dans la fabrication de céramiques. Les principales différences entre les produits de Co précipitation et ceux obtenus par synthèse en phase solide sont des grains beaucoup plus petits (cristallites) et, généralement, des températures plus basses (<600 °C) et une durée de formation de phase plus courte. L'agent précipitant, la température de décomposition et le temps sont les principaux paramètres qui peuvent influencer la morphologie, la taille et, par conséquent, les propriétés des matériaux cibles. Il s'agit d'une méthode simple, peu coûteuse,

contrôlable et polyvalente utilisée pour synthétiser systèmes mixtes d'oxyde métallique à des températures relativement basses (<600 °C) et à la pression atmosphérique [32].

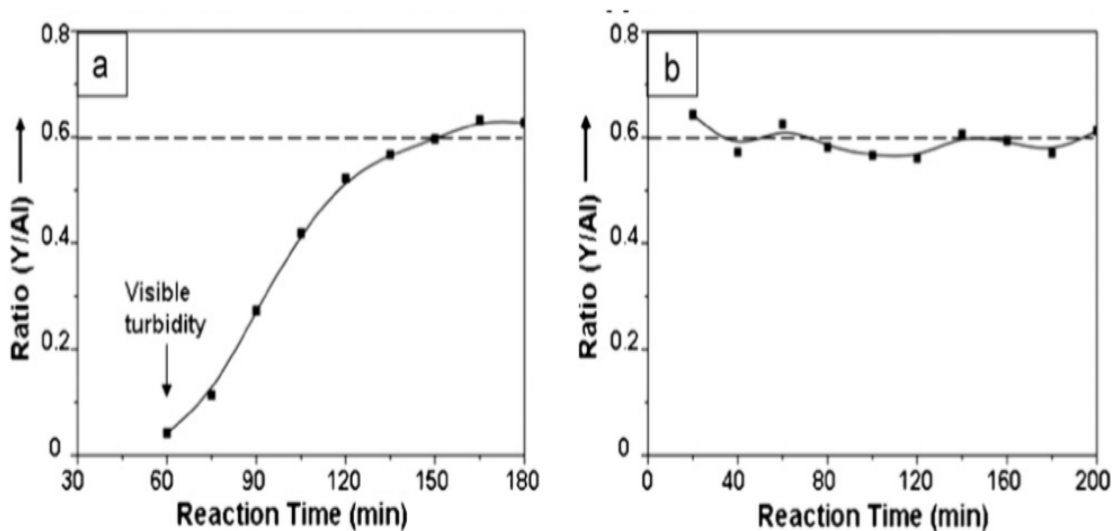
I-6-1-1-2-Les voies de la méthode Co précipitation :

La méthode par Co précipitation peut être réalisée :

- **par voie directe** : ajout d'une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques [10].
- **par voie inverse** : ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant [10].

La principale différence entre les deux voies est la vitesse à laquelle le pH de la solution de sel change en fonction du temps [33].

Sang et al. [34]. ont comparé, pour une synthèse à partir de sels nitrates et d'hydrogène carbonate d'ammonium, l'influence du choix de la méthode sur le ratio Y:Al obtenu dans le précipité **FigureI-10**.



La FigureI-10 : Variation du ratio Y:Al du précipité dans le cas d'une synthèse par voie directe (a) et par voie inverse (b) [34].

Ces travaux montrent que dans le cas d'une précipitation directe, il y a d'abord formation du précurseur d'aluminium puis du précurseur d'yttrium, ce dernier apparaissant à la surface du précurseur d'aluminium suite au phénomène de précipitation différentielle. Le ratio Y:Al = 0,6 correspondant à la phase YAG n'est obtenu qu'après 150 min de réaction alors que dans

le cas d'une précipitation inverse, ce ratio Y:Al est atteint dès le début en raison de la formation simultanée des précurseurs d'yttrium et d'aluminium [34].

I-6-1-1-3-Les types de la méthode Co précipitation :

La Co précipitation est l'entraînement des substances solubles lors de la précipitation, ces substances, en général, ne précipitent pas dans des conditions données avec le réactif utilisé. On distingue deux types de Co précipitation :

➤ Co précipitation interne :

Les éléments précipitant se trouvent non seulement à la surface mais aussi dans les failles et le micro capillaire (adsorption interne) par le fait que, les ions adsorbés à la surface des cristaux du précipité en train de grossir et qui n'ont pas quitté à temps cette surface, se trouvent séparées de la solution par suite de dépôt de nouvelles couches de précipité [35].

➤ Co précipitation isomorphe :

Dans ce type, les éléments Co précipitants forment avec le précipité des cristaux mixtes; c'est à dire des cristaux formés de deux ou plusieurs substances cristallisantes sous la forme cristalline. Les corps capables de former des cristaux mixtes sont appelés isomorphes [35].

I-6-1-1-4-Les caractéristiques des réactions du Co précipitation:

Les réactions de Co précipitation présentent les caractéristiques suivantes:

- Les produits sont généralement des espèces insolubles formées dans des conditions de sursaturation élevée.
- Les conditions de sursaturation nécessaires pour induire une précipitation sont généralement le résultat d'une réaction chimique.
- La nucléation est une étape clé et un grand nombre de petites particules se formeront.
- Les processus secondaires, tels l'agrégation, affectent considérablement la taille, la morphologie et les propriétés des produits [36].

I-6-1-1-5-Les avantages de la méthode Co précipitation :

- Homogénéité du mélange des sels obtenu lors de la précipitation.
- Haute pureté du produit.
- Contrôle de la morphologie des produits.
- Obtention d'une surface spécifique de produit importante.

- Nécessitant pas de solvant organique
- Faible traitement thermique.
- Faible coût [37].
- Pas de déchets solides.
- Préparation simple et rapide.
- Contrôle facile de la taille et de la composition des particules.
- Diverses possibilités pour modifier l'état de surface des particules et l'homogénéité globale[36].

I-6-1-1-6-Les inconvénients de la méthode Co précipitation :

- Peu de produits chimiques nécessaires pour la régénération du matériau filtrant.
- Déchets liquides toxiques.
- Un réajustement du pH peut être nécessaire [36].
- Des traces d'impuretés peuvent également se précipiter avec le produit
- Cette méthode ne fonctionne pas bien si les réactifs ont des taux de précipitation très différents [38].

I-6-1-1-7-Les paramètres de synthèse de la méthode Co précipitation:

- La température ambiante égale à 25°C.
- Contrôle du pH.
- Temps d'agitation.
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique [35].

La température ambiante 25°C et le pH du milieu réactionnel constitue des paramètres indispensables pour la majorité des réactions de Co précipitation car il détermine la nature et la stœchiométrie du précipité [37].

I-6-1-1-8-Influence de l'agent précipitant sur la méthode Co précipitation:

Dans la synthèse de Co précipitation, un agent précipitant (ou ligand) est utilisé pour Co-précipiter les ions métalliques cibles en formant un composé métallo organique qui est décomposé ensuite pour donner l'oxyde métallique mixte. L'agent précipitant a une grande influence sur la température de décomposition, la morphologie et la taille des particules du

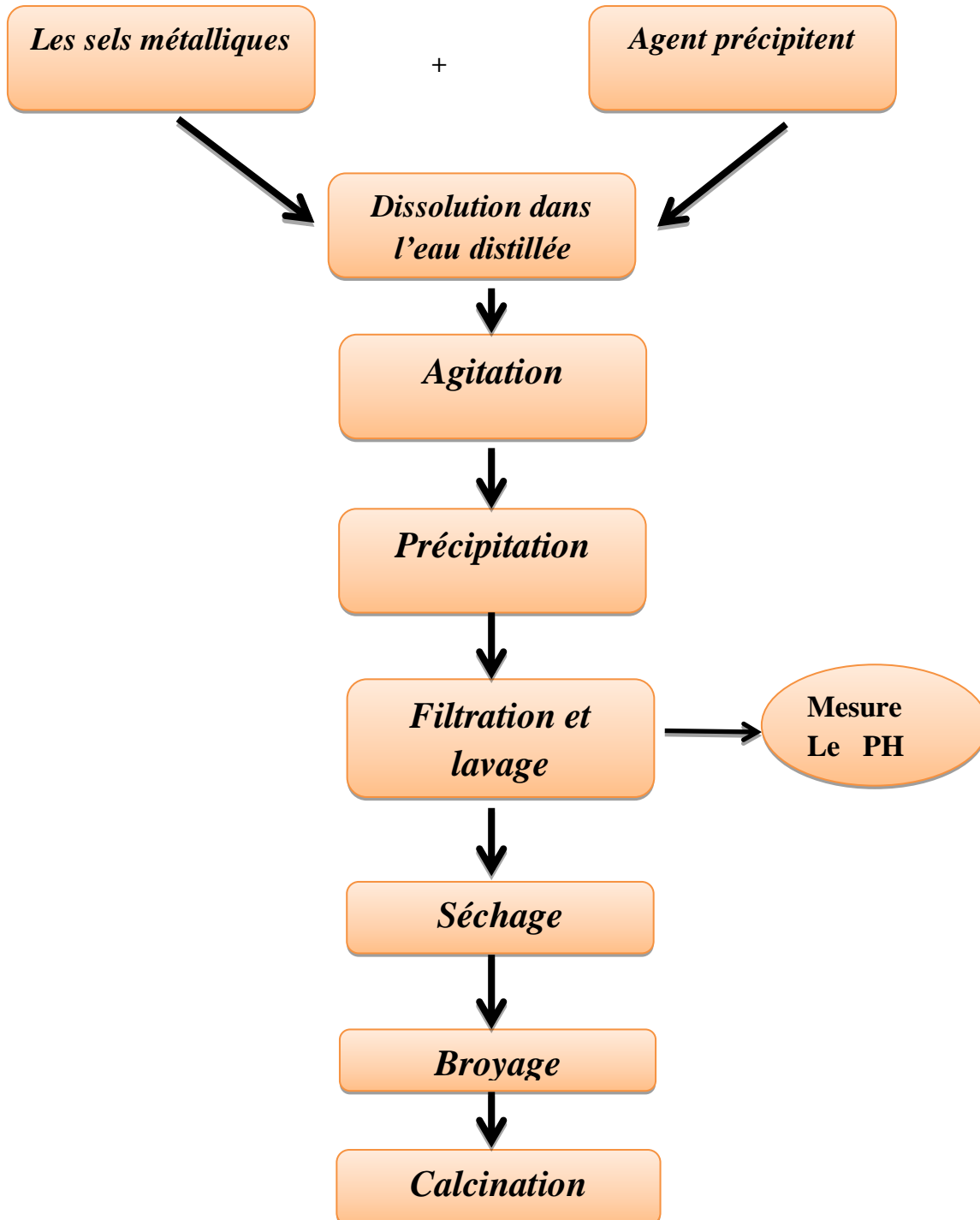
matériau Co précipité. Le ligand peut également jouer un rôle important dans la détermination de la limite de formation d'une solution solide [32].

I-6-1-1-9-Influence de la température sur la méthode Co précipitation :

La température de décomposition du précurseur est également un paramètre très important dans la méthode de Co précipitation notamment sur la nature du produit final. On obtient une phase pure après décomposition thermique. Cette température est très basse par rapport à celle à laquelle ce même composé monophasé est obtenu via une réaction à l'état solide ($\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) [32].

I-6-1-1-10-Les matières premières et les étapes de la synthèse Co précipitation :

Les matières premières et le protocole de la synthèse Co précipitation et démontrer dans l'organigramme suivante :



Organigramme sur la synthèse Co précipitation

a. les sels métalliques :**a.1.l'effet des sels métalliques dans la préparation de Grenat :**

Les poudres de Grenat LnAG peut être synthétisée directement par décomposition thermique d'un précurseur obtenu par précipitation de sels de nitrates évite la phase intermédiaire LnAP au cours de la décomposition du précurseur.

Palmero et al. [39].ont mis en évidence qu'une poudre de YAG peut être synthétisée directement par décomposition thermique d'un précurseur obtenu par précipitation de sels de nitrates tandis que l'utilisation de sels chlorure conduit à la formation de la phase intermédiaire YAP au cours de la décomposition du précurseur. Chiang et al. [40] font les mêmes observations lors de l'élaboration de YAG à partir de nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) et de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), en effet, lors de l'utilisation de précurseurs nitrates, la phase YAG est directement formée au cours de la calcination (à partir de 850 °C) tandis que pour des précurseurs sulfates, la formation de YAG passe par la formation de phases intermédiaires, YAM et YAP, et n'a lieu qu'à partir de 1000 °C. Afin d'obtenir du YAG sans phases secondaires, les sels métalliques doivent être introduits dans les proportions stœchiométriques en respectant le ratio Y:Al = 3:5.

b. Agent précipitant :

En utilise des solutions basiques comme : l'hydroxyde de sodium NaOH, Hydroxyde de potassium KOH, Ammonium hydrogène carbonate NH_4HCO_3 comme agent responsable de la précipitation.

On utilise le milieu basique concentré pour précipiter les ions réactifs. En outre, pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de pH, les réactifs sont ajoutés simultanément, à faible concentration, goutte à goutte au milieu basique sous agitation magnétique [41].

b.1.La déférence entre les deux agents précipitant NH_4HCO_3 et NH_4OH pour la synthèse de grenat d'aluminium de l'yttrium:

L'influence de la nature de l'agent précipitant sur l'aptitude des poudres synthétisées. Ils ont montré que du YAG synthétisé avec de l'hydrogencarbonate d'ammonium cristallise à 900 °C sans passer par une phase intermédiaire. En revanche, du YAG synthétisé avec de l'eau ammoniacale cristallise à 1000 °C en passant par la phase YAP. Les poudres synthétisées avec de l'hydrogencarbonate d'ammonium sont moins agglomérées (Forme géométrique régulière), et permettent d'obtenir des céramiques transparentes, ce qui n'est pas le cas des

poudres synthétisées avec l'eau ammoniacale ; la formation d'un gel lors de la précipitation dans les deux cas [42-10].





c. Filtration et lavage :

Le précipité obtenu lors de la première étape de précipitation est ensuite séparé du solvant puis lavé. La filtration n'a aucun rôle sur l'agglomération ou la pureté des poudres après synthèse, elle permet simplement de séparer le surnageant du précipité, Le lavage, quant à lui, permet l'élimination des groupements résiduels faiblement liés aux précipités tels que les ions carbonates, ammoniums, nitrates, ou encore les ions hydroxydes, le solvant utilisé lors du lavage pouvait avoir une influence sur l'agglomération des poudres synthétisées à partir de précurseurs . La taille moyenne des agglomérats après lavages [10].

Le choix de solvant utilisé ou couru de la filtration est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils).

d. Séchage :

Le précipité obtenu après filtration et lavage est ensuite séché. ont synthétisé des poudres par précipitation, la morphologie des poudres obtenu dépend de la méthode de séchage [10]. La méthode de séchage pouvant jouer un rôle sur la dispersion des poudres. Il Ya différentes méthodes:

-  Séchage par lyophilisation, sous vide.
-  Séchage à température ambiante, sous air.
-  Séchage à température donnée, sous air.
-  Séchage par étuve.

e. Calcination :

Les précipités ne sont souvent que des précurseurs de la phase oxyde recherchée et nécessitent donc d'être calcinés. La température et la durée de calcination jouent un rôle à la fois sur la nature des phases formées mais également sur l'agglomération des poudres. Une température minimale de calcination est nécessaire afin d'obtenir une poudre pur sans phases secondaires, cette température peut suivant la nature des sels métalliques et celle de l'agent précipitant .La calcination est généralement réalisée sous air ou on utilise un four, afin de permettre une homogénéisation en température de l'échantillon au cours du chauffage [10].

I-6-1-2-La méthode sol-gel :

I-6-1-2-1- Définition:

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique, y compris le verre et la céramique. Par ailleurs, le sol-gel permet d'obtenir des matériaux de grande pureté, homogénéité et morphologie contrôlable [43].

Le procédé sol-gel implique le passage de l'état d'un sol vers l'état d'un gel via un processus de gélification. Le sol est la dispersion de particules colloïdales dans un liquide, tandis que gel est un réseau rigide polymérique pouvant atteindre des dimensions macroscopiques.

Le procédé sol-gel est une méthode de production de matériaux solides qui implique la conversion de monomères en une solution colloïdale (sol) qui agit comme précurseur d'un réseau intégré (ou gel) de particules discrètes ou de polymères de réseau. La méthode est basée sur l'hydrolyse du précurseur (généralement un composé organométallique) suivie d'une condensation. Les avantages de cette méthode comprennent la facilité de mise en forme des matériaux en géométries complexes à l'état de gel, la synthèse de produits de haute pureté, un bon contrôle de la composition et des températures de travail relativement basses (200-600 °C). Malgré ses nombreux avantages, la technique sol-gel présente certaines limites, telles que le processus prend du temps, la difficulté de contrôler certains paramètres du matériau [44].

Le matériau final prend des formes très différentes : matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces.

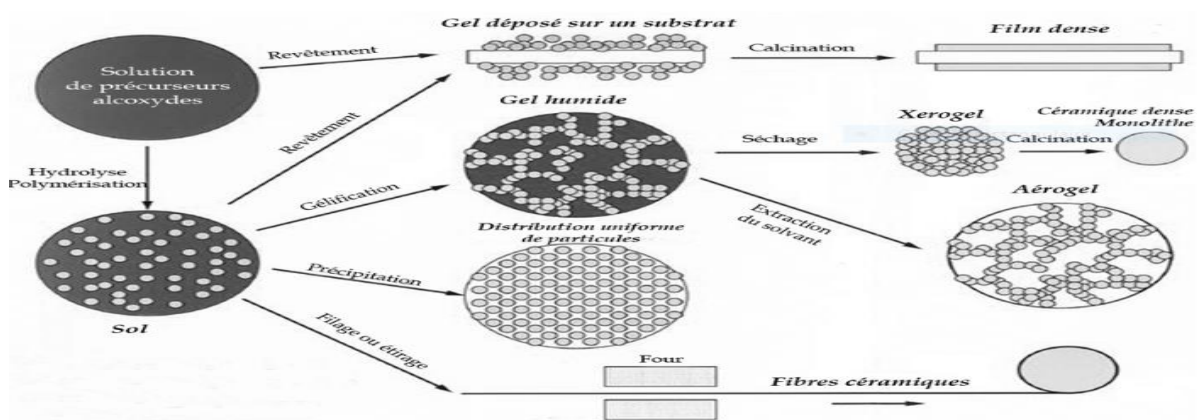


Figure I-11: différentes mises en forme permises par l'utilisation du procédé sol-gel[45].

I-6-2-La méthode de chimie solide « Synthèse par voie solide »:

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape décisive. Cette voie peut être présentée par deux méthodes [49]:

- La voie solide par calcination.
- La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide).

Chapitre II : Partie expérimentale

« Synthèse de Grenat par Co précipitation »

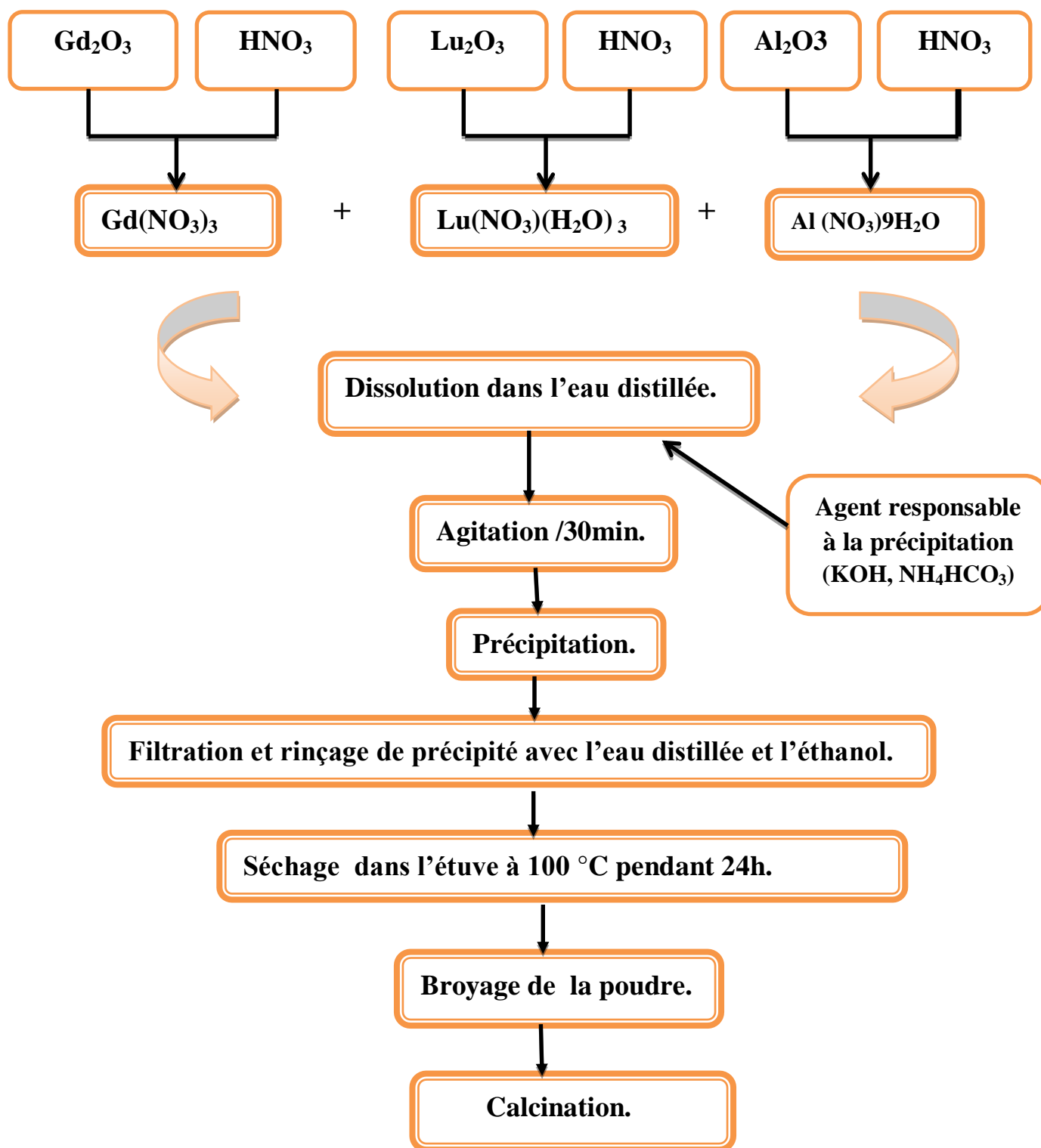
Introduction :

Ce chapitre est consacré à la présentation de la méthode Co précipitation pour préparation sous forme de poudre des matériaux Grenats $[(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3 Al_5O_{12}]$, $[(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3 Al_5O_{12}]$ non dopé en utilisant des différents agents précipitent.

Et pour étudier les structures Grenats sur la base de gadolinium et lutécium et étudier quelque propriété physique nous avons lancé la synthèse par la méthode Co précipitation.

En fait trois expériences :

- la préparation des sels métalliques (le nitrate de gadolinium et le nitrate de lutécium) à partir des Oxydes de lanthanide et l'acide nitrique.
- la préparation des grenats $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3 Al_5O_{12}$, $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3 Al_5O_{12}$ en utilisent solution NH_4HCO_3 comme agent responsable à la précipitation.
- la préparation des grenats $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3 Al_5O_{12}$ en utilisent solution KOH comme agent responsable à la précipitation.



Organigramme de synthèse $(\text{Gd Lu})_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12}$ par la méthode de Co précipitation.

II-1-Les produits utilisés :

Les produits chimiques utilisés dans la préparation des Grenat (Gd Lu)₃Al₅O₁₂ sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II-1: les produits utilisés pour la préparation des Grenats.

Produits.	Formule brute.	Pureté
Gd₂O₃	Oxyde de gadolinium.	(Philips, 99.99%).
Lu₂O₃	Oxyde de lutécium.	(Aldrich 99.99%).
Al₂O₃	Oxyde d'aluminium.	ILM Broyé du SAFFIR CRISTAL 99.999%
HNO₃	Acide nitrique.	69% (LOBA CHIMIE PVT.LTD(India))LASICOM
Gd(NO₃)₃	Nitrate de gadolinium.	Préparer au laboratoire LASICOM
Lu(NO₃)₃ (H₂O)₃	Nitrate de lutécium hydraté.	Préparer au laboratoire LASICOM
Al(NO₃)₃ 9H₂O	Nitrate d'aluminium.	Préparer au laboratoire Chimie de procédé.
NH₄HCO₃	Hydrogénocarbonate d'ammonium.	98.5%(BIOCHEM Chemopharma (France)).LASICOM
KOH	Hydroxyde de potassium.	LASICOM.

II-2-Matériel utilisé :**a. Mortier**

Pour broyer les produits chimiques solides et concassage les solides en petite morceaux avec ce mortier et pilon en agate .le mortier en agate avec le pilon présentent une surface lisse, dense et dure. La structure très fine de l'agate (99,9 % SiO₂) permet une action sans contamination.



La FigureII-1 : mortier et pilon en agate.

b. Creuset

Les creusets en alumine sont généralement utilisés pour la calcination (jusqu'à 1700C°). Ces creusets sont réutilisables elle augmente la sensibilité, éliminer toute les interaction entre l'échantillon et le creuset , contenance en Al_2O_3 99.7%.

c. Balance :

Pour Peser les poudres, nous avons utilisé une balance électronique de précision 3 chiffres après la virgule de type de Sertorius Basic



La FigureII-2 : La balance de type Sertorius Basic.

d. L'étuve :

L'étuve utilisée est 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



La Figure II- 3:Étuve de type CARBOLITE PF 60

e. Four cylindrique de type CARBOLITE

Le four utilisé est un four tubulaire résistif de marque CARBOLITE. 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.



La Figure II- 4: Four cylindrique de type CARBOLITE

f. Le four à moufle de type CARBOLITE :

Le four à moufle de type carbolite, est un four remet au laboratoire LASICOM de l'USDB saad dahleb, qui fonctionne sous une tension à 380V, il comporte ; une 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,1500°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.



La Figure II- 5:Four a moufle de type CARBOLITE

g. Ph mètre de type OHAUS :

Le pH-mètre est généralement constitué d'un boîtier électronique permettant l'affichage de la valeur numérique du pH et d'une sonde de pH constituée d'une électrode de verre permettant la mesure et d'une électrode de référence. Son fonctionnement est basé sur le rapport qui existe entre la concentration en ions H_3O^+ (définition du pH) et la différence de potentiel électrochimique qui s'établit dans le pH-mètre une fois plongé dans la solution étudiée.

Celui-ci est constitué de deux électrodes, l'une standard dont le potentiel est constant et connu (appelée électrode de référence), l'autre à potentiel variable (fonction du pH, appelée électrode de verre). Ces deux électrodes peuvent être combinées ou séparées.

Le pH-mètre est étalonné avant chaque campagne de mesures avec deux solutions tampon. Selon les mesures à effectuer, on étalonne par exemple par une solution de pH=7 puis par une solution de pH=4 pour faire des mesures en milieu acide, ou par une solution de pH=7 puis une solution de pH=10 pour des mesures en milieu basique.



La Figure II- 6: Ph mètre de type OHAUS

h. Agitateur magnétiques de type Labtech :

C'est un agitateur magnétique et chauffage au même temps (vitesse : 60-1500rpm)
(Température : +380°C).

Un agitateur est un élément d'une unité de procédé ayant pour but d'assurer l'homogénéisation d'un milieu (homogénéisation du point de vue des composants du milieu et/ou de la température).



La Figure II-7: Agitateur magnétiques de type Labtech

i. Autre matériel :

La Figure II-8: bécher



La Figure II-9 : spatule



La Figure II-10: Nacelle



La Figure II-11:épiprouvette

II-3-la préparation des sels métalliques (le nitrate de gadolinium et le nitrate de lutécium) à partir des Oxydes de lanthanide et d'aluminium.

II-3-1-Détermination des masses des réactifs utilisées :

II-3-1-1-Pour la préparation de nitrate de gadolinium $Gd(NO_3)_3$:

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

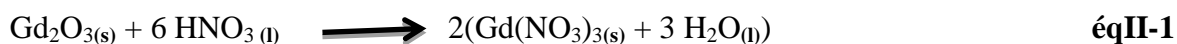


Tableau II-2 : Tableau d'avancement pour la réaction chimique de nitrate de gadolinium.

Equation de réaction		$Gd_2O_{3(s)} + 6 HNO_{3(l)} \longrightarrow 2(Gd(NO_3)_3(s) + 3 H_2O(l))$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière en mol			
		$n(Gd_2O_3)$	$n(HNO_3)$	$n(Gd(NO_3)_3)$	$n(H_2O)$
Etat initial $t=0$	$X = 0$	a	b	0	En abondance
Etat intermédiaire t	X	a-X	b-6X	X	En abondance
Etat final à $t= t_f$	X_f	0	0	X_f	En abondance

D'après le tableau d'avancement:

Eq01: $a - X = 0 \rightarrow a = X$

d'après les deux équations :

Eq02: $b - 6X = 0 \rightarrow b = 6X \rightarrow X = \frac{b}{6}$

$a = \frac{b}{6}$

$a = 1\text{mol}$

$b = 6\text{mol}$

$n = \frac{m}{M} = c.v$



$m = n.M$

$a = X = n$

$$\frac{a}{1} = \frac{b}{6}$$

Pour 10 g :

- $Gd_2(NO_3)_3$:

$$n_{Gd_2(NO_3)_3} = \frac{m}{M_{Gd_2(NO_3)_3}} = \frac{10}{343.26} = 0.029 \text{ mol} = X$$

$$M_{Gd(NO_3)_3} = 343.26 \text{ g/mol}$$

$$X = 0.029 \text{ mol}$$

nombre de mole de $Gd_2(NO_3)_3$

Gd_2O_3 : (a=X : nombre de mol)

$a = 0.029 \text{ mol} * 362.5 \text{ g/mol} = 10.5605 \text{ g}$ \longrightarrow pour avoir la masse de d'oxyde de Gadolinium Gd_2O_3 .

$$M_{Gd(NO_3)_3} = 343.26 \text{ g/mol.}$$

$$M_{Gd_2O_3} = 362.5 \text{ g/mol}$$

$$m_{Gd_2O_3} = 10.5605 \text{ g}$$

La masse d'oxyde de Gadolinium Gd_2O_3 :

- HNO_3 :

$$b = 6 \text{ mol} * a = 6 \text{ mol} * X = 0.174 \text{ mol} = n = \frac{m}{M} = 0.174 \text{ mol.}$$

$$M_{HNO_3} = 63.01 \text{ g/mol.}$$

$$m = M_{\text{g/mol}} * n_{\text{mol}}$$

La masse de l'acide nitrique HNO_3 :

$$m_{HNO_3} = 0.174 \text{ mol} * 63.01 \text{ g/mol}$$

$$m_{HNO_3} = 10.963 \text{ g}$$

La masse volumique : $\rho = 1.41 \text{ g/mol}$

$$\rho = \frac{m}{v}$$

$$V = \frac{m}{\rho}$$

Pour : 1 ml \longrightarrow 1.41 g

V \longrightarrow 10.963 g

$$V = \frac{1\text{ml} \cdot 10.963\text{g}}{1.41\text{g}} = 7.775\text{ ml}$$

- Pour HNO_3 :

La pureté 69% \longrightarrow $\frac{7.775\text{ ml}}{69\%} = 11.2608\text{ ml}$

- Le volume de HNO_3 : 11.2608 ml

Premièrement on a fait le calcul pour 10 g mais la quantité est plus grande, donc on va faire réduire les quantités :

- Pour Gd_2O_3 :

Calcule pour 3 g :

$$10.56\text{ g} \longrightarrow 10\text{ g } m_{\text{Gd}_2\text{O}_3} = \frac{10.56\text{g} \cdot 3\text{ g}}{10\text{ g}} = \text{3.168 g}$$

$$m \longrightarrow 3\text{ g}$$

- Pour le volume HNO_3 :

$$11.2608\text{ml} \longrightarrow 10\text{ g } V_{\text{HNO}_3} = \frac{11.26\text{ml} \cdot 3\text{ g}}{10\text{ g}} = \text{3.378ml}$$

$$V \longrightarrow 3\text{ g}$$

En va exprimer le volume en masse :

$$1\text{ml} \longrightarrow 1.41\text{g } m_{\text{HNO}_3} = 11.2608\text{ml} \cdot 1.41\text{g} = \text{15.8777g}$$

$$11.2608\text{ml} \longrightarrow m$$

Pour 3g :

$$X \longrightarrow 3.378\text{ ml } X = \frac{1.42\text{g} \cdot 3.378\text{ml}}{1\text{ml}} = \text{4.75298g}$$

$$1.42\text{g} \longrightarrow 1\text{ml}$$

II-3-1-2-Pour la préparation de nitrate de lutécium $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$:

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

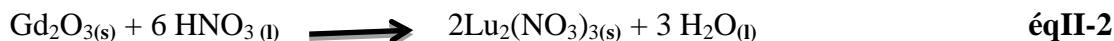


Tableau II-3 : Tableau d'avancement pour la réaction chimique de nitrate de lutécium.

Equation de réaction		$\text{Lu}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 \text{HNO}_3(\text{l}) \longrightarrow 2\text{Lu}_2(\text{NO}_3)_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$			
Etat du système	avancement (mol)	Quantités de matière en mol			
		$n(\text{Gd}_2\text{O}_3)$	$n(\text{HNO}_3)$	$n(\text{Lu}_2(\text{NO}_3)_3)$	$n(\text{H}_2\text{O})$
Etat initial $t=0$	$X = 0$	a	b	0	En abondance
Etat intermédiaire t	X	$a-X$	$b-6X$	X	En abondance
Etat final à $t= t_f$	X_f	0	0	X_f	En abondance

D'après le tableaux d'avancement:

Eq01: $a - x = 0 \rightarrow a = x$

Eq02: $b - 6x = 0 \rightarrow b = 6x \rightarrow x = \frac{b}{6}$

d'après les deux équations :

$$a = \frac{b}{6}$$

$$n = \frac{m}{M} = c.v$$

$$m = n.M$$

Pour 10 g :

- $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$:

$$n \text{ Lu}(\text{NO}_3)_3 = \frac{m}{M_{\text{Lu}(\text{NO}_3)_3}} = \frac{10}{360.982} =$$

$$\boxed{0.02770 \text{ mol}}$$

$$M_{\text{Lu}(\text{NO}_3)_3} = 360.982 \text{ g/mol.}$$

- Lu_2O_3 :

$$a=0.02770 \text{ mol} \cdot 397.932 \text{ g/mol} = 11.02359 \text{ g}$$

$$M_{\text{Lu}_2\text{O}_3}=397.932 \text{ g/mol}$$

La masse d'oxyde de lutécium Lu_2O_3 :

$$m = 11.02359 \text{ g}$$

Calcule pour une masse totale de Lu_2O_3 de 3 g :

$$\begin{array}{ccc}
 11.02359 \text{ g} & \longrightarrow & 10 \text{ g} \\
 m & \longrightarrow & 3 \text{ g}
 \end{array}
 \quad \longrightarrow \quad
 m = \frac{11.02359 \text{ g} + 3 \text{ g}}{10 \text{ g}}$$

$$m = 3.30705 \text{ g}$$

Pour l'acide nitrique HNO_3 , et d'après l'équation de synthèse :

- On prend le même volume.
- Pour le calcul de synthèse la même que Gd_2O_3 avec l'acide nitrique.

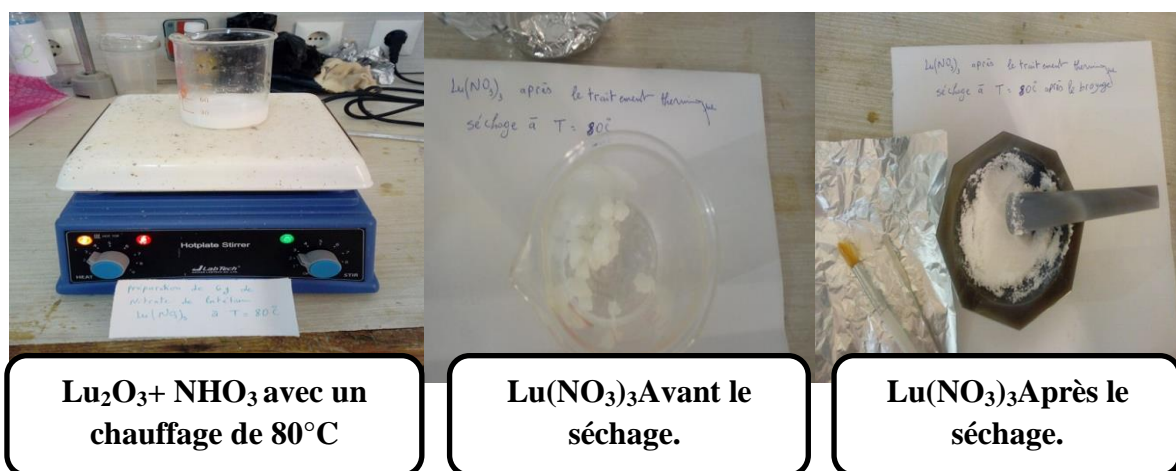
$$V_{\text{HNO}_3} = 3.378 \text{ ml}$$

Tableau II- 4: Tableau des masses des réactifs utilisées dans la préparation des nitrates.

	La masse pour 10g	La masse pour 3 g
Gd_2O_3	10.5605g	3.168g
Lu_2O_3	11.02359g	3.30705g
HNO_3	15.8777g	4.75298g

Le $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$ et Lu) ont été préparées en dissolvant les oxydes correspondants Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , avec une quantité appropriée d'acide nitrique HNO_3 pur chaud avec un chauffage de 80°C , après en va les sécher dans l'étuve pendons 24 H.

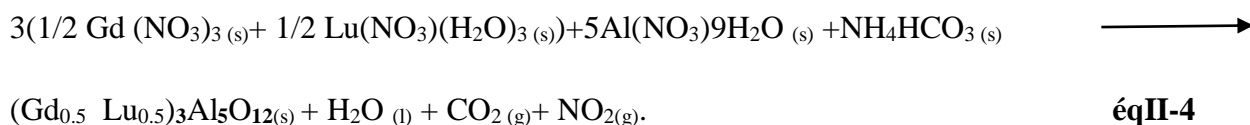
Nous avons récupéré les produits, Finalement nous broyons les poudres de couleur blanche est mettre dans une boîte pour la synthèse de grenats $(\text{GdLu})_3 \text{Al}_5\text{O}_{12}$.



La FigureII-12: Lu(NO₃)₃ pendant et après le traitement thermique 80°C et avant et après le séchage.

II-4-la préparation des Grenats (Gd_{0.7}Lu_{0.3})₃ Al₅O₁₂ et (Gd_{0.8}Lu_{0.2})₃Al₅O₁₂ on utilise NH₄HCO₃ Comme agent responsable à la précipitation.

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



II-4-1-Détermination des masses des réactifs utilisées :

II-4-1-1-Pour la préparation de composé Grenat (Gd_{0.7}Lu_{0.3})₃Al₅O₁₂ :

Pour : 1 mol de la matière. \longrightarrow La masse molaire de la matière.

TableauII-5 : Tableau qui contient les masses molaires et les concentrations de chaque matière première.

Le composé	La masse molaire	La concentration	Reference
Gd(NO ₃) ₃	M= 343.26g/mol	C=0.075mol/l	[25].
Lu(NO ₃)(H ₂ O) ₃	M= 415.0273g/mol	C=0.075mol/l	[25].
Al(NO ₃) ₉ H ₂ O	M= 375.116g/mol	C=0.125mol/l	[25].
NH ₄ HCO ₃	M= 79.056g/mol	C=2mol/l	[25].

a. Pour le Nitrate de Gadolinium Gd(NO₃)₃ :

$$1 \text{ mol} \longrightarrow 343.26 \text{ g}$$

$$0.075 \text{ mol} \longrightarrow m_{\text{Gd(NO}_3)_3}$$

$$m_{\text{Gd(NO}_3)_3} = 0.075 * 343.26 / 1 = 25.7445 \text{ g}$$

cette masse est pour un volume de 1000ml

maintenant pour un volume de 200 ml nous avons :

$$25.7445 \text{ g} \longrightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$m_{\text{Gd(NO}_3)_3} \longrightarrow 200 \text{ ml}$$

$$m_{\text{Gd(NO}_3)_3} = 25.75445 * 200 / 1000 = 5.15089 \text{ g}$$

$$m_{\text{Gd(NO}_3)_3} = 5.1589 * 0.7 = 3.1223 \text{ g}$$

b. Pour le Nitrate de Lutécium hydrate $\text{Lu(NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$:

$$1 \text{ mol} \longrightarrow 415.0273 \text{ g}$$

$$0.075 \text{ mol} \longrightarrow m_{\text{Lu(NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3}$$

$$m_{\text{Lu(NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3} = 415.0273 * 0.075 / 1 = 31.1227 \text{ g}$$

$$31.1227 \text{ g} \longrightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$m_{\text{Lu(NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3} \longrightarrow 200 \text{ ml}$$

$$m_{\text{Lu(NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3} = 31.1227 * 200 / 1000 = 6.2245 \text{ g}$$

$$m_{\text{Lu(NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3} = 6.2245 * 0.3 = 1.8673 \text{ g}$$

c. Pour Nitrate d'Aluminium Nonahydrate $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$:

$$1 \text{ mol} \longrightarrow 375.116 \text{ g}$$

$$0.125 \text{ mol} \longrightarrow m_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$$

$$m_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 375.116 * 0.125 / 1 = 46.8895 \text{ g}$$

$$46.8895 \text{ g} \longrightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$m_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \longrightarrow 200 \text{ ml}$$

$$m_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 46.8895 * 200 / 1000 = 9.3779 \text{ g}$$

d. Pour l'Hydrogène Carbonate d'aluminium NH_4HCO_3 :

$$1 \text{ mol} \longrightarrow 79.056 \text{ g}$$

$$2 \text{ mol} \longrightarrow m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}}$$

$$m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}} = 79.056 * 2 / 1 = 158.112 \text{ g}$$

$$158.112 \text{ g} \longrightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}} \longrightarrow 200 \text{ ml}$$

$$m_{\text{Al}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}} = 158.112 * 200 / 1000 = 31.6224 \text{ g}$$

II-4-1-2-Pour la préparation de composé Grenat ($\text{Gd}_{0.8} \text{Lu}_{0.2}$) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:

a. Pour le Nitrate de Gadolinium $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$:

$$1 \text{ mol} \longrightarrow 343.26 \text{ g}$$

$$0.075 \text{ mol} \longrightarrow m_{\text{Gd}(\text{NO}_3)_3}$$

$$m_{\text{Gd}(\text{NO}_3)_3} = 0.075 * 343.26 / 1 = 25.7445 \text{ g}$$

$$25.7445 \text{ g} \longrightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$m_{\text{Gd}(\text{NO}_3)_3} \longrightarrow 200 \text{ ml}$$

$$m_{\text{Gd}(\text{NO}_3)_3} = 25.7445 * 200 / 1000 = 5.15089 \text{ g}$$

$$m_{\text{Gd}(\text{NO}_3)_3} = 5.15089 * 0.8 = 4.11912 \text{ g}$$

b. Pour le Nitrate de Lutécium hydrate $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$:

$$1 \text{ mol} \longrightarrow 415.0273 \text{ g}$$

$$0.075 \text{ mol} \longrightarrow m_{\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3}$$

$$m_{\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3} = 415.0273 * 0.075 / 1 = 31.1227 \text{ g}$$

$$31.1227 \text{ g} \longrightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$m_{\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3} \longrightarrow 200 \text{ ml}$$

$$m_{\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3} = 31.1227 * 200 / 1000 = 6.2245 \text{ g}$$

$$m_{\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3} = 6.2245 * 0.2 = 1.2449 \text{ g}$$

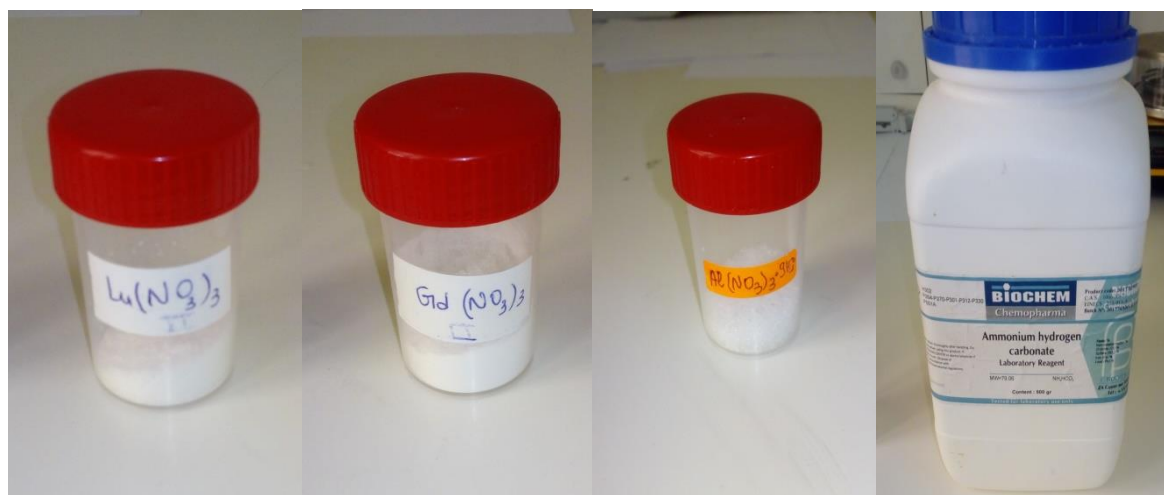
Ces matériaux est une grande quantité, nous le divisions donc par deux :

Tableau II-6: les masses de la matière première par gramme.

	$(\text{Gd}_{0.7} \text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$(\text{Gd}_{0.8} \text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	1.56155g	2.05956g
$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$	0.93365g	0.62245g
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	4.688g	4.688g
NH_4HCO_3	15.8112g	4.75298g

II-4-2-Les produits utilisés pour la préparation de Grenat :

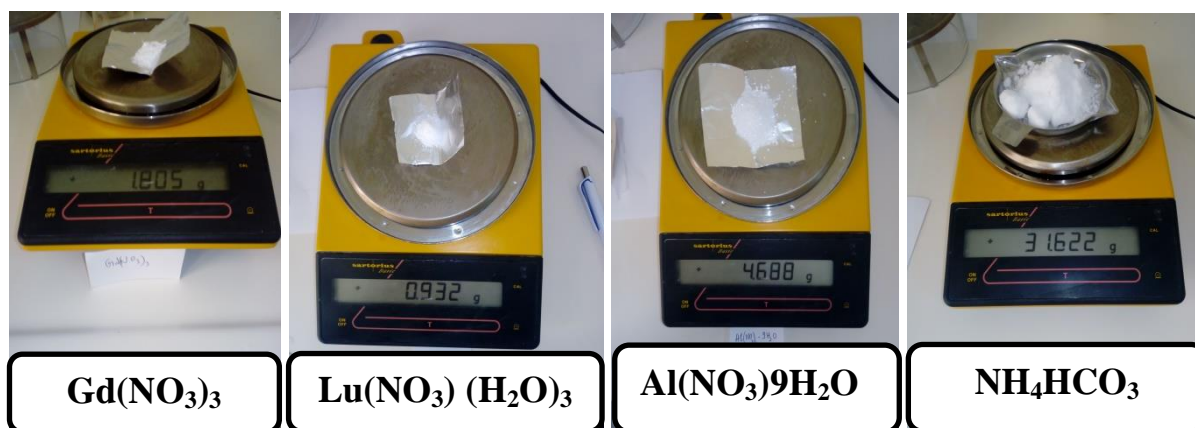
Les produits chimiques utilisés dans la préparation de grenat sont présentés dans **La FigureII-13** suivant



La FigureII-13 : Les produits $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NH_4HCO_3

a. La 1^{ère} étape : La préparation des matières premières.

Pesée avec précision les matières premières $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NH_4HCO_3 nous avons utilisé le papier aluminium et la nacelle pour peser les poudres.



La Figure II-14 : La pesée des matières premières à l'aide d'une balance.

b. La 2^{ème} étape : La préparation d'agent précipitant « La solution de l'hydrogencarbonate d'ammonium » :

On va prendre $m=31.62\text{g}$ de l'hydrogencarbonate d'ammonium poudre et nous l'avons mis dans le bécher et en ajout l'eau distillé après en va mélanger avec une spatule.

En mettre ce mélange dans une fiole de 200ml et en ajoute l'eau distillé jusqu'à le trié jugé.

Le mélange (l'hydrogencarbonate d'ammonium poudre +eau distillé) très froid parce que il est endothermique absorbé la chaleur.



La FigureII-15: la préparation de la solution agent précipite.

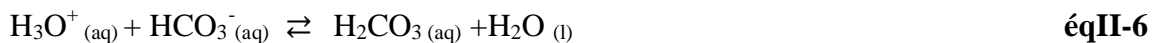
Nous prenons la fiole qui contient de $V=200\text{ml}$ de la solution agent précipitant et mettons le Barreaux magnétique à l'intérieur en mettre sur l'agitateur magnétique pendant quelque minute Pour dissoudre la poudre l'hydrogencarbonate d'ammonium.

c. La 3^{ème} étape :

En mettre dans un bécher un volume de 100 ml de la solution l'hydrogencarbonate d'ammonium et en ajoute 1.56115g de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ et 0.93365g de $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$, 4.688g de

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Lorsque en verse les matière première [$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] dans le bécher qui contient l'agent précipitant on observe formation des bulles C'est 'adire il Ya dégagement de gaz CO_2 .

Les réactions qui montrent le dégagement de gaz :



Après en lasse le mélange sous l'agitation pendent 30 min.



La Figure II-16 : préparation de mélange { la solution l'hydrogénocarbonate d'ammonium + [$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] }.

d. La 4^{émé} étape «La filtration et lavage» :

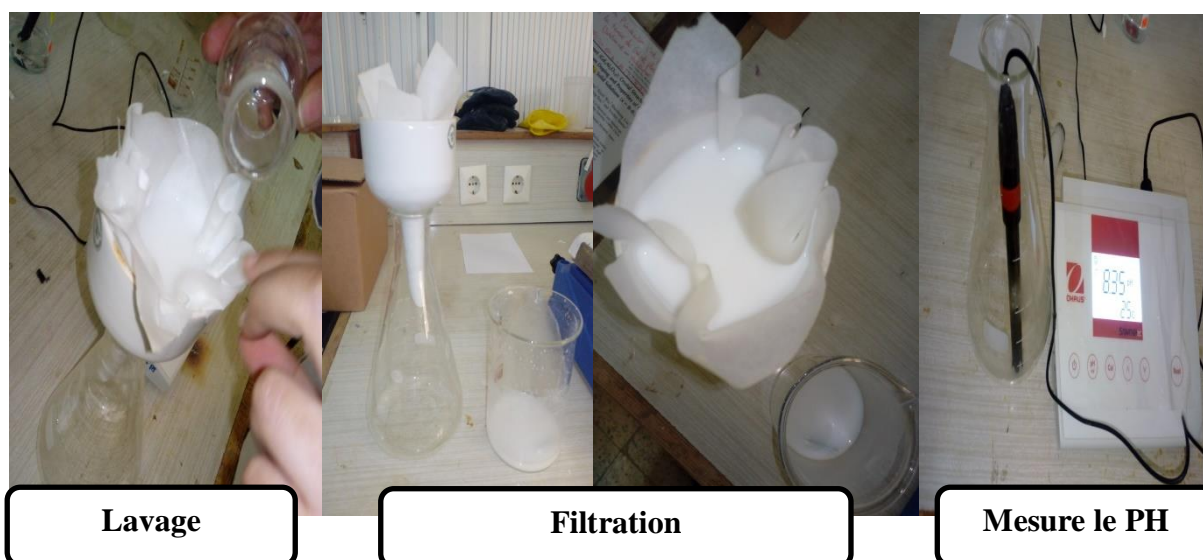
Le mélange obtenu après l'agitation magnétique est ensuite séparé du solvant, lavé quatre fois avec l'eau distillée et rincé une fois avec l'éthanol.

Le rinçage au l'éthanol permet d'entraîner l'excès d'eau contenu dans le précipité, c'est en quelque sorte un pré séchage.

Après chaque lavage en mesure le PH, les résultats de PH elle est montrée sur le **Tableau II-7**.

Tableau II-7 : l'évolution de PH et le solvant de lavage.

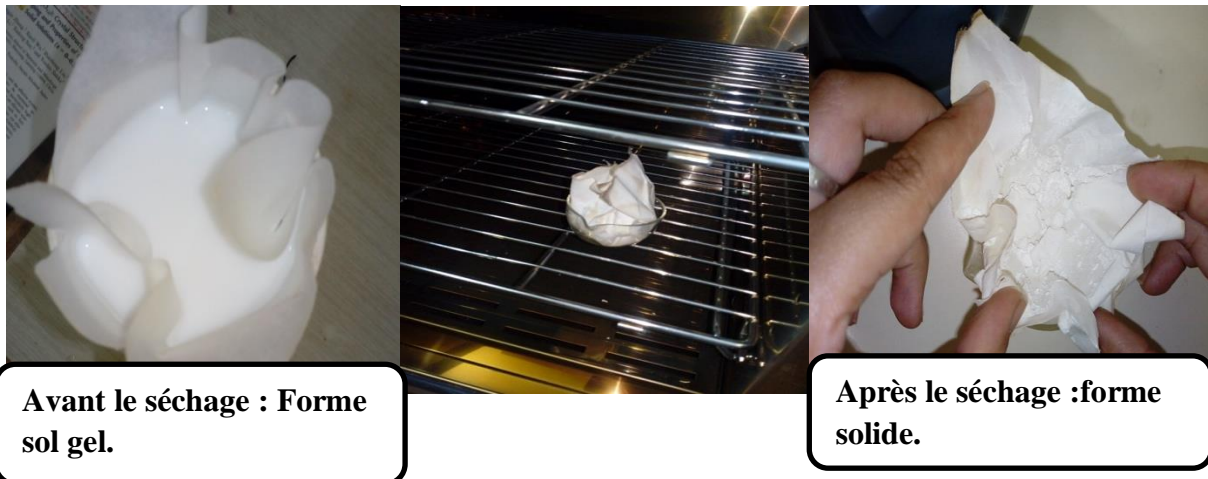
	1 ^{er} lavage.	2 ^{eme} lavage.	3 ^{eme} lavage.	4 ^{eme} lavage.	Rinçage.
Solvant de lavage	l'eau distillée.	l'eau distillée.	l'eau distillée.	l'eau distillée.	Ethanol.
PH	8.08	8.34	8.40	8.48	8.55



LaFigureII-17 : Les étapes de lavage et filtration.

e. La 5^{ème} étape «Le Séchage »:

Le précipité obtenu après filtration et lavage est séché on utilisant l'étuve à $T=100C^{\circ}$ pendant 24H, la poudre séchée à l'étuve est plus agglomérée et moins fin de couleur blanc, ainsi réalisé est mis dans un mortier pour bien broyé, après en la pesée (2.03g).



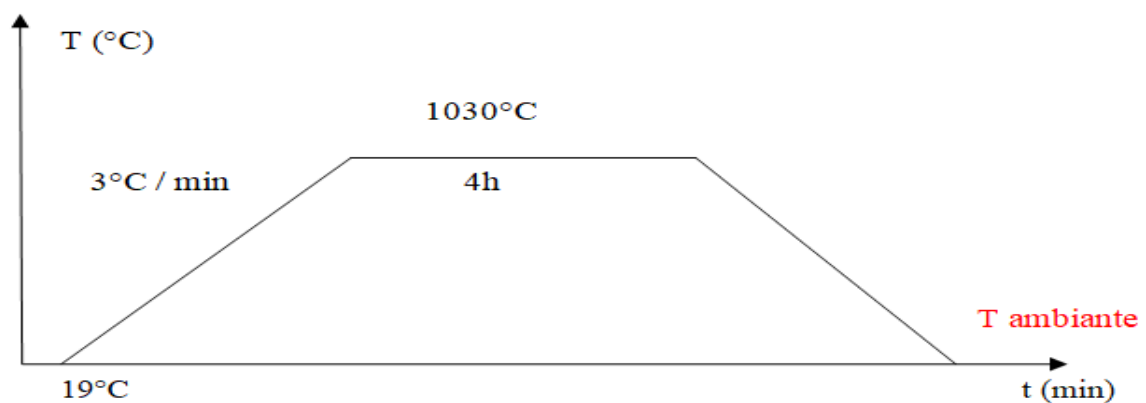
La FigureII-18: l'étape de séchage.

f. La 6^{ème} étape « La Calcination » :

Elle a placée dans le four à une température de 1030°C , nous réglons aussi la rampe à $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, après nous lançons la synthèse à une température de 1030°C pendant 4 heures.

La température et la durée de calcination jouent un rôle à la fois sur la nature des phases formées mais également sur l'agglomération des poudres.

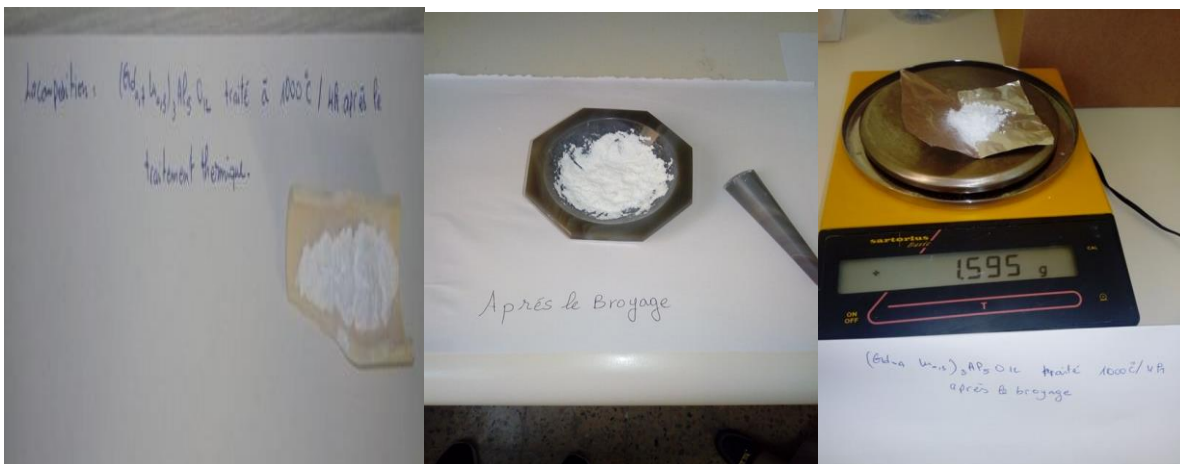
Après le refroidissement, nous avons récupéré le produit en poudre, finalement nous avons broyé et pesé la poudre (1.595g) qui porte de couleur blanche, on prend une quantité pour l'analyse DRX et l'analyse thermique.



La Figure II-19: Graphe qui montre la calcination pour la préparation de $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.



La Figure II-20: l'étape de calcination.



La Figure II-21: l'étape après calcination.

C'était prévue de préparer de Grenats $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3 Al_5O_{12}$ avec agent précipitant NH_4HCO_3 mais en n'a pas peut le réaliser.

II-5-la préparation des Grenats $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3 Al_5O_{12}$ en utilisant une solution KOH comme agent responsable à la précipitation.

La préparation des grenats $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3 Al_5O_{12}$ les mêmes étapes que la 2^{ème} L'expérience en changeons uniquement l'agent responsable à la précipitation en utilise KOH a la place de NH_4HCO_3 .

II-6-Techniques de caractérisation :

Les techniques d'analyse ont pour but de déterminer la composition d'un échantillon et d'avoir les propriétés structurales de constituant. Cette partie rappelle le principe des différentes méthodes d'analyse qui sont à notre disposition et montre comment elles permettent, dans certaines conditions simplifiées, de mesurer les paramètres physiques.

II-6-1-Diffraction des rayons X (DRX):

La découverte des rayons X était un évènement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal [47], il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

II-6-2-Loi de Bragg :

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple: si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (ou « distance interréticulaire »), alors les interférences sont constructives si

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad \text{éqII-8}$$

Où d_{hkl} : est la moitié de la déviation

n : est un nombre entier appelé « ordre de diffraction ».

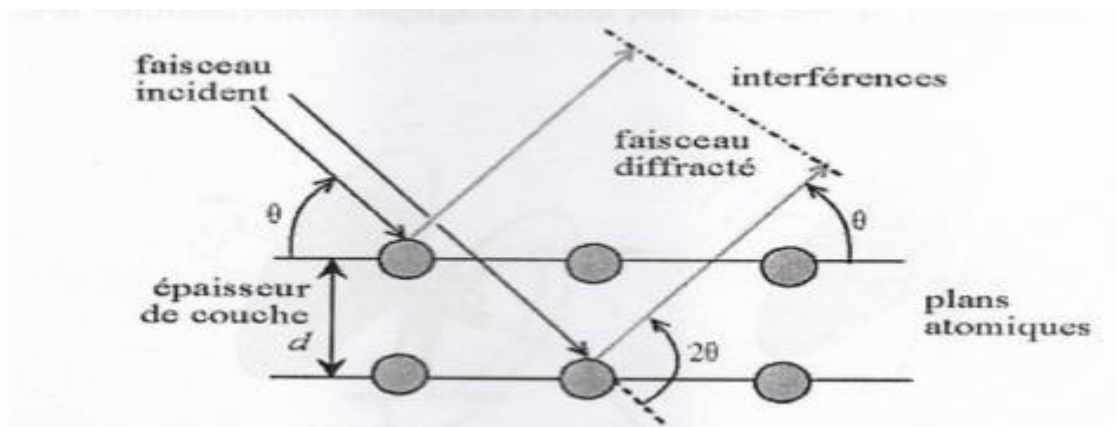
λ : est la longueur d'onde des rayons X (souvenez-vous que l'on travaille en monochromatique). C'est la loi de Bragg.

La distance interarticulaire de système cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{éqII-9}$$

a = paramétré de maille.

(hkl) : plan réticulaire.

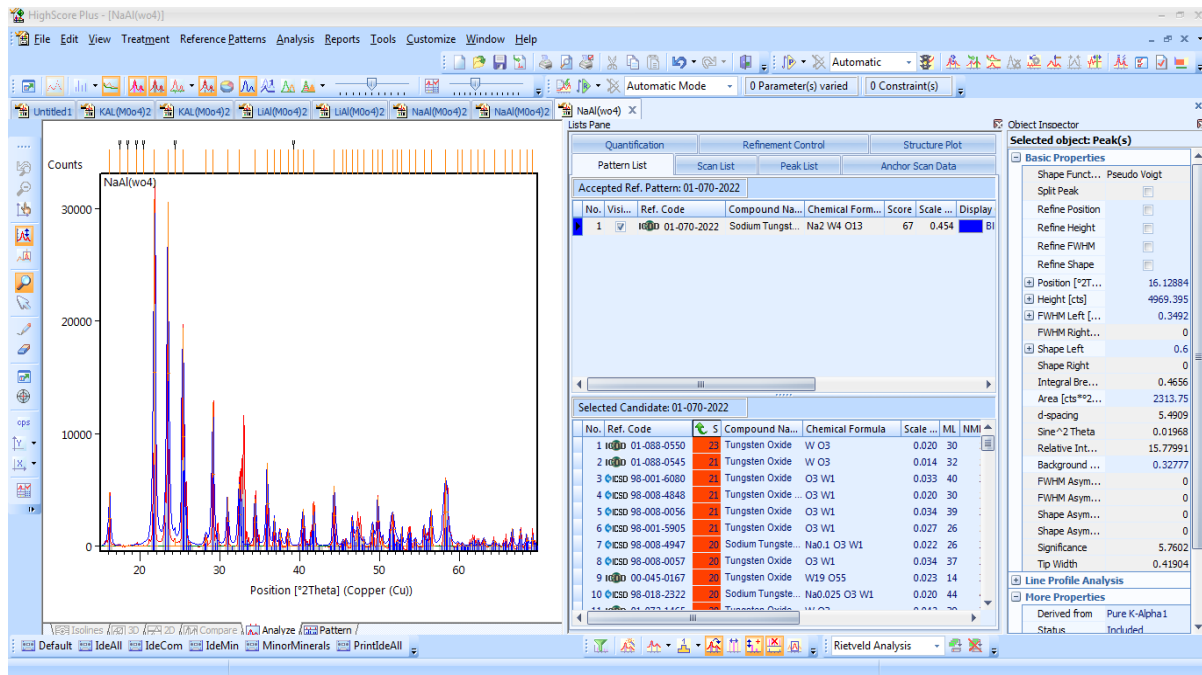


La Figure II-22: Schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices.

II-6-3-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 FigureII-23** 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[5].



La Figure II-23 : Exemple d'un traitement du spectre DRX par logiciel High Scor Plus[5].

Chapitre III :

Résultats et Discussion

Introduction :

L'objectif principal de ce chapitre est d'explorer les résultats de caractérisation structurale, par la (DRX) des matériaux étudiés:

Les nitrates de lanthanides: $Gd(NO_3)_3$, $Lu(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_3$ et les Grenats : $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3Al_5O_{12}$ ($Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ les caractérisations exploitent ces matériaux en tenant compte des deux paramètres : la température, l'agent précipitant .

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 des données par l'utilisation du programme X'Pert High Score 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.

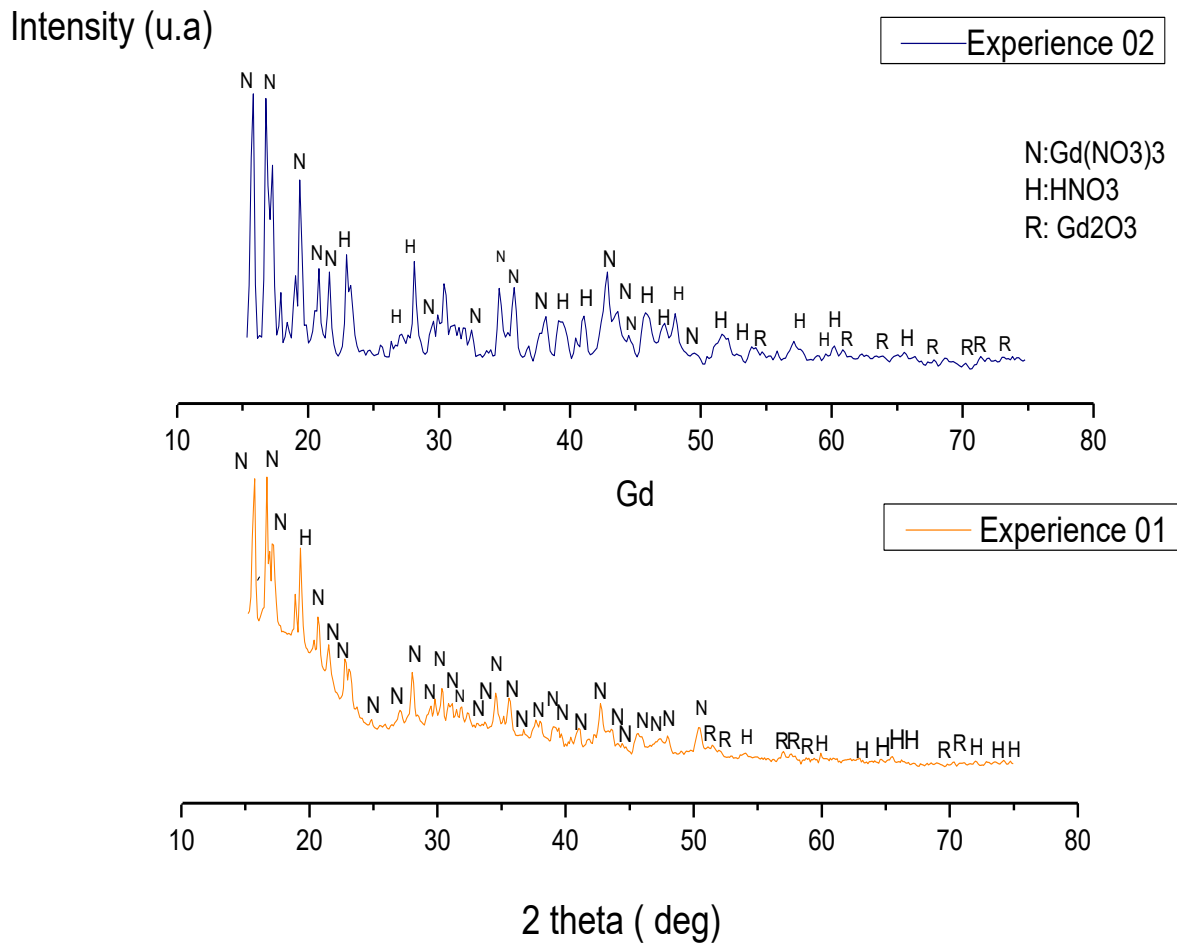
III-1-2- Résultats par Analyse des spectres DRX:**III-1-2-1-le composé $Gd(NO_3)_3$:**

La **Figure-III.1** présente les spectres de DRX de système $Gd(NO_3)_3$ après une synthèse de l'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 et acide nitrique HNO_3 . Ils présentent une évolution de la phase $Gd(NO_3)_3$. (Les 02 spectres ont même caractère, ils présentent les mêmes phases : en fait 02 préparations avec les mêmes conditions parce que la quantité de la première préparation est insuffisante).

L'indexation des spectres DRX de ce composé a été effectuée par le logiciel X'pert Highscore Report, le composé est monophasé $Gd(NO_3)_3(N)$ avec des traces très faibles de $Gd_2O_3(R)$, $HNO_3(H)$.

L'apparition du Nitrate de gadolinium(N), par rapport à l'oxyde de gadolinium (R), de l'acide nitrique(H), est très claire, dans lequel nous pouvons remarquer, que la majorité des phases les plus intenses sont Nitrate de gadolinium $Gd(NO_3)_3$.

C'est-à-dire que la phase de nitrate de gadolinium préparé a été obtenue par un mélange de Gd_2O_3 et HNO_3 .



La Figure-III.1 : Spectre de DRX, de Gd(NO₃)₃.

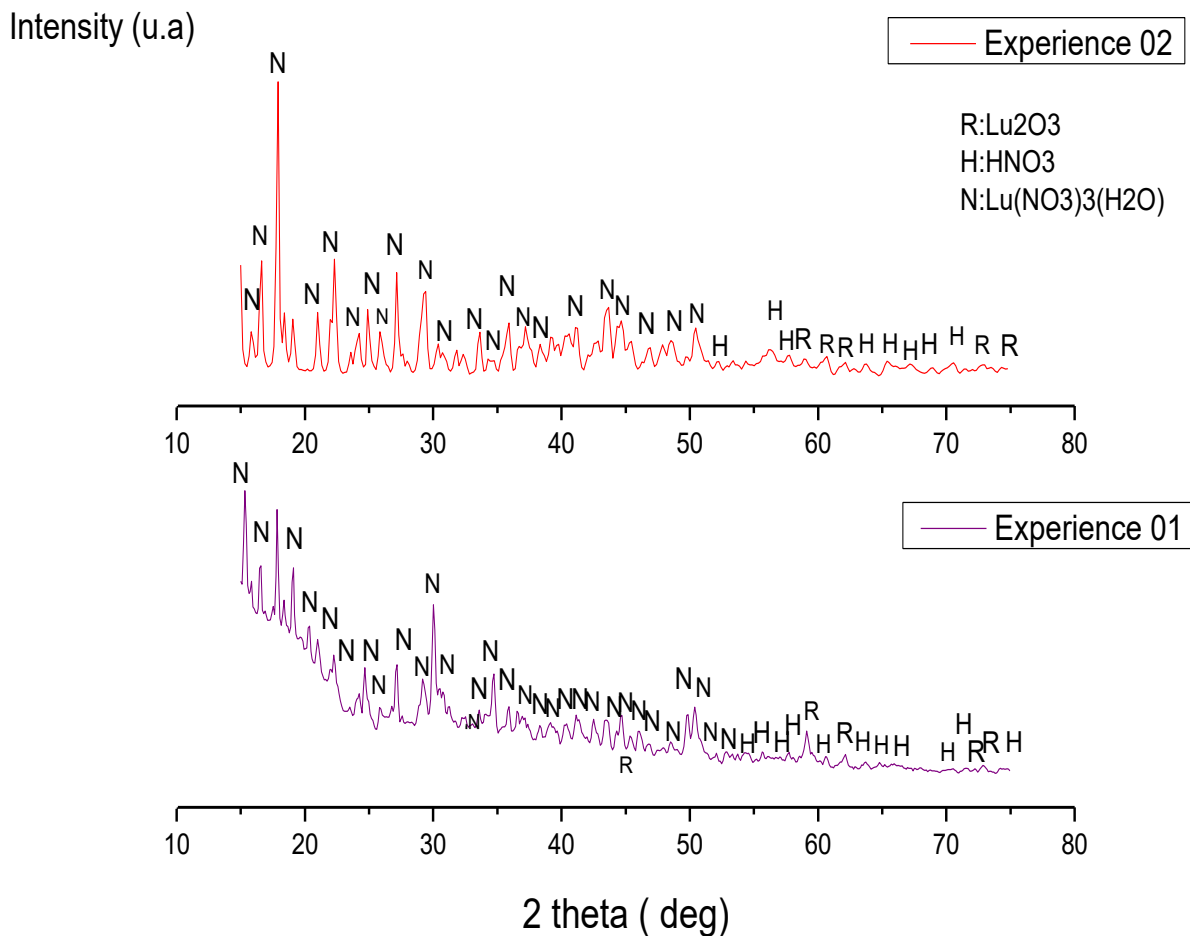
III-1-2-2-Le composé Lu(NO₃) (H₂O)₃:

La Figure-III.2 présente les spectres de DRX de système Lu(NO₃) (H₂O)₃ après une synthèse de l'oxyde de lutécium Lu₂O₃ et acide nitrique HNO₃. Ils présentent une évolution de la phase Lu(NO₃) (H₂O)₃, (Les 02 spectre sont même caractères, ils présentent les mêmes phases : en fait 02 préparations avec les mêmes conditions parce que la quantité de la première préparation est insuffisante)

L'indexation des spectres DRX de ce composé a été effectuée par le logiciel X'pert High score Report, le composé

Le composé est monophasé Lu(NO₃)₃(H₂O) avec des traces très faibles des Lu₂O₃ (R), HNO₃ (H). Une phase majoritaire de nitrate du lutécium hydraté correspond à un pic le plus intense à 2θ = 17° et les autres phases de HNO₃ et Lu₂O₃ ont une faible intensité.

La phase de nitrate de Lutécium tri hydraté préparé a été obtenue par un mélange de Lu_2O_3 et HNO_3 .



La Figure-III.2: Spectre de DRX, de $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$.

III-1-2-3-le composé $(\text{Gd}_x\text{Lu}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ en utilisant solution KOH comme agent responsable à la précipitation à différentes températures, où $x=0.8$ et $y=0.2$:

La Figure-III-3 et La Figure-III-4 présente les spectres de DRX de système $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ après une synthèse par la méthode Co précipitation on utilise la solution KOH comme agent responsable à la précipitation, ils présentent une tendance vers la phase Grenat en fonction de la température pour la même durée de synthèse 4h.

L'indexation des spectres DRX de ce composé a été effectuée par le logiciel X'pert High score Report, il nous montre que la température de synthèse aura la possibilité de former la phase Grenat, on a trouvé à partir de 1300°C le composé est multi-phases de phase Sesquioxides

(R), Pérovskites (P), Grenats(G), Monoclinique(M) une phase majoritaire de Grenat à partir de 1350°C, jusqu'à 1400°C

(Gd_{0,8}Lu_{0,2})₃Al₅O₁₂ traité à T=1300°C pendant 4h on a trouvé Sesquioxides (R), comme une phase plus intense « majoritaire ».

On remarque aussi à 1300°C on trouve la formation de la phase M de 2θ=5° jusqu'à 2θ=15° par contre dans les autres températures le système est amorphe on ne trouve pas la formation de cette phase jusqu'à 2θ=15° et aussi à la fin de ce spectre on trouve la phase oxyde R comme une phase faible intense de 2θ=75° jusqu'à 2θ=80° que l'on ne trouve pas dans le reste spectre.

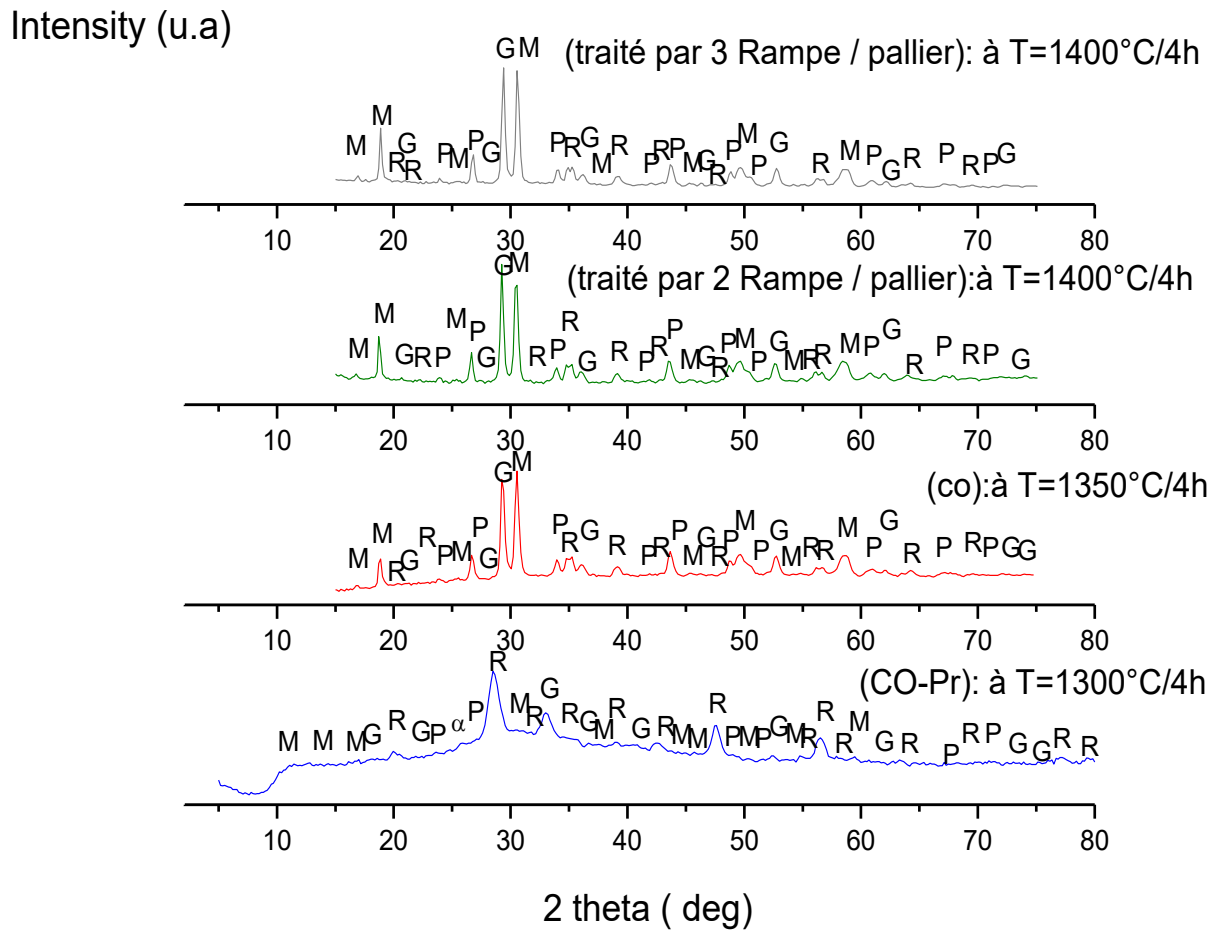
Dans le 3^{ème} traitement calciné par 2 paliers à T= 1300°C ,T= 1400°C pendant 4h , et le 4^{ème} traitement calciné par 3 paliers à T= 1300°C ,T=1350°C et à T=1400°C pendant 4h .

En peut dire que les deux spectres DRX n'ont pas une différence de point de vue des phases apparaître sauf pour les intensités, on trouve dans le 3^{ème} spectre(Traité 2 paliers) la phase Grenat monoclinique (M) de 2θ= 30,137° a une faible intensité par rapport au 4^{ème} spectre(Traité 3 paliers).

On peut dire encore que l'augmentation de la température jusqu'à 1400°C nous a montré des évolutions sur la formation de la phase Grenat produite par les nitrates Gd(NO₃)₃, Lu(NO₃)₃(H₂O)₃, Al(NO₃)₃9H₂O.

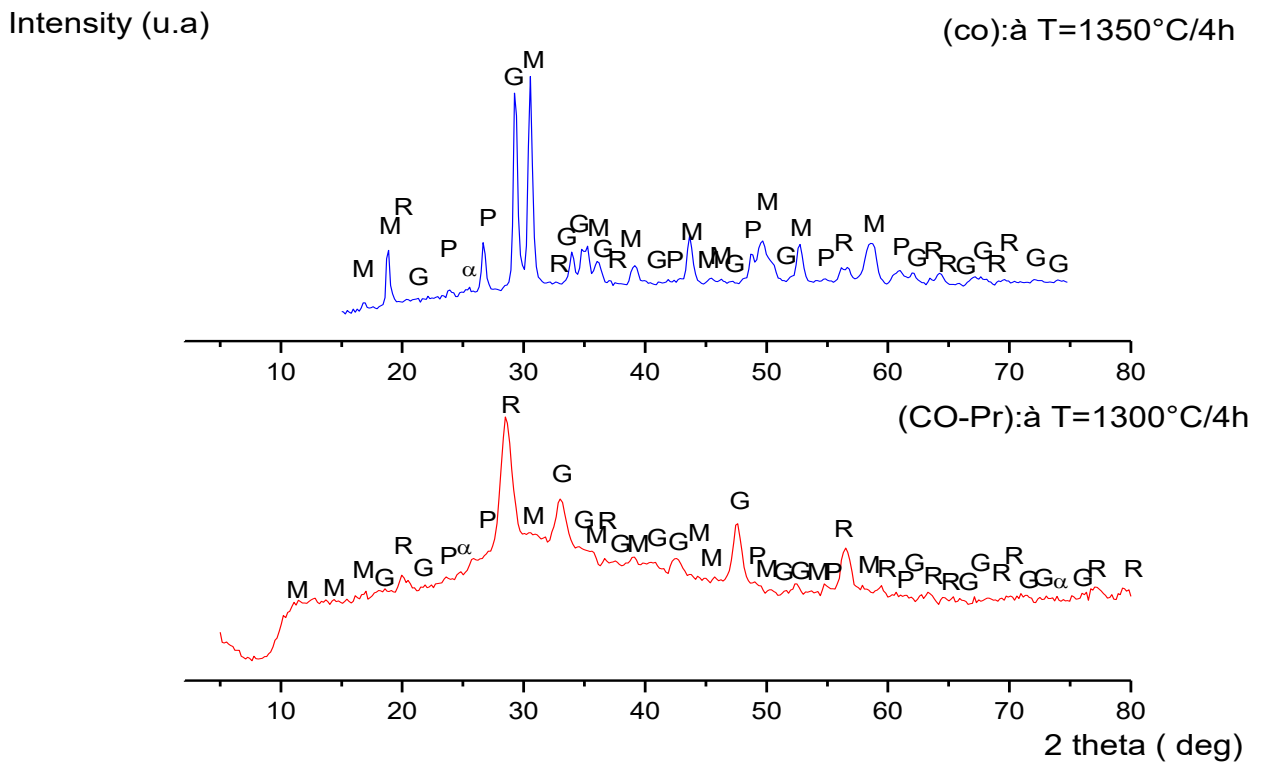
L'utilisation de différentes températures pendant l'étude donne des résultats bien et exacte par rapport à une seule température, donc on peut dire que la température joue un rôle très important dans la détermination des phases de Grenat.

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



La Figure-III.3: Spectre de DRX, de $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3 Al_5O_{12}$ de différent température.

On remarque dans le cas de traitement à T=1300°C qu'il y a une présence de la phase d'oxyde d'aluminium à $2\theta = 25,281^\circ$ et $2\theta = 76,300^\circ$ par contre à T=1350°C en trouve que $2\theta = 25,778^\circ$, C'est-à-dire qu'il Ya une disparition progressive de la phase Al_2O_3 - α en fonction de la température.



La Figure-III.4: Spectre de DRX, de $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3 Al_5O_{12}$ de différent température.

III-1-2-3-1-Calcul des Paramètres de maille en fonction de la température pour Grenat:

Sur la base des résultats précédents de DRX et en utilisant le logiciel X'pert High score, nous avons calculons le paramètres de maille **a**. Tableau-III-1

Le paramètres de maille **a** (longueur de l'arête du cube), peuvent être calculés à l'aide de l'expression de la distance inter réticulaire en fonction des indices de Miller (hkl) et de la loi de Bragg **éqII-8**, **éqII-9**

Exemple de calcul de paramètre de maille pour le Grenat (cas spectre T=1300C° pendant 4h):

En prend le plan (125) correspond au pic Grenat de $2\theta = 40,768^\circ$, le plan (008) correspond au pic de $2\theta = 61,160^\circ$, on fait une application numérique à l'équation **II-8** et **II-9**

Suivant le plan(125), $2\theta = 40.768^\circ$:

$$\theta = 20.384^\circ, \quad n = 1, \quad \lambda = 1.54 \text{ \AA}$$

$$d_{hkl} = \frac{1 \cdot 1.54}{2 \cdot \sin 27.295} = 2.21067$$

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

$$a = 12.10833 \text{ \AA}$$

Suivant le plan (008) , $2\theta = 61.160^\circ$:

$$\theta = 30.58^\circ, \quad n=1, \quad \lambda = 1.54 \text{ \AA}$$

$$d_{hkl} = \frac{1 * 1.54}{2 * \sin 30.58} = 1.51354$$

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

$$a = 12.10832 \text{ \AA}$$

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

La matrice	Paramètres de maille (Å)	Températures(C°) et duré (h)
(Gd _{0.8} Lu _{0.2}) ₃ Al ₅ O ₁₂	a =12.10756718	T=1300C° pendant 4h
(Gd _{0.8} Lu _{0.2}) ₃ Al ₅ O ₁₂	a =12.0825649	T=1350C° pendant 4h
(Gd _{0.8} Lu _{0.2}) ₃ Al ₅ O ₁₂	a =12.10831179	T=1400C° pendant 4h (Traité 2 paliers)
(Gd _{0.8} Lu _{0.2}) ₃ Al ₅ O ₁₂	a =12.10827176	T=1400C° pendant 4h (Traité 3 paliers)

On remarque le paramètre de maille(a) grandit en fonction de la température.

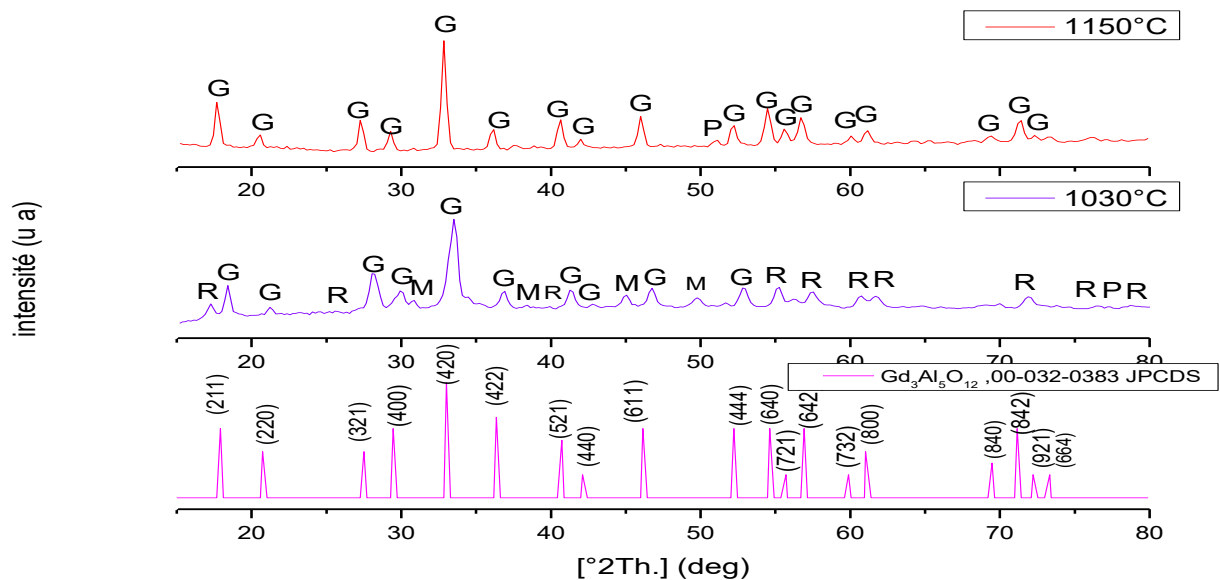
III-1-2-4-Le composé $(Gd_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$ on utilise solution NH_4HCO_3 comme agent responsable à la précipitation a différent température, où $x=0.7$:

III-1-2-4-1 l'effet de la température :

La Figure-III-5 présente les spectres DRX de système $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ après une synthèse par la méthode Co précipitation on utilise la solution NH_4HCO_3 comme agent responsable à la précipitation, ils présentent une tendance vers la phase Grenat en fonction de la température pour la même durée de synthèse 4h.

L'indexation des spectres DRX de ce composé a été effectué par le logiciel X'pert High score Report, il nous montre que la température de synthèse aura la possibilité de former la phase Grenat, on a trouvé à partir de $1030^\circ C$ le composé est multi-phases de phase sesquioxyde (R), pérovskites (P ;1 :1), Grenat monoclinique(M ;2 :4), Grenats(G ;3:5), on peut voir clairement la formation beaucoup plus de Grenat(G) par rapport à d'autre phase à partir de cette température ,mais à $T= 1150^\circ C$ le composé est monophasé par la phase Grenat $Gd_3Al_5O_{12}$.

On peut dire que l'augmentation de la température nous a montré des évolutions sur la formation monophasé de la phase Grenat produite par les nitrates $Gd(NO_3)_3$, $Lu(NO_3)(H_2O)_3$, $Al(NO_3)9H_2O$ à la présence de NH_4HCO_3 comme agent responsable à la précipitation



La Figure III-5:Spectre de DRX, de $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3 Al_5O_{12}$ de différent température.

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

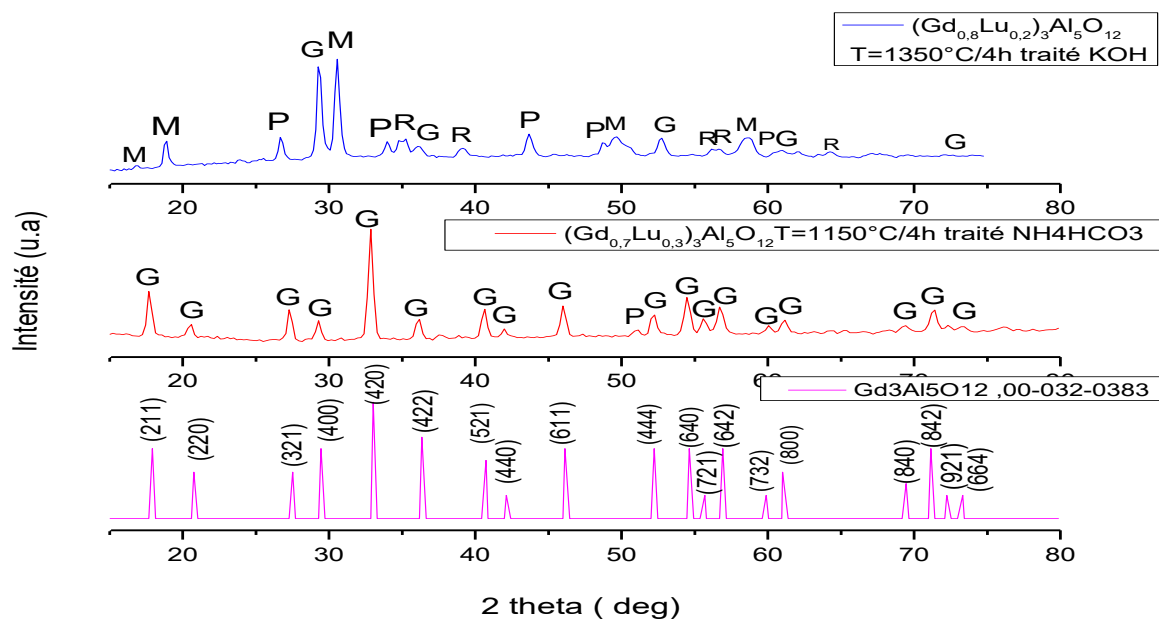
Tableau-III-2 : Paramètres de maille a en fonction de température pour grenat cubique :

La matrice	Paramètres de maille (Å)	Températures(°C) et durée (h)
$(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$	$a=12.10827169$	$T=1030^{\circ}C$ pendant 4h
$(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$	$a=12.11342678$	$T=1150^{\circ}C$ pendant 4h

III-1-2-4-2 Comparaison entre le composé $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ avec NH_4HCO_3 et le composé $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3Al_5O_{12}$ avec KOH :

Nous effectuons une étude comparative entre les expériences précédentes, entre le composé $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ avec NH_4HCO_3 et le composé $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3Al_5O_{12}$ avec KOH, avec une modification sur l'agent responsable de la précipitation, et la température de calcination.

Nous pouvons remarquer, dans le cas de composé $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$ préparé par l'agent NH_4HCO_3 , le composé est monophasé par la phase Grenat par rapport à celle préparé avec KOH qu'il reste un mélange multi-phases voir **La Figure-III.6**.



La Figure-III.6 : La Comparaison entre le composé $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec NH_4HCO_3 et le composé $(\text{Gd}_{0.8}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec KOH

Donc on peut dire que l'agent précipitant, la température de cristallisation, jouent un rôle important dans la formation pure monphasée de Grenat.

Conclusion

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objectif principal l'étude des propriétés structurales, des composés suivants:

Les nitrates de lanthanides : $Gd(NO_3)_3$, $Lu(NO_3)(H_2O)_3$ et les Grenats $(Gd_{0.8}Lu_{0.2})_3Al_5O_{12}$, $(Gd_{0.7}Lu_{0.3})_3Al_5O_{12}$.

Cette étude a été réalisée au laboratoire de recherche LASICOM au département de physique de l'université Saad Dahleb Blida 1.

En premier lieu, nous avons préparés les nitrates de lanthanides : $Gd(NO_3)_3$, $Lu(NO_3)(H_2O)_3$ à partir des oxydes de lanthanide et les acides nitriques pour la synthèse de Grenats.

La caractérisation structurale a été effectuée par la technique Diffraction des Rayons X, qui a montré que les poudres synthétisées de $(Gd Lu)_3Al_5O_{12}$, cristallisent dans une structure cubique de groupe d'espace $La3d$ de paramètres de maille $a = 12.0825649 \text{ \AA}$ à température 1350°C .

Le composé $(Gd Lu)_3Al_5O_{12}$ préparé par l'agent NH_4HCO_3 , est monophasé par la phase Grenat par rapport à celle préparé avec KOH qu'il est multi-phases.

L'agent précipitant NH_4HCO_3 , la température de cristallisation, jouent un rôle important dans la formation pure monophasée de Grenat.

À la lumière des résultats obtenus et les résultats des autres chercheurs (voir Annex02) on peut dire que pour la méthode Co précipitation : l'agent précipitant et la température, PH de solution, et la matière première utilisée (chlorure, sulfurique....) jouent un rôle important pour la formation de la phase Grenat.

Les méthodes de chimie douce (Co précipitation, Sol-gel) présentées, permettent d'obtenir des poudres à très basse températures de calcination (700°C - 1100°C) et des puretés convenants par rapport à les méthodes de chimie solide.

Toutes ces méthodes donnent des résultats variables suivant la composition des matériaux préparées, et nécessitent une optimisation des paramètres de l'élaboration et le temps de séchage ainsi que les paramètres de calcination constituent aussi des facteurs importants.

En perspective le rôle de la nature des sels métalliques qui influe sur les changements polymorphiques de la phase, par exemple le YAG a été obtenu directement avec la présence de sels nitriques sachant qu'il doit passer par le YAP pour les sels chlorure, et par le YAM et YAP pour les sels sulfuriques, Est-ce que notre matériau $(\text{Gd Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ prend les mêmes changements polymorphiques si on prend les mêmes paramètres ?

Références bibliographiques

- [1].M.A. Willard, L.K. Kurihara, E.E. Carpenter, S. Calvin, V.G. Harris, *Int. Mater. Rev.* 49 (2004) 125.
- [2]. B. Reddy, T. Sivasankar, M. Sivakumar, V. Moholkar, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 416.
- [3]. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. J. Solid State Chem.* 18, 259, (1988)
- [4]. A. Baranauskas, D. Jasaitis, A. Kareiva, *Vibr. Spectrosc.* 28, 263, (2002).
- [5].Draimanel, Les grenats dopés terre rares, études structurales et optiques Application : $(\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés Europium, mémoire de master, université Blida 1.
- [6]. Lutetium Oxide. 1997-2007. Metall Rare Eart Limited. <http://www.metall.com.cn/luo.htm>
- [7]. *Macintyre, J. E. (1992). Dictionary of Inorganic Compounds Volumes 1–3. London: Chapman & Hall.*
- [8]. *Trotman-Dickenson, A. F. (1973). Comprehensive Inorganic Chemistry. Oxford: Pergamon.*
- [9].Tina L.; Beecher, Stephen J.; Choudhary, Amol; Grant-Jacob, James A.; Hua, Ping; MacKenzie, Jacob I.; Shepherd, David P.; Eason, Robert W. (2015). "Pulsed laser deposited diode-pumped 7.4 W Yb:Lu₂O₃ planar waveguide laser" (PDF). *Optics Express*.
- [10]. Caroline Marlot, Elaboration de céramiques transparentes Er YAG: synthèse de poudre par Co précipitation et frittage SPS.
- [11].*DOE Fundamentals Handbook: Nuclear Physics and Reactor Theory (PDF). U.S. Department of Energy. January 1993. p. 31.*
- [12].*E. Wilde; C. Berry. "Novel Method for Removing Gadolinium from Used Heavy Water Reactor Moderator".*
- [13]. *E.W. Wilde; M.B. Goli; C.J. Berry; J.W. Santo Domingo; H.L. Martin. "Novel Method for Removing Gadolinium from Used Heavy Water Reactor Moderator" (PDF).*

[14].Latifa OUERTATANI , L'ENSEIGNEMENT-APPRENTISSAGE DES ACIDES ET DES BASES EN TUNISIE : UNE ETUDE TRANSVERSALE DU LYCÉE À LA PREMIÈRE ANNÉE D'UNIVERSITÉ , DOCTORAT DE L'UNIVERSITE BORDEAUX 2 ET DE L'UNIVERSITE DE TUNIS.

[15]. Ji-Guang Li and Yoshio Sakka ,Recent progress in advanced optical materials based on gadolinium aluminate garnet ($Gd_3Al_5O_{12}$).

[16].Ludovic Pinier, Etude et mise au point de ferrites à basse température de frittage pour la réalisation de composants hyperfréquences intégrés thèse de doctorat.

[17].Jinkai Li, Ji-GuangLi,Zhongjie Zhang, Xiaoli Wu, Shaohong Liu, Xiaodong Li, XudongSun, and YoshioSakka ,Gadolinium Aluminate Garnet ($Gd_3Al_5O_{12}$): Crystal Structure Stabilization via Lutetium Doping and Properties of the $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ Solid Solutions ($x = 0-0.5$).

[18]. Jinkai Li , Ji-GuangLi , JingLi ,, ShaohongLiu, XiaodongLi, XudongSun, YoshioSakka ,DevelopmentofEu³⁺activated monoclinic, perovskite, and garnet compoundsintheGd₂O₃-Al₂O₃ phase diagram as efficient red-emitting phosphors.

[19].Abdelhedi Aydi, Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3\text{-NaNbO}_3$ (M =Ba,Ca), thèse doctorat, université de Limoges-France, (2005).

[20]. Mark R. Levy, Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials, January 2005.

[21]. BENAÏSSA CHERIF Youcef, Structures Magnétiques des Pérovskites de type ABC₃ Etude du premier principe, thèse de doctorat, université Mostaganem.

[22].Lanez, B. Rekik, M. Derbal, A. Chaïb, STRUCTURAL STUDY AND THE EFFECT OF IONIC SIZE OF THE SYSTEMS $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ DOPED ERBIUM, Journal of Fundamental and Applied SciencesISSN 1112-9867.

[23]. Ellen Hertle, LiudmylaChepyga , Andres Osvet³, Christoph J. Brabec³, Miroslaw Batentschuk, Stefan Will¹, Lars Zigan , $(Gd,Lu)AlO_3:Dy^{3+}$ and $(Gd,Lu)_3Al_5O_{12}:Dy^{3+}$ as high-temperature thermographic phosphors .

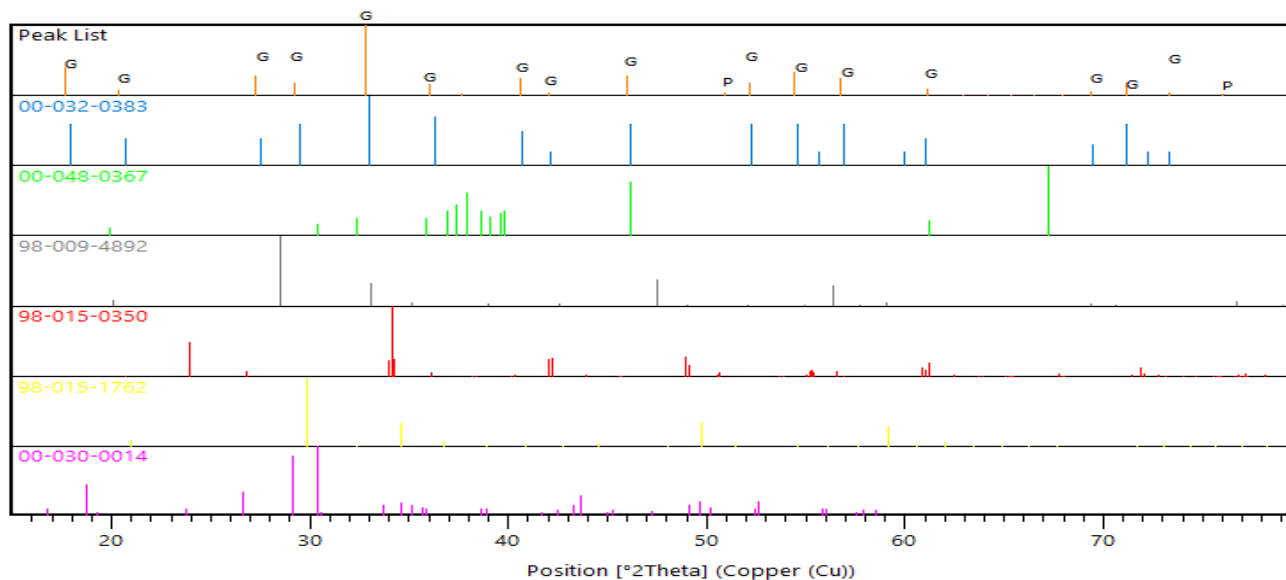
-
- [24]. Ji-Guang Li and Yoshio Sakka ,Recent progress in advanced optical materials based on gadolinium aluminate garnet ($Gd_3Al_5O_{12}$).
- [25].Jinkai Li, Ji-GuangLi,Zhongjie Zhang, Xiaoli Wu, Shaohong Liu, Xiaodong Li, XudongSun, and Yoshio Sakka ,Gadolinium Aluminate Garnet ($Gd_3Al_5O_{12}$): Crystal Structure Stabilization via Lutetium Doping and Properties of the $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ Solid Solutions ($x = 0-0.5$).
- [26].Jinkai Li , Ji-Guang Li, and Yoshio Sakka , Investigation of New Red Phosphors of Eu^{3+} Activated (Gd, Lu) $3Al_5O_{12}$ Garnet.
- [27].Jinkai Li, Ji-Guang Li, Shaohong Liu, Xiaodong Li, Xudong Sun, and Yoshio Sakka, Luminescence Behaviors of the New Up conversion Phosphors of Yb/Ho Co-doped $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ ($x=0.1-0.5$) Garnet Solid Solutions.
- [28].Guang Li, Jing Li, Shaohong Liu, Xiaodong Li, Xudong Sun, Yoshio , Photoluminescent properties of new up-conversion phosphors of Yb/Tm co-doped $(Gd_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$ ($x = 0.1-0.5$) garnet solid solutions, Jinkai Li, Ji- Sakka *Journal of Alloys and Compounds*.
- [29].Jinkai Li , Ji-Guang Li , Xiaodong Li , XudongSun ,Up-conversion luminescence of new phosphors of $Gd_3Al_5O_{12}:Yb/Er$ stabilized with Lu^{3+} .
- [30].Jinkai Li, Ji-Guang Li, and Yoshio Sakka, Investigation of New Red Phosphors of Eu^{3+} Activated (Gd, Lu) $3Al_5O_{12}$ Garnet *International Journal of Materials Science and Engineering*.
- [31].Nadia Madoui, Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs, thèse de doctorat , Université Mohamed Khider – Biskra.
- [32]. LONTIO FOMEKONG, Nickel-zinc mixed metal oxide: Co-precipitation synthesis and application as gas sensors.
- [33].Ji-Guang Li, Takayasu Ikegami, Jong-Heun Lee, Toshiyuki Mori, Yoshiyuki Yajima, Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2395-2405.

-
- [34]. Y. Sang, L. H, X. Sun, X. Zhang, H. Qin, Y. Lv, D. Huo, D. Liu, J. Wang, R. Boughton, Formation and calcination temperature-dependent sintering activity of YAG precursor synthesized via reverse titration method *Journal of alloys and compounds* 509 (2011) 2407-2413.
- [35]. BAHMANI Abdellah, Synthèse, caractérisation et propriétés électriques d'oxydes mixtes dans les systèmes Sr-Ca-Bi-O et Sr-Sn-Ti-O
- [36]. Taimur Athar, in *Emerging Nanotechnologies for Manufacturing (Second Edition)*, Smart precursors for smart nanoparticles .
- [37]. Nadia Madoui , Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs.
- [38]. Ajay Vasudeo Rane, Sabu Thomas, in *Synthesis of Inorganic Nanomaterials, 2018; Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites*.
- [39]. P. Palmero, S. Di Nunzio, L. Montanaro, YAG wet-chemical synthesis from chlorides and nitrates precursors: effect on phase evolution and powder sinterability *International Journal of Materials and Product Technology* 35 (2009).
- [40]. C. Chiang, M. Tsai, C. Hsiao, M. Hon, Synthesis of YAG:Ce phosphor via different aluminum sources and precipitation processes *Journal of alloys and compounds* 416 (2006) 265-269.
- [41]. G. Poncelet and al, «Preparation of catalysts III», Elsevier Science Publisher B.V. Amsterdam, (1983).
- [42]. Ji-Guang , Takayasu Ikegami, Jong-Heun Lee, Toshiyuki Mori, Yoshiyuki Yajima, Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant.
- [43]. CHENCHANA Asma, Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de Cobalt et de Titanium : Application pour la photodégradation des polluants organiques.
- [44]. Roussin LONTIO FOMEKONG, Nickel-zinc mixed metal oxide: Co-precipitation synthesis and application as gas sensors.

-
- [45]. Jonathan Lao , Caractérisation par micro-faisceau d'ions des réactions physico-chimiques induites in vitro par des verres bioactifs nanostructurés élaborés par la méthode sol-gel.
- [46]. H.Menasra, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra (2015).
- [47]. J. W. Jeffry, Method In X-R Cristallography Et Radiographie, 2000.
- [48]. J. Sua, Q.L. Zhang b, S.F. Shao b, W.P. Liub, S.M. Wanb, S.T. YinbPhase, transition, structure and luminescence of Eu:YAG nanophosphors by co-precipitation method, Journal of Alloys and Compounds 470 (2009) 306–310.
- [49].S. A. HASSANZADEH-TABRIZI,Low temperature synthesis and luminescence properties of YAG:Eu nanopowders prepared by modified sol-gel method.
- [50]. Deepak Kumar, Manoj Sharma, O.P. Pandey Effect of co-doping metal ions (Li+, Na+ and K+) on the structural and photoluminescent properties of nano-sized Y₂O₃:Eu³⁺ synthesized by co-precipitation method , Optical Materials 36 (2014) 1131–1138.
- [51].Ji-Guang , Takayasu Ikegami, Jong-Heun Lee, Toshiyuki Mori, Yoshiyuki Yajima, Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant.

Annexe 01

Un exemple de ce que nous a donné comme information le logiciel X'pert High score pour $(\text{Gd}_{0.7}\text{Lu}_{0.3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ à 1150°C.



Name and formula of Garnet:

Reference code: 00-032-0383
Compound name: Aluminum Gadolinium Oxide
PDF index name: Aluminum Gadolinium Oxide
Empirical formula: $\text{Al}_5\text{Gd}_3\text{O}_{12}$
Chemical formula: $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Crystallographic parameters:

Crystal system: Cubic
Space group: Ia-3d
Space group number: 230
a (Å): 12,1110
b (Å): 12,1110
c (Å): 12,1110
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 5,98

Volume of cell (10^6 pm^3): 1776,40

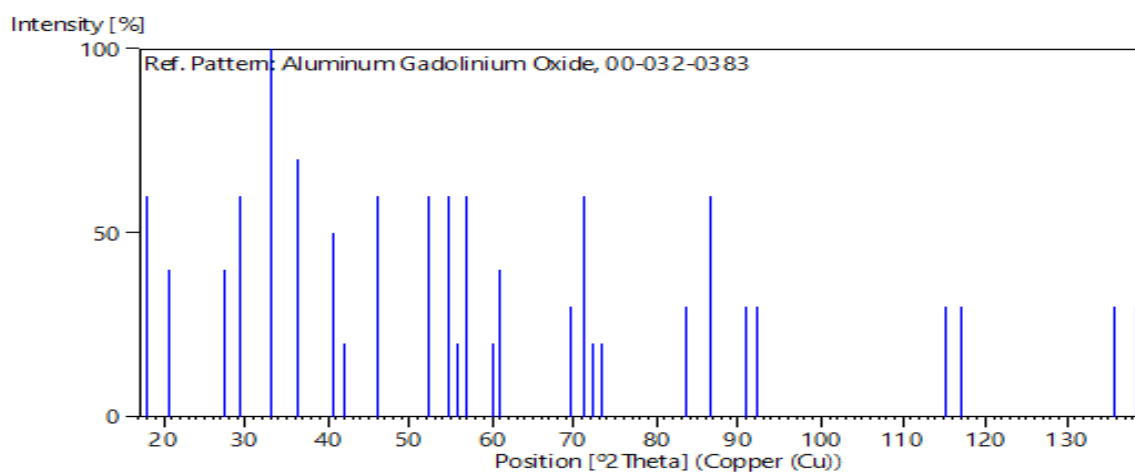
Z: 8,00

Peak list:

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	1	1	4,95000	17,905	60,0
2	2	2	0	4,28000	20,737	40,0
3	3	2	1	3,24000	27,507	40,0
4	4	0	0	3,03000	29,455	60,0
5	4	2	0	2,71100	33,015	100,0
6	4	2	2	2,47000	36,343	70,0
7	5	2	1	2,21300	40,740	50,0
8	4	4	0	2,14400	42,112	20,0
9	6	1	1	1,96600	46,134	60,0
10	4	4	4	1,75000	52,230	60,0
11	6	4	0	1,67900	54,617	60,0
12	7	2	1	1,64900	55,697	20,0
13	6	4	2	1,61700	56,898	60,0
14	7	3	2	1,54100	59,983	20,0
15	8	0	0	1,51600	61,076	40,0
16	8	4	0	1,35200	69,465	30,0
17	8	4	2	1,32400	71,154	60,0
18	9	2	1	1,30700	72,224	20,0
19	6	6	4	1,29000	73,330	20,0

20	10	3	1	1,15500	83,661	30,0
21	10	4	0	1,12400	86,522	60,0
22	11	2	1	1,08000	90,998	30,0
23	8	8	0	1,06900	92,205	30,0
24	12	4	4	0,91270	115,126	30,0
25	12	6	0	0,90240	117,214	30,0
26	14	4	0	0,83180	135,659	30,0
27	14	4	2	0,82400	138,401	30,0

Stick Pattern



Name and formula of Perovskite:

Reference code: 98-015-0350
 Compound name: Gadolinium Aluminate
 Common name: Gadolinium Aluminate
 Chemical formula: $\text{Al}_1\text{Gd}_1\text{O}_3$

Crystallographic parameters:

Crystal system: Orthorhombic
 Space group: $P n m a$
 Space group number: 62
 a (Å): 5,2750

b (Å): 7,4180
 c (Å): 5,2360
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000
 Calculated density (g/cm³): 7,53
 Volume of cell (10⁶ pm³): 204,88
 Z: 4,00

Peak list:

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	1	4,27771	20,748	0,5
2	1	0	1	3,71612	23,927	49,7
3	0	2	0	3,70900	23,973	26,9
4	1	1	1	3,32252	26,811	8,3
5	2	0	0	2,63750	33,962	23,0
6	1	2	1	2,62517	34,127	100,0
7	0	0	2	2,61800	34,223	24,7
8	2	1	0	2,48509	36,115	5,8
9	2	0	1	2,35553	38,176	0,2
10	1	0	2	2,34507	38,353	0,3
11	2	1	1	2,24506	40,133	0,2
12	1	1	2	2,23600	40,303	2,1
13	2	2	0	2,14945	42,000	24,3
14	0	2	2	2,13885	42,218	26,8

15	1	3	1	2,05860	43,948	3,0
16	2	2	1	1,98842	45,585	0,5
17	1	2	2	1,98212	45,738	0,4
18	2	0	2	1,85806	48,985	27,8
19	0	4	0	1,85450	49,085	15,6
20	2	3	0	1,80390	50,557	3,1
21	2	1	2	1,80238	50,603	5,4
22	2	3	1	1,70552	53,699	0,4
23	1	3	2	1,70153	53,835	0,6
24	0	1	3	1,69894	53,924	0,0
25	3	0	1	1,66686	55,049	2,4
26	2	2	2	1,66126	55,250	8,0
27	1	4	1	1,65935	55,319	9,9
28	1	0	3	1,65699	55,405	5,3
29	3	1	1	1,62630	56,543	8,3
30	1	1	3	1,61714	56,893	1,2
31	3	2	1	1,52038	60,882	12,8
32	2	4	0	1,51703	61,030	9,0
33	0	4	2	1,51329	61,197	9,9
34	1	2	3	1,51288	61,216	20,3
35	2	3	2	1,48542	62,473	2,0

36	3	0	2	1,45967	63,703	0,1
37	2	4	1	1,45711	63,829	0,0
38	2	0	3	1,45551	63,907	0,1
39	1	4	2	1,45462	63,951	0,0
40	3	1	2	1,43220	65,074	0,2
41	2	1	3	1,42827	65,275	0,1
42	0	5	1	1,42741	65,320	0,2
43	0	3	3	1,42590	65,397	0,1
44	3	3	1	1,38214	67,742	4,1
45	1	5	1	1,37785	67,981	0,4
46	1	3	3	1,37650	68,057	0,2
47	3	2	2	1,35827	69,099	0,0
48	2	2	3	1,35491	69,295	0,0
49	4	0	0	1,31875	71,481	2,3
50	2	4	2	1,31259	71,868	13,3
51	0	0	4	1,30900	72,096	3,6
52	4	1	0	1,29839	72,779	2,6
53	2	5	0	1,29307	73,127	0,5
54	4	0	1	1,27881	74,078	0,1
55	1	0	4	1,27047	74,647	0,1
56	4	1	1	1,26022	75,359	0,0

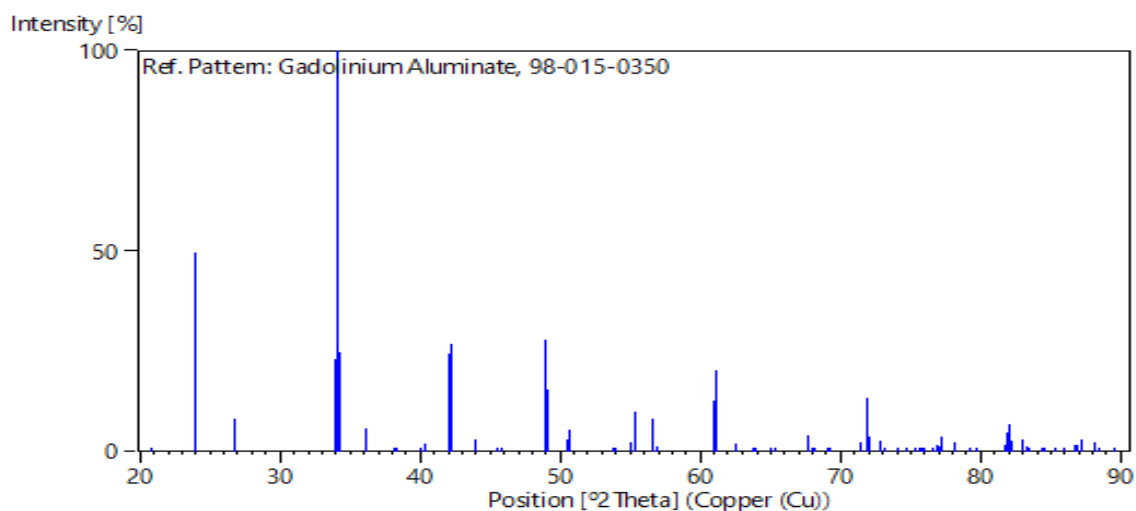
57	3	3	2	1,25699	75,586	0,2
58	2	5	1	1,25535	75,702	0,2
59	2	3	3	1,25433	75,775	0,0
60	1	5	2	1,25376	75,815	0,2
61	1	1	4	1,25223	75,924	0,5
62	4	2	0	1,24255	76,623	0,6
63	3	4	1	1,23969	76,832	1,8
64	3	0	3	1,23871	76,904	1,4
65	0	6	0	1,23633	77,079	1,3
66	1	4	3	1,23562	77,132	3,8
67	0	2	4	1,23438	77,223	1,6
68	3	1	3	1,22179	78,169	2,5
69	4	2	1	1,20897	79,160	0,0
70	1	2	4	1,20191	79,717	0,0
71	4	0	2	1,17777	81,693	1,8
72	3	2	3	1,17492	81,934	4,8
73	1	6	1	1,17311	82,087	7,0
74	2	0	4	1,17253	82,136	2,8
75	4	3	0	1,16360	82,904	1,3
76	4	1	2	1,16320	82,940	3,1
77	2	5	2	1,15936	83,275	1,3

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

Structure:

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

Stick Pattern :



Name and formula of Monoclinic Garnet (M) :

Reference code: 00-030-0014

Compound name: Aluminum Gadolinium Oxide

PDF index name: Aluminum Gadolinium Oxide

Empirical formula: $\text{Al}_2\text{Gd}_4\text{O}_9$

Chemical formula: $\text{Al}_2\text{Gd}_4\text{O}_9$

Second chemical formula: $2\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Crystallographic parameters:

Crystal system: Monoclinic

a (Å): 7,5140

b (Å): 10,5800

c (Å): 11,1800

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 108,7900

Gamma (°): 90,0000

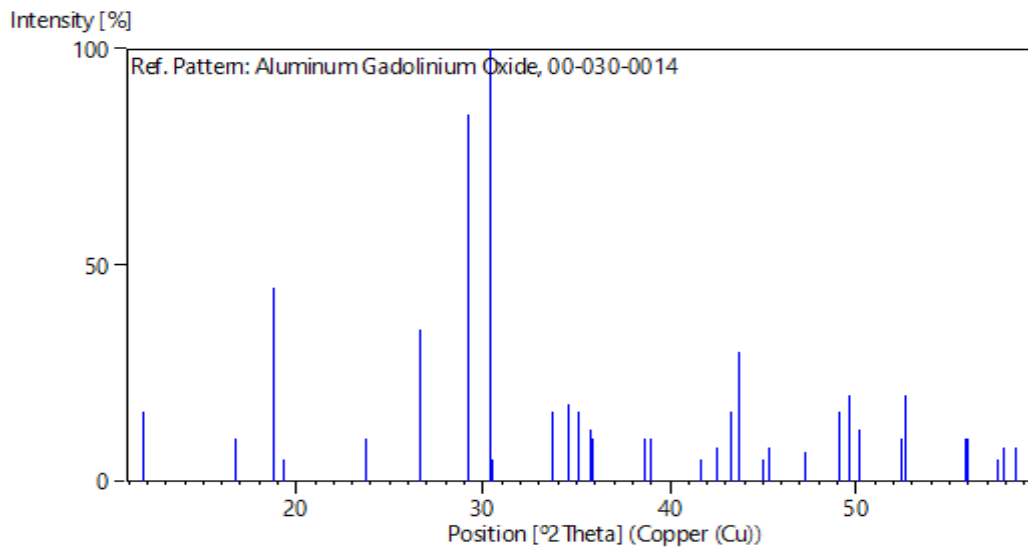
Volume of cell (10^6 pm^3): 841,42

Peak list:

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	1	7,47000	11,838	16,0
2	0	2	0	5,29000	16,746	10,0
3	0	2	1	4,73000	18,745	45,0
4	-1	1	2	4,60000	19,280	5,0
5	0	2	2	3,74000	23,772	10,0
6	0	1	3	3,35000	26,587	35,0
7	-2	2	1	3,06000	29,160	85,0
8	0	2	3	2,93600	30,421	100,0
9	-2	1	3	2,92400	30,549	5,0
10	2	2	1	2,65700	33,706	16,0
11	2	0	2	2,58800	34,632	18,0
12	-2	0	4	2,55100	35,151	16,0
13	2	1	2	2,51200	35,715	12,0
14	2	3	0	2,50000	35,892	10,0
15	2	2	2	2,32600	38,680	10,0
16	3	1	0	2,31100	38,941	10,0
17	3	0	1	2,16700	41,644	5,0
18	3	1	1	2,12600	42,486	8,0
19	2	3	2	2,08800	43,298	16,0
20	1	2	4	2,07100	43,671	30,0
21	2	2	3	2,01200	45,021	5,0
22	-2	4	3	2,00000	45,306	8,0

23	-1	4	4	1,92100	47,280	7,0
24	2	3	3	1,85300	49,127	16,0
25	-2	3	5	1,83500	49,642	20,0
26	0	3	5	1,81600	50,197	12,0
27	-4	2	3	1,74300	52,455	10,0
28	-4	1	4	1,73800	52,618	20,0
29	-1	3	6	1,64400	55,881	10,0
30	-4	3	1	1,64100	55,992	10,0
31	1	0	6	1,60000	57,559	5,0
32	1	6	2	1,59200	57,875	8,0
33	-4	3	4	1,57500	58,560	8,0

Stick Pattern:



Annexe 02

Des travaux intérieurs sur certains composés de même famille synthétisés par des méthodes différents :

Les résultats sont démontrés dans le tableau suivant :

Tableau: Les résultats DRX d'autres chercheurs sur certains composés de même famille synthétisés par des méthodes différents.

Le composé	L'hotteur	Objective	Résultat	Référence
YAG Co précipitation et à l'état solide	J.Sua, Q.L.Zhang, S.F. Shao, W.P. Liu, S.M. Wan, S.T. Yin.	La comparaison entre la synthèse par la méthode Co précipitation et la réaction à l'état solide.	YAG préparé par la méthode de Co précipitation, cristallise à 900°C et indique également qu'aucune d'autres phases intermédiaires, ne s'est produite. Cependant, pour l'échantillon préparé par synthèse à l'état solide, YAP, YAM et les phases Y_2O_3 coexistaient toujours dans la phase YAG même si les réactifs avaient été frittés à 1500°C pendant 48 h.	[48]
YAG Sol-gel et l'état solide	S.A. HASSANZADEH -TABRIZI	La comparaison entre la synthèse par la méthode Sol-gel et la réaction à l'état solide. Et étudier	La phase YAG apparaît à 800°C et aucune autre phase cristalline telle que YAM ou YAP peut être détecté. La température de cristallisation de la	[49]

		la structure, la morphologie et les spectres de luminescence.	poudre YAG préparée par la méthode sol-gel est inférieure à celui par la méthode de réaction à l'état solide. La température inférieure de cristallisation de YAG pourrait être liée à la taille de cristallite fine de la poudre. La faible température de cristallisation est importante pour obtenir un matériau pur monophasé car il est très important pour obtenir une efficacité de luminescence élevée.	
Y₂O₃:Eu³⁺ Co précipitation	Deepa kKumar, Manoj Sharm, O.P. Pandey.	Synthétise d'Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ par Co précipitation. L'effet du changement de concentration de Co dopants (Li ⁺ ,Na ⁺ et K ⁺) avec Eu ³⁺ est étudié sur les propriétés optiques des nanoparticules	la formation d'un composé monophasique, qui est attribué au chauffage élevé et uniforme pendant le processus de frittage. le pic le plus fort correspondant au plan (222). Avec l'augmentation de la concentration de dopants, il y a un léger changement du paramètre de réseau pour	[50]

		de Y_2O_3 .	tous les échantillons préparés. C'est compréhensible, car les rayons ioniques de tous les dopants sont de l'ordre ou inférieur au rayon de Y^{3+} ($0,90\text{\AA}$). L'augmentation systématique du le paramètre de réseau révèle également que ces ions sont substitués au Site Y^{3+} dans le réseau.	
YAG Co précipitation.	Ji-Guang, Takayasu Ikegami, Jong- Heun Lee, Toshiyuki Mori, Yoshiyuki Yajima.	Effet de l'agent précipitant.	Pour la poudre produite par agent eau ammoniacal, à 1000°C et plus, YAG était la seule phase détectée après la formation de phases intermédiaires. Le précurseur produit par d'hydrogène carbonate d'ammonium, cependant, cristallisé sous forme de YAG pur à 900°C sans formation de phases intermédiaires, indiquant l'homogénéité cationique plus élevée du précurseur. Au-dessus 900°C , un raffinement	[42]

			continu des formes et des intensités des pics a été observé, indiquant une apparition de la phase de YAG lorsque la température augmente.	
YAG Co précipitation	Palmero et al. Chiang et al.	L'effet de la matière première (sulfurique, chlorure....)	Le YAG peut être synthétisée directement par la décomposition thermique d'un précurseur obtenu par précipitation de sels de nitrates (à partir de 850 °C) tandis que la formation des phases intermédiaires YAP passe par l'utilisation de sels chlorure de côté YAM et YAP à partir de de sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$), d'autre coté n'a lieu qu'à partir de 1000 °C conduit à au cours de la décomposition du précurseur.	[39] [40]
YAG Co précipitation	Ji-Guang , Takayasu Ikegami, Jong- Heun Lee,	L'effet de PH	la synthèse YAG par Co précipitation a révélé l'importance du contrôle du pH out au long du procédé, de la	[51]

			<p>solution initiale d'agent précipitant.</p> <p>Le pH de la solution de l'agent précipitant ammonium carbonate était plus élevé que celle de l'hydrogénocarbonate d'ammonium, par conséquent, ammonium carbonate était</p> <p>faveur de la précipitation complète des cations. le précurseur produit par la ammonium carbonate contenait</p> <p>excès de Y_2O_3, indiquant que les ions $[Al^{3+}]$ dans la solution sont pas complètement précipité. Par conséquent, que les changements de pH affectent la composition de précurseur mais ce n'est pas le pivot les facteurs.</p>	
--	--	--	--	--