

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université Mouloud Mammeri De

Tizi-Ouzou

Centre de Recherche Nucléaire d'Alger

Faculté des sciences

Département de physique



THÈSE DE DOCTORAT LMD

Filière : Physique

Spécialité : Matière et Rayonnement

Présenté par :

ZAIDI Lydia

**Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des
matériaux scintillants à base de grenats mixtes pour
application à la détection des rayonnements ionisants.**

Soutenue le 27/04/2024

Devant le jury d'examen composé de :

Président	BENBRAHIM Nassima	Professeur	U.M.M.T.O
Rapporteur	HAMMOUM Karima	Maitre de conférence A	U.M.M.T.O
Co-rapporteur	BOUKERIKA Allaoua	Chercheur sénior	C.R.N.A.
Examineur	BOUDINAR Salem	Maitre de conférence A	U.M.M.T.O
Examineur	HAMRIT Samir	Maitre de conférence A	U.M.B.M

Remerciement

Cette thèse a été réalisée au sein du département de matériau de la division de physique du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (C.R.N.A) dans le cadre d'une collaboration avec l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou (U.M.M.T.O).

Mes remerciements vont tout d'abord au Dieu le tout puissant pour la santé, la volonté et la force qu'il m'a accordé pour finir ce travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Madame HAMMOUM Karima ; maître de conférence A à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou (U.M.M.T.O) d'avoir dirigé ce travail. Je lui exprime ma profonde gratitude pour son aide, sa disponibilité, sa patience et sa souplesse d'esprit durant la réalisation de ce travail. Je suis également reconnaissante pour l'expérience inestimable que j'ai acquise et tout ce que j'ai appris grâce à elle tout au long de ce parcours.

Je tiens à remercier chaleureusement Mr. BOUKERIKA Allaoua ; chercheur senior au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (C.R.N.A) de m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche et d'avoir aussi dirigé ce travail. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour son excellent suivi, sa disponibilité, son soutien inestimable, sa confiance, ses précieux conseils et son appui constant face aux divers problèmes survenus au cours du travail.

Je suis très honorée que Madame BENBRAHIM Nassima ; professeur à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou (U.M.M.T.O), a bien voulu présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Mr BOUDINAR Salem ; maître de conférence A à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou (U.M.M.T.O) et Mr. HAMRIT Samir ; maître de conférence A à l'Université Mohammed BOUDIAF de M'sila (U.M.B.M), d'avoir accepté de juger ce travail en qualité d'examineurs.

Je remercie Mr. L.Guerbous ; chercheur expert au niveau du CRNA pour les analyses de la photoluminescence

Je remercie Mr. LARBAH Youssef ; chercheur principal au niveau du CRNA pour les analyses MEB et l'aide qu'il m'a apportée.

Je remercie Mr. SELMI Nouredine ; Chercheur principal au niveau du Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB) pour les résultats de la DRX. Je salue également sa sympathie et sa générosité.

Je remercie Mr. Benharrat Lyes ; chercheur au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs Énergétique (CRTSE) pour sa serviabilité et aussi pour la technique XPS.

Je tiens également à remercier Mr. Zahra Billel ; chercheur au CRNB pour les résultats de la détection et aussi Mr.Brahimi Hakim ; chercheur au niveau du CRNA pour l'aide qu'il m'a apportée dans le traitement des résultats obtenus dans la partie application.

Je tiens à remercier tout particulièrement les membres de ma chère famille pour leur soutien, leur patience et surtout leurs encouragements tout au long de la réalisation de cette thèse.

Table des matières

Remerciement	I
Liste des figures	XI
Liste des tableaux	XIII
Liste des abréviations	XIII
Introduction générale	1
1 Étude bibliographique	8
Introduction	8
1.1 Caractéristiques des terres rares	8
1.1.1 Définition	8
1.1.2 Configuration électronique	9
1.1.3 Niveaux d'énergie des ions de terres rares	10
1.2 Grenats à base de terres rares	13
1.2.1 Grenat de $Gd_3Al_5O_{12}$	13
1.2.2 Luminescence de Ce^{3+}	16
1.2.3 Propriétés du grenat $Gd_3Al_5O_{12}$ dopé Ce^{3+}	18
1.2.4 Extinction de la luminescence de Ce^{3+} dans les grenats	19
1.3 Matériaux scintillateurs	21
1.3.1 Mécanisme de scintillation	21
1.3.2 Principales caractéristiques d'un scintillateur	24

1.3.3	Domaines d'application des matériaux scintillateurs	25
2	Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation	36
	Introduction	36
2.1	Procédés de synthèse	36
2.1.1	Voie solide : Réaction à l'état solide	37
2.1.2	Voie liquide : chimie douce	37
2.2	Techniques de caractérisation	43
2.2.1	Analyse thermique	43
2.2.2	Diffraction des rayons X	44
2.2.3	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :	50
2.2.4	Microscopie électronique à balayage (MEB)	52
2.2.5	Spectroscopie de Rayons X à dispersion d'énergie	54
2.2.6	Spectrométrie de photoélectrons X	54
2.2.7	Spectroscopie de photoluminescence	56
	Conclusion	57
3	Etude des propriétés physico-chimique de la matrice GAG : Ce³⁺	61
	Introduction	61
3.1	Etude de la stabilité de la phase cubique de la matrice GAG :Ce ³⁺	62
3.1.1	Synthèse de nano-poudres GAG : Ce ³⁺	62
3.1.2	Étude structurale par diffraction des rayons X	63
3.1.3	Morphologie et analyse élémentaire des poudres GAG : Ce ³⁺	67
3.1.4	Propriétés de photoluminescence des nano-poudres GAG : Ce ³⁺	69
3.2	Synthèse et caractérisation de la matrice GAGG : Ce ³⁺	71
3.2.1	Effet de la substitution de Ga sur la stabilité de la phase GAG : Ce ³⁺	72
3.2.2	Effet du pH sur les propriétés de la matrice GAGG : Ce	85
3.2.3	Etude des propriétés de la matrice Gd _{2,97} Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ :Ce _{0,03} : effet du poids moléculaire de l'agent de réticulation	91
	Conclusion	103

4 Effet de la substitution d'yttrium et de lutécium sur les propriétés de la matrice GAG :Ce³⁺	108
Introduction	108
4.1 Etude de la substitution d'ions d'Yttrium dans la matrice GAG :Ce ³⁺	109
4.1.1 Effet de la teneur en Yttrium	109
4.1.2 Effet du traitement thermique	117
4.2 Etude de la substitution de Lutécium et du Galium dans la matrice GAG :Ce ³⁺	128
4.2.1 Effet de la substitution d'ions Lu ⁺³ dans la matrice GAG :Ce ³⁺	128
4.2.2 Effet de la substitution des ions Ga ³⁺ dans la matrice GLAG : Ce ³⁺ . . .	134
4.2.3 Étude par FTIR	137
Conclusion	142
5 Application des poudres élaborées à la détection des rayonnements gamma	148
Introduction	148
5.1 Choix des échantillons	148
5.2 Préparation des échantillons détecteurs	149
5.3 Mesure des propriétés de scintillation	150
5.3.1 Rendement de scintillation et résolution énergétique	150
5.3.2 Déclin de scintillation	157
Conclusion	160
Conclusion générale	165
Résumé	167
Travaux et communications scientifiques	168

Liste des figures

1.1	Eléments de terres rares dans le tableau périodique [1, 2].	9
1.2	Schéma des niveaux d'énergie des ions de terres rares [6].	10
1.3	Eclatement des niveaux d'énergie d'un ion de terre rare dans une matrice cristalline sous l'effet des différentes interactions [7].	12
1.4	Diagramme de phase du système binaire $Gd_2O_3-Al_2O_3$ [12].	13
1.5	Représentation de la structure cubique (GAG) et les différents polyèdres de coordination.	14
1.6	Représentation de la structure pérovskite (GAP).	15
1.7	Représentation de la structure monoclinique (GAM).	16
1.8	Diagramme des niveaux d'énergie de Ce^{3+} dans son état libre et dans le réseau hôte [27]	17
1.9	Schéma illustratif du processus de transfert d'énergie entre des niveaux d'énergie des ions Gd^{3+} et de Ce^{3+}	19
1.10	Comportement des électrons excités dans les niveaux 5d de Ce^{3+} proche de la bande de conduction [38].	20
1.11	Principe de la scintillation en différentes étapes [46].	21
1.12	Schéma représentant les processus prédominants lors de l'interaction entre un photon et la matière en fonction de l'énergie de la particule incidente [46].	23
1.13	Principe de la tomographie à émission de positons (TEP).	26
1.14	Principe de fonctionnement d'une gamma caméra.	27
1.15	Principe de fonctionnement de la tomographie d'émission monophotonique (SPECT) et un exemple du dispositif de marque Philips Medical Systems.	28
1.16	Principe de la tomographie à émission de rayons X (CT).	28

1.17	Scintillateur GAGG utilisé pour la tomographie axiale calculée [51].	29
1.18	Principe de l'exploration géophysique	30
2.1	Différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol-gel.	40
2.2	Appareil d'analyse ATG-DSC de type Netzsch STA 449 F3 Jupiter.	43
2.3	Diffractomètre « X'PERT PRO MPD » de Philips installé au CRNB.	45
2.4	Exemple d'un affinement Rietveld avec les logiciels : (a) FullProf et (b) High score plus	47
2.5	Photographie de la pastilleuse utilisée ainsi que la pastille préparée à l'intérieur d'un porte échantillon du spectromètre infrarouge.	51
2.6	Photographie du spectromètre infrarouge type Nicolet 380.	52
2.7	Photographie du MEB de type Philips XL-30.	53
2.8	Photographie de l'équipement ESCALAB 250Xi installé au CRTSE.	55
2.9	Photographie du spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 50B	57
3.1	Organigramme de synthèse de nano poudres GAG : Ce^{3+} préparées par la méthode Pechini sol-gel. *PEG : Polyéthylène glycol; **AC : Acide citrique.	63
3.2	Spectres DRX des nano-poudres GAG : Ce^{3+} préparées avec : (a) différents pH et (b) différentes températures de recuit.	64
3.3	Affinement Rietveld pour les échantillons préparés à pH = 7 et recuits à : (a) 1000 °C, (b) 1300 °C et (c) 1500 °C.	66
3.4	Images par MEB et analyse EDS de GAG : nano-poudres de Ce^{3+} recuites à : (a, b) 1000 °C, (c, d) 1300 °C et (e, f) 1500°C	68
3.5	Spectres de photoluminescence : (a) d'excitation et (b) d'émission des échantillons préparés à différents pH de la solution.	70
3.6	Spectres d'émission d'échantillons synthétisés à pH = 7 et recuits à différentes températures.	71
3.7	Protocole de synthèse des poudres $Gd_{2,97}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0,03}$ par la méthode sol-gel.	73
3.8	Spectres DRX de poudres $Gd_{2,97}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0,03}$ préparées avec différentes teneurs en ions Ga.	74

3.9	Pourcentages de phases cubiques et secondaires pour des échantillons préparés à différentes teneurs en Ga : (a) $x = 0$ Ga, (b) $x = 3$ Ga et (c) $x = 5$ Ga calculés par le logiciel X'Pert High Score Plus.	75
3.10	Décalage du pic le plus intense en fonction de la teneur en Ga dans les spectres DRX.	77
3.11	Spectres FTIR des poudres préparées à différentes teneurs en Ga ($x = 0, 3, 5$).	79
3.12	Morphologie et distribution des particules des poudres $Gd_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0.03}$ synthétisées à différentes teneurs en Ga : (a,b) $x = 0$, (c,d) $x = 3$ et (e,f) $x = 5$	80
3.13	Spectres d'excitation des échantillons préparés avec différentes teneurs en Ga.	81
3.14	Spectres d'émission des échantillons préparés avec différentes teneurs en Ga.	82
3.15	Calcul des paramètres spectroscopiques à partir des spectres d'excitation et d'émission pour $x=3$	83
3.16	Diagramme des niveaux d'énergie de Ce^{3+} de la matrice $Gd_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0.03}$ avec différentes teneurs en Ga^{3+}	84
3.17	Spectres DRX des nano-poudres GAGG :Ce préparées avec différentes valeurs de pH.	86
3.18	Micrographies MEB des nano-poudres GAGG : Ce synthétisées en utilisant différentes valeurs de pH.	88
3.19	Distributions de la taille des particules des nano-poudres GAGG : Ce synthétisées avec différentes valeurs de pH.	89
3.20	Analyse EDS des nano-poudres GAGG :Ce synthétisées à pH=1.	89
3.21	Spectres d'excitation et d'émission des nano-poudres GAGG : Ce^{3+} préparées avec différentes valeurs de pH	90
3.22	Courbes DSC/TG de $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ préparé en utilisant EG comme agent de réticulation	92
3.23	Affinement Rietveld des nano-poudres de $Gd_{2.97}Al_2Ga_3O_{12} : Ce_{0.03}$ préparées avec différents poids moléculaires de l'agent de réticulation : (a) EG, (b) PEG 400 et (c) PEG 1000.	93
3.24	Evolution de la taille des cristallites les contraintes des nano-poudres $Gd_{2.97}Al_2Ga_3O_{12} : Ce_{0.03}$ en fonction du poids moléculaire de PEG.	94
3.25	Spectres FTIR des poudres préparées avec EG, PEG 400 et PEG 1000 comme agent de réticulation.	95

3.26	Micrographies MEB, analyse EDS et distribution des particules de $Gd_{2.97}Al_2Ga_3O_{12} : Ce_{0.03}$ synthétisées avec EG : (a) micrographies à $10\mu m$, (b) micrographies à $2\mu m$, (c) analyse EDS , (d) distribution des particules.	96
3.27	Micrographies MEB, analyse EDS et distribution des particules de $Gd_{2.97}Al_2Ga_3O_{12} : Ce_{0.03}$ synthétisées avec PEG-400 : (a) micrographies à $10\mu m$, (b) micrographies à $2\mu m$, (c) analyse EDS , (d) distribution des particules.	97
3.28	Micrographies MEB, analyse EDS et distribution des particules de $Gd_{2.97}Al_2Ga_3O_{12} : Ce_{0.03}$ synthétisées avec PEG-1000 : (a) micrographies à $10\mu m$, (b) micrographies à $2\mu m$, (c) analyse EDS , (d) distribution des particules.	98
3.29	Spectres d'excitation des échantillons préparés avec différents poids moléculaires de l'agent de réticulation.	99
3.30	Spectres d'émission des échantillons préparés avec différents poids moléculaires de l'agent de réticulation.	101
3.31	Spectres XPS des niveaux de cœur Ce 3d correspondant aux nano-poudres GAGG : Ce.	102
4.1	Protocole de préparation des nano-poudres $(Gd_{0.99-x} Y_x)_3 Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$ par la méthode sol-gel.	110
4.2	(a) Diffractogrammes X de $(Gd_{0.99-x} Y_x)_3 Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$ préparées avec différents teneurs en Y^{3+} et recuites à $1100\text{ }^\circ C$ pendant 4 h. (b) Décalage du pic le plus intense des spectres DRX.	111
4.3	Image MEB des nano-poudres $(Gd_{0.99-x} Y_x)_3 Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$ synthétisées avec différents teneurs en Y : (a,d) : $x = 0$, (b,e) : $x = 0,3$ et (c, f) : $x = 0,5$	113
4.4	Spectres EDS des nano-poudres $(Gd_{0.99-x} Y_x)_3 Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$ synthétisées avec différents teneurs en Y : (a) : $x = 0$, (b) : $x = 0,3$ et (c) : $x = 0,5$	114
4.5	Spectres d'excitation des nano-poudres $(Gd_{0.99-x} Y_x)_3 Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$ préparées avec différents teneurs en Y.	115
4.6	Spectres d'émission des nano-poudres $(Gd_{0.99-x} Y_x)_3 Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$ préparées avec différents teneurs en Y.	116
4.7	Spectres DRX des poudres GYAG : Ce^{3+} recuite à différentes températures pendant 4 heures.	118
4.8	Affinement Rietveld de la poudre GYAG : Ce préparée à $1100\text{ }^\circ C$	118

4.9	Évolution de la taille des cristallites des nano-poudres GYAG : Ce ³⁺ en fonction de la température de recuit.	119
4.10	Spectres infrarouge du xérogel et des poudres GYAG : Ce ³⁺ recuites à différentes températures.	121
4.11	Spectre FTIR d'un xérogel du GYAG : Ce ³⁺	122
4.12	Spectres FTIR normalisés de GYAG : Ce ³⁺ recuites à différentes températures.	123
4.13	Image MEB des nano-poudres GYAG : Ce ³⁺ recuites à différentes températures.	124
4.14	Distributions de la taille des particules des échantillons recuits à : (a) : T= 1300 °C et (b) : T= 1500 °C	125
4.15	Analyse EDS des échantillons recuits à (a) T= 1300 °C et (b) T= 1500 °C	125
4.16	Spectres de photoluminescence des nano-poudres GYAG : Ce ³⁺ (a) spectres d'excitation et (b) spectres d'émission.	127
4.17	Organigramme de préparation des nano-poudres (Gd _{0.99-x} Lu _x) ₃ Al ₅ O ₁₂ : Ce _{0.03} par la méthode sol gel.	129
4.18	Spectre DRX des nano-poudres (Gd _{0.99-x} Lu _x) ₃ Al ₅ O ₁₂ : Ce _{0.03} préparée à différentes teneur en Lu (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 et 0.5).	130
4.19	Exemple d'un affinement Rietveld de la poudre préparée à x=0.1	130
4.20	(a) . Décalage du pic le plus intense (420) en fonction de la teneur en Lu ³⁺ et (b) . l'évolution du paramètre de la maille ainsi que la densité théorique des nano-poudres (Gd _{0.99-x} Lu _x) ₃ Al ₅ O ₁₂ : Ce _{0.03}	131
4.21	Spectres de photoluminescence des nano-poudres (Gd _{0.99-x} Lu _x) ₃ Al ₅ O ₁₂ : Ce _{0.03} à différentes teneurs en Lu ³⁺ (a) - Spectres d'excitation et (b) - Spectres d'émission.	133
4.22	Spectres DRX de Gd _{2.67} Lu _{0.3} Al _{5-x} Ga _x O ₁₂ : Ce _{0.03} préparées avec différentes teneurs en Ga ³⁺ et recuites à 1100 °C pendant 4 h.	135
4.23	Spectres DRX observés, calculés et différentiels du raffinement de Rietveld : (a) Gd _{2.67} Lu _{0.3} Al ₅ O ₁₂ : Ce _{0.03} pour x = 0, (b) Gd _{2.67} Lu _{0.3} Al _{4.5} Ga _{0.5} O ₁₂ : Ce _{0.03} pour x = 0.5.	136
4.24	Spectres FTIR des nano-poudres préparées avec différentes teneurs en Ga (x = 0, 0.5 et 1).	138
4.25	Analyse MEB et EDS des nano-poudres Gd _{2.67} Lu _{0.3} Al _{5-x} Ga _x O ₁₂ : Ce _{0.03} synthétisées avec différentes teneurs en Ga : (a,b) : x = 0, (c,d) : x = 0,5 et (e,f) : x = 1.	139

4.26	Spectres d'excitation des nano-poudres $\text{Gd}_{2.67}\text{Lu}_{0.3}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ préparées avec différents teneurs en Ga.	140
4.27	Spectres d'excitation normalisés : (a) décalage vers le bleu du niveau $5d_1$ (Blue shift), (b) décalage vers le rouge du niveau $5d_2$ (Red shift)	141
4.28	Spectres d'émission des nano-poudres $\text{Gd}_{2.67}\text{Lu}_{0.3}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ préparées avec différents teneurs en Ga.	142
5.1	Photographie de d'un échantillon détecteur conçu (a) face de Mylar transparent et (b) face de Mylar aluminé	150
5.2	Schéma du montage expérimental mis au point pour la mesure du rendement lumineux de scintillation et la résolution énergétique.	151
5.3	Spectre de "pulse height" des échantillons excités par une source de ^{137}Cs	152
5.4	Déclin de scintillation des échantillons détecteurs étudiés sous rayons γ (^{137}Cs).	157
5.5	Exemple du déclin de scintillation ajusté avec une loi exponentielle de l'échantillon $\text{Gd}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ ($x=3$)	158

Liste des tableaux

2.1	Résumé des méthodes de synthèse, leurs avantages et leurs inconvénients.. . . .	42
3.1	Paramètres structuraux du GAG : Ce^{3+} pour les échantillons recuits à différentes températures déterminées par le raffinement Rietveld.	67
3.2	Proportion de phases cubiques et secondaires de tous les échantillons.	76
3.3	Proportion de phases cubiques et secondaires de tous les échantillons.	78
3.4	Paramètres spectroscopiques calculés pour les échantillons préparés.	83
3.5	Paramètres structuraux des nano-poudres GAGG : Ce.	87
4.1	Proportions des phases, paramètre et volume de la maille des nano-poudres $(Gd_{0.99-x} Y_x)_3 Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$	112
4.2	Proportions des phases, paramètre et volume de la maille des nano-poudres $(Gd_{0.99-x} Y_x)_3 Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$	120
4.3	Valeurs de la taille des cristallites ainsi que des contraintes des nano-poudres $(Gd_{0.99-x} Lu_x)_3 Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$ à différentes teneurs en Lu^{3+}	132
4.4	Paramètres structuraux des échantillons déterminés par la méthode de Rietveld.	137
4.5	Fréquences des bandes M-O observées dans les spectres FTIR pour les échantillons préparés à $x = 0, 0,5$ et 1	138
5.1	Ensemble des échantillons choisis.	149
5.2	Rendement lumineux de quelques échantillons étudiés.	153
5.3	Valeurs de paramètres de scintillation de l'échantillon $Gd_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0,03}$ ($x=3$) de quelques travaux de la littérature sous une excitation à rayons γ (^{137}Cs , 662 keV).	155

5.4	Valeurs de la résolution énergétique de quelques échantillons détecteurs.	156
5.5	Temps du déclin de scintillation et intensités relatives des composantes rapides et lentes.	159

Liste des abréviations

NaI : Tl	Iodure de Sodium dopé au thallium
BGO	Oxyde de bismuth de germanium ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$)
YAG	Yttrium Aluminium Garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)
LuAG	Lutécium Aluminium Garnet ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)
TR	Terres rares
RE	Rare Earth
Ln	Lanthanides
CT	Tomographie axiale calculé ou de rayons X
TEP	Tomographie à Emission de Positrons
SPECT	Tomographie d'émission monophotonique
GAG	Gadolinium Aluminium Garnet ($\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)
GAP	Gadolinium Aluminium Perovskite (GdAlO_3)
GAM	Gadolinium Aluminium Monoclinic ($\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$)
BV	Bande de Valence
BC	Bande de Conduction
E_g	Bande interdite
ATG	Analyse thermogravimétrique
DSC	Analyse par Calorimétrie Différentielle à Balayage
DRX	Diffraction de Rayons X

FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
EDS	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
XPS	Spectrométrie de photoélectrons X
PL	Spectroscopie de Photoluminescence
COD	Cristallography Open Database
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
GOF	Good Of Fit
GAGG	Gadolinium Aluminium Gallium Garnet
GAH	Gadolinium Aluminium Hexagonal
GGG	Gadolinium Gallium Garnet
GGP	Gadolinium Gallium Perovskite
PVA	Alcool Polyvinylique
AA	Acide Acétique
AC	Acide Citrique
AcAch	Acétyle Acétone
EG	Éthylène Glycol
PEG	Polyéthylène Glycol
GYAG	Gadolinium Yttrium Aluminium Garnet
GLAG	Gadolinium Lutécium Aluminium Garnet
GLAGG	Gadolinium Lutécium Aluminium Gallium Garnet
PMT	Photomultiplicateur
MCA	Analyseur multi-canaux
HT	Haute Tension
FWHM	Largeur à mi-hauteur
TAC	Convertisseur Temps-Amplitude

Introduction générale

Le développement de détecteurs à scintillation est un domaine de recherche et d'ingénierie qui vise à créer des dispositifs capables de détecter et de mesurer les rayonnements ionisants tels que les rayons X, les rayons gamma et les particules chargées. Ces détecteurs sont basés sur le principe de la scintillation, qui est la production de lumière par un matériau lorsqu'il est exposé à un rayonnement ionisant.

Le choix d'un matériau scintillant dépend de plusieurs caractéristiques notamment, la transparence du milieu dans le but d'avoir une bonne collection de photons, une densité élevée afin d'augmenter le pouvoir d'arrêt, un temps de déclin court pour générer une impulsion rapide et une bonne résolution énergétique. En réalité, aucun matériau scintillant ne regroupe l'ensemble de ces caractéristiques, de ce fait, de nombreux travaux de recherche se sont orientés vers le développement de matériaux de compromis en mettant l'accent sur les propriétés répondant à une application visée. Actuellement, parmi les détecteurs à scintillation les plus utilisés en métrologie des rayonnements, nous citons : l'Iodure de Sodium dopé au thallium (NaI :Tl) pour sa bonne résolution énergétique ($\sim 6\%$ pour $E_\gamma = 662\text{ keV}$) [1,2], l'oxyde de bismuth de germanium (BGO) pour sa grande densité (7.13 g/cm^3). Néanmoins, les inconvénients majeurs de NaI :Tl résident dans sa faible densité (3.67 g/cm^3), sa forte hygroscopicité. En outre, NaI :Tl est susceptible d'être endommagé par les radiations, c'est-à-dire une exposition prolongée à un rayonnement intense dégrade les performances de scintillation du cristal. Quant au BGO, son désavantage réside dans sa réponse lente, qui est d'environ 300 ns [3].

Afin de surmonter les inconvénients susmentionnés, de nouveaux matériaux doivent être développés. L'une des solutions consiste à synthétiser des matériaux à base de grenats mixtes

de formule chimique $A_3(BC)_5O_{12}$ (avec $A = Y, Gd, Lu$, $B = Al, ..$ et $C = Ga, \dots$). Les premières recherches sur l'utilisation des grenats en tant que détecteur de rayonnement ont été réalisées sur l'aluminate d'yttrium dopé aux ions cérium (yttrium aluminium garnet communément appelé YAG : Ce^{3+}) et d'une manière plus intense sur les aluminates de lutécium (LuAG : Ce^{3+}) avec une densité d'environ $4,5 \text{ g/cm}^3$ pour $Y_3Al_5O_{12}$ et $7,5 \text{ g/cm}^3$ pour $Lu_3Al_2Ga_3O_{12}$ [4] et un temps de décroissance de 60 à 80 ns [5–7]. Néanmoins, il a été constaté que le rendement lumineux (LY) est relativement faible dans les matrices YAG et LuAG dopées Ce^{3+} (12,000–14,000 ph/MeV) [5–7] en raison de défauts intrinsèques présents dans le réseau cristallin tels que les lacunes, les anti-sites et les dislocations [8, 9]. Afin d'augmenter ce rendement lumineux, deux stratégies ont été étudiées, la première consiste à remplacer partiellement les ions Al^{3+} par des ions Ga^{3+} , la seconde consiste à substituer partiellement Y/Lu par Gd dans la matrice hôte du grenat. A l'heure actuelle, les recherches se concentrent sur les composés de formule générale $(Gd, Y, Lu)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce^{3+}$ [10, 11]. En effet, ils possèdent des propriétés physiques exceptionnelles : un rendement lumineux élevé dans la gamme d'énergie de 48 000 à 56 000 photon/MeV, une grande densité, un déclin rapide (de l'ordre de 52 ns) et une haute résolution énergétique [12, 13]. Ces excellentes propriétés en font des matériaux très attractifs dans plusieurs domaines d'applications notamment ; la tomographie par rayons X (CT), la tomographie par émission de positons (β^+), la physique des hautes énergies et les détecteurs de rayonnements gamma et X [14–16]. Néanmoins, d'autres combinaisons peuvent être effectuées entre Sc principalement et d'autres éléments comme le Si et Ge, ou étudier des composés bien plus complexes.

Par ailleurs, le choix de la méthode de synthèse et les conditions de recuit ont un effet significatif sur la stabilité de la phase et les propriétés optiques des grenats mixtes. En effet, il a été constaté que la préparation des grenats mixtes par la méthode conventionnelle dite « réaction à l'état solide » nécessite l'utilisation d'une température de réaction très élevée ($\sim 1600 \text{ }^\circ\text{C}$) et une longue durée de recuit [17]. Pour faire face à ces difficultés, plusieurs méthodes chimiques ont été développées permettant de synthétiser des grenats mixtes à basses températures telles que : la co-précipitation [18], la combustion [19], la méthode Pechini [20], les méthodes solvo-thermal et l'hydrothermal [21] et le procédé sol-gel [22]. La méthode sol-gel est une méthode simple, économique et permet de produire des grenats mixtes de différentes formes avec une bonne homogénéité.

L'objectif principal de ce travail est d'élaborer des grenats mixtes de hautes performances pouvant surpasser les caractéristiques du NaI :TI et du BGO, avec un faible coût de fabrication. Une attention particulière sera portée sur la synthèse par voie sol-gel et l'étude des propriétés structurales, morphologiques et optiques des matrices $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3(\text{AlGa})_5\text{O}_{12}$, $(\text{GdY})_3(\text{Al})_5\text{O}_{12}$ et $(\text{GdLu})_3(\text{AlGa})_5\text{O}_{12}$ dopées Ce^{3+} , en faisant varier les paramètres de synthèse (pH de la solution, les agents de réticulation et les éléments de substitutions) et la température de recuit

Ce manuscrit s'articule donc autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre permet d'établir le contexte de l'étude. Il décrit dans une partie les caractéristiques des ions de terres rares, leurs structures électroniques ainsi que leurs propriétés optiques. Nous nous intéressons par la suite aux matériaux grenat à base de terres rare en se basant sur le grenat de $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé aux ions de Ce^{3+} , qui constitue la matrice fondamentale de notre travail. Nous exposons donc sa structure cristallographique ainsi que ses diverses propriétés physico-chimiques. D'autre part, nous apportons une présentation générale sur les matériaux scintillateurs, leurs caractéristiques et les domaines d'application associés.

Le deuxième chapitre vise à introduire dans la première partie les méthodes de synthèse fréquemment utilisées, en se basant sur la méthode sol-gel sélectionnée pour l'élaboration de nos matériaux. Dans la seconde partie, nous présentons les différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser les propriétés structurales, morphologiques et luminescentes des matériaux élaborés dans le cadre de cette thèse.

Le troisième chapitre est composé de deux parties, une partie est consacré à l'étude des propriétés structurales, morphologique et optiques de la matrice métastable $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (communément appelé GAG : Ce^{3+}) en fonction du pH de la solution et de la température du traitement thermique. Dans une autre partie, notre étude s'est concentré sur l'exploration de l'effet de certains paramètres de synthèse tels que la teneur en Ga, le pH de la solution, le poids moléculaire de l'agent de réticulation sur la stabilisation de la phase cubique et sur les propriétés physico-chimiques de la matrice GAGG : Ce^{3+} .

Le quatrième chapitre a pour objet d'étudier l'influence de la substitution des ions $\text{Y}^{3+}/\text{Lu}^{3+}$ sur les propriétés de la matrice GAG : Ce^{3+} à savoir, la stabilité de la phase grenat, l'évolution des phases secondaires, la morphologie des particules ainsi que les propriétés de photoluminescence. Nous exposons donc dans un premier temps, les résultats obtenus par la substitution

partielle des ions d'yttrium (Y^{3+}) ainsi que ceux de l'effet du traitement thermique sur la matrice de composition $Gd_{2.37}Y_{0.6}Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$ recuite à 1100 °C. Dans un second temps, nous allons présenter l'effet de la substitution des ions de lutécium (Lu^{3+}) à différentes concentration et aussi l'effet de la substitution des ions Ga^{3+} sur les propriétés physico-chimiques du composé $Gd_{2.67}Lu_{0.3}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0.03}$.

Le cinquième et le dernier chapitre porte sur l'application des poudres ; déjà élaborées à la détection des rayonnements gamma. Nous allons donc évaluer les propriétés de scintillation des poudres choisies à savoir ; le rendement de scintillation, la résolution en énergie et le déclin de scintillation.

Enfin, ce manuscrit s'achève par une conclusion générale où les points essentiels seront soulevés.

Références

- [1] M. Moszynski , J. Zalipska, M. Balcerzyk, M. Kapusta, W. Mengesha , J.D. Valentine, Intrinsic energy resolution of NaI (Tl), Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 484(1-3) (2002) 259-269.
- [2] I. Hossain, N. Sharip, K. K. Viswanathan, Efficiency and resolution of HPGe and NaI (Tl) detectors using gamma-ray spectroscopy, Sci. Res. Essays, 7.1 (2012) 86-89.
- [3] M.Moszyński, C.Gresset, J. Vacher, R. Odru, Timing properties of BGO scintillator. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 188(2) (1981)403-409.
- [4] J.G. Li, Y. Sakka, Recent progress in advanced optical materials based on gadolinium aluminate garnet ($Gd_3Al_5O_{12}$), Sci. Technol. Adv. Mater. 16 (2015) 014902.
- [5] M. Nikl, E. Mihokova, J.A. Mares, A. Vedda, M. Martini, K. Nejezchleb, K. Blazek, Traps and timing characteristics of LuAG : Ce scintillator, Phys. Status Solidi B 181 (2000) R10.
- [6] J.A. Mares, A. Beitlerova, M. Nikl, N. Solovieva, C. D'Ambrosio, K. Blazek, P. Maly, K. Nejezchleb, F. De Notaristefani, Scintillation response of Ce-doped or intrinsic scintillating crystals in the range up to 1MeV, Rad. Meas. 38 (2004) 353.
- [7] M. Nikl, A. Yoshikawa, A. Vedda, T. Fukuda, Development of novel scintillator crystals, J. Cryst. Growth 292 (2006) 416.
- [8] K. Bartosiewicz, V. Babin, K. Kamada, A. Yoshikawa, S. Kurosawa, A. Beitlerova, R. Kucerkova, M. Nikl, Yu Zorenko, Ga for Al substitution effects on the garnet phase stability and luminescence properties of $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12} :Ce$ single crystals, J. Lumin. 216 (2019) 116724.

- [9] K. Brylew, W. Drozdowski, A.J. Wojtowicz, K. Kamada, A. Yoshikawa, Studies of low temperature thermoluminescence of GAGG :Ce and LuAG :Pr scintillator crystals using the $T_{max}-T_{stop}$ method, *J. Lumin.* 154 (2014) 452–457.
- [10] K. Kamada, T. Endo, K. Tsutsumi, T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl, Composition engineering in cerium-doped $(\text{Lu, Gd})_3(\text{Ga, Al})_5\text{O}_{12}$ single-crystal scintillators. *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 4484.
- [11] K. Kamada, T. Yanagida, J. Pejchal, M. Nikl, T. Endo, K. Tsutsumi, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, Scintillator-oriented combinatorial search in Ce-doped $(\text{Y, Gd})_3(\text{Ga, Al})_5\text{O}_{12}$ multicomponent garnet compounds. *J. Phys. D : Appl. Phys.* 44 (2011) 505104, *IEEE Transact. Nucl. Sci.* 59 (2012) 2112.
- [12] J. Bok, O. Lalinský, M. Hanuš, Z. Onderišinová, J. Kelar, M. Kučera, GAGG :Ce single crystalline films : New perspective scintillators for electron detection in SEM, *Ultramicroscopy* 163(2016)1–5.
- [13] I. Gerasymov, T. Nepokupnaya, et al. GAGG :Ce composite scintillator for X-ray imaging. *Opt. Mater.* 109 (2020) 110305.
- [14] T. Kato, J. Kataoka, T. Nakamori, T. Miura, H. Matsuda, A. Kishimoto, K. Sato, Y. Ishikawa, K. Yamamura, S. Nakamura, N. Kawabata, H. Ikeda, S. Yamamoto, K. Kamada, A novel gamma-ray detector with submillimeter resolutions using a monolithic MPPC array with pixelized Ce :LYSO and Ce :GGAG crystals, *Nucl. Instrum. Meth. A* 699(2013)235–241.
- [15] Y.J. Yeol, S. Yamamoto, S. E. Derenzo, V. C. Spanoudaki, K. Kamada, T. Endo, C.S. Levin, First performance results of Ce :GAGG scintillation crystals with silicon photomultipliers, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 60 (2013) 988–992.
- [16] J. Iwanowska, L. Swiderski, T. Szczesniak, P. Sibczynski, M. Moszynski, M. Grodzicka, K. Kamada, K. Tsutsumi, Y. Usuki, T. Yanagida, A. Yoshikawa, Performance of cerium-doped $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GAGG :Ce) scintillator in gamma-ray spectrometry, *Nucl. Instrum. Meth. A* 712 (2013) 34–40.
- [17] P. Liu, Y. Liu, C. Cui, L. Wang, J. Qiao, P. Huang, Q. Shi, Y. Tian, H. Jiang, J. Jiang, Enhanced luminescence and afterglow by heat-treatment in reducing atmosphere to synthesize the $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ persistent phosphor for AC-LEDs, *J. Alloys. Compd.* 731 (2018) 389–396

-
- [18] X. Teng, J. Li, G. Duan, Z. Liu, Development of Tb^{3+} activated gadolinium aluminate garnet ($Gd_3Al_5O_{12}$) as highly efficient green-emitting phosphors, *J. Lumin.* 179 (2016) 165–170.
- [19] T. Gotoh, M. Jeem, L. Zhang, N. Okinaka, S. Watanabe, Synthesis of yellow persistent phosphor garnet by mixed fuel solution combustion synthesis and its characteristic, *J. Phys. Chem. Solids.* 142 (2020) 109436
- [20] Wi. Drozdowska, M. E. Witkowski, P. Solarz, P. Głuchowski, M. Głowacki, K. Brylew, Scintillation properties of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (GAGG :Ce) : a comparison between monocrystalline and nanoceramic samples, *Opt. Mater.* 79 (2018) 227–231.
- [21] J. Y. Park, H. C. Jung, G. S. R. Raju, J. H. Jeong, B. K. Moon, J. H. Kim, Y. K. Lee, Solvothermal synthesis and luminescence properties of the novel aluminum garnet phosphors for WLED applications, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 441–447.
- [22] A. Boukerika, L. Guerbous, Investigation of the structural and photoluminescence properties of Ce^{3+} -doped LuAG nanopowders prepared via sol–gel method, *Opt. Mater.* 40 (2015) 14–19.

Chapitre 1

Étude bibliographique

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les éléments de terres rares en s'intéressant à leurs configurations électroniques ainsi que leurs propriétés optiques. Par la suite, nous allons présenter les matériaux grenat en se basant sur le grenat de $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (**G**adolinium **A**luminium **G**arnet; noté **GAG**) dopés aux ions de Ce^{3+} , qui constitue la matrice fondamentale de notre travail. Nous décrivons donc sa structure cristallographique, le processus de luminescence de Ce^{3+} ainsi que les diverses propriétés physico-chimiques de ce matériau. Enfin, nous exposons le mécanisme de la scintillation, les caractéristiques des matériaux scintillateurs et leurs domaines d'application.

1.1 Caractéristiques des terres rares

1.1.1 Définition

Les terres rares (TR) tirent leur appellation de la combinaison de deux termes : "terres" pour désigner des oxydes extrêmement résistants à la chaleur et "rares" en raison de leur extraction complexe sous forme métallique, nécessitant donc des technologies spécifiques. Les terres rares sont un ensemble de 17 éléments chimiques présents dans le tableau périodique. Ce groupe comprend les lanthanides, notés Ln, qui forment une série de quinze éléments avec des numéros atomiques allant de 57 (La) à 71 (Lu), situés tous dans la même ligne du tableau périodique (figure 1.1). De plus, ces éléments incluent l'yttrium (Y, Z=39) et le scandium (Sc, Z=21), qui présentent des propriétés chimiques similaires.

Tableau périodique

1 H hydrogène (1.007 94)	2 He hélium (4.002 602)											13 B boron (10.811)	14 C carbone (12.010 7)	15 N azote (14.006 4)	16 O oxygène (15.999)	17 F fluor (18.998 4)	18 Ne néon (20.179 7)												
3 Li lithium (6.941)	4 Be béryllium (9.012 2)											19 K potassium (39.098 3)	20 Ca calcium (40.078)	21 Sc scandium (44.955 9)	22 Ti titane (47.88)	23 V vanadium (50.941 5)	24 Cr chrome (51.996 1)	25 Mn manganèse (54.938 0)	26 Fe fer (55.845)	27 Co cobalt (58.933 2)	28 Ni nickel (58.693 4)	29 Cu cuivre (63.546 3)	30 Zn zinc (65.38)	31 Ga gallium (69.723)	32 Ge germanium (72.630 8)	33 As arsenic (74.921 6)	34 Se sélénium (78.96)	35 Br brome (79.904)	36 Kr krypton (83.80)
11 Na sodium (22.989 76)	12 Mg magnésium (24.304)											37 Rb rubidium (85.467 8)	38 Sr strontium (87.62)	39 Y yttrium (88.905 84)	40 Zr zirconium (91.224)	41 Nb niobium (92.906 38)	42 Mo molybdène (95.94)	43 Tc technétium (98)	44 Ru ruthénium (101.07)	45 Rh rhodium (102.905 5)	46 Pd palladium (106.367 5)	47 Ag argent (107.868 2)	48 Cd cadmium (112.411 8)	49 In indium (114.818)	50 Sn étain (118.710)	51 Sb antimoine (121.757)	52 Te tellure (127.6)	53 I iode (126.905 4)	54 Xe xénon (131.29)
55 Cs césium (132.905 4)	56 Ba baryum (137.327)	57-71 lanthanides	72 Hf hafnium (178.49)	73 Ta tantalum (180.947 9)	74 W tungstène (183.84)	75 Re rhenium (186.207)	76 Os osmium (190.23)	77 Ir iridium (192.222)	78 Pt platine (195.084)	79 Au or (196.966 5)	80 Hg mercure (200.59)	81 Tl thallium (204.383 3)	82 Pb plomb (207.2)	83 Bi bismuth (208.980 4)	84 Po polonium (209)	85 At astate (209)	86 Rn radon (222)												
87 Fr francium (223)	88 Ra radium (226)	89-103 actinides	104 Rf rutherfordium (261)	105 Db dubnium (262)	106 Sg seaborgium (263)	107 Bh bohrium (264)	108 Hs hassium (265)	109 Mt meitnerium (266)	110 Ds darmstadtium (267)	111 Rg roentgenium (268)	112 Cn copernicium (269)	114 Fl flérovium (289)	116 Lv livermorium (293)	118 Og oganesson (294)	119 Ts tennessine (295)	120 Lr lawrencium (260)													
57 La lanthane (138.905 47)	58 Ce cerium (140.12)	59 Pr praseodyme (140.907 64)	60 Nd néodyme (144.242)	61 Pm prométhium (144.912 6)	62 Sm samarium (150.35)	63 Eu europium (151.964)	64 Gd gadolinium (157.25)	65 Tb terbium (158.925 3)	66 Dy dysprosium (162.500 1)	67 Ho holmium (164.930 3)	68 Er erbium (167.259)	69 Tm thulium (168.930 4)	70 Yb ytterbium (173.054 7)	71 Lu lutétium (174.967)															
89 Ac actinium (227)	90 Th thorium (232)	91 Pa protactinium (231)	92 U uranium (238)	93 Np néptunium (237)	94 Pu plutonium (244)	95 Am américium (243)	96 Cm curium (247)	97 Bk berkélium (247)	98 Cf californium (251)	99 Es einsteinium (252)	100 Fm fermium (257)	101 Md mendelevium (258)	102 No nobélium (259)	103 Lr lawrencium (260)															

FIGURE 1.1 – Eléments de terres rares dans le tableau périodique [1, 2].

Les lanthanides (terres rares) montrent une réduction du rayon ionique à mesure que le numéro atomique (Z) des éléments augmente. Cette diminution régulière du rayon ionique peut être attribuée à l'augmentation de la charge nucléaire effective qui se produit lorsqu'un électron est intégré dans les orbitales f [3, 4]

1.1.2 Configuration électronique

Les lanthanides se caractérisent par le remplissage progressif de la couche interne 4f après celui des couches externes 5s, 5p, 6s. La configuration électronique des atomes lanthanides peut s'écrire :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 6s^2$$

Cette configuration électronique peut être réduite à la présentation suivante :

$$[Xe]4f^n 5d^m 6s^2$$

Avec :

[Xe] : Configuration électronique du Xénon (Xe, Z=54) et n=0, 1, 2, ..., 14 et m=0 ou 1. Les lanthanides peuvent présenter des états divalents et tétravalents mais la forme trivalente est la valence couramment rencontrée et qui est généralement la plus stable. La configuration fondamentale des ions lanthanides à l'état trivalent (Ln³⁺) est donc :

$$[Xe]4f^n$$

Avec : n variant de 1 pour le cérium à 14 pour le lutécium

Ces ions trivalents (Ln^{3+}) peuvent exister dans une matrice cristalline comme des éléments **non luminescents** lorsque la couche $4f^n$ est vide (La^{3+}), saturée (Lu^{3+}) ou moitié remplie (Gd^{3+}) ou bien comme des **centres optiquement actifs** si $n \neq 0, 7$ et 14 . Dans ce cas, les ions deviennent fluorescents lorsqu'ils sont soumis à une excitation ultraviolette, et leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un rayonnement quasi-monochromatique.

1.1.3 Niveaux d'énergie des ions de terres rares

Les sous couches saturées $5s$ et $5p$ agissent comme un écran électrostatique entre les électrons présents dans l'orbital $4f$ et les interactions extérieures, y compris le champ cristallin [5]. Les électrons de la couche $4f$ partiellement remplie confèrent des propriétés optiques intéressantes aux ions de terres rares. Les interactions entre ces électrons entraînent une division des orbitales $4f$ en différents niveaux d'énergie, et les transitions optiques se produisent principalement entre ces niveaux. Le fait que ces niveaux soient écrantés signifie que les raies d'émission d'une terre rare seront peu différentes, qu'elle soit incluse dans une matrice cristalline ou non. Le diagramme d'énergie représentant l'ensemble des niveaux d'énergie des ions de terres rares est illustré dans la figure 1.2 [6].

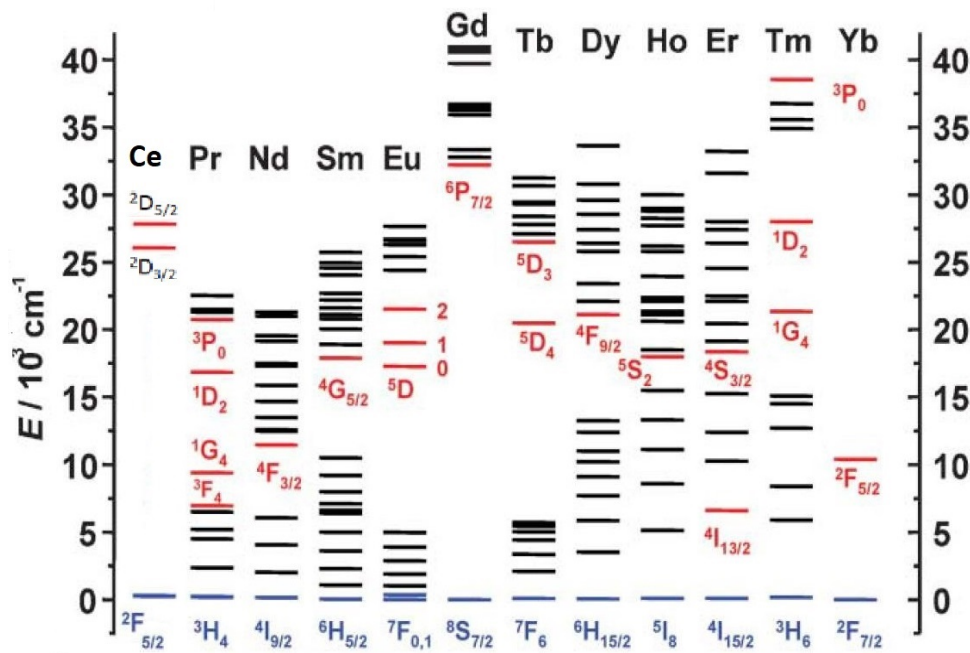


FIGURE 1.2 – Schéma des niveaux d'énergie des ions de terres rares [6].

Les ions des terres rares optiquement actifs sont caractérisés par deux types de transitions électroniques :

- Transitions intraconfigurationnelles : $4f^n \rightarrow 4f^n$.
- Transitions interconfigurationnelles : $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$.

• **Hamiltonien de l'ion libre**

La première approche consiste à déterminer l'Hamiltonien de l'ion libre, puis à résoudre l'équation de Schrödinger pour obtenir les valeurs propres et les vecteurs propres correspondant aux niveaux d'énergie :

$$H_{ionlibre}\psi = E\psi$$

ψ représente la fonction d'onde liée à un état donné de l'ion de terres rares trivalent ayant une énergie E . $H_{ionlibre}$ est l'opérateur Hamiltonien de l'ion libre, il s'écrit :

$$H_{ionlibre} = H_{champcentral} + H_{electrostatique} + H_{spinorbite}$$

Avec :

$H_{champcentral}$ est le terme décrivant l'énergie cinétique des électrons 4f et l'énergie potentielle de chaque i^{eme} électron dans le cadre de l'approximation du champ central. Cette approximation du champ central suppose que chaque électron est soumis à un potentiel central moyen qui est la résultante entre l'action du noyau et du nuage électronique environnant. Il sépare le niveau de la configuration $4f^n$ de celui de la configuration $4f^{n-1}$ avec une énergie de l'ordre de 10^5 cm^{-1} . Les niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ des ions lanthanides sont dégénérés en $14!/n!(14-n)!$ micro états. Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l'effet de diverses perturbations traduites par ces termes :

- $H_{electrostatique}$ représentant la répulsion coulombienne provoquant un éclatement des niveaux d'énergie conduit aux termes spectraux ^{2S+1}L de l'ion libre, où L représente S, P, D, F, G, H, I, K, L, M,... correspondant à $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, \dots$ respectivement et le nombre $2S+1$ traduit la multiplicité des termes qui sont $(2S+1)(2L+1)$ fois dégénérés . L'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre deux termes successifs est de 10^4 cm^{-1} .
- $H_{spinorbite}$ désigne le couplage spin-orbite représenté par le moment angulaire total $J = L + S$ et vérifie $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. Ce couplage décompose chaque terme spectral en multiplets $^{2S+1}L_J$. L'ordre de grandeur de l'éclatement est de 10^3 cm^{-1} .

- **Hamiltonien de l'ion dans une matrice hôte**

Lorsque l'ion terre rare est introduit dans une matrice cristalline, il est entouré par les ions ligands qui exercent une force électrostatique. Comme la couche $4f^n$ étant isolée de l'environnement extérieur par les couches $5s^2$ et $5p^6$, l'effet du champ cristallin, restera assez faible. Ce phénomène d'écrantage permet de traiter l'Hamiltonien du champ cristallin comme une perturbation de l'Hamiltonien de l'ion libre. L'Hamiltonien total d'un ion terre rare dans une matrice hôte s'écrit donc :

$$H = H_{ionlibre} + H_{champcristallin}$$

La symétrie sphérique caractérisant l'ion libre va être détruite par l'action du champ cristallin, ce dernier va éclater chaque multiplet $^{2S+1}L_J$ en plusieurs sous niveaux Stark. Cette levée de dégénérescence peut être partielle ou totale ; elle dépend de la symétrie du site cristallographique occupé par l'ion dopant et de la parité du nombre d'électron de la couche $4f^n$. En effet, la dégénérescence maximale des niveaux $^{2S+1}L_J$ est de $(2J+1)$ pour les ions ayant un nombre n pair et $(J + \frac{1}{2})$ pour ceux qui ont un nombre n impair. La position de chaque sous niveau Stark dépend d'une part de la nature des ions optiquement actifs et d'autre part de l'environnement du réseau cristallin.

La figure 1.3 présente les différentes interactions conduisant à l'éclatement des configurations $4f^n$ des ions de terres rares suite à l'effet des Hamiltoniens du champ central, électrostatique, spin orbite et du champ cristallin.

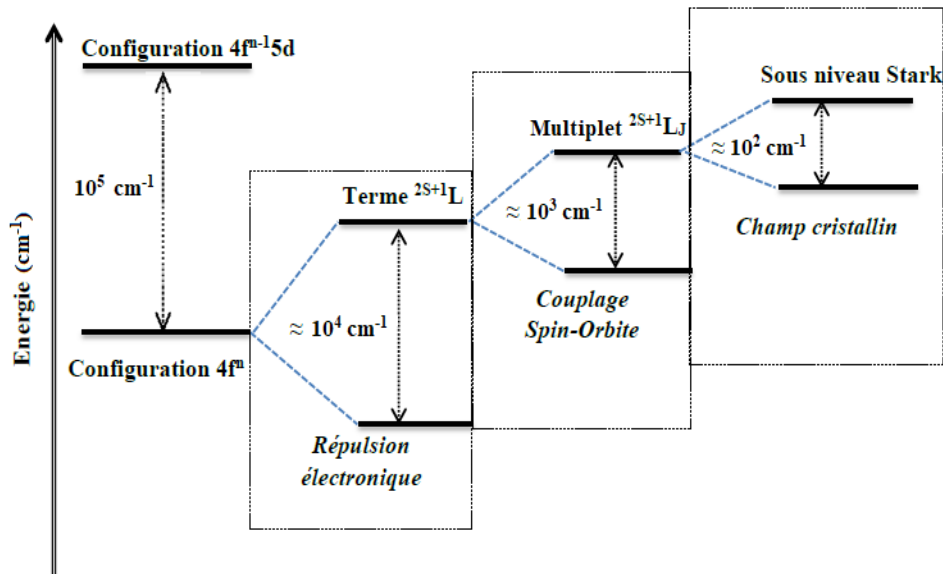


FIGURE 1.3 – Eclatement des niveaux d'énergie d'un ion de terre rare dans une matrice cristalline sous l'effet des différentes interactions [7].

1.2 Grenats à base de terres rares

On désigne par le mot « Grenat » une famille de minéraux du groupe des nésosilicates cristallisant dans le système cristallin cubique. La formule générale de la structure du grenat est connue sous forme de $C_3A_2D_3O_{12}$, où C, A et D occupent un site dodécaédrique, un site octaédrique et un site tétraédrique, respectivement. Les grenats d'aluminium aux terres rares sont également connus sous le nom de $RE_3Al_2Al_3O_{12} = RE_3Al_5O_{12}$ (REAG), où l'ion des terres rares RE^{3+} est situé sur le site C (dodécaédrique) et l'ion Al^{3+} est situé sur les sites A et D (octaédrique et tétraédrique). Ces grenats ont connus par leurs stabilité chimique et ils conviennent comme un réseau hôte pour les ions activateurs RE^{3+} [8–11] ce qui permet leur utilités dans plusieurs dispositifs optiques tels que les scintillateurs, les lasers solides, les tubes cathodiques,...etc.

1.2.1 Grenat de $Gd_3Al_5O_{12}$

1.2.1.1 Diagrammes de phase du système $Gd_2O_3-Al_2O_3$.

La figure 1.4 montre le diagramme de phase du système d'équilibre binaire de $Gd_2O_3-Al_2O_3$ basé sur le travail de Han et al. [12]. La matière première sont des poudres de Gd_2O_3 (99,99 %) et d' Al_2O_3 (99,99 %). Le comportement réel du système est décrit par la ligne continue après avoir subi un traitement thermique (voir figure 1.4).

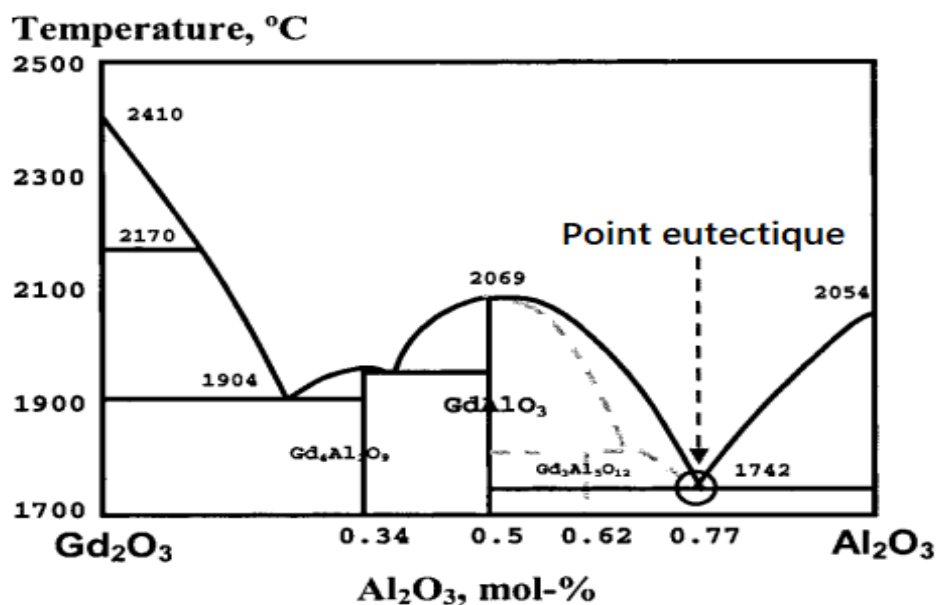


FIGURE 1.4 – Diagramme de phase du système binaire $Gd_2O_3-Al_2O_3$ [12].

Le système $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ est caractérisé par l'existence de trois phases à savoir la phase monoclinique $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, la phase pérovskite GdAlO_3 et la phase grenat (cubique) $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. L'équilibre est indiqué par les lignes discontinues sur le diagramme. Lorsque le liquide au point eutectique est refroidi, un mélange de produits GdAlO_3 et Al_2O_3 est cristallisé avec la structure grenat $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. A ce point, il est observé que le taux d' Al_2O_3 nécessaire pour obtenir une phase grenat est de 0.77 mol% à une température d'environ 1750 °C.

1.2.1.2 Structure cristalline du grenat $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

La structure cristalline de ce grenat appartient au groupe d'espace Ia-3d et cristallise dans un système cubique centré (bcc) [13] avec un paramètre de maille de l'ordre de 12,11 Å [14]. La maille élémentaire de la structure cubique $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ contient huit motifs avec 160 atomes (voir figure 1.5). On trouve 96 atomes d'oxygènes dans la position générale h (notation de Wyckoff), ces atomes d'oxygènes forment un réseau tridimensionnel dans lequel se trouve trois types de sites : tétraédriques, octaédriques et dodécaédriques. 24 atomes d'Al sont situés dans le site tétraédrique (d), 16 atomes d'Al dans le site octaédrique (a) et 24 atomes de Gd dans le site dodécaédrique (c). Le site dodécaédrique a une forme géométrique et une dimension fixes. Donc, il existe une taille critique pour la substitution des cations. Pour cette raison, la structure cristalline cubique des grenats reste thermodynamiquement stable uniquement pour les ions de terres rares avec un rayon ionique inférieur à celui de Gd^{3+} (Tb^{3+} - Lu^{3+} et Y^{3+}) et devient instable pour les ions de terres rares dont le rayon est supérieur à Gd^{3+} (La^{3+} - Eu^{3+}) [15–18].

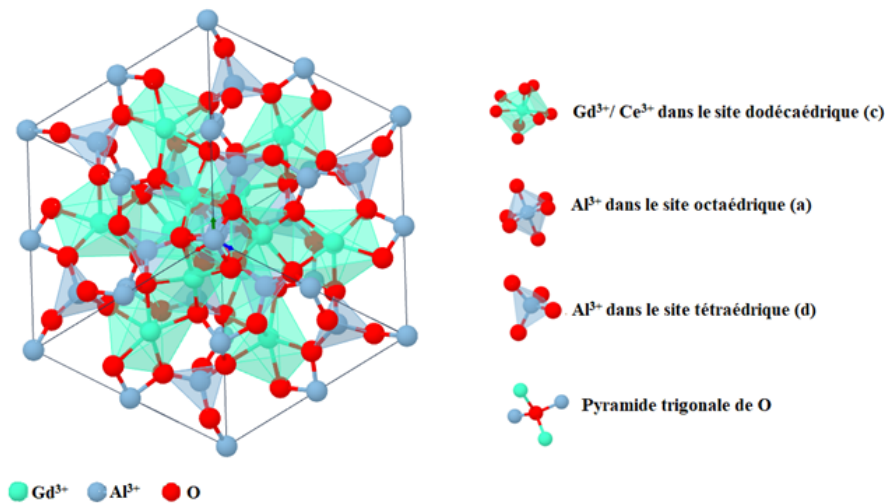


FIGURE 1.5 – Représentation de la structure cubique (GAG) et les différents polyèdres de coordination.

1.2.1.3 Phases secondaires

Comme le grenat étudié à base de Gd a une structure métastable ; d'autres phases appelées secondaires donc peuvent apparaître à savoir ; la phase pérovskite $GdAlO_3$ et la phase monoclinique $Gd_4Al_2O_9$. La proportion de ces phases dépend largement des conditions de synthèse et de recuit.

• Structure pérovskite

La structure pérovskite $GdAlO_3$ (abrégié en GAP) cristallise dans le système cristallin orthorhombique, de groupe d'espace $Pbnm$ [19]. Comme c'est montré sur la figure 1.6, cette structure est composée d'un cation Gd de coordination 12, un cation de transition tétravalent Al qui présente une coordination 6 et des anions oxygènes (O) qui forment un réseau d'octaèdres liés par leurs sommets.

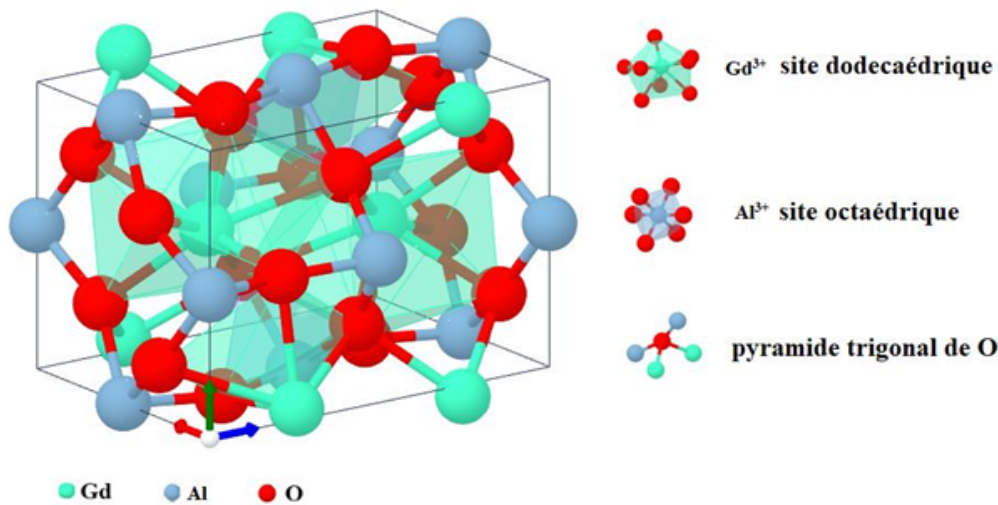


FIGURE 1.6 – Représentation de la structure pérovskite (GAP).

• Structure monoclinique

La structure $Gd_4Al_2O_9$, notamment notée GAM cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace $P21c$, les ions Al^{3+} se coordonnent avec quatre ions O^{2-} à la position tétraédrique (voir figure 1.7). Ces sites sont liés par paires en partageant un ion O^{2-} . Ensuite, ces paires sont combinées pour former le site où se situent les ions de Gd^{3+} qui sont coordonnés à moitié 6 et 7 fois (symétrie $C1$) [20,21]. Cette structure monoclinique se forme par une réaction directe des composants Gd_2O_3 et Al_2O_3 selon la réaction : $2Gd_2O_3 + Al_2O_3 \rightarrow Gd_4Al_2O_9$

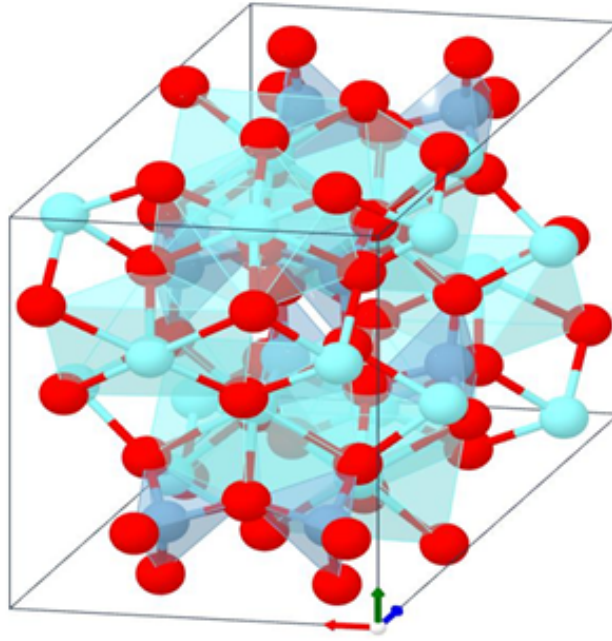


FIGURE 1.7 – Représentation de la structure monoclinique (GAM).

1.2.2 Luminescence de Ce^{3+}

Un nombre limité d'éléments sont utilisés comme des centres optiquement actifs dans les matériaux luminescents. Le groupe le plus important de centres luminescents utilisés pour des applications technologiques est celui des ions de terres rares (Ce^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} et Dy^{3+}). L'ion Ce^{3+} est choisi en tant qu'ion activateur dans les matériaux étudiés dans la suite de notre étude.

L'ion Ce^{3+} est l'un des ions lanthanides ($z=58$), il est caractérisé par la configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^1$. D'après le diagramme de Dieke [6], cet ion a une absorption 4f-4f due à la transition des niveaux ${}^2F_{5/2}$ à ${}^2F_{7/2}$, générés par le couplage spin-orbite et séparés d'environ $2\,000\text{ cm}^{-1}$. En outre, l'ion Ce^{3+} peut être excité dans la configuration électronique $[\text{Xe}]4f^0 5d^1$. En cas d'ion libre, l'absorption de l'état fondamental 4f à l'état excité 5d peut être observée à environ de 6 eV [22, 23]. L'état excité 5d est divisé par le couplage spin-orbite en ${}^2D_{3/2}$ et ${}^2D_{5/2}$, les énergies d'absorption entre ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2D_{3/2}$ et entre ${}^2F_{5/2}$ et l'énergie moyenne de ${}^2D_{3/2}$ et ${}^2D_{5/2}$ sont respectivement de 6,12 et 6,35 eV [22, 23]. D'autre part, lorsqu'un ion activateur est introduit dans un cristal hôte, deux effets majeurs dictent les propriétés de photoluminescence : le décalage du centroïde et la division du champ cristallin de l'orbitale 5d. Il est également connu qu'une forte absorption 4f-5d et une luminescence 5d-4f de l'UV au visible sont présentées dans

les composés dopés Ce^{3+} [24–26]. La variation de longueurs d’onde dans les différents cristaux hôtes est donc due au décalage des niveaux d’énergie 5d.

La figure 1.8 montre le diagramme des niveaux d’énergie de Ce^{3+} dans son état libre et aussi les effets du réseau hôte sur le déplacement du centroïde et la division du champ cristallin du niveau d’énergie 5d. Le déplacement du centroïde est causé par une diminution de la répulsion électronique, il peut être déterminé par les propriétés chimiques (covalence) et physiques (polarisabilité) des anions coordonnant Ce^{3+} . En effet, lorsque le degré de covalence de la liaison entre l’ion Ce^{3+} et les anions environnants augmente, l’énergie d’un électron dans l’orbitale 5d est réduite en raison des effets stabilisateurs de la liaison covalente, ce qui fait délocaliser (expansion) cet orbitale et augmenter le décalage du centroïde.

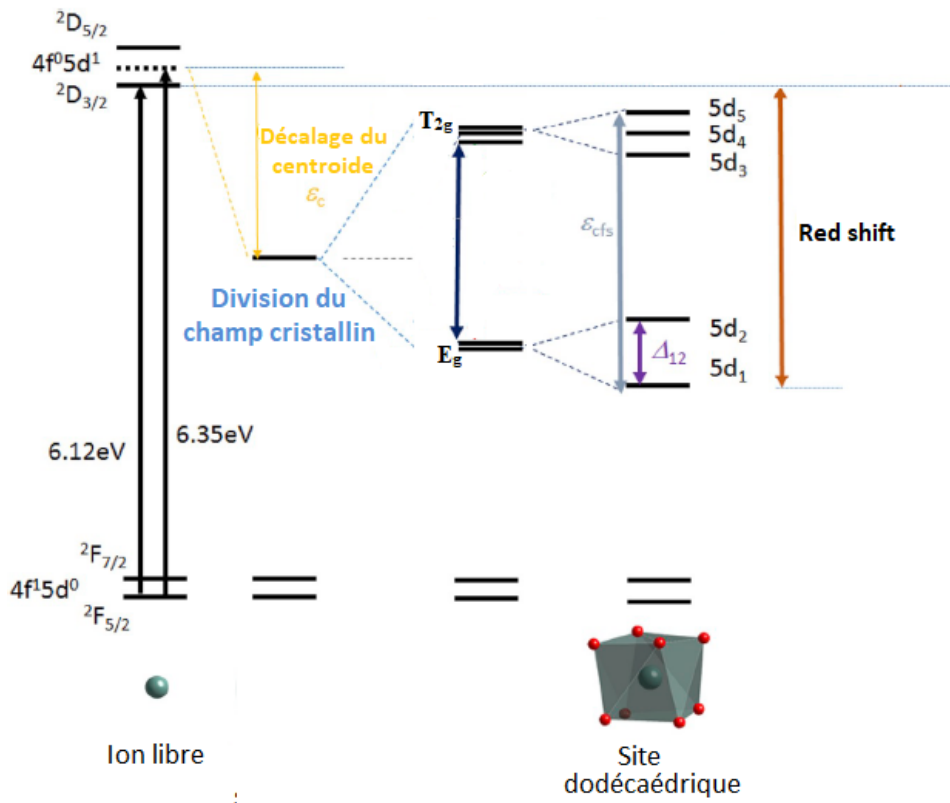


FIGURE 1.8 – Diagramme des niveaux d’énergie de Ce^{3+} dans son état libre et dans le réseau hôte [27]

Dans la structure du grenat, l’ion Ce^{3+} occupe le site dodécaédrique. L’état E_g se divise en deux niveaux $5d_1$ et $5d_2$ et l’état T_{2g} se divise encore en trois niveaux $5d_3$, $5d_4$ et $5d_6$. La division entre les niveaux $5d_1$ et $5d_2$ est notée Δ_{12} et la division du champ cristallin normal entre le niveau le plus bas $5d_1$ et le plus haut $5d_5$ est notée ε_{cfs} [28]. Par conséquent, un décalage significatif vers le rouge (red shift) de l’absorption 4f-5d₁ peut être observé dans les

matériaux à structure de type grenat. Généralement, la division du champ cristallin diminue avec l'augmentation du rayon ionique du cation hôte auquel se substitue l'ion optiquement actif. Un grand site cationique s'accompagne donc d'une distance cation-ligand plus grande, ce qui réduit la division du champ cristallin. Cependant, pour Ce^{3+} dans les grenats, il a été démontré que lorsque le rayon du cation hôte dans le site dodécaédrique augmente, la division du champ cristallin augmente également et l'émission de Ce^{3+} se déplace vers des longueurs d'onde plus grandes [29, 30].

1.2.3 Propriétés du grenat $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé Ce^{3+}

Comparé aux autres grenats, le composé $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ n'est pas largement étudié à cause de sa structure métastable et la difficulté de sa synthèse par la méthode conventionnelle avec une température supérieure à 1600 °C [31]. Ce composé est caractérisé par le Gd qui est un élément sensibilisateur d'excellence permettant de transférer son énergie aux ions activateurs grâce à sa transition $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ (centrée à 275 nm), améliorant ainsi les propriétés luminescentes. De plus, la densité de ce composé est élevée (5,97 g/cm³) ce qui augmente le pouvoir d'arrêt des rayons X, et donc ses performances dans les détecteurs à scintillation [32].

Afin de stabiliser ce grenat, deux stratégies ont été envisagées ; la première s'agit de remplacer partiellement les ions Al^{3+} par des ions Ga^{3+} [33] pour réduire l'effet des pièges à électrons en abaissant le bas de la bande de conduction. La deuxième est appelée « ingénierie de bande interdite » qui consiste à remplacer les ions Gd^{3+} par les ions Y/Lu dans la matrice afin de modifier la structure de bande du matériau [34, 35].

Dans ce travail, les matrices étudiées à base de gadolinium sont tous dopées aux ions cérium trivalent (Ce^{3+}). Afin de comprendre le transfert d'énergie des ions Gd^{3+} aux ions Ce^{3+} , leurs niveaux d'énergie sont schématisés sur la figure 1.9. Sous une excitation de 275 nm, les électrons de GAG : Ce^{3+} ont été excités de l'état fondamental $^8\text{S}_{7/2}$ à l'état excité $^6\text{I}_J$ du Gd^{3+} . Le processus de transfert d'énergie se produit entre le Gd^{3+} dans la matrice hôte et les activateurs Ce^{3+} puisque l'état $^6\text{I}_J$ du Gd^{3+} est plus élevé que les états d'émission 5d du Ce^{3+} selon le diagramme d'énergie fait par Diecke [6]. Les électrons détendus de l'état 5d des ions Ce^{3+} , produisent finalement un signal d'émission de large bande allant de 470 nm à 700 nm et regroupant les deux signaux issus des transitions 5d vers les états fondamentaux $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$ de l'ion dopant [36]. On peut constater que la longueur d'onde du pic d'émission dans la matrice est d'environ 564 nm [37].

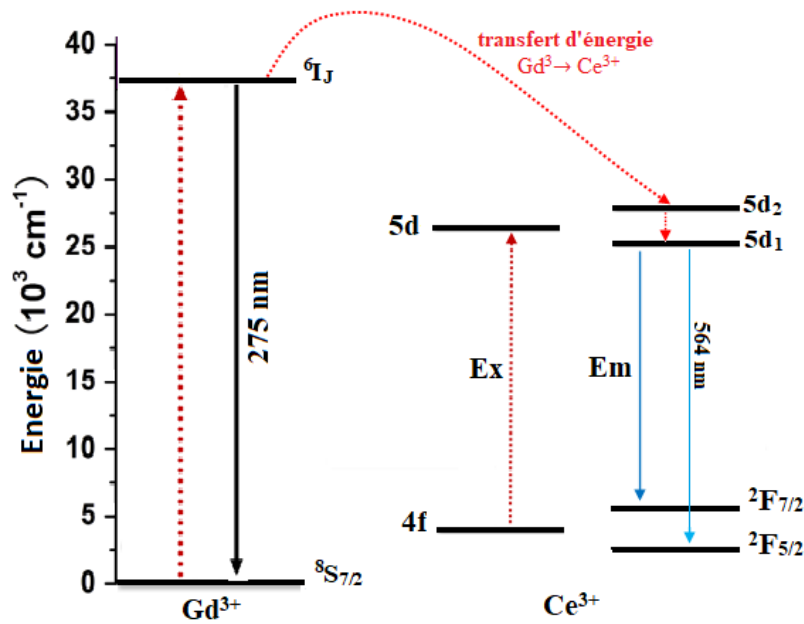


FIGURE 1.9 – Schéma illustratif du processus de transfert d'énergie entre des niveaux d'énergie des ions Gd^{3+} et de Ce^{3+} .

1.2.4 Extinction de la luminescence de Ce^{3+} dans les grenats

La nature des substitués influe non seulement sur l'intensité du champ cristallin, mais aussi sur la structure de la bande électronique du réseau hôte. Par conséquent, les énergies relatives des niveaux $5d$ de Ce^{3+} et de la bande de conduction varient, ce qui peut provoquer l'extinction de la luminescence.

Ueda et al. [38] ont réalisé des travaux approfondis sur le comportement des électrons excités des niveaux $5d$ qui sont proches de la bande de conduction dans les grenats. Ils ont combiné les niveaux d'énergie de Ce^{3+} avec les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) afin de comprendre les processus d'extinction de la luminescence de Ce^{3+} . Le modèle proposé est représenté schématiquement dans la figure 1.10. En effet, il existe trois processus d'extinction possibles à savoir ; (1) la relaxation thermique, (2) l'ionisation thermique et (3) l'auto-ionisation. Ces processus ont été démontrés pour la première fois par Raukas et al. à travers l'analyse de la photoconductivité [39–41]. La relaxation thermique ; appelée aussi processus de croisement thermiquement activé, est le processus de relaxation non radiatif de la courbe de potentiel $5d$ excité à la courbe de potentiel $4f$ inférieur passant par le point de croisement. Au point de croisement, l'énergie de couplage de l'état $5d$ avec quelques phonons correspond à celle de l'état

vibrationnel 4f supérieur. La transition résonante vers l'état 4f est suivie d'une relaxation non radiative rapide aux états vibrationnels 4f inférieurs.

L'ionisation thermique est le processus de transfert d'électrons activé thermiquement tandis que l'auto-ionisation est le transfert direct d'électrons sans assistance thermique de l'état excité 5d à la bande de conduction (BC). La combinaison de l'excitation photonique de l'état fondamental 4f à l'état 5d et de l'auto-ionisation de l'état 5d à la bande de conduction est définie comme la photo-ionisation, tandis que lorsque l'énergie thermique soutient le processus d'ionisation, nous parlons de photo-ionisation thermiquement assistée.

Comme c'est illustré aussi sur la figure 1.10, les électrons transférés dans la bande de conduction peuvent être capturés par des pièges à électrons (4) de sorte que ce processus de recombinaison se produit de manière non radiative (quenching). Cependant, certains électrons ionisés peuvent retourner à l'état excité 5d immédiatement ou après avoir été piégés (5) par un processus d'activation thermique ce qui constitue le mécanisme de luminescence retardée (afterglow) ou de la luminescence thermiquement stimulée [42–45].

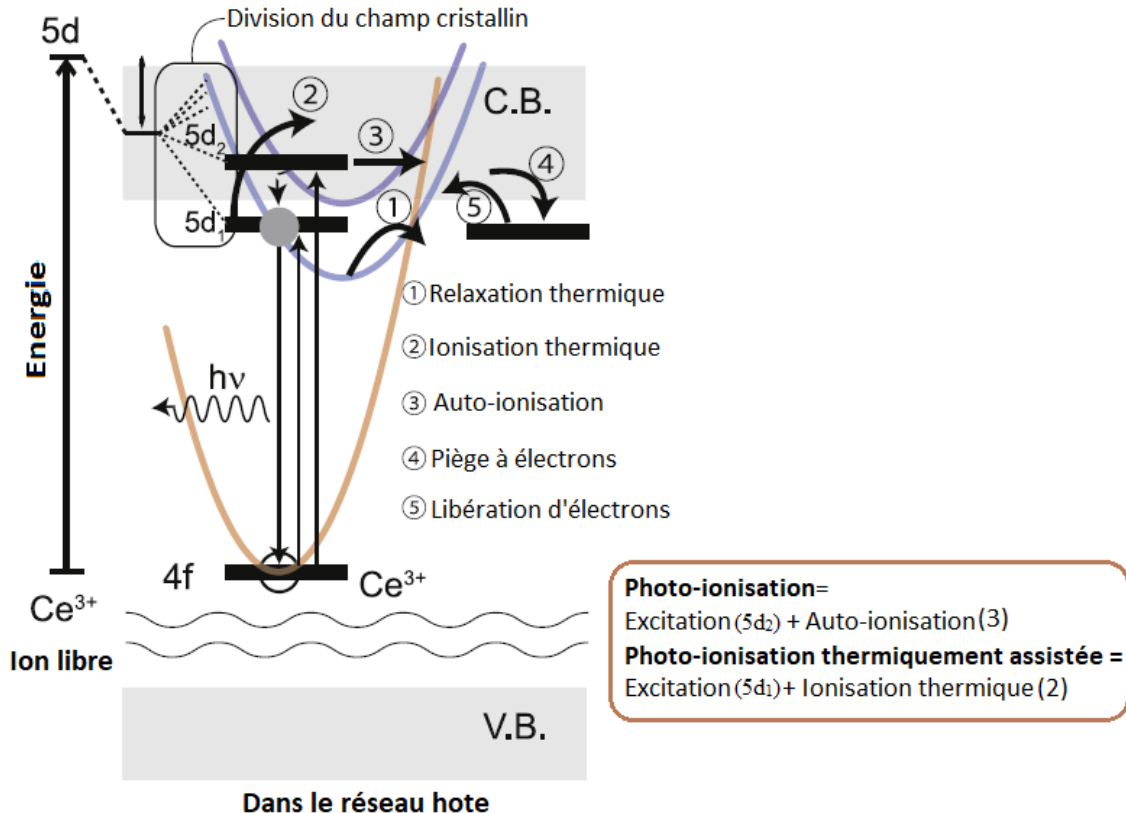


FIGURE 1.10 – Comportement des électrons excités dans les niveaux 5d de Ce^{3+} proche de la bande de conduction [38].

1.3 Matériaux scintillateurs

La détection des rayonnements repose sur phénomènes d'interaction avec la matière. Un détecteur est utilisé pour déterminer la nature, la quantité et l'énergie des particules émises par une source radioactive. On peut principalement classer les détecteurs en deux groupes en fonction de leurs principes de fonctionnement : ceux qui se basent sur l'ionisation de la matière comme les semi-conducteurs et ceux qui exploitent l'excitation des orbitales électroniques tels que les détecteurs scintillants. Un détecteur à scintillation, couramment appelé scintillateur, est un dispositif constitué d'un matériau qui émet de la lumière suite d'un dépôt d'énergie par interaction avec un rayonnement. Les scintillateurs se répartissent en deux catégories : les **scintillateurs organiques**, qu'on trouve sous forme de plastiques ou de solutions liquides, et les **scintillateurs inorganiques**, employés sous forme de monocristaux ou de poudre. De plus, ces matériaux peuvent être classés en deux catégories selon le mécanisme de scintillation : les **scintillateurs intrinsèques** dont lequel le centre de luminescence est créé par la structure ou un défaut intrinsèque de réseau hôte et les **scintillateurs extrinsèques** dont lequel le centre de luminescence est une impureté bien définie "dopant" introduit dans un réseau hôte.

1.3.1 Mécanisme de scintillation

Les particules ionisantes sont absorbées par la matière quelque soit le matériau considéré. L'énergie absorbée est dissipée sous forme de chaleur et d'émission lumineuse, via des phonons et des photons, respectivement. La scintillation est donc un phénomène d'émission de lumière généralement des photons de basses énergies dans la gamme du visible ou proche UV lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement ionisant. Le principe de la scintillation est représenté d'une manière générale dans la figure ci-dessous.

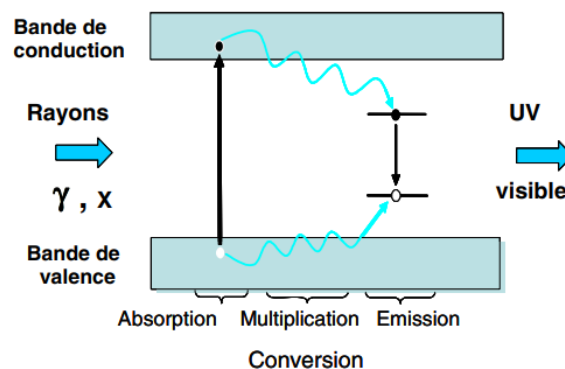


FIGURE 1.11 – Principe de la scintillation en différentes étapes [46].

Ce processus peut être donc divisé en trois étapes successives [47] :

1.3.1.1 Interactions rayonnement-matière

Dans le cas d'un rayonnement électromagnétique, l'absorption totale ou partielle de l'énergie apportée par le rayonnement incident est essentiellement régie par :

- **Effet photoélectrique** : Cet effet correspond à une absorption totale de l'énergie du photon incident provoquant l'éjection d'un électron lié (un électron de la couche K). Cet électron acquiert une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie du photon d'excitation et celle de liaison de l'électron avant l'interaction (voir figure 1.12). Cette interaction provoque un réarrangement électronique des atomes soit par fluorescence ou par effet Auger, afin de combler la lacune. L'effet photoélectrique prédomine pour les photons de faible énergie et pour les atomes de numéro atomique Z élevé.
- **Effet Compton** : Les photons interagissent avec les électrons du milieu, transférant une partie de leur énergie à ces électrons (diffusion Compton), ce qui donne naissance à des photons de moindre énergie, comme illustré dans la figure 1.12). Ce processus est important pour les éléments de faible numéro atomique et demeure prédominant dans la gamme d'énergies allant de quelques centaines de kiloélectronvolts (keV) à quelques mégaélectronvolts (MeV).
- **Création paire électron-positon** : Ce phénomène est possible lorsque les photons incidents possèdent une énergie supérieure à 1.022 MeV (plus de deux fois l'énergie d'un électron). Ces photons de haute énergie donnent naissance à une paire électron-positon (voir figure 1.12). Après thermalisation, le positon crée s'annihile avec un électron en émettant simultanément deux photons de 511 keV dans des directions opposées. Ces photons secondaires ont la possibilité d'interagir avec le matériau, éventuellement par effet Compton ou photoélectrique. Par conséquent, lorsque l'énergie du photon initial est plus élevée, la probabilité d'une telle interaction augmente.

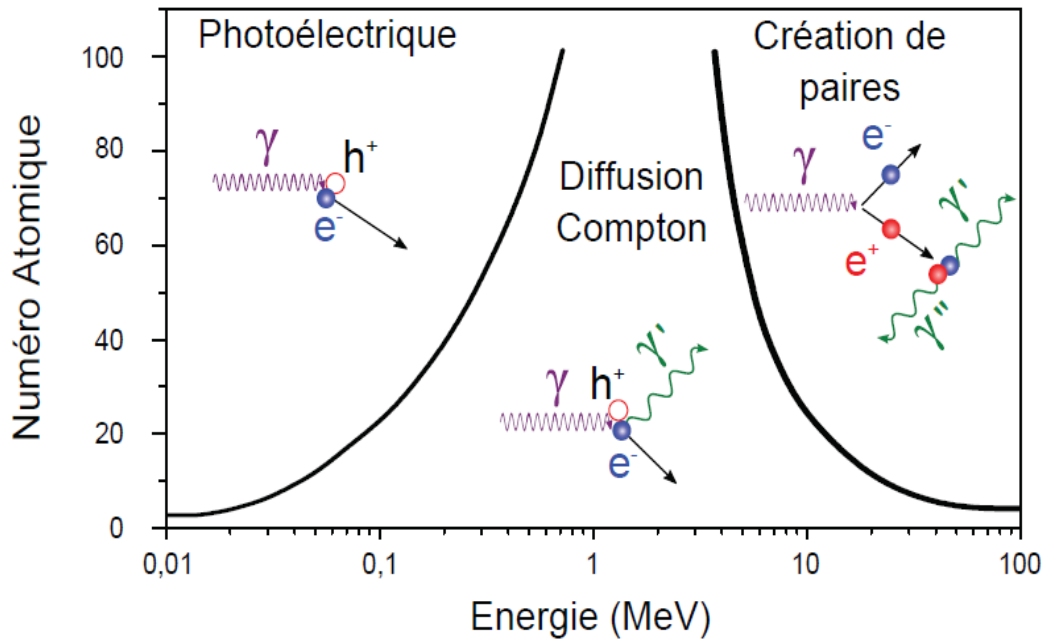


FIGURE 1.12 – Schéma représentant les processus prédominants lors de l'interaction entre un photon et la matière en fonction de l'énergie de la particule incidente [46].

1.3.1.2 Processus de relaxation

Après interaction avec le rayonnement, des électrons et des trous sont générés. Leur perte d'énergie comporte deux phases : la multiplication puis la thermalisation. Les électrons primaires entrent en collision avec d'autres électrons du milieu, transférant ainsi une portion de leur énergie et créant des paires d'électrons-trous secondaires. Ce processus de formation de paires par avalanche se poursuit jusqu'à ce que l'énergie des électrons ne soit plus suffisante. Quant à l'étape de thermalisation, elle consiste alors à la relaxation des électrons vers le bas de la bande de conduction et des trous vers le haut de la bande de valence.

1.3.1.3 Transfert d'énergie et luminescence

Après la thermalisation, les électrons et les trous libres migrent vers les centres de recombinaison et les autres niveaux susceptibles de piéger des charges. Dans le cas idéal, les électrons générés lors de l'irradiation se recombinent de manière radiative avec les trous, ce qui entraîne l'émission d'un photon pour chaque paire électron-trou. Cependant, certains centres de recombinaison tels que les pièges électroniques ne sont pas radiatifs et l'énergie libérée lors de la recombinaison des paires est dissipée sous forme de phonon.

1.3.2 Principales caractéristiques d'un scintillateur

La scintillation est un processus à plusieurs étapes, elle implique des domaines énergétiques variés et chaque étape joue un rôle essentiel dans les diverses performances du scintillateur. Par conséquent, il est possible de décrire ses caractéristiques principales comme suit :

- **Le pouvoir d'arrêt** : il définit la capacité du matériau à absorber l'énergie de la radiation incidente et il est lié à la densité du matériau et à la masse des atomes qui le composent.
- **Le déclin de scintillation** : appelée aussi temps du déclin, il décrit le temps caractéristique nécessaire à l'émission après absorption du rayonnement ionisant. Il est déterminé par les constantes de temps des étapes de transfert et de luminescence. Généralement, il est pluri-exponentiel et il varie suivant le type de centre de recombinaison. Les composantes rapides présentent de l'intérêt particulier d'un point de vue des applications tandis que les composantes lentes, parfois associées aux processus de transfert de charges, peuvent limiter les performances des scintillateurs dans certaines situations.
- **La longueur d'onde d'émission du scintillateur** : cette longueur d'onde est caractéristique des centres de recombinaison du scintillateur afin de recueillir la lumière d'une façon optimale. Le choix de la longueur d'onde d'émission est généralement lié au photodétecteur utilisé.
- **Le rendement de scintillation** : appelé aussi le rendement lumineux Y , il est exprimé par le nombre de photons émis pour une quantité d'énergie absorbée (ph/MeV). Sa valeur dépend des différentes étapes du mécanisme de scintillation ; notamment, la multiplication et la thermalisation des paires électron-trou, le transfert d'énergie (d'efficacité S) et l'émission du centre luminescent (d'efficacité Q). Le rendement lumineux est inversement proportionnel à l'énergie de la bande interdite E_g , on peut donc écrire :

$$Y = \frac{10^6 S Q}{\beta E_g}$$

Le terme βE_{vc} représente l'énergie nécessaire pour créer une paire électron-trou, il est deux à trois fois la valeur de la bande interdite.

Ce paramètre est très important pour la grande majorité des applications ; plus le rendement est élevé, plus il convertit efficacement l'énergie du rayonnement ionisant en lumière scintillante détectable

- **L'efficacité de scintillation** : est la capacité d'un matériau scintillant à convertir l'énergie

déposée par des rayonnements ionisants en photons de scintillation. Elle est donc exprimée comme le rapport du nombre de photons émis par unité d'énergie du rayonnement incident absorbée par le scintillateur. Une haute efficacité de scintillation est souhaitable car elle permet de maximiser le nombre de photons émis pour une quantité donnée d'énergie absorbée, ce qui améliore la sensibilité du détecteur et permet de détecter des événements faibles avec précision.

• **La résolution en énergie :** La résolution énergétique (R) représente la capacité d'un scintillateur à distinguer des rayonnements d'énergie légèrement différente. Plus la résolution énergétique est faible, meilleur est le scintillateur. Ce paramètre est fondamental pour toutes les applications qui visent à mesurer l'énergie d'une source de rayonnements ionisants. En général, quatre contributions à la résolution énergétique R sont considérées [48] :

$$R^2 = R_{np}^2 + R_{inh}^2 + R_{tr}^2 + R_{lim}^2$$

R_{np} : est la contribution de la réponse non proportionnelle du scintillateur. Le nombre de photons émis par le scintillateur n'est pas proportionnel à l'énergie incidente.

R_{inh} : est lié aux inhomogénéités présentes dans le scintillateur qui sont à l'origine de variations locales du rendement de scintillation. Par exemple, un gradient de concentration des centres luminescents peut en être la cause.

R_{tr} : est déterminé par l'efficacité du transfert des photons émis par le cristal vers le détecteur. Cela dépend donc directement du type de détecteur employé (photomultiplicateur, photodiodes à avalanche...). Pour un photomultiplicateur (PM), l'efficacité de collecter des photons dépend de la longueur d'onde du photon, du couplage optique entre le cristal et la fenêtre du PM, de l'angle d'incidence du photon sur la photocathode. Ce terme est généralement négligeable devant les autres contributions.

R_{lim} : est la résolution intrinsèque du détecteur dépend de la variance du gain du photomultiplicateur (PMT) et le nombre de photoélectrons N_{phe} émis par la photocathode du PMT.

1.3.3 Domaines d'application des matériaux scintillateurs

Les matériaux scintillateurs sont utilisés dans de nombreux domaines tels que : l'imagerie médicale, l'exploration géophysique, la sécurité dans les aéroports, la physique des hautes énergies [46]. Les applications envisagées dans le cadre de notre travail concernent la détection de rayonnements moins énergétiques (gamma ou X) et nécessitent donc des rendements de

scintillation supérieurs.

1.3.3.1 Imagerie médicale

L'utilisation des scintillateurs demeure cruciale dans le domaine de l'imagerie médicale, où les systèmes tomographiques sont employés à toutes les étapes de la prise en charge du malade. Les techniques employant les scintillateurs se sont sensiblement diversifiées et peuvent être divisées en deux grandes familles selon le rayonnement utilisé ; les techniques à rayons γ (TEP, SPECT et gamma caméra) et les techniques à rayons X tel que la tomographie axiale calculée (Computed Tomography, CT).

- **La tomographie à émission de positrons (TEP) :**

Dans cette technique, un composé chimique contenant le traceur radioactif émetteur de positrons est injecté au patient. Après leur annihilation dans les tissus, chaque positron se recombinaison avec un électron génère l'émission simultanée et en sens opposé de deux photons de 511 keV, permettant la localisation du point de recombinaison. Le système de détection est constitué de plusieurs milliers de cristaux scintillateurs, disposés en forme de couronne autour du patient et couplés à des photomultiplicateurs (Figure 1.13).

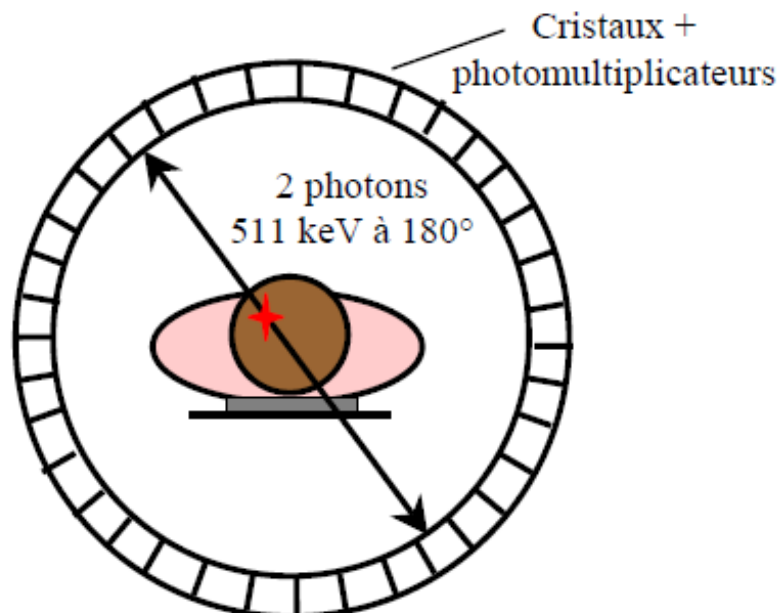


FIGURE 1.13 – Principe de la tomographie à émission de positrons (TEP).

La détection des multiples annihilations aboutit à une représentation en trois dimensions de l'organe où les marqueurs sont fixés. Afin de minimiser les doses radioactives, un détecteur scintillateur doté d'une émission intense sous un rayonnement de 511 keV et d'un temps de réponse

court est requis. Récemment, un nouveau scintillateur a été développé pour cette application qui est l'oxyde de gadolinium et d'aluminium-gallium $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce^{3+}$ (GAGG : Ce^{3+}). Comme ce scintillateur se présente sous une structure grenat, la symétrie élevée du réseau est considérée comme un avantage pour sa transparence. En outre, Les transitions 4f-5d des ions activateurs Ce^{3+} sont entièrement autorisées, de sorte que le temps de décroissance primaire ne devrait pas dépasser 20 ns [49]. Le même scintillateur GAGG a été également développé différemment avec un dopage de 0.3 % Ce^{3+} [50] est adopté à la même application (PET) avec une densité de 6,2 g/cm³, un rendement lumineux d'environ 50000-58000 ph/meV, une résolution énergétique de 4,2 à 5,2 et une longueur d'émission de 540 nm. Un autre scintillateur de type $Gd_2YAl_2Ga_3O_{12} : Ce$ a été aussi fabriqué pour la détection des rayons avec un pouvoir d'arrêt élevé et un rendement lumineux de 37900 ph/meV et un temps de réponse égale à 57 ns [51].

- **Gamma caméras et tomographie d'émission monophotonique (SPECT) :**

Dans ce cas, les radio-pharmaceutiques injectés au patient émettent des rayonnements gamma. Une gamma caméra, composée d'un cristal scintillateur et de photomultiplicateurs, va alors détecter les radiations émises à l'extérieur du patient, permettant ainsi l'obtention d'une image en deux dimensions.

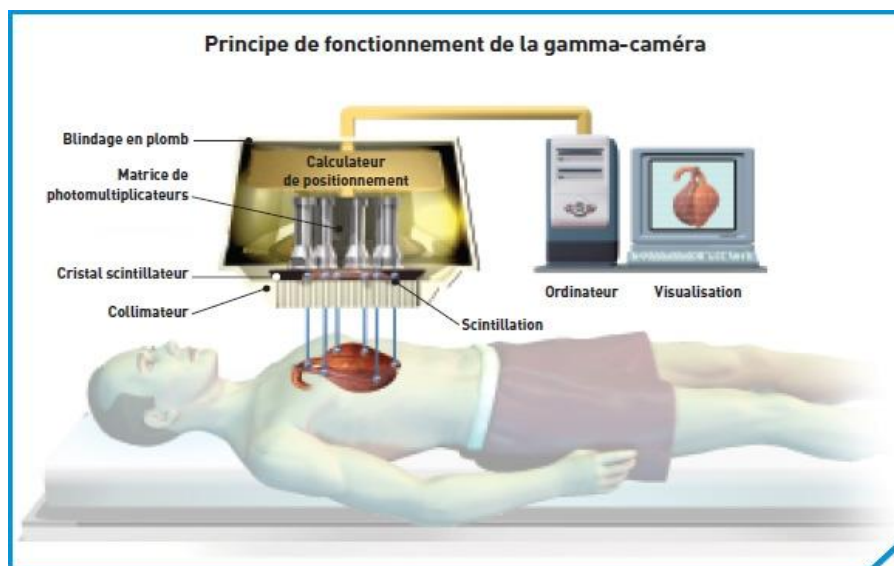


FIGURE 1.14 – Principe de fonctionnement d'une gamma caméra.

Si la caméra effectue une rotation autour du patient ou alors si l'appareillage est constitué de deux caméras opposées, il devient possible de générer une image tridimensionnelle. Ce procédé est alors désigné sous le terme de tomographie d'émission monophotonique ou SPECT (single-

photon emission computed tomography). La figure 1.15 montre le principe de son fonctionnement et un exemple du dispositif (Philips Medical Systems)

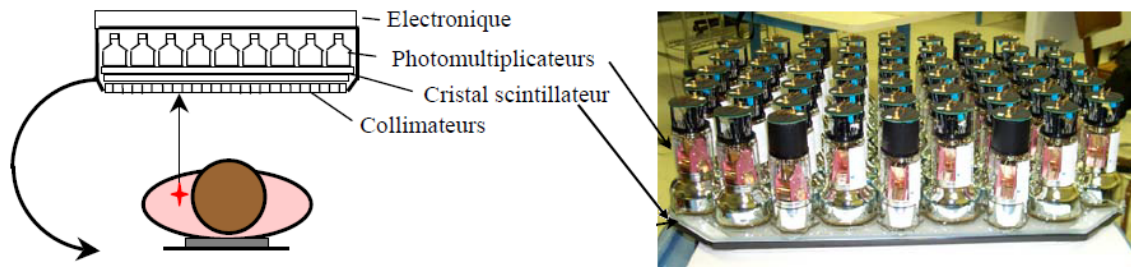


FIGURE 1.15 – Principe de fonctionnement de la tomographie d'émission monophotonique (SPECT) et un exemple du dispositif de marque Philips Medical Systems.

- **Tomographie de rayons X (ou la tomographie axiale calculée) :** Dans cette technique, les différents composants du corps humains (tissus, os,...) absorbent les rayons X de manière distincte, ce qui permet de capturer des images des organes internes. Comme on le voit sur la figure 1.16, le tube de rayons X et le détecteur sont solidaires et tournent autour du patient.

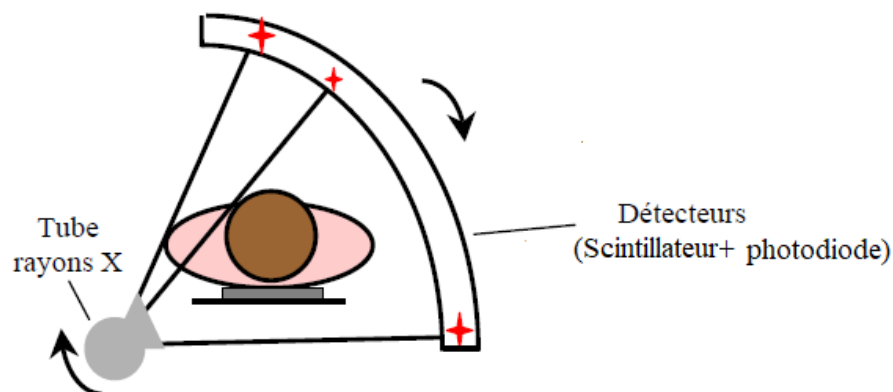


FIGURE 1.16 – Principe de la tomographie à émission de rayons X (CT).

Après avoir traversé le patient, le faisceau de rayons X, plus ou moins atténué selon les tissus traversés, est ensuite détecté par le matériau scintillateur couplé à des photodiodes. Pour une bonne qualité d'image, c'est-à-dire un bon contraste, le matériau scintillateur doit être capable de différencier les rayonnements X d'énergies voisines et également d'énergies éloignées. C'est pourquoi un rendement de scintillation élevé ainsi qu'une bonne résolution énergétique sont nécessaires. Étant donné que la durée de rotation autour du patient est de l'ordre d'une seconde, la longueur d'onde d'émission doit également correspondre à la sensibilité des photodiodes utilisées comme détecteurs. Aujourd'hui, le grenat de $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) est parmi les

matériaux scintillateurs les plus utilisés pour la tomographie axiale calculée; il présente une densité de 7.09 g/cm^3 et un rendement lumineux de 39000 ph/meV un temps de décroissance de 150 ns et une longueur d'onde d'émission de 730 nm [50]. Le matériau GAGG développé par la méthode de pressage à chaud est aussi envisagé pour cette application [51]. La forme finale de ce matériau est représentée sur la figure 1.17 avec une épaisseur de 1.8 mm .

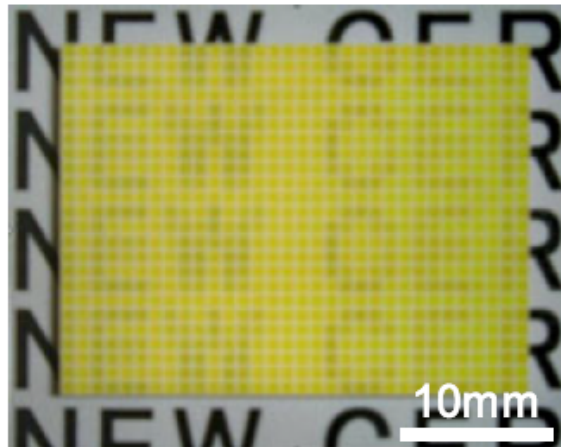


FIGURE 1.17 – Scintillateur GAGG utilisé pour la tomographie axiale calculée [51].

1.3.3.2 Système de détection MEB

Les films de grenat monocristallin multicomposants GAGG :Ce peuvent aussi être utilisés en tant que partie d'un détecteur d'électrons à scintillation pour le MEB. Un tel scintillateur convient non seulement aux détecteurs d'électrons secondaires, mais également aux détecteurs d'électrons rétrodiffusés où le rendement lumineux élevé du scintillateur est crucial en raison de l'efficacité généralement faible du transport de la lumière [52].

1.3.3.3 Dispositifs d'éclairage

En plus du domaine de détection, les matériaux scintillants peuvent être aussi utilisés en tant que convertisseurs de couleur appliqués à l'éclairage et l'affichage modernes. Hu et al. [53] ont développé un matériau $\text{Gd}_3(\text{ScAl})_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (GSAG :Ce³⁺) et ils ont indiqué dans leur étude l'application de ce luminophore dans l'éclairage en lumière blanche.

1.3.3.4 L'exploration géophysique

L'exploration géophysique a pour objectif de repérer des couches d'hydrocarbures ou de gaz, d'estimer leur volume, de caractériser les roches avoisinantes et même d'analyser la composition

des planètes [54, 55]. Une sonde, équipée de détecteurs (photomultiplicateurs et scintillateurs) est descendue vers les différentes formations géologiques (voir figure 1.18).

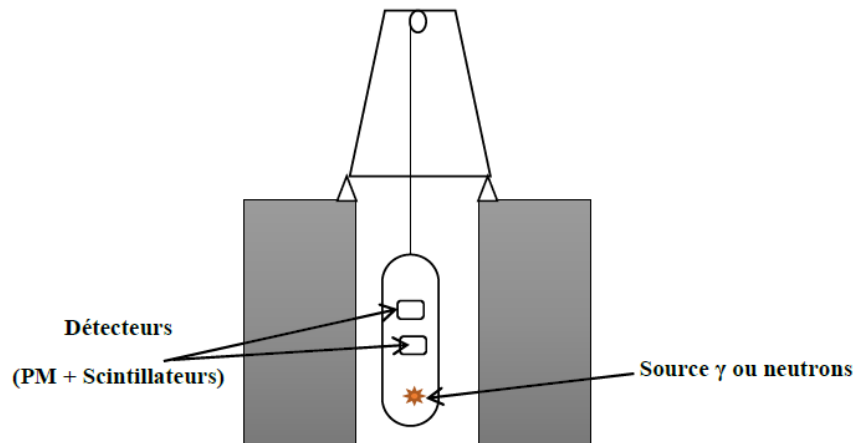


FIGURE 1.18 – Principe de l'exploration géophysique

Selon le type de mesures à déterminer dans ce domaine, de nombreuses contraintes sont imposées sur les propriétés optiques et physiques du scintillateur [56, 57]. Ces contraintes découlent des conditions sévères inhérentes à l'exploration géophysique, telles que des températures élevées, des pressions importantes, des chocs, une humidité accrue et un espace limité. Par conséquent, il est donc nécessaire d'utiliser un matériau dont les propriétés de scintillation, notamment le rendement et le temps de vie, sont peu sensibles aux variations thermiques. Malheureusement, le rendement et le temps de vie ont tendance à diminuer considérablement avec l'augmentation de la température, car la probabilité de désexcitation non radiative devient plus importante [56, 57]. Il est également essentiel que le spectre d'émission du matériau varie peu avec la température et soit adapté à la sensibilité des photomultiplicateurs spécifiques à cette application [58]. En termes de propriétés physiques, il est préférable de privilégier des matériaux non hygroscopiques et résistants. Enfin, un fort pouvoir d'absorption est souhaitable car il réduit la taille nécessaire des cristaux tout en améliorant l'efficacité de détection des rayonnements.

Références

- [1] F. Trombe, J.Loriers, F.Gaume-Mahn, C. H. LaBlanchetais, Éléments des Terres Rares (ou Lanthanides), Scandium, Yttrium, Actinium, Nouveau Traité de Chimie Minérale 7 (1959) 745.
- [2] Trombe, F. et al. Éléments des terres rares (ou lanthanides) : scandium, yttrium, actinium, Nouveau traité de chimie minérale 7(1) (1959), 989-92.
- [3] E. A. Quadrelli, Lanthanide contraction over the 4f series follows a quadratic decay, Inorg. Chem. 41(2) (2002) 167-169.
- [4] K. S. Pitzer, Relativistic effects on chemical properties. Acc. Chem. Res. 12(8) (1979) 271-276.
- [5] Li. Hong-Shuo, J. M. D. Coey. "Magnetic properties of ternary rare-earth transition-metal compounds", Handbook of Magnetic Materials. 28. Elsevier (2019) 87-196.
- [6] G.H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, New York, NY, USA : Wiley Interscience (1968).
- [7] M. Mortier, B.Piriou, J. Y. Buzare , M. Rousseau, J. Y. Gesland, Electron-phonon coupling in Ni²⁺ -doped perovskites : KMgF₃ and BaLiF₃, Phys. Rev. B. 67(11) (2003) 115126.
- [8] Y. Li, J. Zhang, Q. Xiao and R. Zeng, Synthesis of ultrafine spherical YAG : Eu³⁺ phosphors by MOCVD, Mater.Lett. 62 (2008) 3787.
- [9] S.D. Han, S.P. Khatkar, V.B. Taxak, D. Kumar, J.Y. Park, Luminescence properties of Dy³⁺ : GdAlO₃ nanopowder phosphors, Mater. Sci. Eng. ,B, 127 (2006) 92-95.
- [10] Y. Zhou, J. Lin, M. Yu, S.Wang, Comparative study on the luminescent properties of Y₃Al₅O₁₂ : RE³⁺ (RE : Eu, Dy) phosphors synthesized by three methods, J. Alloys Compd. 375 (2004) 93.

- [11] Y. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych et al. Peculiarities of luminescence and scintillation properties of YAP : Ce and LuAP : Ce single crystals and single crystalline films, *Radiat.Meas.* 42 (2007) 528.
- [12] Y. H. Han, M. Nagata, N. Uekawa and K. Kakegawa, Eutectic Al₂O₃–GdAlO₃ composite consolidated by combined rapid quenching and spark plasma sintering technique, *British ceramic transactions*, 103(5) (2004) 219-222.
- [13] J. Li, J.G. Li, J. Li, S. Liu, X. Li, X. Sun, Y. Sakka, Development of Eu³⁺ activated monoclinic, perovskite, and garnet compounds in the Gd₂O₃–Al₂O₃ phase diagram as efficient red-emitting phosphors. *J. Solid State Chem.* 206 (2013)104-112.
- [14] A.C. Sackville Hamilton, G.I. Lampronti, S.E. Rowley, S.E. Dutton, Enhancement of the magnetocaloric effect driven by changes in the crystal structure of Al-doped GGG, Gd_{2.97}Ga_{5-x}Al_xO₁₂ (0 ≤ x ≤ 5), *J. Phys. Condens. Matter* 26 (2014) 116001.
- [15] W. Wang, J. Li, X. Teng, Q. Chen, Luminescence properties of Y³⁺ stabilized Gd₃Al₅O₁₂ : Tb³⁺/Ce³⁺ phosphors with yellow light-emitting for warm white LEDs, *J. Lumin.* 202 (2018) 176–185.
- [16] J. Li, J. Li, Q. Zhu, X. Wang, X. Li, X. Sun, Y. Sakka, Photoluminescent and cathodoluminescent performances of Tb³⁺ in Lu³⁺-stabilized gadolinium aluminate garnet solid-solutions of [(Gd_{1-x}Lu_x)_{1-y}Tb_y]₃Al₅O₁₂, *RSC Adv.* 5 (2015) 59686–59695.
- [17] Q.Meng, Q. Zhu, X. Li, X. Sun, J. G. Li., New Mg²⁺/Ge⁴⁺-Stabilized Gd₃Mg_xGe_xAl_{5-2x}O₁₂ : Ce Garnet Phosphor with Orange-Yellow Emission for Warm-White LEDs (x= 2.0–2.5). *Inorg. Chem.* 60(13) (2021) 9773-9784.
- [18] J. Li , W. Wang , B.Liu, G.Duan, Z. Liu, Enhanced Dy³⁺ white emission via energy transfer in spherical (Lu, Gd)₃Al₅O₁₂ garnet phosphors. *Sci. Rep.*10(1) (2020) 2285.
- [19] H.H.S. Oliveira, M.A.Cebim, A.A.DaSilva, M.R.Davolos, Structural and optical properties of GdAlO₃ : RE³⁺ (RE= Eu or Tb) prepared by the Pechini method for application as X-ray phosphors. *J.AlloysCompd.* 488 (2009) 619.
- [20] D.Y.Wang,Y.H.Wang, Photoluminescence of Y₄Al₂O₉ : Re (Re= Tb³⁺, Eu³⁺) under VUV excitation. *J.Alloys. Compd.* 425(1-2) (2006) L5-L7.
- [21] W.X.You, F.Q.Lai, H.H.Jiang, J.S.Liao, Synthesis and optical characterization of trivalent europium doped M₄Al₂O₉ (M = Y, Gd and La) nanomaterials for display applications *Physica B* 407(2012) 1094.

- [22] P.Rynkun, S.Banerjee, G.Gaigalas, , M.Tanaka, L.Radziūtė, , D. Kato, Theoretical investigation of energy levels and transition for Ce IV. *Astron. Astrophys*, 658 (2022) A82.
- [23] P. Dorenbos, 5d-level energies of Ce³⁺ and the crystalline environment. I. Fluoride compounds, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 15640–15649.
- [24] P. Dorenbos, 5d-level energies of Ce³⁺ and the crystalline environment. IV. Aluminates and "simple" oxides, *J. Lumin.* 99 (2002) 283–299.
- [25] P. Dorenbos, 5d-level energies of Ce³⁺ and the crystalline environment. II. Chloride, bromide, and iodide compounds, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 15650–15659.
- [26] P. Dorenbos, 5d-level energies of Ce³⁺ and the crystalline environment. III. Oxides containing ionic complexes, *Phys. Rev. B* 64 (2001).
- [27] J. Ueda, S. Tanabe, Review of luminescent properties of Ce³⁺-doped garnet phosphors : new insight into the effect of crystal and electronic structure, *Opt. Mater.* X. 1 (2019) 100018–100037.
- [28] P. Dorenbos, Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated RE₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ (RE=Gd, Y, Lu) garnet compounds, *J. Lumin.* 134 (2013) 310–318.
- [29] C.C. Chiang, M.S. Tsai, M.H. Hon, Luminescent properties of cerium-activated garnet series phosphor : structure and temperature effects, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) 517–520.
- [30] T.Y. Tien, E.F. Gibbons, R.G. DeLosh, P.J. Zacmanidis, D.E. Smith, H.L. Stadler, Ce³⁺ activated Y₃Al₅O₁₂ and some of its solid solutions, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 278–281.
- [31] A. Amelina, A.Mikhlin, S.Belus , A. Bondarev, A.Borisevich, D. Kuznetsova, M. Korzhik, (Gd, Ce)₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ scintillation glass. *J. Non-Cryst.* 580 (2022) 121393.
- [32] Ji-Guang Li, Sakka Yoshio, Recent progress in advanced optical materials based on gadolinium aluminate garnet (Gd₃Al₅O₁₂), *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16 (2015), 014902.
- [33] C.C. Chiang, M.S. Tsai, M.H. Hon, Preparation of Cerium-Activated GAG Phosphor Powders : Influence of Co-Doping on Crystallinity and Luminescent Properties. *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) J326.
- [34] A.H.Wako, F. B. Dejene, H. C. Swart. Effect of Ga³⁺ and Gd³⁺ ions substitution on the structural and optical properties of Ce³⁺ doped yttrium aluminium garnet phosphor nanopowders, *Lumin.*31(7) (2016) 1313-1320.

- [35] Z. Sun, Z. Chen, M. Wang, B. Lu, Production and optical properties of Ce^{3+} -activated and Lu^{3+} stabilized transparent gadolinium aluminate garnet ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 809-818.
- [36] C. R. Stanek, K. J. McClellan, M. R. Levy, C. Milanese, R.W. Grimes, The effect of intrinsic defects on $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet scintillator performance, *Nucl. Instrum. Meth. A.* 579 (2007) 27–30.
- [37] Z. Xia, A. Meijerink, Ce^{3+} -Doped garnet phosphors : composition modification, luminescence properties and applications, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 275–299.
- [38] J. Ueda, K. Aishima and S. Tanabe, Temperature and compositional dependence of optical and optoelectronic properties in Ce^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_{3-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 1, 2, 3$). *Opt. Mater* 35(11), (2013)1952-1957.
- [39] W.M. Yen, M. Raukas, S.A. Basun, W. van Schaik, U. Happek, Optical and photoconductive properties of cerium-doped crystalline solids, *J. Lumin.* 69 (1996) 287–294.
- [40] M. Raukas, S. Basun, W.M. Dennis, D.R. Evans, U. Happek, W. Van Schaik, W.M. Yen, Optical properties of Ce^{3+} -doped Lu_2O_3 and Y_2O_3 single crystals, *J. Soc. Inf. Disp.* 4 (1996) 189–192.
- [41] M. Raukas, S.A. Basun, W. Van Schaik, W.M. Yen, U. Happek, Luminescence efficiency of cerium doped insulators : the role of electron transfer processes, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 3300–3302.
- [42] J. Ueda, K. Aishima, S. Nishiura, S. Tanabe, Afterglow luminescence in Ce^{3+} - doped $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ceramics, *APEX* 4 (2011) 042602.
- [43] J. Ueda, K. Kuroishi, S. Tanabe, Bright persistent ceramic phosphors of Ce^{3+} - Cr^{3+} - codoped garnet able to store by blue light, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 101904.
- [44] M. Nikl, A. Vedda, M. Fasoli, I. Fontana, V.V. Laguta, E. Mihokova, J. Pejchal, J. Rosa, K. Nejezchleb, Shallow traps and radiative recombination processes in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ single crystal scintillator, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 195121.
- [45] E. Mihokova, M. Nikl, J.A. Mareš, A. Beitlerova, A. Vedda, K. Nejezchleb, K. Blažek, C. D'Ambrosio, Luminescence and scintillation properties of YAG :Ce single crystal and optical ceramics, *J. Lumin.* 126 (2007) 77–80.
- [46] B. Viana, Cristaux et céramiques transparentes comme matériaux scintillateurs pour l'imagerie médicale, *EDP Sciences*, 2010 (2011) 153–159.

- [47] T. Yanagida, Inorganic scintillating materials and scintillation detectors, PJA-B, 94(2) (2018)75-97.
- [48] P. Dorenbos, J.T.M. de Haas, C.W.E. Van Eijk, Non-proportionality in the scintillation response and the energy resolution obtainable with scintillation crystals. IEEE Trans. Nucl. Sci. 42 (1995) 2190–2202 .
- [49] T.Kanai, M.Satoh, I.Miura, Characteristics of a Nonstoichiometric $Gd_{3+d}(Al,Ga)_{5-d}O_{12} :Ce$ Garnet Scintillator, J. Am. Ceram. Soc. 91 [2] (2008) 456–462 .
- [50] P. Lecoq, Development of new scintillators for medical applications, Nucl. Instrum.Methods Phys. Res. 809 (2016) 130–139.
- [51] T. Kanai, M.Satoh, I. Miura, Hot-Pressing Method to Consolidate $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12} :Ce$ Garnet Scintillator Powder for use in an X-ray CT Detector, Int. J. Appl. Ceram. Technol, 1–10 (2012)
- [52] J. Bok, O. Lalinsky, M. Hanus, Z. Onderisinova, J. Kelar, M. Kucera, GAGG :Ce single crystalline films : new perspective scintillators for electron detection in SEM, Ultramicroscopy. 163 (2016) 1–5.
- [53] C. Hu, G.Liu, M.Wang, S. Ma, J. Zhang, J. Wu, G. Jing, S. Wang, Z. Ye, Preparation and characterization of $Gd_3(ScAl)_2Al_3O_{12} : Ce^{3+}$ garnet phosphors towards high-color-rendering white-light illumination, J.Lumin. 235 (2021) 118062.
- [54] J.S. Schweitzer, D.V. Ellis, Review of nuclear techniques in subsurface geology, IEEE Trans. Nucl. Sci. 35(1) (1988) 800
- [55] C. P. Gooneratne, B. Li, M. Deffenbaugh, T. Moellendick, Instruments for Formation Evaluation. Instruments, Measurement Principles and Communication Technologies for Downhole Drilling Environments, (2019) 9-45.
- [56] C. Kim, W.Lee, A. Melis, A. Elmughrabi, K.Lee, C.Park, J. Y. Yeom, A review of inorganic scintillation crystals for extreme environments. Cryst.11(6) (2021) 669.
- [57] C.L Melcher, J.S.Schweitzer, R.A. Manente, C.A.Peterson, Applications of single crystals in oil well logging, J. Crystal Growth. 109 (1991) 37.
- [58] J. Csurgai, J.Padányi, L. Földi, Temperature dependence of NaI (Tl) radiation scintillation detectors' characteristics, Adv. Mil. Technol. 15(1) (2020) 201-212.

Chapitre 2

Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

Introduction

L'industrie moderne exige des matériaux de haute qualité avec des caractéristiques bien définies. C'est dans ce contexte que de nouvelles techniques d'élaboration et de caractérisations ont été développées pour bien appréhender et analyser les propriétés de ces matériaux. La première partie de ce chapitre a pour objet de présenter les méthodes de synthèse couramment utilisées, en mettant l'accent sur la méthode sol-gel choisie pour l'élaboration de nos matériaux. Dans la deuxième partie, seront exposées les différentes techniques de caractérisation employées pour analyser les propriétés structurales, morphologiques et luminescentes des matériaux élaborés dans le cadre de cette thèse.

2.1 Procédés de synthèse

Différentes méthodes ont été mises en œuvre pour la synthèse des grenats à base de gadolinium, soit par la voie solide, ou bien par la voie liquide. Les méthodes de préparation de ce type de grenats comprennent la méthode à l'état solide à haute température [1–3], la méthode sol-gel [4, 5], la méthode de précipitation et la méthode par combustion [6–8]. Les échantillons produits par ses différentes méthodes de préparation sont également différents et le choix de la méthode de synthèse permet de répondre aux exigences de performance du produit. Cette partie est donc consacrée à une brève description de ces méthodes de synthèse en se basant

essentiellement sur le procédé sol-gel qui a été utilisé dans le cadre de notre travail.

2.1.1 Voie solide : Réaction à l'état solide

La réaction à l'état solide est une méthode classique de préparation de matériaux à base de terres rares. Le processus principal consiste à mélanger soigneusement par broyage dans un mortier des quantités stœchiométriques des produits réactifs généralement sous forme d'oxydes afin d'obtenir une répartition uniforme des précurseurs. Le mélange est soumis à un cycle thermique à haute température, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel il va, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Comme c'est mentionné déjà, cette méthode est utilisée dans la synthèse de grenats à base de Gadolinium. Meng et al. [9] ont essayé de stabiliser le grenat $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ en le dopant avec des paires de $\text{Mg}^{2+}/\text{Ge}^{4+}$. Ils ont donc synthétisé le composé $\text{Gd}_3\text{Mg}_x\text{Ge}_x\text{Al}_{5-2x}\text{O}_{12}$: Ce avec la réaction à l'état solide et ils ont étudié l'influence de cette paire sur sa structure cristalline ainsi que ses propriétés de photoluminescence.

2.1.2 Voie liquide : chimie douce

La chimie douce est apparue pour désigner les méthodes de synthèse des composés inorganiques à des températures nettement plus basses que celles de la voie classique. Différentes méthodes de synthèse par chimie douce ont été développées et qui ont conduit à la formation de nano-poudres avec de meilleures propriétés chimiques et physiques que les micro-poudres obtenues par réaction à l'état solide classique.

2.1.2.1 Synthèse par Co-précipitation

Cette méthode consiste à préparer une solution homogène contenant différents précurseurs ; (généralement des nitrates) puis provoquer leur précipitation par l'ajout d'une solution basique comme agent précipitant qui est généralement l'hydrogénocarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3) ou l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH). Cette méthode peut être donc réalisée par voie directe en ajoutant une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques ou par voie inverse en ajoutant de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant. Le précipité est ensuite séparé du solvant par filtration [10] ou par centrifugation [11], lavé plusieurs fois avec de l'eau et l'éthanol afin d'éliminer les groupements résiduels faiblement liés au précipité. Le produit obtenu est séché puis il est décomposé thermiquement (calciné) en oxydes

mixte. Des poudres GAG :Tb³⁺ ont été synthétisées par la méthode de co-précipitation [12]. Les performances de ces poudres ont été étudiées avec différentes techniques de caractérisation. Une structure stable de GAG a été trouvée à faible teneurs en Tb³⁺ avec une morphologie des particules assez uniforme et une forte émission.

2.1.2.2 Synthèse par combustion

La synthèse par combustion, également connue sous le nom de technologie de synthèse autopropropagée à haute température (self-propagating high-temperature synthesis technology) [13], est un processus exothermique de réactions d'oxydoréduction auto-entretenues. La méthode utilise généralement des sels métalliques solubles (tels que le nitrate) comme oxydant et des combustibles organiques (tels que l'acide citrique, l'urée) comme agent réducteur. En général, l'agent réducteur forme un complexe avec l'ion métallique, ce qui favorise le mélange uniforme du cation dans la solution ou le gel. Cette réaction peut se produire dans une matrice de matériaux solides, liquides ou sous forme de gel. Elle permet de synthétiser une grande variété de matériaux à l'échelle nanométrique, notamment des oxydes, des métaux, des alliages et des sulfures. En outre, cette technologie permet de synthétiser rapidement et facilement des composés multi-éléments aux structures cristallines complexes, comme les grenats. McDonald et al. ont réussi à synthétiser une poudre grenat de gadolinium aluminium gallium dopé au cérium (GAGG : Ce³⁺) en utilisant une technologie d'auto-propagation (SCS) [14] et ils ont trouvé que cette méthode fournit une voie rapide pour la synthèse. De plus, la variation du combustible choisi a un impact sur les résultats de diffraction de rayons X (DRX) et de photoluminescence (PL).

2.1.2.3 Synthèse par hydro/solvothermale

Ces deux voies sont définies comme des méthodes d'élaboration de particules fines, dans un système fermé (autoclave) [15] en présence d'un précurseur et d'un solvant soumis à des modifications de pression et de température. La première étape réalisée dans ces méthodes est similaire à celle du procédé de co-précipitation. La solution aqueuse obtenue après précipitation est introduite dans un autoclave pendant des temps relativement longs. La voie solvothermale diffère de celle de l'hydrothermale par le milieu réactionnel et par conséquent par les conditions de température et de pression utilisées. En effet, La méthode solvothermale utilise un solvant organique, tandis que la méthode hydrothermale utilise de l'eau comme solvant. Bien

que les mécanismes réactionnels mis en jeu soient généralement les mêmes que ceux présentés précédemment, ces techniques permettent de s'affranchir de certaines limitations, tels que le contrôle précis du pH ou l'obtention de matériau amorphe, tout en permettant un contrôle aisé des tailles, morphologies et état d'agrégation des particules. Chiang et al. ont essayé de préparer le grenat GAG : Ce^{3+} par la méthode de co-précipitation, mais le travail n'a pas été réalisé avec succès [16]. Ainsi, en utilisant les méthodes hydrothermale et solvothermale, ce grenat a été obtenu à des températures de réaction basses. Dans la synthèse des poudres, la méthode hydrothermale présente de grands avantages pour la synthèse des poudres, tels que la faible température de réaction, l'absence de contamination organique, etc. La cristallisation par cette méthode a un taux de croissance plus rapide que la synthèse solvothermale. Néanmoins, la croissance rapide par synthèse hydrothermale entrave l'existence de $Gd_3Al_5O_{12}$ avec une structure de grenat pure, en raison de la formation de $GdAlO_3$ avec la structure pérovskite [17].

2.1.2.4 Synthèse par la méthode sol-gel

Le vocable « sol-gel » est une contraction des termes « solution gélification », il traduit le passage d'un état appelé « sol » à un autre état de la matière appelé « gel ». Le **sol** veut dire une suspension de particules colloïdales au sein d'un liquide et le **gel** signifie un réseau solide, amorphe et tridimensionnel interconnecté, expansé à travers le milieu liquide d'une manière stable contenant des pores submicrométriques.

➤ Principe de procédé sol-gel

Le principe de ce procédé est basé sur une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée (autour de l'ambiante) pour obtenir des précurseurs organiques permettant après calcination la formation des oxydes.

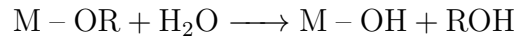
Deux voies sont distinguées en fonction du précurseur impliqué :

- La voie inorganique ou colloïdale : utilise des solutions aqueuses dont les précurseurs sont des sels ioniques inorganiques (chlorures, nitrates, oxychlorures) dissouts dans l'eau.
- La voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques, de formule générale $M(OR)_n$, dans des solutions généralement organiques où M est un métal, R un radical organique.

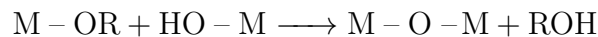
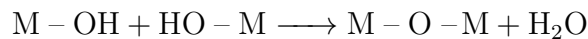
Quelle que soit la voie, colloïdale ou polymérique, le mécanisme se décompose en deux étapes :

- **Une réaction d'hydrolyse** au cours de laquelle une molécule d'eau réagit avec le précurseur pour former un groupement réactif M-OH, en libérant une molécule d'alcool

ROH dans le cas des alcoxydes selon la réaction ci-dessous. Elle est réalisée par une variation contrôlée du pH dans la voie colloïdale, ou par un ajout contrôlé d'eau dans la voie polymérique [18].



- **Une condensation** des groupements hydroxyles conduisant à l'élimination d'une molécule d'eau ou d'alcool selon ces réactions [19, 20] :



Une fois gélifié, le gel subit une étape de séchage qui est très importante. Si le séchage du gel se fait de façon classique, à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure, un xérogel (poudre) est obtenue. Ainsi, si le séchage se produit dans des conditions hypercritiques en autoclave sous pression élevée, un aérogel est obtenu ; conserve quasiment le volume du gel initial, sa densité est très faible et il possède des surfaces spécifiques très élevées. Comme c'est illustré sur la figure 2.1, à partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage, le matériau final peut prendre différentes formes de matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels, fibres, composites, gels poreux ou membranes, et bien entendu, films ou couches minces.

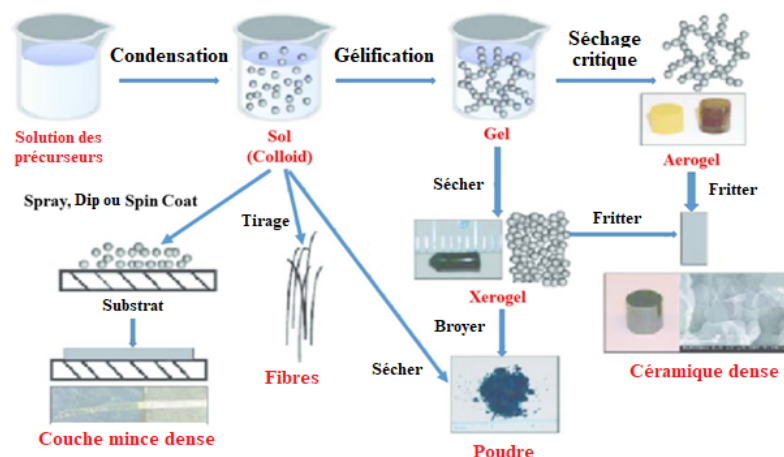


FIGURE 2.1 – Différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol-gel.

➤ Paramètres influents sur la synthèse

De nombreuses études ont été conduites pour déterminer les paramètres qui gouvernent les réactions d'hydrolyse et de condensation. Il est donc nécessaire de les contrôler afin d'obtenir le matériau voulu. Ces paramètres sont :

La nature du précurseur : La nature du précurseur a une influence importante dans la synthèse des gels. Dans la série des esters $M(OR)_4$, plus le radical organique R est long et plus la réaction d'hydrolyse est difficile.

Le solvant : La synthèse d'un gel nécessite l'emploi d'un solvant qui intervient pendant l'hydrolyse et le séchage du produit. Il permet d'obtenir une solution homogène de viscosité contrôlée.

Le taux d'hydrolyse : C'est le rapport entre le nombre de mole d'eau ajoutée et le nombre de mole de métal M. il exerce une grande influence sur la vitesse de gélification et les caractéristiques du gel.

La température : Les vitesses d'hydrolyse et de condensation augmentent avec la température lors de la préparation du sol.

La nature du catalyseur : Le catalyseur permet de réaliser les réactions en milieu basique ou en milieu acide. La réaction d'hydrolyse est favorisée en milieu acide contrairement à la réaction de condensation. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, la croissance du réseau conduit à une solution polymérique. Le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte. Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. La taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores.

Le tableau 2.1 résume les conditions de synthèse, les avantages et les inconvénients de méthodes de synthèse préalablement établies [21].

TABLE 2.1 – Résumé des méthodes de synthèse, leurs avantages et leurs inconvénients..

Méthode de synthèse	Condition de synthèse	Avantages	Inconvénients
Réaction à l'état solide	-Traitement thermique à 1500-1600 °C pendant plusieurs heures.	-Faible coût -Facile à mettre en œuvre.	- Inhomogénéité - phases parasites (impuretés) - Pas de contrôle - Morphologique (taille de particules trop élevée) - Ségrégation - Formation de poudres uniquement.
Co-précipitation	Réaction à basse température ($\geq 150^\circ\text{C}$) - Milieu très basique - Traitement thermique à 800-900°C.	Economique - Basse température de cristallisation - Morphologie uniforme -Distribution de taille étroite	- Matériaux sous forme de poudres -Processus long.
Combustion	-Réaction à haute température ($\geq 1000^\circ\text{C}$)	-Faible coût - Rapide	-Morphologie non uniforme -Risques d'explosion - Formation de poudres seulement.
hydro/ solvo-thermale	-Réaction en autoclave sous haute pression - Température modérée $\leq 300^\circ\text{C}$.	-Haute cristallinité - facilité de contrôler la taille et la morphologie.	-Matériaux sous forme de poudres seulement - Coûteuse.
Sol-gel	Réaction à faible température $\leq 80^\circ\text{C}$.	-Faible coût -Pureté et homogénéité -Mise en œuvre simple - Matériaux sur mesure et sous différentes formes.	-Matières premières coûteuse - Durée du processus longue.

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 Analyse thermique

L'analyse thermique est l'étude des transformations thermiques des matériaux sous l'effet de la chaleur. Les expériences réalisées dans le cadre de ce travail ont été menées sur un appareil Netzsch STA 449 F3 Jupiter installé à l'université de Constantine. Cet appareil permet la mesure des variations de masse et des effets thermiques. Il contient des portes échantillons facilement interchangeables permettant l'adaptation optimale du système aux divers domaines d'application (ATG, ATG-ATD et ATG-DSC). Dans ce travail nous nous sommes intéressés aux analyses ATG-DSC avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min, à températures variables allant de 10 à 1300 °C.

- **Analyse thermogravimétrique (ATG)** consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo-balance en fonction de la température dans un milieu inerte (gaz inerte : Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant. Cette variation de masse peut être une perte de masse (déshydratation, déhydroxylation, pyrolyse, décomposition, combustion,...) ou un gain de masse (oxydation, corrosion, adsorption,...).
- **Analyse par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry)** est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des transformations physiques ou chimiques lors d'un cycle thermique. Lors des transformations endothermiques (fusion, transition vitreuse), le composé absorbe de la chaleur tandis que pour une réaction exothermique (cristallisation), il en dégage.

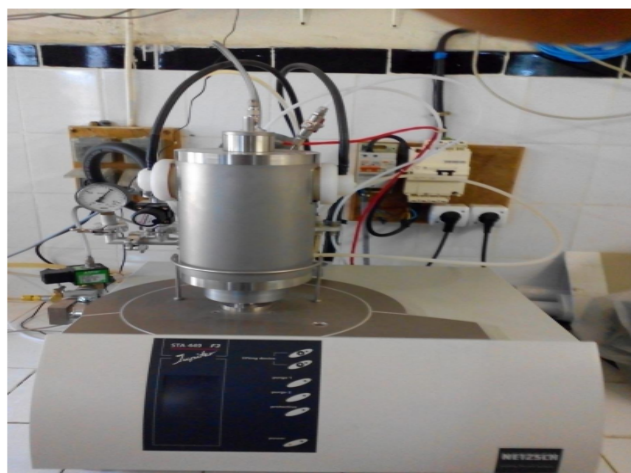


FIGURE 2.2 – Appareil d'analyse ATG-DSC de type Netzsch STA 449 F3 Jupiter.

2.2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique essentielle dans le domaine des solides cristallisés. Elle est utilisée pour la caractérisation de la structure d'un matériau et l'identification de ses phases cristallines. Elle permet aussi d'estimer la taille des cristallites et les contraintes présentes dans l'échantillon à analyser.

2.2.2.1 Principe

Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'un faisceau de rayons X, dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance interatomique dans les solides, focalisé sur une poudre ou un cristal massif (monocristal, polycristal,...).

Si le système respecte les conditions de Bragg lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence θ , les plans réticulaires (hkl), distants de d_{hkl} (distance interréticulaire), vont réfléchir l'onde électromagnétique. L'organisation périodique de ces plans réticulaires va entraîner un phénomène de diffraction et les plans réticulaires en phase vont former une figure d'interférence selon la loi de Bragg :

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

2.2.2.2 Appareillage et mesure

Les analyses de DRX ont été réalisées avec le diffractomètre « X'PERT PRO MPD » de Philips (figure 2.3) en mode $\theta-\theta$ (configuration Bragg-Brentano). Ce diffractomètre ; installé au Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB), est équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm servant à mesurer les angles et muni d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre. Le détecteur interfacé est de type PIXcel-1Det, le porte échantillon est de type : spinner. Comme le faisceau a la forme d'un trait et n'éclaire qu'une portion réduite de l'échantillon, ce type de porte échantillon permet de faire tourner l'échantillon autour de son axe afin de balayer complètement ce dernier supposé homogène.



FIGURE 2.3 – Diffractomètre « X'PERT PRO MPD » de Philips installé au CRNB.

En configuration Bragg-Brentano, l'échantillon a une orientation fixe (bissecteur entre le faisceau incident et le faisceau détecté) et ce sont la source et le détecteur qui sont mobiles. Pour chaque angle θ , on mesure donc l'intensité I du rayonnement diffracté correspondant à une interférence constructive due à la diffraction par les plans réticulaires. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis il les amplifie par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction. Les enregistrements des diffractogrammes X ont été réalisés à température ambiante entre 10° et 90° par pas de $0,013^\circ$. La source des rayons X est alimentée par une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA et la longueur d'onde de la radiation émise est égale à $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ de la raie K_α .

2.2.2.3 Identification structurale

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre cherche à identifier les phases présentes dans le matériau, ainsi que leur quantité relative. Pour cela, on compare l'intensité relative des raies de diffraction qui correspondent aux différentes phases en présence. Dans un diffractogramme de poudre, la position et le profil des raies de diffraction constituent les éléments fondamentaux pour la détermination de la structure cristalline. L'obtention de ces grandeurs repose actuellement sur un traitement mathématique qui est fondé sur l'ajustement d'un modèle calculé au diagramme expérimental. Cette opération est effectuée à l'aide du logiciel High Score

plus. Ce logiciel est aussi capable de lisser le diffractogramme, de soustraire le fonds continu et éventuellement la contribution de la radiation $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1,54439\text{\AA}$) de l'anticathode de Cu. Généralement, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue. Le logiciel peut donc identifier l'espèce concernée par comparaison avec une base de données (fiches COD et JCPDS-ICDD) dans la quelles ont répertoriées toutes les espèces connues avec leurs caractéristiques.

2.2.2.4 Affinement par la méthode de Rietveld

Une fois la structure du matériau analysé et ses produits secondaires sont connus, il est alors possible de réaliser un affinement de la structure afin de déterminer précisément les paramètres structuraux et la proportion de chaque phase si le matériau est polyphasé (analyse quantitative). Dans le cadre de ce travail, l'affinement de la structure est effectué par la méthode de Rietveld à l'aide du programme FullProf et le logiciel X'Pert HighScore Plus.

La méthode de Rietveld est une technique efficace pour analyser un diagramme de diffraction permettant d'extraire le maximum d'informations structurales à partir du profil du diagramme. Elle consiste à décrire complètement le diagramme y compris le bruit de fond, la forme, la position et les intensités des raies de diffraction observées pour les différentes phases à l'aide de modèles structuraux. Cette méthode repose donc sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les intensités observées et calculées en faisant un ajustement de paramètres, appelé « *fitting* » en anglais, à savoir ; le fond continu, les paramètres du profil des raies de diffraction, le paramètre de maille, les positions atomiques, le taux d'occupation de chaque site par les atomes et les facteurs de déplacements atomique isotrope.

Afin de quantifier l'accord entre les diagrammes de diffraction expérimental et calculé, on utilise des facteurs de fiabilité (fiabilité). Ces facteurs sont le facteur de profil non pondéré (R_p), le facteur de profil pondéré (R_{wp}) et le facteur espéré (R_{exp}). Ils dépendent des intensités mesurées et calculées, du poids statistique de chaque mesure, du nombre de paramètres affinés et le nombre de contraintes entre ces paramètres.

Ces facteurs donc caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois de la forme des raies, de la position et de la surface des pics. Le programme utilise un algorithme itératif. A chaque étape, on modifie un ou plusieurs paramètres, on regarde si cela provoque une diminution ou une augmentation de la fonction de fiabilité. Le jeu de paramètre retenu pour l'étape suivante est celui qui donne la plus faible valeur du facteur de fiabilité. Le

calcul s'arrête lorsque l'on n'arrive plus à diminuer le facteur de fiabilité, on parle donc de la convergence. La qualité de l'affinement obtenu est également évaluée en calculant un paramètre statistique qui doit tendre vers l'unité pour un affinement réussi, dénommé le **goodness of fit (GOF)** : χ^2

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

La figure suivante présente un exemple d'un affinement Rietveld effectué avec les logiciels FullProf et High score plus

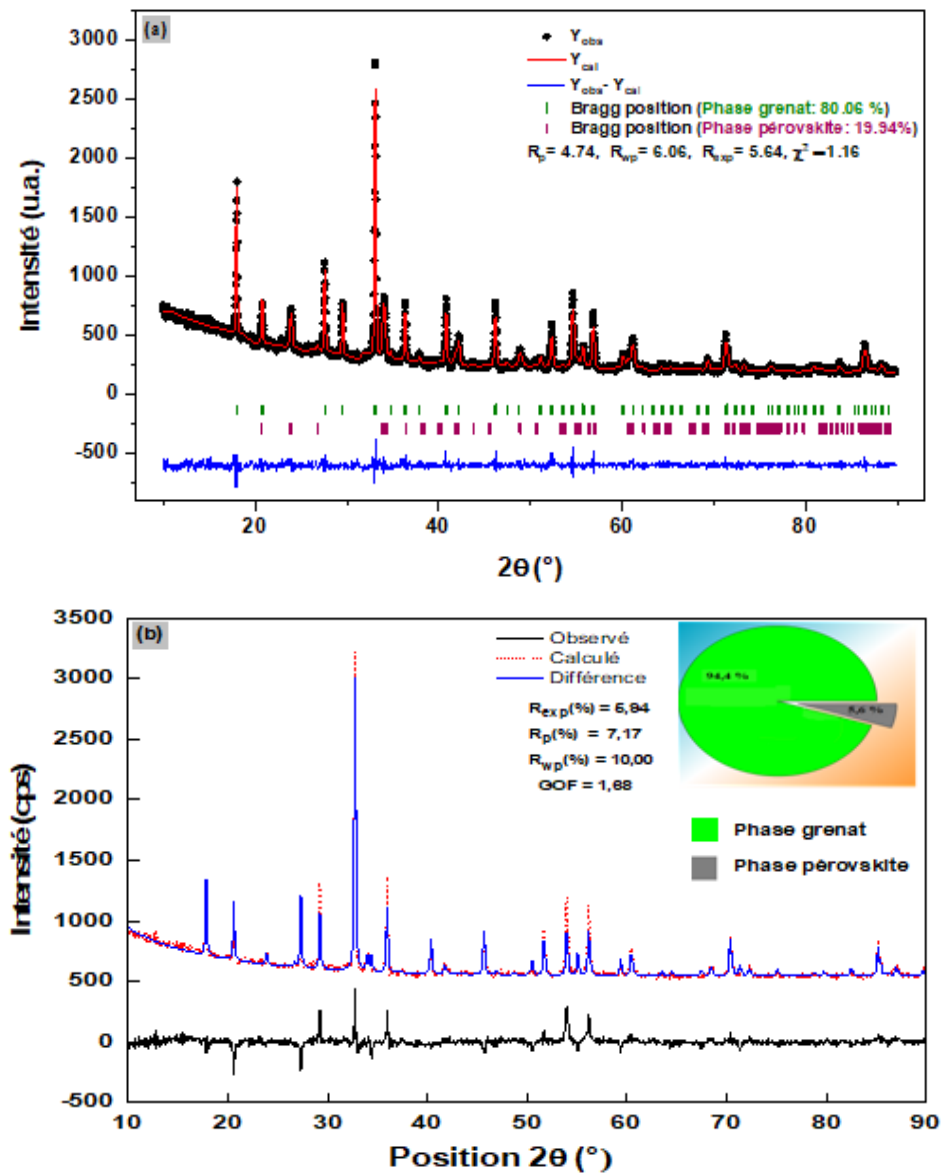


FIGURE 2.4 – Exemple d'un affinement Rietveld avec les logiciels : (a) FullProf et (b) High score plus

2.2.2.5 Profil des raies de diffraction

Le profil d'une raie de diffraction est le produit de convolution d'une fonction instrumentale et du profil lié à la microstructure (taille des cristallites et les micro-contraintes) de l'échantillon. La détermination de **la contribution instrumentale** s'effectue en faisant une expérience de diffraction des rayons X sur un échantillon de référence (généralement une poudre LaB_6 ou le silicium polycristallin massif (Si)) qui doit présenter un minimum de défauts cristallins susceptibles de créer un élargissement du profil de diffraction.

La détermination de **la contribution de l'échantillon** est effectuée par analyse fine des profils de raies de diffraction afin d'accéder à des renseignements sur la microstructure de l'échantillon : la taille des cristallites et les microcontraintes.

2.2.2.6 Calcul de la taille des cristallites et les contraintes

L'analyse quantitative des données de diffraction permet de caractériser précisément la taille des cristallites en tenant compte ou non des effets de contraintes. Plusieurs méthodes d'évaluation qui existent, à savoir ; la méthode de Scherrer, l'analyse Williamson-Hall et l'analyse Halder-Wagner . Elle sont basées sur la mesure de l'élargissement des raies et résultent d'un ajustement pic par pic du signal diffracté.

Ces trois méthodes possèdent des noms différents mais utilisent les mêmes paramètres d'entrée. En effet, il s'agit dans tous les cas de mesurer la largeur à mi-hauteur et la position des raies de diffraction, permettant d'estimer la taille des cristallites au sein de la poudre analysée. Plus les cristallites sont petites, plus les raies de diffraction sont larges [22–24]. En mesurant la largeur à mi-hauteur pour chacun de ces pics, on peut estimer leur taille D , définie comme la racine cubique du volume moyen des cristallites en présence [25, 26]

$$D = \sqrt[3]{V_{\text{cristallite}}}$$

•**Méthode de Scherrer** : on suppose que la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur intégrale des raies de diffraction qui est définie comme la largeur d'un rectangle de même aire et même hauteur que cette raie. La formule de Scherrer est donnée par :

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

Dans cette équation, K est le facteur de forme (constante de Scherrer) dépend des indices de

Miller (hkl) de la raie considérée, de la forme des cristallites et de la symétrie cristalline, λ est la longueur d'onde du faisceau X utilisé pour la mesure, θ est le demi-angle de diffraction de la raie considérée et β est sa largeur intégrale en radian. Le calcul rigoureux du paramètre K se révèle fastidieux dans les cas où la forme de la cristallite considérée n'est pas simple. Pour cette raison, et parce qu'il est difficile de mesurer rigoureusement la largeur intégrale d'une raie, il est préférable de mesurer des largeurs à mi-hauteur de raie plutôt que des largeurs intégrales. Dans le cas particulier où les cristallites sont de forme sphérique, des calculs numériques ont montré que la valeur de K varie assez peu autour de 0.9 et ne dépend plus des indices de Miller (h k l). Donc, en utilisant la largeur à mi-hauteur plutôt que la largeur intégrale et prendre la valeur de 0.9 pour K quelle que soit la forme des cristallites ou la raie (h k l) considérée est une bonne approximation. La formule de Scherrer devient alors :

$$D_{Sch} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où β est la largeur à mi-hauteur de la raie étudiée.

L'application de la formule de Scherrer sur chaque raie mesurée permet d'estimer la taille moyenne des cristallites selon différentes dimensions.

•**Méthode de Williamson-Hall** : L'analyse de Scherrer propose que l'élargissement des pics de diffraction soit dû uniquement à la taille des cristallites. Williamson et Hall proposent que l'élargissement total de la raie soit dû à la somme de l'élargissement dû à la taille et celui dû aux défauts à l'échelle atomique (mâcles, dislocations, joints de grains,..), avec l'hypothèse simplificatrice que toutes les contributions ont un caractère lorentzien [27]. Ces défauts sont regroupés sous le terme générique de microdéformations [27]. Cette méthode permet donc de déconvoluer les deux effets : taille et microdéformation. Il en découle l'équation suivante :

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{D_{W-H}} + \varepsilon \frac{\sin\theta}{\lambda}$$

Où ε est le taux moyen de déformations présents au sein du matériau.

Autrement dit :

$$y = \frac{1}{D_{W-H}} + \varepsilon x$$

Cette équation est donc une équation d'une droite dont les points sont d'abscisse $x = \frac{\sin\theta}{\lambda}$ et d'ordonnée $y = \frac{\beta \cos\theta}{\lambda}$. En effectuant la régression linéaire des couples de points ($x_{WH}; y_{WH}$), on

obtient les paramètres de cette droite. Sa pente est proportionnelle aux microdéformations et son ordonnée à l'origine est inversement proportionnelle à la taille des cristallites.

•**Méthode de Halder-Wagner** : Le modèle de Halder-Wagner ressemble beaucoup à celui de Williamson-Hall mais au lieu de supposer que les profils de raie sont tous Lorentzien, on suppose ici que les raies mesurées ont un profil de Voigt. Dans ce cas, Halder et Wagner considèrent que l'élargissement dû à la taille est purement lorentzien, et que l'élargissement dû aux microdéformations est purement de nature gaussienne [28]. L'équation de droite associée est la suivante [28, 29] :

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 = \frac{0.9}{D_{H-W}} \frac{\beta^*}{(d^*)^2} + (2\varepsilon)^2$$

où β^* et d^* sont définis par :

$$\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$$

$$d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

Cette équation est donc une équation d'une droite dont les points sont d'abscisse $x = \frac{\beta^*}{(d^*)^2}$ et d'ordonnée $y = \left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2$. La régression des couples de points expérimentaux (x_{HW} ; y_{HW}) permet de calculer les paramètres de cette droite. Sa pente est inversement proportionnelle à la taille des cristallites, et son ordonnée à l'origine est liée aux microdéformations présentes.

Le tracé de Halder-Wagner est intéressant car il module l'importance de certains points : les points correspondants aux raies les plus fiables (petits angles) ont une pondération plus importante pour l'estimation de la taille des cristallites que les raies les moins fiables (raies larges et peu intenses mesurées à grands angles). Les raies mesurées aux angles plus petits sont les plus fiables, intenses et souvent ce sont les raies les plus fines. Donc, à bas angles, l'abscisse des points est relativement élevée, ce qui permet l'obtention d'une pente plus précise et améliore la fiabilité de ce modèle et donc l'estimation de la taille des cristallites.

2.2.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, cette technique permet d'obtenir des informations sur la nature de ces liaisons et aussi de connaître les grou-

pements chimiques présents au sein du matériau. Selon la géométrie de la molécule ainsi que sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption. Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée correspond à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et le spectre enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. L'énergie du rayonnement diminue donc après l'interaction conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Le spectre d'absorption IR représente, pour chaque nombre d'onde ($\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$), l'intensité transmise en présence de l'échantillon (I), par rapport à l'intensité transmise de référence (I_0) mesurée au préalable en l'absence d'échantillon. Cette méthode permet de soustraire l'absorption due aux molécules de l'air (H_2O , CO_2) et de ne mesurer que l'absorption propre à l'échantillon. L'ensemble des bandes observées donc dans un spectre infrarouge, permet l'identification des liaisons qui constituent le matériau analysé à partir de tables de référence [30].

La méthode de préparation des échantillons à analyser consiste à mélanger 1 mg de la poudre recuite avec 100 mg de bromure de potassium (KBr). Une forte pression est ensuite appliquée au mélange afin de le comprimer et former une pastille (voir figure 2.5). Le choix du KBr est lié à son large intervalle de transmission ($400 - 43500 \text{ cm}^{-1}$).

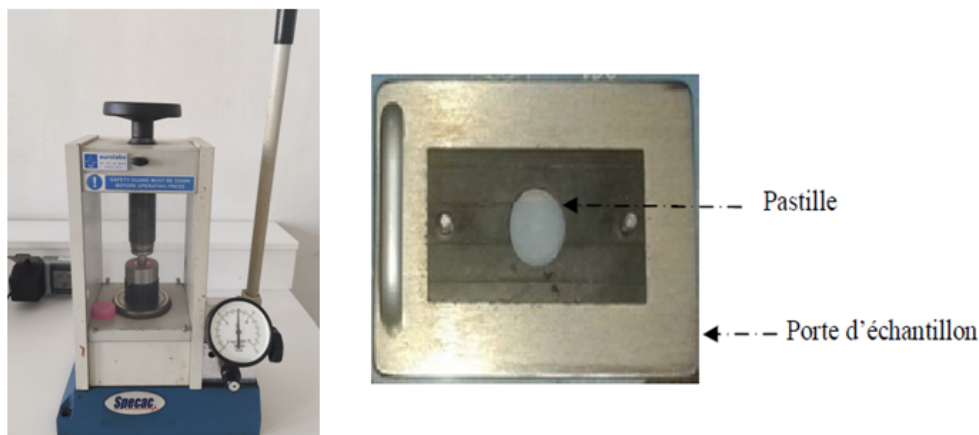


FIGURE 2.5 – Photographie de la pastilleuse utilisée ainsi que la pastille préparée à l'intérieur d'un porte échantillon du spectromètre infrarouge.

Le spectromètre utilisé dans le cadre de ce travail est de type Nicolet 380 FT-IR de Thermo Electron Corporation installé au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (voir Figure 2.6). Les

spectres sont enregistrés entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ et ils sont traités par le logiciel OMNIC. La gamme ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) sera particulièrement exploitée dans notre travail, car c'est dans cette région que les vibrations fondamentales des molécules étudiées ont lieu.



FIGURE 2.6 – Photographie du spectromètre infrarouge type Nicolet 380.

2.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation qualitatif de la morphologie d'un échantillon. Il apporte des informations sur la forme, la taille ou la texture d'une poudre. Il permet d'atteindre des grossissements et une profondeur de champ inaccessibles en microscopie optique.

Cette technique est fondée sur l'interaction électrons-matière où un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon. Le signal des interactions détectées est transmis à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. Les signaux produits par les principales interactions électrons-matière sont :

Les électrons secondaires ; arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, d'énergie beaucoup plus faible.

Les électrons rétrodiffusés ; d'énergie comparable à celle des électrons incidents.

Les électrons Auger ; de très faible énergie ne pouvant être étudiés que dans des conditions d'ultravide.

Les photons visibles (cathodoluminescence) ; spécifiques de certains matériaux ou impurétés.

Les photons X ; provenant des couches profondes des atomes ; ils donnent accès à l'analyse chimique.

Les clichés obtenus à partir des électrons secondaires sont très sensibles à l'état de surface de l'échantillon (imagerie), alors que ceux obtenus à partir des électrons rétrodiffusés sont plus sensibles aux variations de densité électronique, donc au contraste chimique (plus une région est claire, plus son numéro atomique moyen est élevé).

Le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de notre travail est de type Philips XL-30 ESEM (Emission Scanning Electron Microscope) installé au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (voir figure 2.7). Cet équipement est constitué d'une enceinte sous vide secondaire 10^{-5} mbar où les électrons sont extraits d'un filament de tungstène porté à haute température de l'ordre de 1700 °C. Les électrons sont émis dans un canon à effet de champ et accélérés par une tension de l'ordre de 0.5 à 30 keV puis, focalisés sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une lentille. Le microscope comporte aussi une série de détecteurs qui transmettent les signaux à un écran cathodique.

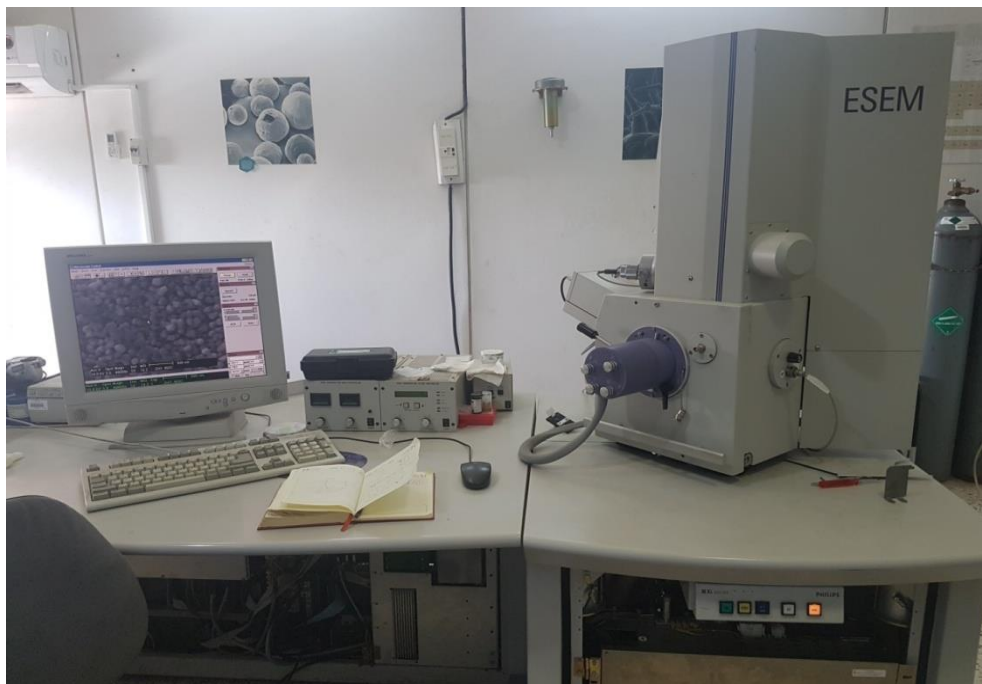


FIGURE 2.7 – Photographie du MEB de type Philips XL-30.

2.2.5 Spectroscopie de Rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy) est une technique d'analyse couplée avec différentes applications, dont la microscopie électronique à balayage. Elle repose également sur les interactions d'un faisceau d'électrons à la surface d'un échantillon produisant des rayons X caractéristiques des atomes qui composent l'échantillon. Un même atome pouvant émettre plusieurs longueurs d'onde s'il possède plusieurs niveaux électroniques profonds. L'énergie émise par les différentes couches électroniques est connue pour tous les éléments stables du tableau périodique ce qui identifie précisément les éléments présents localement dans l'échantillon. Il est aussi possible de quantifier les proportions relatives des éléments détectés s'il n'y a pas de recouvrement entre les émissions des différents éléments. La microanalyse EDS a été réalisée au CRNA à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie couplé à un microscope électronique à balayage de modèle Philips XL-30 (figure 2.7). Ce dispositif permet de réaliser des analyses chimiques sur une surface minimale d'environ $1 \mu m^2$. La profondeur analysée est de l'ordre du micron, pour une tension d'accélération des électrons de 20 kV. Le spectre obtenu est exploité à l'aide d'un système utilisant un détecteur solide de silicium dopé au lithium et un analyseur multi-canal (détection des éléments de $Z = 5$ à $Z = 92$).

2.2.6 Spectrométrie de photoélectrons X

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) est une technique d'analyse chimique de surface, elle fournit la quantification des éléments chimiques, de l'état chimique (le degré d'oxydation) et de la structure électronique occupée des atomes dans un matériau. Elle repose sur la détermination de l'énergie de liaison des électrons des niveaux électroniques des atomes par effet photoélectrique sous l'irradiation d'un rayonnement X. Le photon donc incident cède son énergie ($h\nu$) lors de son interaction avec l'atome de l'échantillon provoquant son ionisation. Une partie de cette énergie sert à arracher l'électron à l'atome ; il s'agit de l'énergie de liaison E_l et le reste est transmis à l'électron sous forme d'énergie cinétique $E_0 = h\nu - E_l$. L'électron qui atteint l'extrême surface de l'échantillon avec cette énergie E_0 est émis dans le vide. Il atteindra l'analyseur ou bien le spectromètre avec une énergie cinétique E_c . C'est cette énergie cinétique qui est détectée par XPS, elle est donnée par :

$$E_c = h\nu - E_l - W$$

Avec W est le travail de sortie du spectromètre, évalué par étalonnage, est la conséquence d'une différence de potentiel électrique entre l'échantillon et l'analyseur. Cette formule nous permet de remonter directement à l'énergie de liaison de l'électron E_l qui est caractéristique de l'élément et de son environnement chimique, égale à :

$$E_l = h\nu - E_c - W$$

Notre expérience a été réalisée au niveau du centre de Recherche en technologie des semi-conducteurs Energétique (CRTSE). L'équipement de type ESCALAB 250Xi se compose d'une source de rayons X, une chambre d'irradiation, un canon ionique, des pompes, un analyseur d'électrons ainsi qu'un détecteur. Cette instrumentation est reliée à un système d'exploitation (Thermo Advantage) qui permet de soumettre les différentes commandes telles que la ventilation de la chambre de préparation, en plus il peut faire le traitement des data tel que l'indexation des pic et le calcul de la composition atomique.

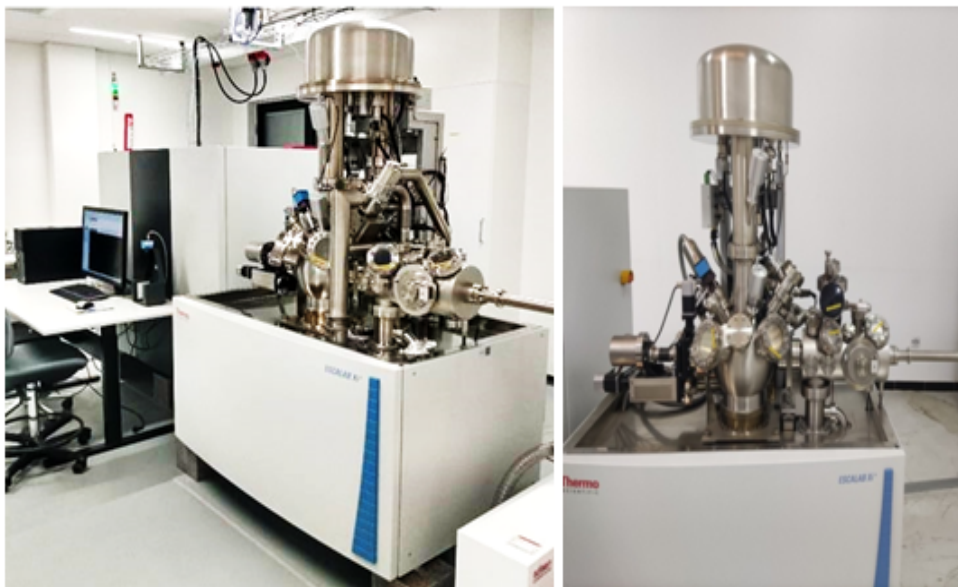


FIGURE 2.8 – Photographie de l'équipement ESCALAB 250Xi installé au CRTSE.

La source de rayons X à double anode (aluminium ou magnésium) va fournir des photons X à une énergie constante afin de pouvoir éjecter l'électron de cœur de l'atome. Ces anodes produisent des photons Al $K\alpha$ ou Mg $K\alpha$ avec des énergies de 1486.6 eV et 1253.6 eV respectivement.

La chambre d'entrée est l'endroit où sera préparé l'échantillon. Le vide dans cette chambre peut atteindre 10^{-8} mbar.

Le canon à ions EX03 est utilisé pour nettoyer la surface de l'échantillon qui a pu être contaminée par de la poussière et des gaz résiduels. Il est capable de produire une densité de courant ionique uniforme sur la surface de l'échantillon, son énergie est du 300 eV à 3 keV.

La chambre d'analyse où l'échantillon est déposé pour être irradié. Le vide peut atteindre 10^{-12} mbar.

L'analyseur d'électron agit à titre d'un filtre en ne laissant passer que les électrons autour d'une certaine énergie cinétique donnée, appelée « énergie de passage », son but donc est de ralentir les électrons pour avoir la meilleure résolution possible dans les spectres obtenus.

Le détecteur est un multiplicateur d'électrons appelé channeltron, consiste en un long et mince tube de verre agissant comme une dynode. Les électrons arrivant en analyseur (é primaire) entrent en collision avec la surface de l'échantillon. Les électrons pénétrant le solide excitent ses niveaux d'énergie les plus élevés provoquant l'éjection des électrons secondaires vers le tube en verre. A la sortie de ce tube, le signal sera analysé et transformé.

2.2.7 Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique de caractérisation non destructive permettant d'étudier les propriétés optiques des matériaux. Elle est basée sur l'émission de lumière sous une excitation par absorption de photons. La lumière émise peut en effet être collectée et analysée spectralement afin d'apporter des informations sur la présence d'états excités et la nature des sites photoluminescents. Cette technique donc permet d'enregistrer deux types de spectres ; un spectre d'excitation en fixant la longueur d'onde d'émission et un spectre d'émission en fixant la longueur d'onde excitatrice et en effectuant un balayage dans le domaine spectral désiré.

Les mesures de la photoluminescence réalisées dans le cadre de ce travail sont effectués à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer LS 50 B installé au niveau du centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). Cet appareil est constitué d'une unité optique et une autre de contrôle de mesures et de traitement de données.



FIGURE 2.9 – Photographie du spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 50B

La source lumineuse est une lampe au xénon de puissance 150 W, elle permet une excitation de 200 nm à 900 nm. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont sélectionnées grâce à des doubles monochromateurs. Le but du monochromateur d'excitation est de choisir la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon, en focalisant le faisceau lumineux émis par la lampe sur la fente d'entrée. Une partie du faisceau qui sort de l'excitation est envoyée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) en utilisant une lame semi-transparente « beam splitter ». Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est envoyé au monochromateur d'émission, où la longueur d'onde d'émission est choisie et l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur. Une fois le signal d'émission est détecté par le photomultiplicateur, le signal électrique analogique provenant est converti en signal digital. Pour connecter la partie optique de l'appareil au micro-ordinateur, des circuits électroniques spécifiques sont utilisés. Les mesures effectuées sont transmises depuis le micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel spécialisé appelé FL Winlab.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré plusieurs voies de synthèse qui peuvent être utilisées dans l'élaboration des grenats à base de gadolinium sous forme de poudres. Une attention particulière a été portée au procédé sol-gel. Les techniques de caractérisation physico-chimiques appliquées sur les poudres synthétisées ont été également présentées dans le but de connaître le principe de fonctionnement et identifier l'équipement de chaque technique.

Références

- [1] X. Qian, M. Shi, B. Yang, Y. Li, J. Zou, Z. Liu, F. Zheng, Thermostability and reliability properties studies of transparent Ce :GdYAG ceramic by Gd substitution for white LEDs, *Opt. Mater.* 94 (2019) 172–181.
- [2] E. Hertle, L. Chepyga, A. Osvet, C.J. Brabec, M. Batentschuk, S. Will, L. Zigan, (Gd,Lu)AlO₃ :Dy³⁺ and (Gd,Lu)₃Al₅O₁₂ :Dy³⁺ as high-temperature thermographic phosphors, *Meas. Sci. Technol.* 30 (2019), 034001.
- [3] K. Asami, J. Ueda, S. Tanabe, Trap depth and color variation of Ce³⁺-Cr³⁺ codoped Gd₃(Al,Ga)₅O₁₂ garnet persistent phosphors, *Opt. Mater.* 62 (2016) 171–175.
- [4] I.S. Carvalho, A.I.S. Barbosa, A.J.S. Silva, P.A.M. Nascimento, A.B. Andrade, D., V. Sampaio, D.O. Junot, T.R. Cunha, L.M. Jesus, R.S. Silva, M.V. S, Structural and photoluminescence properties of Eu³⁺-doped (Y_{2.99-x}Gd_x)Al₅O₁₂ phosphors under vacuum ultraviolet and ultraviolet excitation, *J. Mater. Chem.* 228 (2019) 9–14.
- [5] S. Butkute, E. Gaigalas, A. Beganskiene, F. Ivanauskas, R. Ramanauskas, A. Kareiva, Sol-gel combustion synthesis of high-quality chromium-doped mixedmetal garnets Y₃Ga₅O₁₂ and Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂, *J. Alloys Compd.* 739 (2018) 504–509.
- [6] V.P. Dotsenko, I.V. Berezovskaya, A.S. Voloshinovskii, B.I. Zadneprovski, N. P. Efrushina, Luminescence properties and electronic structure of Ce³⁺-doped gadolinium aluminum garnet, *Mater. Res. Bull.* 64 (2015) 151–155.
- [7] C. Zhao, J. Yu, Y. Zhang, H. Gong, B. Xie, X. Lin, M. Sheng, J. Mao, J. Jing, Microwave-induced solution combustion synthesis and luminescent properties of nano-sized powders with different Nd concentrations, *Ceram. Int.* 46 (2020) 17891–17895.

- [8] V. Singh, G. Sivaramaiah, N. Singh, M. Mohapatra, D.A. Hakeem, M.S. Pathak, J. L. Rao, EPR and optical investigation of ultraviolet-emitting $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ garnet, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 944–951.
- [9] Q. Meng, Q. Zhu, X. Li, X. Sun, J. G. Li, New $\text{Mg}^{2+}/\text{Ge}^{4+}$ -Stabilized $\text{Gd}_3\text{Mg}_x\text{Ge}_x\text{Al}_{5-2x}\text{O}_{12} : \text{Ce}$ Garnet Phosphor with Orange-Yellow Emission for Warm-White LEDs ($x = 2.0\text{--}2.5$), *Inorg. Chem.* 60(13) (2021) 9773-9784.
- [10] Y. Pan, M. Wu, Q. Su, Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG : Ce phosphor, *Mater. Sci. Eng B.* 106 (2004) 251–256.
- [11] F. Yuan, H. Ryu, Ce-doped YAG phosphor powders prepared by co-precipitation and heterogeneous precipitation, *Mater. Sci. Eng B.* 107 (2004) 14–18.
- [12] X. Teng, J. Li, G. Duan, Z. Liu, Development of Tb^{3+} activated gadolinium aluminate garnet ($\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) as highly efficient green-emitting phosphors. *J. Lumin.* 179 (2016) 165–170.
- [13] G. Liu, B. Wang, J. Li, B. Cao, Y. Lu, Z. Liu, Research progress of gadolinium aluminum garnet based optical materials, *Phys. B : Condens. Matter.* 603 (2021) 412775.
- [14] K.A. McDonald, G.K. Schweitzer, Synthesis of GAGG : Ce^{3+} powder for ceramics using mechanochemical and solution combustion methods, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018), 3837-3749.
- [15] N. Jia, X. Zhang, W. He, W. J. Hu, X. Meng, Y. Du, J. Jiang, Y. Du, Property of YAG : Ce phosphors powder prepared by mixed solvothermal method, *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 1848–1853.
- [16] C.C. Chiang, M.S. Tasi, M.H. Hon, Preparation of Cerium-Activated GAG Phosphor Powders : Influence of Co-Doping on Crystallinity and Luminescent Properties, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) J326.
- [17] J.Y. Park, H.Ch. Jung, G. Seeta, R. Raju, J.H. Jeong, B.K. Moona, J.H. Kim, Y.K. Lee, Solvothermal synthesis and luminescence properties of the novel aluminum garnet phosphors for WLED applications, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 441-447
- [18] J.P. Jolivet, De la solution à l'oxyde condensation des cations en solution aqueuse-Chimie de surface des oxydes ; Interéditions / CNRS éditions (Paris) (1994).
- [19] C. Sanchez, J. Livage, Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors, *New J Chem* 14(6-7) (1987) 513-521.

-
- [20] J. Livage , C.Sanchez, M.Henry, S. Doeuff, The chemistry of the sol-gel process *Solid State Ion.*1989, 32/33, 633-638.
- [21] A. Jain, P.Sengar, G. A. Hirata, Rare-Earth-Doped $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) Nanophosphors : Synthesis, Surface Functionalization and Applications in Thermoluminescence Dosimetry and Nanomedicine, *J. Phys. D : Appl. Phys.*51(30) (2018) 303002.
- [22] P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Kolloidchemie Ein Lehrbuch* (1912) 387-409
- [23] P. Scherrer, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen,. *Math.-Phys. Kl.02* (1918) 98-100.
- [24] F. T. L. Muniz, M. A. R. Miranda, C. Morilla dos Santos, J. M. Sasaki, The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction, *Acta Crystallogr. Sect. A* 72(3) (2016) 385-390.
- [25] A. R. Stokes, A. J. C. Wilson, W. L. Bragg, A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 38 (1942) 313-22.
- [26] J. I. Langford, The Use of the Voigt Function in Determining Microstructural Properties from Diffraction Data by Means of Pattern Decomposition, dans *Accuracy in Powder Diffraction II* , NIST Special Publications, 1992.
- [27] G. Williamson, W. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall.* 1(1) (1953) 22-31.
- [28] N. C. Halder, C. N. J. Wagner, Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements, *Acta Crystallogr.* 20(2) (1966) 312-313.
- [29] N. C. Halder, C. N. J. Wagner, Analysis of the Broadening of Powder Pattern Peaks Using Variance, Integral Breadth, and Fourier Coefficients of the Line Profile, In *Advances in X-Ray Analysis*, 9 (1966).(Proceedings of the Fourteenth Annual Conference on Applications of X-Ray Analysis Held August 25–27 (1965) 91-102 Springer US.)
- [30] G.Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies :Table and Charts.* John Wiley, New York, (1980).

Chapitre 3

Etude des propriétés physico-chimique de la matrice GAG : Ce^{3+}

Introduction

Le grenat d'aluminate de gadolinium dopé $\text{Ce}^{3+}(\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+})$ présente d'excellentes propriétés. Néanmoins, ce grenat est thermodynamiquement métastable ; des phases mixtes de pérovskite GdAlO_3 (GAP), monoclinique $\text{Gd}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (GAM) et cubique $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (GAG) peuvent être observées simultanément dans l'échantillon. Jusqu'à présent, aucun composé GAG activé par des ions de Ce^{3+} avec une structure cubique stable n'a été rapporté. Afin de stabiliser la structure de ce grenat, le choix de la méthode et de certains paramètres de synthèse ont un effet significatif sur le produit final des matériaux à savoir ; le traitement post recuit, l'agent complexant, la nature des précurseurs, le choix du solvant et le pH de la solution. La substitution des atomes de Ga dans la structure du grenat (GAG) est également effectuée afin de stabiliser le réseau hôte, de diminuer la température de recuit et de réduire la croissance des phases secondaires telles que la phase orthorhombique GdAlO_3 (GAP) et la monoclinique $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (GAM). Dans la première partie de ce chapitre, nous allons étudier l'effet de pH et de la température de recuit sur la stabilité de la phase cubique, l'évolution des phases secondaires, la morphologie et la taille des particules ainsi que les propriétés de luminescence de la matrice $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$. Dans la deuxième partie, nous allons étudier l'effet de certains paramètres de synthèse (teneur en Ga, pH de la solution, le poids moléculaire de l'agent de réticulation) sur la stabilisation de la phase cubique et les propriétés physico-chimique de la matrice GAGG : Ce^{3+} .

3.1 Etude de la stabilité de la phase cubique de la matrice GAG :Ce³⁺

Dans le but de stabiliser la matrice Gd₃Al₅O₁₂ :Ce³⁺, plusieurs protocoles de synthèse ont été testés en variant différents paramètres tels que ; les agents (PVA, EG, PEG-400 et PEG-1000), la nature du solvant (eau désionisée + HCl, eau désionisée + HNO₃), le pH de la solution, la température et la durée de recuit. Nous avons constaté que les paramètres les plus influents sont la température de recuit et le pH de la solution. Des nano-poudres Gd₃Al₅O₁₂ :Ce³⁺ ont été donc préparées avec différentes valeurs de pH (1, 5, 7, 9 et 11) et aussi à différentes températures de recuit (1100 °C, 1300 °C et 1500 °C) pour un pH optimal.

3.1.1 Synthèse de nano-poudres GAG : Ce³⁺

Les nano-poudres de Gd₃Al₅O₁₂ dopées par des ions de cérium (GAG : Ce³⁺) ont été synthétisées par la méthode Pechini sol-gel. La figure 3.1 décrit le protocole utilisé pour la préparation de ces nano-poudres. Les produits chimiques Gd₂O₃ (99,99 %), Ce(NO₃)₃ 6H₂O (99,99 %), Al(NO₃)₃ 9H₂O (99,0 %), l'acide nitrique (HNO₃), le polyéthylène glycol (PEG 1000), l'acide citrique (C₆H₈O₇) et l'ammoniaque (NH₄OH) ont été utilisés comme matières premières. Dans une première étape, une quantité stœchiométrique d'oxyde de gadolinium (Gd₂O₃) a été dissoute dans 50mL d'eau dés-ionisée, préalablement mélangée avec 3 mL d'acide nitrique (HNO₃). Après agitation d'une heure à 80 °C, une solution transparente et homogène a été obtenue. Des quantités appropriées de nitrate d'aluminium avec un rapport stœchiométrique de 3 : 5 (Gd : Al) et de nitrate de cérium (1 at.%) ont été ajoutées à la solution aqueuse précédemment obtenue. Par la suite, des quantités stœchiométriques de PEG-1000 et de l'acide citrique (AC) avec un rapport molaire de PEG : M³⁺ = 1 :1 (M³⁺ : Gd³⁺ + Al³⁺ + Ce³⁺) et AC : M³⁺ = 1 :1 ont été rajoutées. Cinq solutions ont été préparées avec différentes valeurs de pH ajustées à 1, 5, 7, 9 et 11 en utilisant NH₄OH. Les solutions résultantes ont été mises en agitation pendant plusieurs heures à température ambiante afin de fournir une homogénéité élevée. Après cela, ces solutions ont été séchées à 120 °C jusqu'à la formation des xérogels, qui sont ensuite chauffés à 600 °C sous air pendant 1 h afin d'éliminer les composés organiques résiduels. Les xérogels récupérés ont été recuits à 1000 °C pendant 3h dans un four tubulaire. Afin d'étudier l'effet de la température de recuit, trois échantillons préparés à un pH optimal ont été recuits à 1000 °C, 1300 °C et 1500 °C.

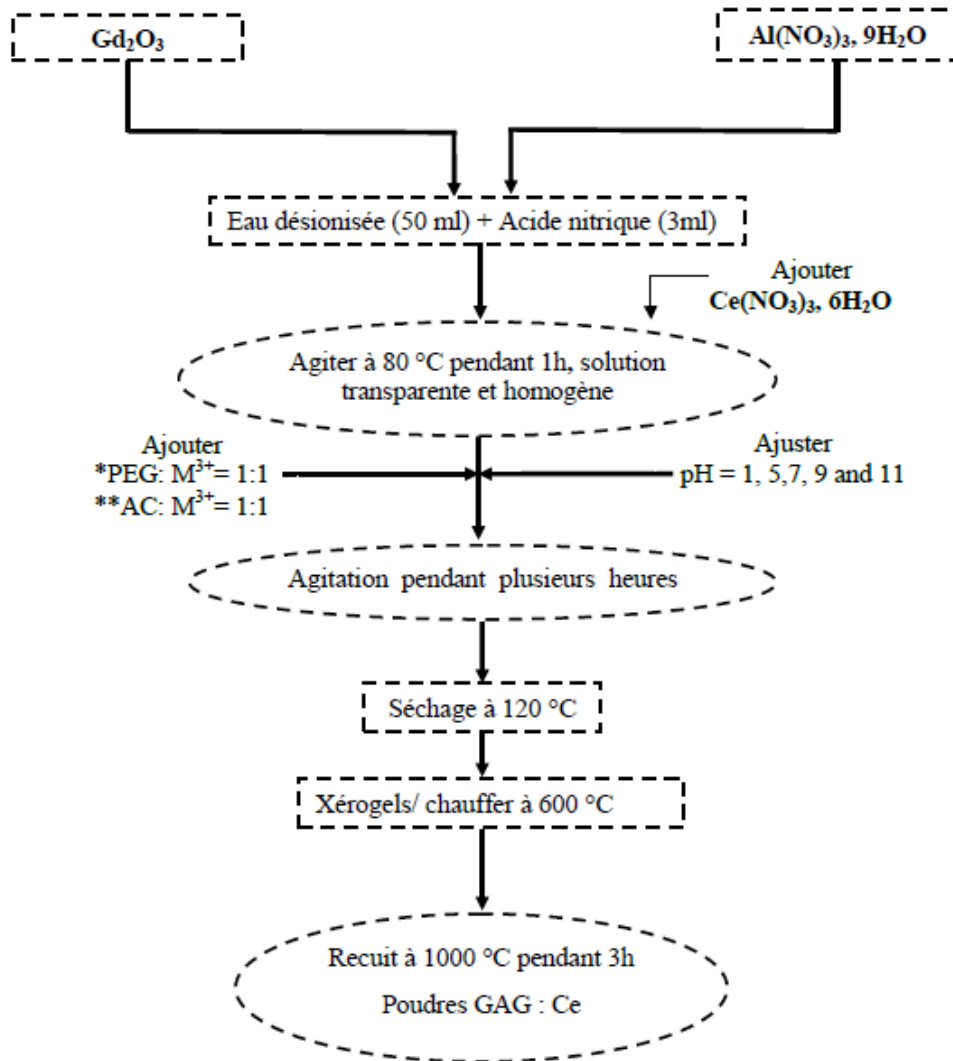


FIGURE 3.1 – Organigramme de synthèse de nano poudres GAG : Ce³⁺ préparées par la méthode Pechini sol-gel. *PEG : Polyéthylène glycol ; **AC : Acide citrique.

3.1.2 Étude structurale par diffraction des rayons X

La figure 3.2(a) montre les spectres DRX des poudres préparées à différentes valeurs de pH de la solution et recuites à 1000 °C pendant 3 h. D'après ces résultats, la croissance de la phase GAG dépend fortement de la valeur du pH de la solution. Pour les échantillons préparés à pH = 1 et 5, trois phases coexistantes se sont formées ; la phase orthorhombique GdAlO₃ (GAP), la phase cubique Gd₃Al₅O₁₂ (GAG) et la phase hexagonale GdAlO₃ (GAH) correspondant bien aux fiches de référence JCPDS n° 00- 046-0395, n° 01-073-1371 et n° 04-006-5198, respectivement. Nous remarquons que la phase GAP est dominante pour ces valeurs de pH. Par contre, l'augmentation du pH favorise l'apparition d'autres pics de diffraction caractéristiques de la phase GAG. Quant à la phase hexagonale GdAlO₃ (GAH), elle disparaît en milieu neutre et

alcalin, seuls les échantillons préparés dans un milieu acide (pH = 1 et 5) ont présenté des pics de diffraction.

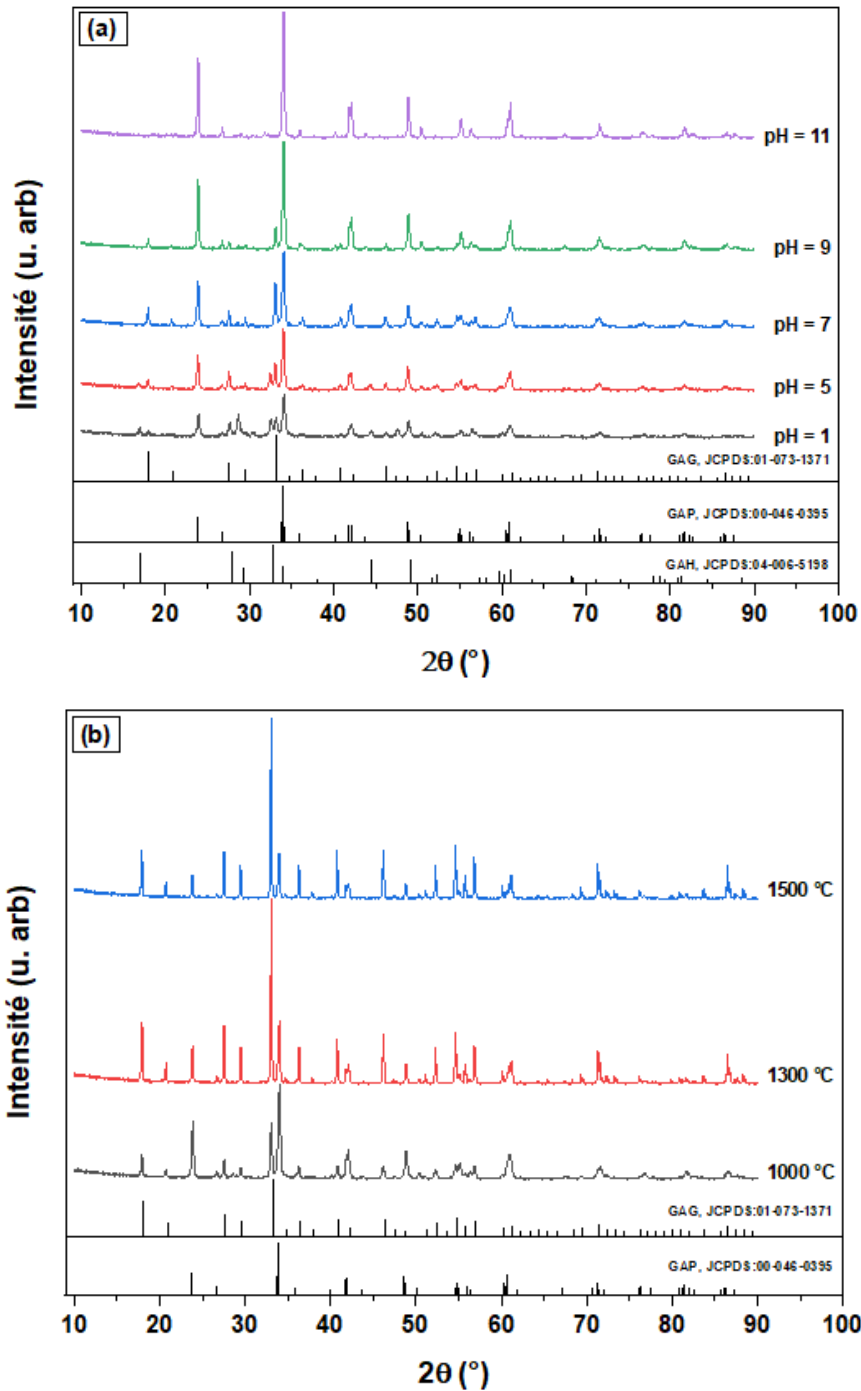


FIGURE 3.2 – Spectres DRX des nano-poudres GAG : Ce³⁺ préparées avec : (a) différents pH et (b) différentes températures de recuit.

Généralement, la phase hexagonale (GAH) est observée que dans les voies de synthèse à basses températures de recuit. Ce composé s'est transformé lors du chauffage en GAP orthorhombique à ~ 1000 °C. Jianfeng Tang et al. [1] ont obtenu la phase GAH à 900 °C pour

des poudres de GAG co-dopées avec des ions Yb³⁺ et Ho³⁺ synthétisées par la méthode Pechini sol-gel. Leszek Kepinski et al. [2] ont trouvé que le polymorphe GAH cristallise à partir de 900 °C, et sa transformation en phase pérovskite (GAP) commence à 1000 °C pour des échantillons préparés par la méthode de précipitation. D'après la figure 3.2(a) et dans les milieux basiques, une diminution considérable de l'intensité des pics de diffraction de la phase GAG a été constatée. En effet, la poudre préparée à pH = 9 présente de faibles traces de la phase GAG. Quant à la poudre préparée à pH = 11, la structure GAP représente la phase dominante. Par contre, à pH = 7, les pics de diffraction correspondant à la phase GAG sont plus intenses par rapport à ceux des autres échantillons. Comme illustré sur la figure 3.3(a), deux phases ont été formées avec un pourcentage de 62 % et 38 % pour GAP et GAG, respectivement. Cela indique que la solution neutre (pH = 7) est plus appropriée à la croissance et à la stabilisation de la structure cubique Gd₃Al₅O₁₂.

Les résultats de la DRX ont montré que pH = 7 améliore la croissance de la structure cubique de GAG, et dans le but d'augmenter la proportion de la phase cubique, nous nous sommes intéressés à l'évolution de phases des poudres synthétisées à cette valeur optimale pour différentes températures de recuit. La figure 3.2(b) représente les spectres DRX des poudres préparées à pH = 7 et recuites à différentes températures 1000 °C, 1300 °C et 1500 °C. La poudre recuite à 1000 °C présente un mélange de deux phases (Figure 3.3 (a)); la phase pérovskite GdAlO₃ (GAP) avec des pics de diffraction importants (62%) et la phase cubique Gd₃Al₅O₁₂ (38%). Lorsque la température augmente jusqu'à 1300 °C (Figure 3.2 (b)), les pics de diffraction indexés à la phase cubique GAG (groupe d'espace : Ia-3d, JCPDS n° 01-73-1371) deviennent trois fois plus intenses (72,9 %) que celle de la phase GAP (27,1 %), confirmant que la phase GAG est améliorée via la décomposition de la phase GdAlO₃ (GAP). Dans le cas d'une poudre recuite à 1500 °C (Figure 3.3 (c)), une plus grande conversion de la structure en phase GAG a été observée atteignant 79 %, avec une proportion de la phase secondaire indésirable GAP estimée à 21 %. Nos résultats ont montré que la proportion de la phase cubique obtenue au-delà de 1300 °C est plus importante à celle observée par Xin Teng et al. [3]. En effet, leur étude sur le composé (Gd_{1-x}Tb_x)₃Al₅O₁₂ synthétisé par précipitation de carbonate a révélé que pour x = 0, la phase GAP représente la phase majoritaire à 1300 °C alors qu'à 1500 °C, c'est la phase GAG qui domine.

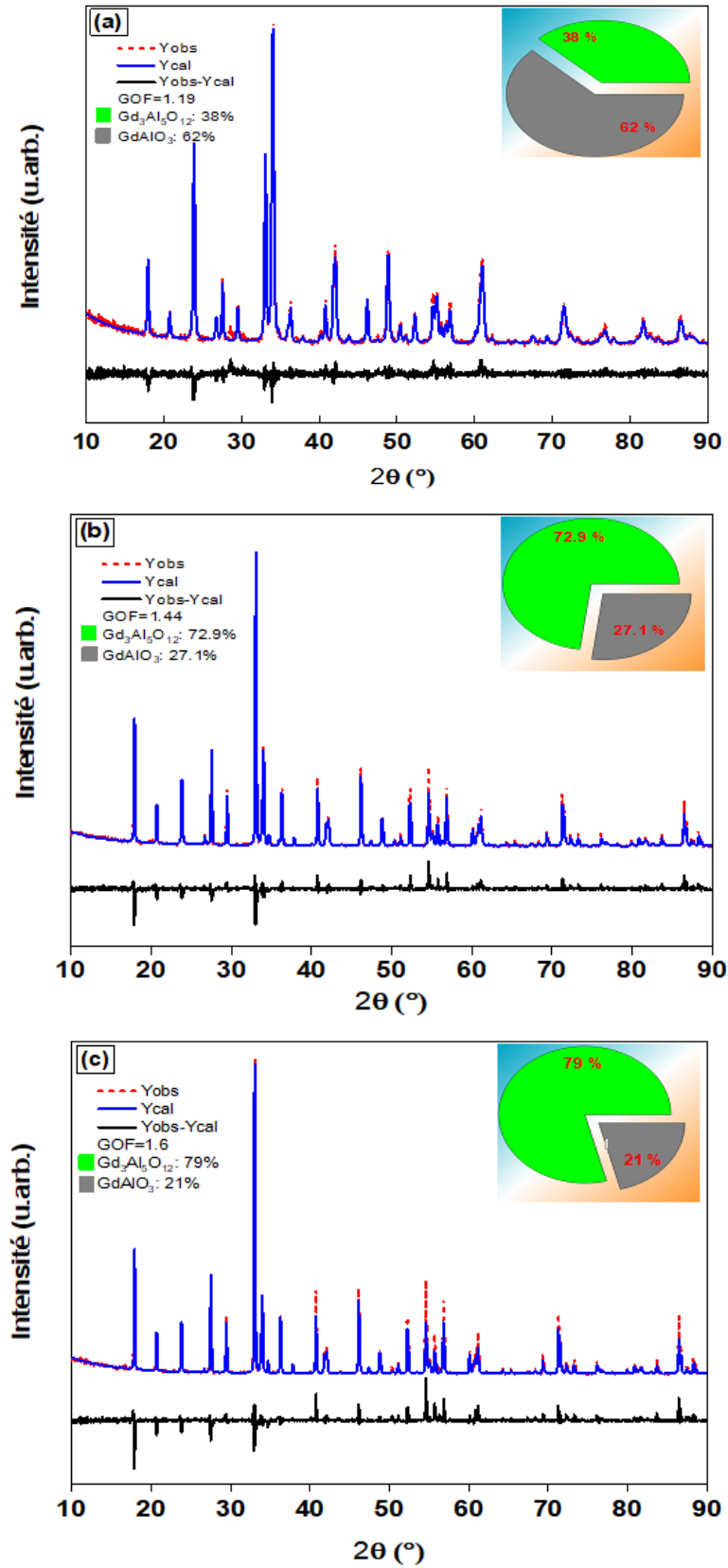


FIGURE 3.3 – Affinement Rietveld pour les échantillons préparés à pH = 7 et recuits à : (a) 1000 °C, (b) 1300 °C et (c) 1500 °C.

Afin de comprendre l'évolution des paramètres structuraux en fonction de la température de recuit, le paramètre de maille, la taille moyenne des cristallites et des micro-contraintes (ε) ont été calculés par la méthode de Rietveld. Ces paramètres sont reportés sur le tableau 3.1.

TABLE 3.1 – Paramètres structuraux du GAG : Ce³⁺ pour les échantillons recuits à différentes températures déterminées par le raffinement Rietveld.

	ε (%)	Taille des Cristallites (nm)	a (Å)	V (Å ³)
1000 °C	0.046	47	12.115510	1778.384
1300 °C	0.001	108	12.109480	1775.73
1500 °C	0.004	117	12.109300	1775.65
JCPDS n° 01-073-1371	—	—	12,1130	1777

D'après ce tableau, la taille des cristallites augmente de 47 à 117 nm lorsqu'on varie la température de 1000 °C à 1500 °C, respectivement. De plus, on peut noter que le paramètre de maille correspondant à l'échantillon recuit à 1000 °C est légèrement supérieur à celui de la fiche standard JCPDS n° 01-73-1371, qui s'explique par la coexistence de deux phases (GAP et GAG). Cependant, pour les échantillons recuits à 1300 °C et à 1500 °C, les paramètres du réseau sont plus petits par rapport à celui de la fiche standard, ce qui entraîne une diminution du volume de la maille. Cela peut s'expliquer par le rétrécissement du réseau cristallin provoqué par la décomposition de la phase GAP à des températures élevées. La grande valeur des micro-contraintes a été observée pour l'échantillon recuit à 1000 °C et qui est probablement causée par la croissance simultanée de deux phases. De plus, la petite taille des cristallites (47 nm) a généré une densité de défauts de surface élevée qui a conduit également à une augmentation de ces contraintes [4]. Lorsque la température de recuit augmente, une relaxation relative des contraintes a été observée en raison de l'amélioration de la phase cubique et aussi de l'augmentation de la taille des cristallites.

3.1.3 Morphologie et analyse élémentaire des poudres GAG : Ce³⁺

Les micrographies des nano poudres GAG : Ce³⁺ sont présentées sur la figure 3.4. D'après nos observations, la morphologie de l'échantillon GAG : Ce³⁺ dépend fortement de la température de recuit. En effet, la poudre recuite à 1000 °C montre une morphologie des particules en forme d'éponge (figure 3.4(a)). L'analyse élémentaire EDS de cet échantillon illustrée sur la figure 3.4(b) indique un rapport Gd/Al de valeur 0,79 supérieure d'environ 31 % au rapport

stoechiométrique (0,6 pour la phase GAG). Cet écart est dû à la coexistence des phases GAP et GAG. Lorsque la température de recuit augmente jusqu'à 1300 °C (Figure 3.4(c)), des particules de forme presque sphérique se sont formées avec une augmentation de leur taille moyenne à 700 nm, résultant de l'agglomération des petites particules de GAG : Ce³⁺. Lorsque la température de recuit atteint 1500 °C (Figure 3.4(e)), le processus d'agglomération de particules devient considérable et la taille moyenne des particules dépasse 1,5 μm, formant des joints de grains. Les résultats de la microanalyse EDS illustrée sur la figure 3.4(d)–(f) indique clairement que les valeurs du rapport Gd / Al diminuent de 0,67 à 0,59 lorsque la température varie de 1300 °C à 1500 °C, respectivement. Les dernières observations ont confirmé que l'augmentation de la température de recuit améliore la croissance et la structure cubique du GAG.

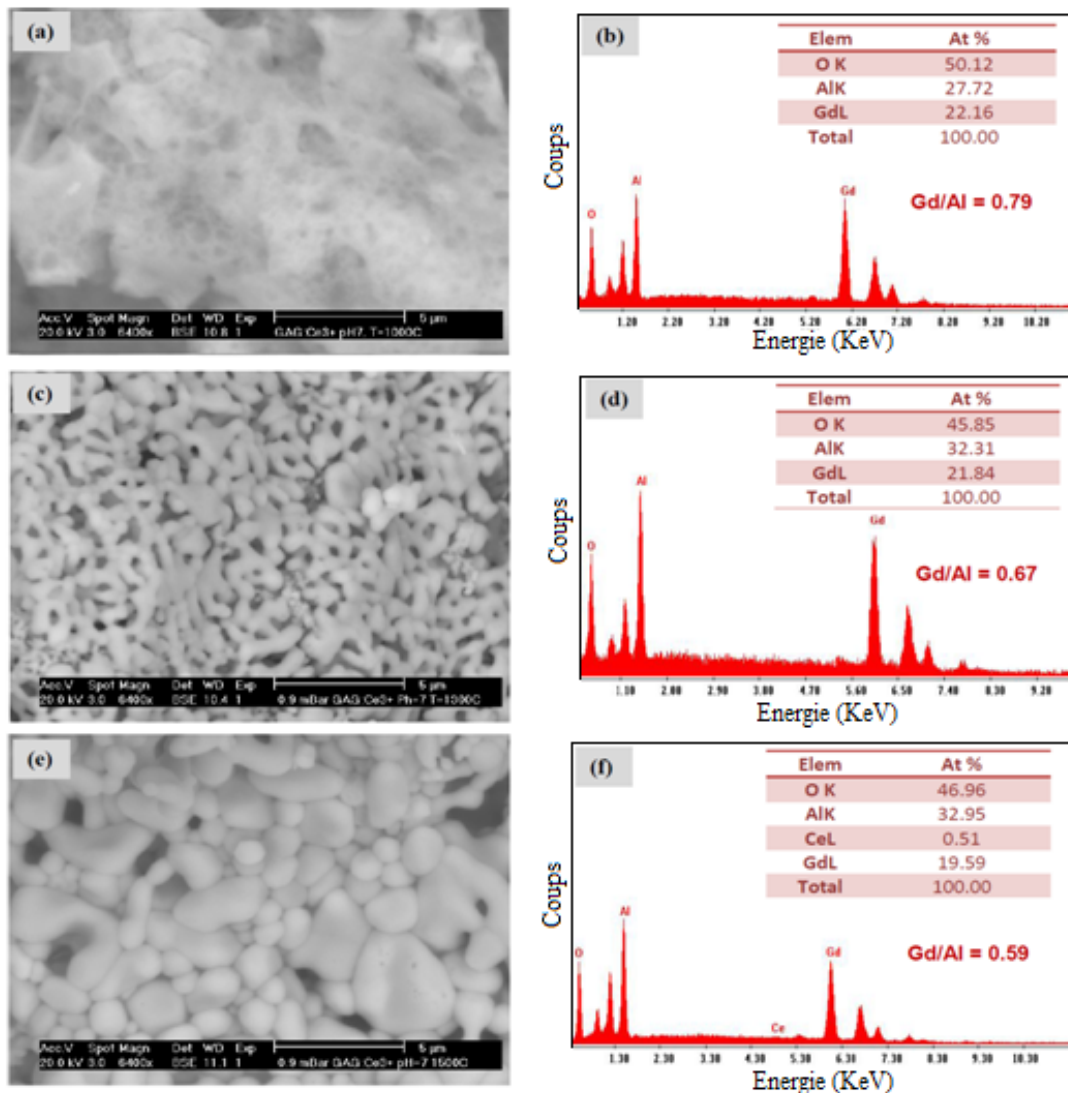


FIGURE 3.4 – Images par MEB et analyse EDS de GAG : nano-poudres de Ce³⁺ recuites à : (a, b) 1000 °C, (c, d) 1300 °C et (e, f) 1500 °C

3.1.4 Propriétés de photoluminescence des nano-poudres GAG : Ce³⁺

Dans la section DRX, la présence de phases pérovskite et cubique a été mise en évidence dans les échantillons étudiés. Pratiquement, il est possible d'étudier individuellement l'émission optique de Ce³⁺ dans la phase pérovskite et grenat via la technique de photoluminescence. Dans la littérature, il est rapporté que le spectre d'émission de Ce³⁺ présente une large bande centrée à 360 nm et 530 nm dans les phases pérovskite et grenat pour une longueur d'onde d'excitation de 290 nm et 450 nm, respectivement [5, 6]. Ainsi, le chevauchement entre les émissions des deux phases n'est pas possible. Dans ce travail, nous nous intéressons uniquement à l'étude de la photoluminescence de la phase grenat.

La figure 3.5(a) montre les spectres d'excitation des nano-poudres GAG : Ce³⁺ préparées à différentes valeurs de pH et recuites à 1000 °C pendant 3 h. Ces spectres ont été mesurés pour une longueur d'onde d'émission $\lambda_{em} = 530$ nm. On remarque que l'intensité des bandes d'excitation est significativement affectée par la variation du pH de la solution. De plus, les spectres d'excitation présentent de nombreuses bandes pour tous les échantillons. La bande observée dans la gamme allant de 200 à 260 nm peut être attribuée à l'absorption du réseau hôte. Les faibles pics d'absorption centrés à 272 nm ont été attribués à la transition $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$ des ions Gd³⁺ [7, 8]. Une large bande intense observée à 480 nm et une autre faible, centrée à 350 nm sont attribuées à l'absorption du rayonnement incident par les ions Ce³⁺. Ces bandes d'excitation sont attribuées aux transitions interconfigurationnelles des dipôles électriques autorisées de l'état fondamental 4f aux niveaux excités 5d₁ et 5d₂, respectivement [9].

La figure 3.5(b) présente les spectres d'émission mesurés sous une longueur d'onde d'excitation de 480 nm pour les poudres GAG : Ce³⁺ issues de solutions à différentes valeurs de pH. Les spectres d'émission présentent des larges bandes asymétriques allant de 480 à 700 nm, identifiées aux transitions électroniques du plus bas niveau d'énergie 5d issu de l'éclatement du champ cristallin à l'état fondamental de l'ion Ce³⁺ ($^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$) [10]. Ce résultat est en bon accord avec les résultats rapportés pour LuAG : Ce³⁺ et YAG : Ce³⁺ [11, 12]. L'intensité d'émission des échantillons a augmenté avec l'augmentation du pH de la solution de 1 à 5, atteignant son maximum pour pH = 7, puis s'éteignant pour les échantillons synthétisés à pH = 9 et 11.

L'intensité d'émission la plus élevée est observée pour la poudre synthétisée à pH = 7, en raison de l'amélioration de la phase cubique obtenue par rapport aux autres échantillons. L'intensité la plus faible a été trouvée pour la poudre synthétisée à pH = 9. Quant à la poudre synthétisée

à pH = 11, une forte extinction de l'émission a été observée. Cela peut s'expliquer par la croissance exclusive de la phase GAP, ce qui confirme le résultat précédent obtenu par la DRX pour cet échantillon.

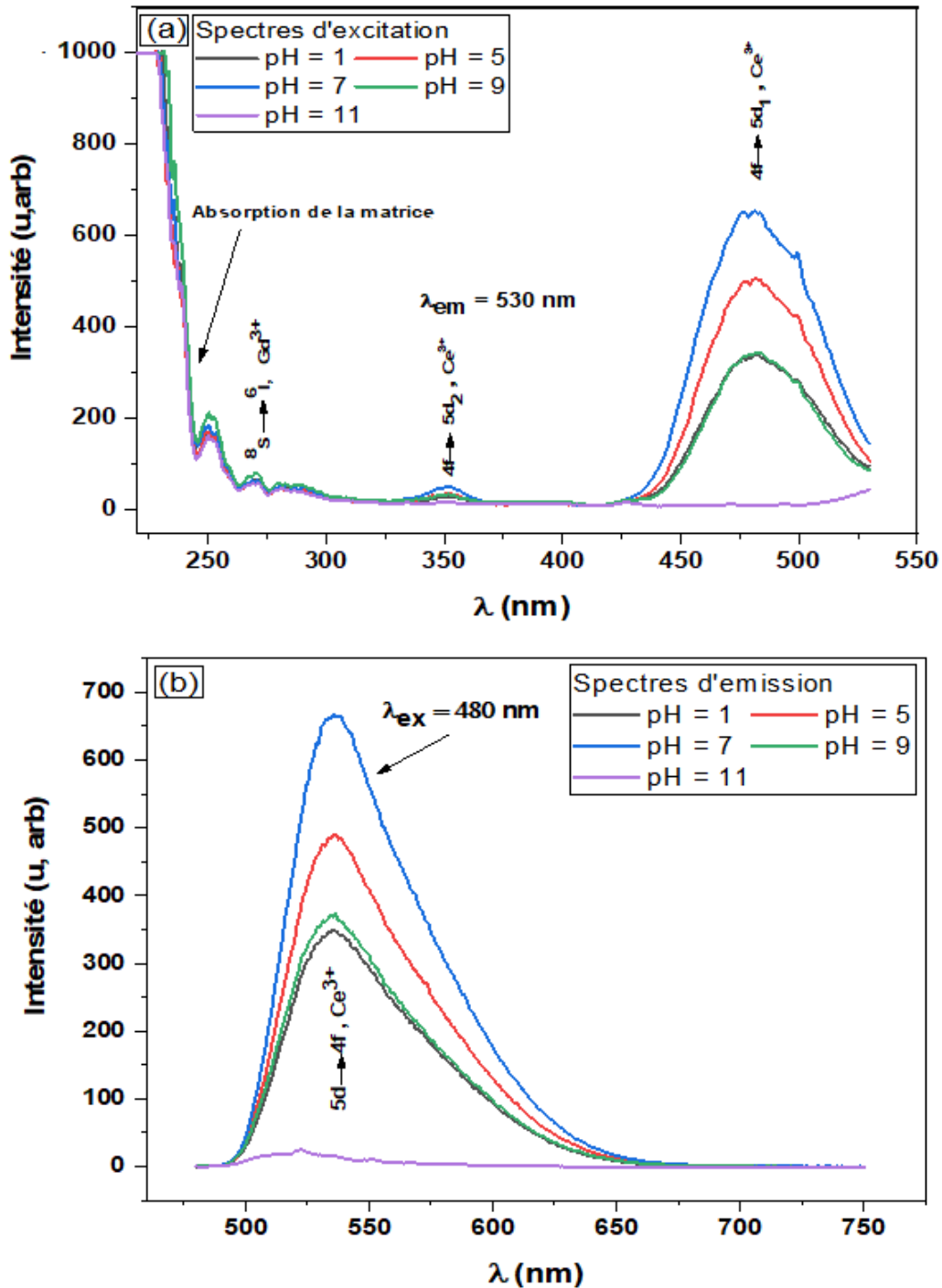


FIGURE 3.5 – Spectres de photoluminescence : (a) d'excitation et (b) d'émission des échantillons préparés à différents pH de la solution.

Les spectres d'émission de GAG : Ce^{3+} synthétisé à $\text{pH} = 7$ et recuit à différentes températures sont représentés sur la figure 3.6. Une bande d'émission typique des ions Ce^{3+} des transitions $5d \rightarrow 4f$ (états fondamentaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$) [13] a été observé pour tous les échantillons. L'augmentation de l'intensité d'émission suite à des températures de recuit élevées s'explique par l'amélioration de la structure cristalline cubique et l'augmentation des tailles de particules. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de la DRX et MEB.

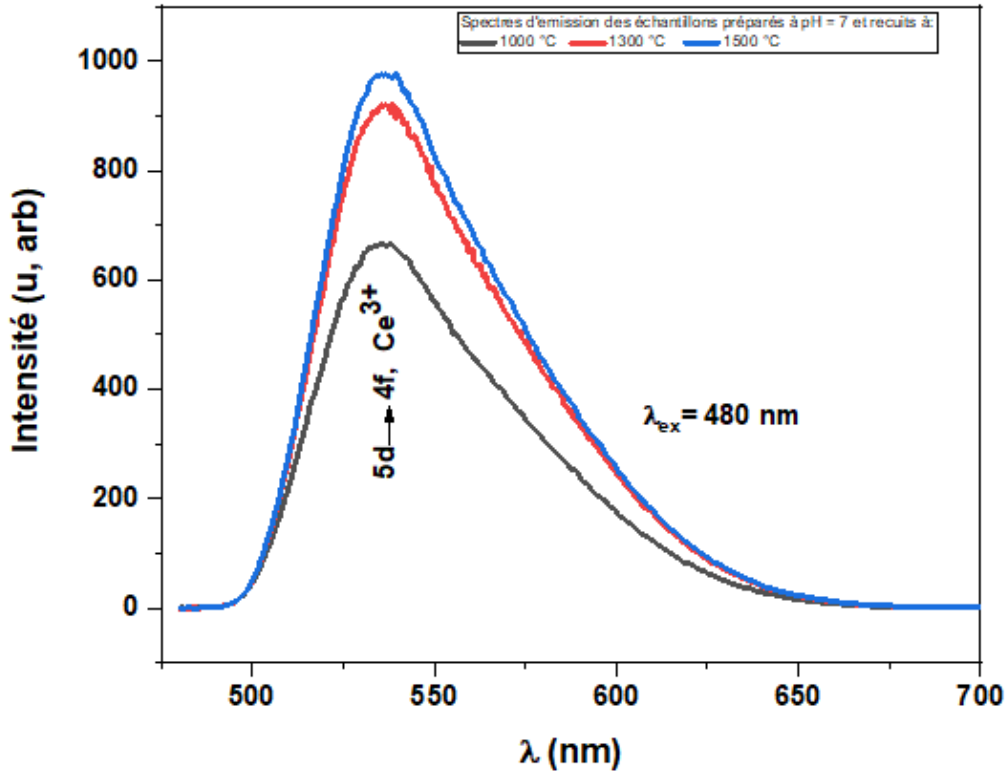


FIGURE 3.6 – Spectres d'émission d'échantillons synthétisés à $\text{pH} = 7$ et recuits à différentes températures.

3.2 Synthèse et caractérisation de la matrice GAGG : Ce^{3+}

Dans la section précédente, nous avons synthétisé les nano-poudres $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ en utilisant la méthode Pechini sol-gel et nous avons pu améliorer la proportion de la phase cubique et atteindre 79 % à 1500°C avec un $\text{pH}=7$. Ces résultats ont donc confirmé la difficulté de stabiliser la matrice GAG dopée Ce^{3+} . Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la substitution des ions de Ga^{3+} sur la stabilisation de la phase cubique de la matrice GAG. Des tests préliminaires ont été d'abord effectués sur l'effet du précurseur de gallium à utiliser. En

effet, les résultats ont montré que le précurseur de trichlorure de gallium (GaCl₃) favorise la stabilisation de la phase grenat contrairement au nitrates de gallium III Ga(NO₃)₃ qui présente des phases secondaire (GAP et GAM) avec de faibles proportions. En se basant aussi sur les résultats trouvés précédemment dans la section 3.1, un pH= 7 a été aussi utilisé pour la synthèse des échantillons mais il n'a pas conduit à de bons résultats.

3.2.1 Effet de la substitution de Ga sur la stabilité de la phase GAG : Ce³⁺

Afin d'étudier l'influence de la substitution des ions de gallium (Ga) et déterminer la concentration optimale qui nous donne une structure cubique stable, nous avons élaboré des poudres de composition Gd_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO₁₂ :Ce_{0,03} à différentes teneurs en Ga (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5). La synthèse a été réalisée donc avec le précurseur de trichlorure de gallium (GaCl₃) et en fixant le pH à 1. Le choix de ce pH a été fait en se basant sur des résultats trouvés par Boukerika et ses collaborateurs [14] sur les aluminates d'yttrium (Y₃Al₅O₁₂ :Ce³⁺) préparées avec la méthode sol gel.

3.2.1.1 Protocole de synthèse des poudres GAGG : Ce³⁺

Les produits : Gd(NO₃)₃ 6H₂O (99.90 %), GaCl₃ (99.90 %), Al(NO₃)₃ 9H₂O (99.0%), Ce(NO₃)₃ 6H₂O (99.0 %), l'éthanol anhydre C₂H₅OH, 2-4-pentanedione CH₃ COCH₂COOCH₃ (99 %) , éthylène glycol (HOCH₂CH₂OH) et l'ammoniaque (NH₄OH) ont été choisis comme matières premières. La préparation des poudres avec les compositions Gd_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO₁₂ : Ce_{0,03} (x = 0, 1, 2, 3, 4, 5) est illustrée dans l'organigramme représenté sur la Figure 3.7. Les solutions ont été préparées en utilisant le procédé sol-gel. D'abord, des quantités stœchiométriques de Gd(NO₃)₃ 6H₂O, Al(NO₃)₃ 9H₂O et de GaCl₃ avec un rapport (Gd :Al :Ga) de 3 :5 :0, 3 :4 :1, 3 :3 :2, 3 :2 :3, 3 :1 :4 et 3 :0 :5 ont été dissoutes dans 50 ml d'éthanol, préalablement mélangées avec 10 ml d'eau désionisée et agitées à 52 °C pendant 1 h afin d'obtenir une solution transparente et homogène. Ensuite, une quantité stœchiométrique de Ce(NO₃)₃ 6H₂O fixée à 1.0 at.% a été dissoute dans les six solutions. Puis, des quantités de l'acétyl acétate (AcAcH) et de l'éthylène glycol (EG) avec des rapports molaires AcAcH : M³⁺ de 1 :1 (M³⁺ : Gd³⁺ + Al³⁺ + Ga³⁺ + Ce³⁺) et EG : M³⁺ de 1 :1 ont été ajoutées respectivement aux solutions obtenues. Ces dernières ont été agitées pendant 2 h et la valeur du pH a été ajustée à pH=1 en utilisant l'ammoniaque (NH₄OH). Les solutions résultantes ont été séchées à 120

°C jusqu'à ce que les xérogels soient formés. Enfin, ces xérogels ont été recuits dans un four à moufle programmable à 1300°C pendant 3 h pour obtenir des nano-poudres GAGG : Ce³⁺.

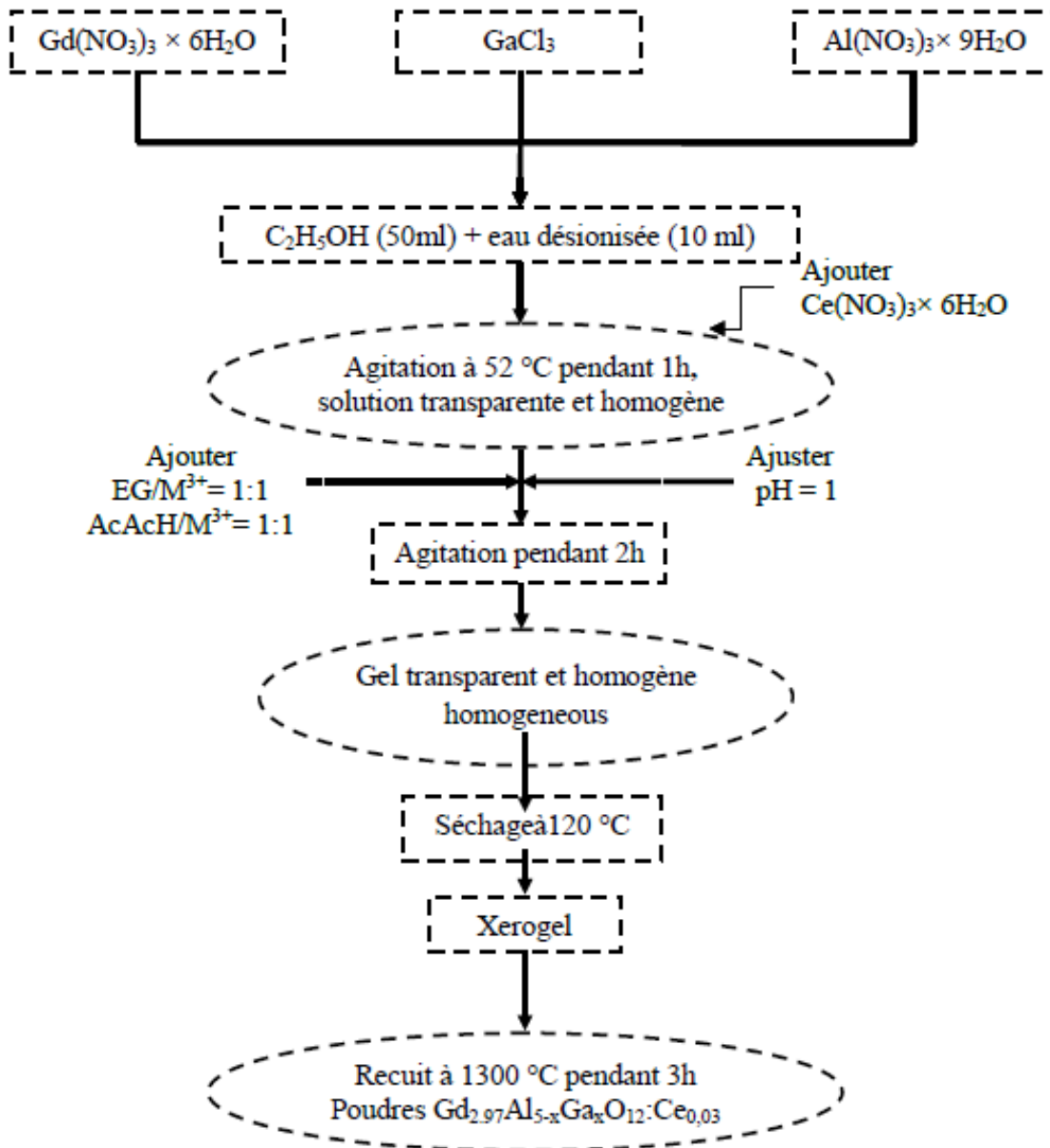


FIGURE 3.7 – Protocole de synthèse des poudres $Gd_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0.03}$ par la méthode sol-gel.

3.2.1.2 Analyse structurale des nano-poudres GAGG : Ce³⁺

Les figures 3.8 et 3.9 illustrent les spectres DRX et les proportions de phases des poudres $Gd_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0.03}$, synthétisées à différents teneurs en Ga ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$). Pour la poudre préparée avec $x = 0$ ($Gd_{2.97}Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$), deux phases se forment ; la phase cubique $Gd_3Al_5O_{12}$ (GAG) et la phase orthorhombique $GdAlO_3$ (GAP), correspondant bien aux fiches

JCPDS n° 00-046-0448 et n° 00-046-0395, respectivement.

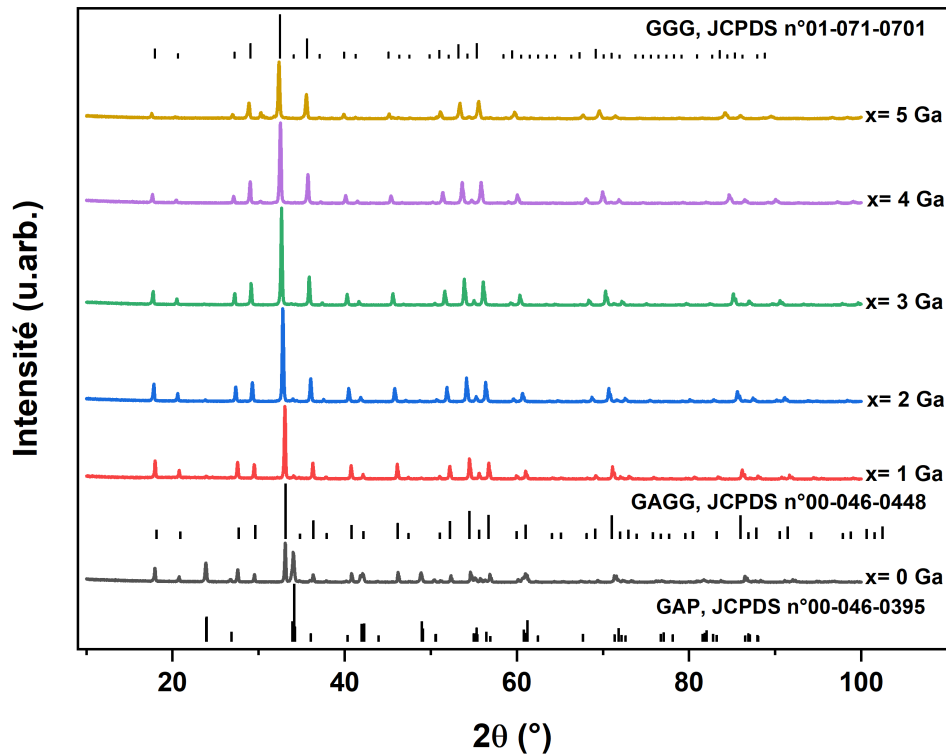


FIGURE 3.8 – Spectres DRX de poudres $\text{Gd}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$ préparées avec différentes teneurs en ions Ga.

Cependant, comme il est bien indiqué sur la figure 3.9(a), la GAG est la phase cristalline dominante avec une forte proportion de 58 % par rapport à la phase secondaire GAP qui présente 42 %. Ceci est déjà été rapporté par plusieurs travaux, du fait que les composés de la famille $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ne sont thermodynamiquement stables que pour RE^{3+} de rayon ionique inférieur à celui de l'ion Gd^{3+} [15–17]. Pour les poudres préparées avec $x=1$ ($\text{Gd}_{2.97}\text{Al}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$) et $x=2$ ($\text{Gd}_{2.97}\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$), on observe que la structure cubique est la phase dominante et la majorité des pics de diffraction sont indexé à la fiche JCPDS n° 00-046-0448 du grenat dans le groupe spatial Ia-3d. Dans ces deux cas, la phase GAP est détectée, mais avec une faible proportion.

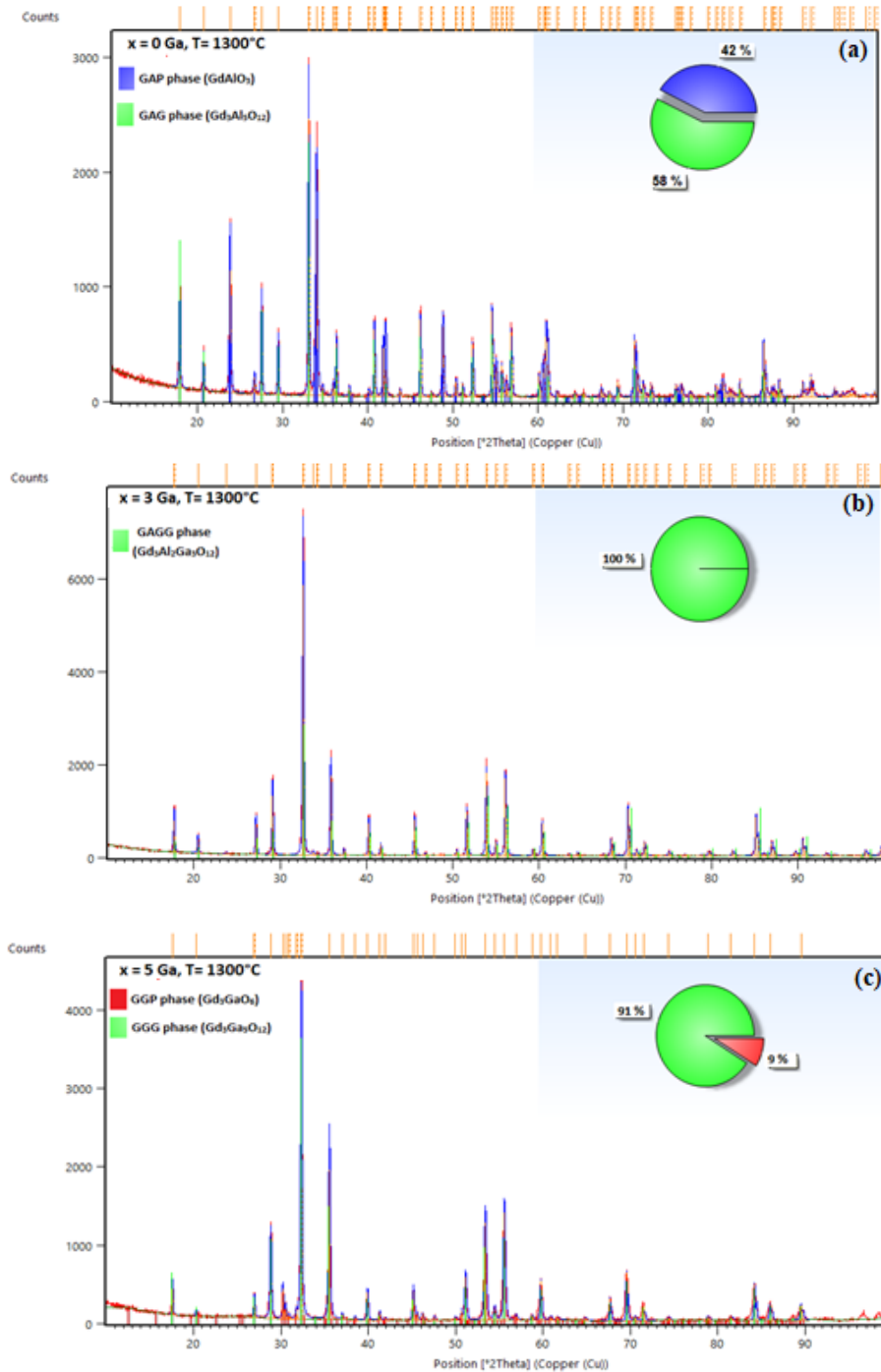


FIGURE 3.9 – Pourcentages de phases cubiques et secondaires pour des échantillons préparés à différentes teneurs en Ga : (a) $x = 0$ Ga, (b) $x = 3$ Ga et (c) $x = 5$ Ga calculés par le logiciel X'Pert High Score Plus.

Le tableau 3.2 représente les proportions de phases cubiques et secondaires de tous les échantillons. Lorsque la teneur en Ga varie de $x=1$ à $x=2$, la proportion de la phase GAP diminue de 3 % à 2 %, respectivement. Pour $x = 3$, le spectre DRX correspond à la structure cubique (fiche JCPDS n° 00-046-0448) et aucun pic de la phase secondaire n'a été observé. De ce fait, cette teneur en Ga nous procure le meilleur résultat de pureté structurale pour cet

échantillon, avec un pourcentage de 100 % de la phase cubique GAGG (voir figure 3.9 (b)). Quant aux échantillons synthétisés avec $x = 4$ et 5 , la majorité des pics de diffraction sont attribués à la phase cubique GGG et identifiés à la fiche JCPDS n° 01-071-0701.

TABLE 3.2 – Proportion de phases cubiques et secondaires de tous les échantillons.

$\text{Gd}_{2,97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0,03}$	Pourcentages des phases (%)			
	GAP	GAGG	GGG	GGP
	Pérovskite	Cubique	Cubique	Perovskite
$x = 0$ Ga	42	58	—	—
$x = 1$ Ga	3	97	—	—
$x = 2$ Ga	2	98	—	—
$x = 3$ Ga	—	100	—	—
$x = 4$ Ga	—	—	98	2
$x = 5$ Ga	—	—	91	9

Cependant, un pic relativement faible apparu à $31,2^\circ$, coïncide avec la fiche standard n° 98-028-0077 de la phase orthorhombique Gd_3GaO_6 (GGP) dans le groupe d'espace Cmc21. L'intensité de ce pic s'améliore en augmentant la teneur en Ga et le pourcentage de cette phase passe de 2 % à 9 % lorsqu'on varie la teneur en Ga de $x = 4$ à $x = 5$ (voir tableau 3.2 et figure 3.9(c)). L'existence de cette phase à haute concentration de Ga est probablement due à la difficulté d'incorporation de Ga dans le site tétraédrique de la structure du grenat et à l'augmentation du niveau de volatilité de Ga, qui a provoqué une perturbation du rapport de stœchiométrie entre les éléments Gd, Al et Ga [18]. La figure 3.10 présente le décalage du pic le plus intense (420) en fonction de la teneur en Ga. La position de ce pic de diffraction est progressivement décalée vers les petites valeurs de 2θ avec l'augmentation de la concentration en Ga dans tous les échantillons. Ce décalage est dû à l'expansion du volume de la maille de la structure du grenat suite à l'augmentation des paramètres de réseau respectifs.

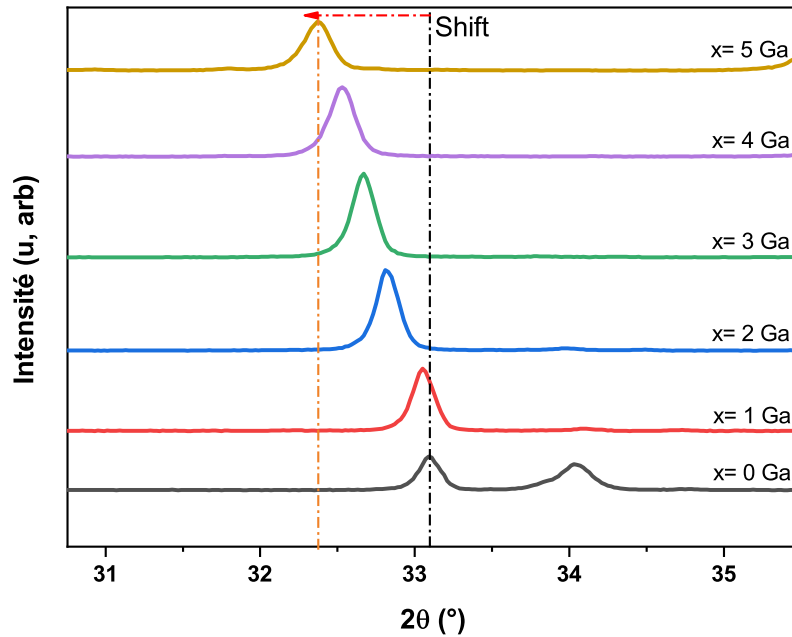


FIGURE 3.10 – Décalage du pic le plus intense en fonction de la teneur en Ga dans les spectres DRX.

Afin de comprendre l'évolution des paramètres structuraux en fonction de la teneur en Ga, les paramètres de maille, la taille moyenne des cristallites et les valeurs des micro-contraintes ont été calculés à l'aide de l'équation de Williamson-Hall [19] :

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D_{W-H}} + \frac{\varepsilon \sin \theta}{\lambda}$$

Avec :

D_{W-H} est la taille cristalline en utilisant la méthode de Williamson-Hall, ε est la micro-contrainte, β est la largeur à mi-hauteur pour les six pics de diffraction intenses et λ la longueur d'onde des rayons X en nm. La taille et les micro-contraintes des cristallites ont été calculées à l'aide du logiciel X Powder. De plus, le volume de la maille (V) et le paramètre de la maille (a) ont été déterminés en affinant la structure cristalline avec le logiciel X'Pert High Score plus. La taille estimée des cristallites, les micro-contraintes et les paramètres cristallographiques en fonction de la teneur en Ga sont reportés sur le tableau 3.3.

TABLE 3.3 – Proportion de phases cubiques et secondaires de tous les échantillons.

$\text{Gd}_{2,97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0,03}$	Paramètres structuraux			
	D_{W-H} (nm)	ε (%)	a (Å)	V (Å ³)
x = 0 Ga	50,55± 3,20	0,082±0,013	12,110	1776
x = 1 Ga	53,15±2.07	0,094±0.008	12,144	1790
x = 2 Ga	50,99±2.90	0,107±0,013	12,210	1820
x = 3 Ga	50,11±2.79	0.100±0.013	12.261	1843
x = 4 Ga	46,78± 3,67	0.137±0.019	12,318	1869
x = 5 Ga	41,33±2,05	0,185±0.013	12,385	1899
JCPDS : 01-073-1371 / GAG	—	—	12.113	1777
JCPDS : 046-0448 / GAGG	—	—	12.212	1821
JCPDS : 01-071-0701 /GGG	—	—	12.377	1896

Il a été constaté que le paramètre de maille est significativement affecté par la teneur en Ga. Il varie de 12,110 Å pour x = 0 à 12,377 pour x = 5, ce qui justifie l'augmentation du volume de la maille avec la teneur en Ga. Cela peut être expliqué par le rayon ionique de Ga³⁺ (0,62 Å) qui est plus grand par rapport à celui de Al³⁺ (0,53 Å) [20]. Cet effet peut s'expliquer par l'expansion locale de la structure du grenat lorsque les atomes d'Al avec un rayon ionique plus petit sont remplacés par les atomes de Ga avec un rayon ionique plus grand. Les valeurs de ces deux paramètres présentées dans le tableau 3.3, sont très proches de celles rapportées par les fiches standards JCPDS. On peut aussi remarquer une légère augmentation des micro-contraintes en augmentant la teneur en Ga. La plus petite valeur a été obtenue pour l'échantillon préparé avec x = 0 et la plus grande a été observée pour x = 5. Ceci est probablement causé par une distorsion du réseau cristallin et la croissance de phases secondaires à forte teneur en Ga. On peut également voir que la variation de la taille des cristallites est légèrement affectée par la teneur en Ga. Lorsqu'on varie x de 1 à 5, la taille moyenne des cristallites diminue de 53 à 41 nm mais s'étend toujours à l'échelle nanométrique. Ces résultats indiquent que des nano-poudres ont été obtenues dans nos travaux.

3.2.1.3 Analyse FTIR des nano-poudres GAGG : Ce³⁺

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est utilisée dans cette étude pour comprendre l'évolution des espèces organiques et suivre le décalage des vibrations métal-oxygène

(M-O) pour les différents composés. Les échantillons ont été préparés par la méthode des pastilles de bromure de potassium. Les mesures FTIR ont été effectuées dans la gamme spectrale allant de 400 à 4000 cm⁻¹ et les spectres ont été enregistrés à l'aide du logiciel OMNIC. La figure 3.11 représente les spectres FTIR des nano-poudres GAGG : Ce synthétisées avec différentes concentration en Ga. On peut remarquer la présence de bandes d'absorption caractéristiques des vibrations M-O dans le domaine spectral 400-800 cm⁻¹, qui sont dues à la vibration d'étirement du réseau de Gd-O, Ga-O et Al-O confirmant la formation des phases GAG, GAGG et GGG. Ces pics sont légèrement décalés vers le rouge avec l'augmentation de la teneur en Ga. Les bandes observées à environ de 1635 cm⁻¹ et 3447 cm⁻¹ sont associées aux vibrations des groupes -OH, dues aux molécules d'eau absorbées lors de la préparation des échantillons. De plus, les bandes correspondant aux vibrations de -CH₃- et -CH₂- ont été observées à 2855 cm⁻¹ et 2925 cm⁻¹, respectivement, révélant la présence de groupes -OC₂H₅.

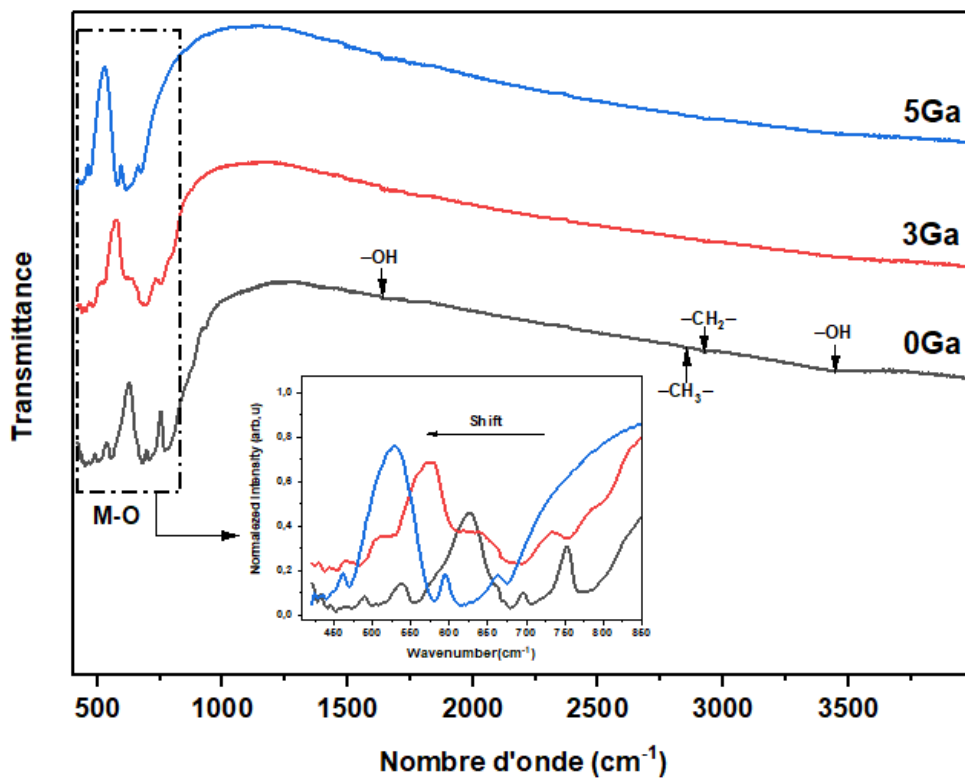


FIGURE 3.11 – Spectres FTIR des poudres préparées à différentes teneurs en Ga ($x = 0, 3, 5$).

3.2.1.4 Analyse morphologique des nano-poudres GAGG :Ce³⁺

La figure 3.12 montre les micrographies MEB des nano-poudres Gd_{2,97}Al_{5-x}Ga_xO₁₂ : Ce_{0,03} préparées avec différentes teneurs en Ga ($x = 0, 3$ et 5). La poudre de Gd₃Al₅O₁₂ : Ce³⁺

élaborée sans Ga (figure 3.12 (a)) présente la formation de particules interconnectées en forme de bactérie avec une taille inhomogène. La distribution des particules en fonction de la taille est présentée sur la figure 3.12(b). La taille moyenne estimée de ces particules est de 367 nm. Pour l'échantillon préparé avec $x = 3$ (figure 3.12(c)), on peut voir que la densité des particules a augmenté et est devenue plus homogène par rapport à l'échantillon préparé avec $x = 0$. Selon la distribution des particules de la figure 3.12(d), la taille moyenne est d'environ 320 nm. Une morphologie similaire et moins dense a été observée pour l'échantillon préparé avec $x = 5$ (figure 3.12(e)) pour lequel la taille moyenne des particules est estimée à 330 nm (figure 3.12(f)).

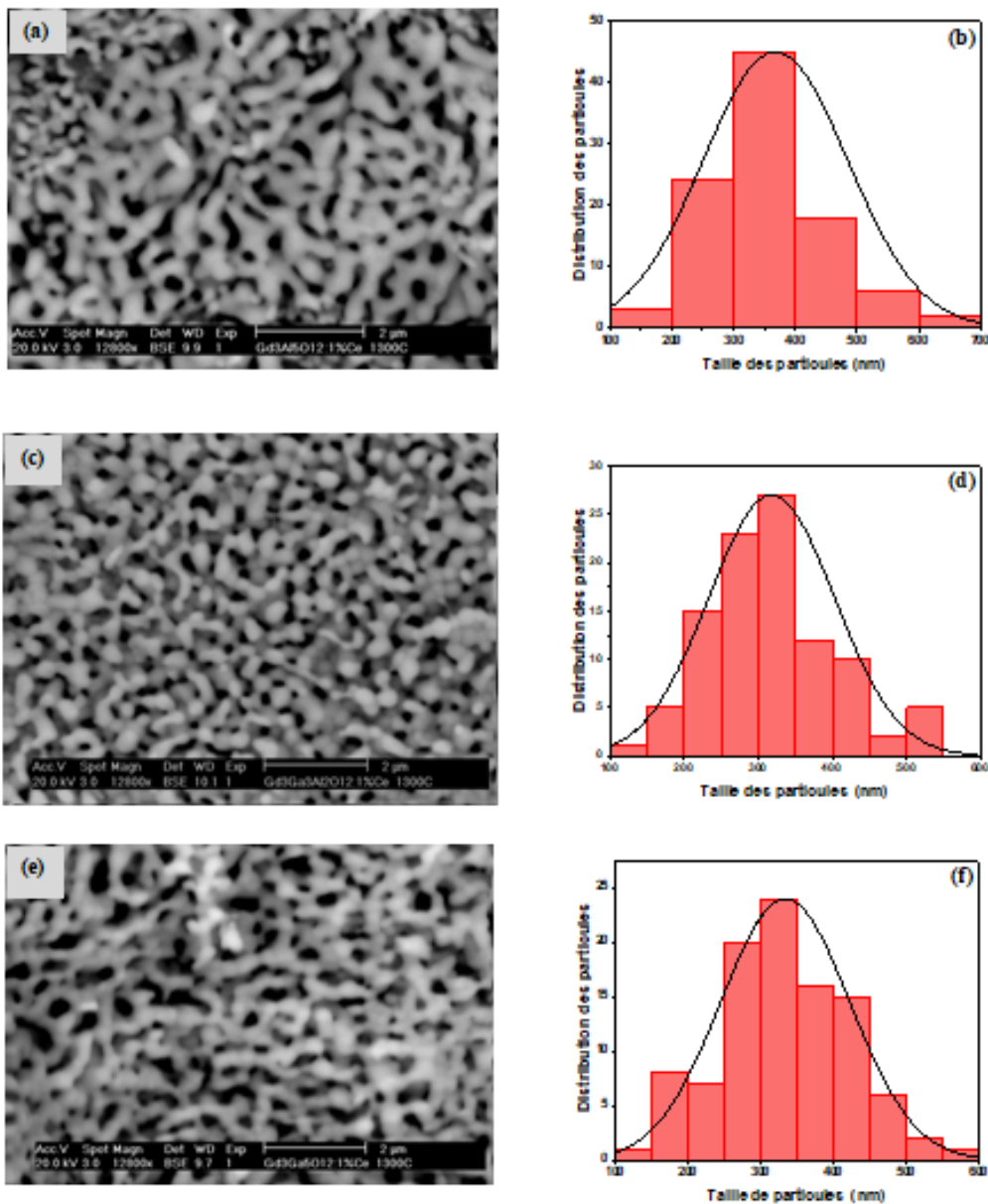


FIGURE 3.12 – Morphologie et distribution des particules des poudres $\text{Gd}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$ synthétisées à différentes teneurs en Ga : (a,b) $x = 0$, (c,d) $x = 3$ et (e,f) $x = 5$.

3.2.1.5 Propriétés de luminescence des nano-poudres GAGG :Ce³⁺

Les spectres d'excitation des nano-poudres préparées $Gd_{2,97}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce$ sont présentés sur la figure 3.13. Nous avons observé les mêmes bandes d'excitation que dans le cas de la GAG dopé Ce³⁺ (paragraphe 3.1.4), avec toutefois l'absence du pic d'excitation centré à 272 nm, attribué à la transition $^8S \rightarrow ^6I$ des ions Gd³⁺ pour les nano-poudres préparées à $x = 4$ et 5. On constate que la position et l'intensité des différentes bandes d'excitation de ces nano-poudres sont fortement affectées par l'augmentation de la teneur en Ga. La plus importante est observée pour la poudre synthétisée à $x = 1$ quant à la plus faible, elle a été obtenue pour $x=4$. Cependant, une forte extinction d'émission des niveaux $5d_1$ et $5d_2$ est observée pour la poudre synthétisée à $x = 5$. Afin d'étudier le décalage des bandes $5d$, les spectres normalisés des bandes $5d_1$ et $5d_2$ sont présentés sur la figure 3.13. L'encart de cette figure indique qu'en augmentant la teneur en Ga dans les échantillons, la bande $5d_1$ s'est décalée vers les basses longueurs d'onde (décalage vers le bleu) d'environ 468 à 438 nm ; tandis que la bande $5d_2$ s'est décalée vers les hautes longueurs d'onde (décalage vers le rouge) dans la gamme de 331 à 340 nm.

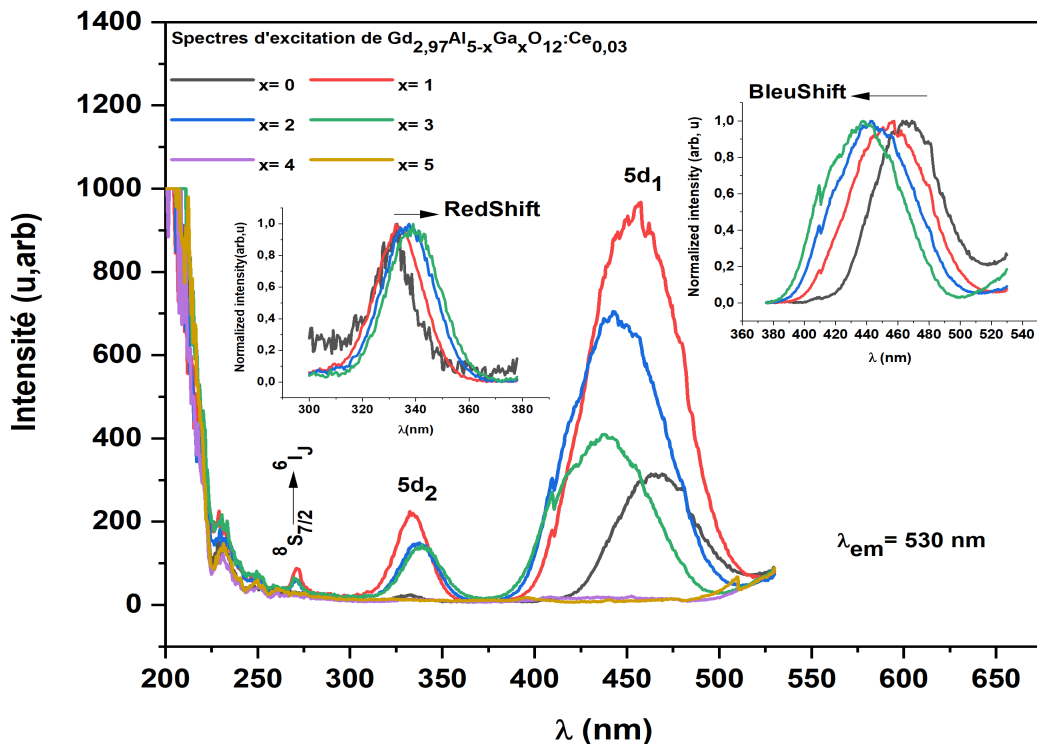


FIGURE 3.13 – Spectres d'excitation des échantillons préparés avec différentes teneurs en Ga.

Les spectres d'émission des poudres $\text{Gd}_{2,97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0,03}$ sous une longueur d'onde d'excitation de 444 nm à température ambiante sont présentés sur la figure 3.14(b). Le spectre d'émission est similaire à celui observée dans le cas de l'échantillon GAG : Ce (paragraphe 3.1.4). Néanmoins, l'intensité d'émission a tendance à diminuer avec l'augmentation de la teneur en Ga³⁺ pour atteindre une intensité plus faible pour l'échantillon préparé avec $x=4$, puis s'éteint pour l'échantillon synthétisé avec $x=5$.

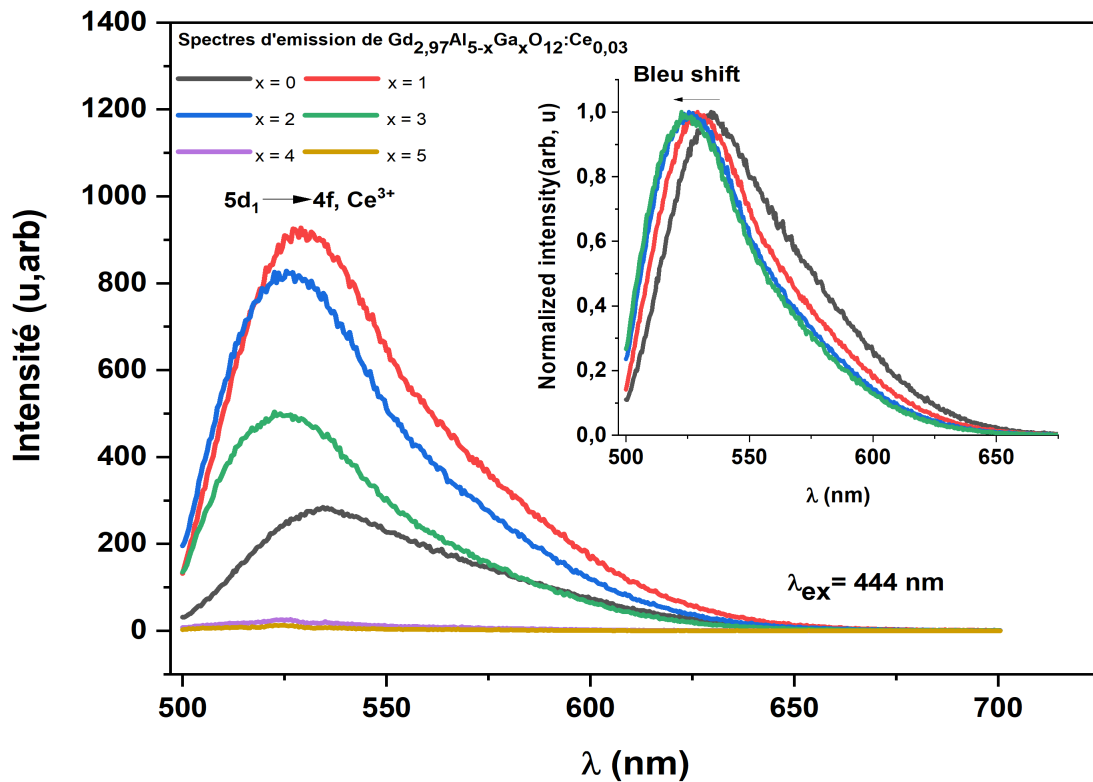


FIGURE 3.14 – Spectres d'émission des échantillons préparés avec différents teneurs en Ga.

Afin d'étudier l'effet de la substitution de Ga dans le réseau hôte GAG sur les propriétés de luminescence, le niveau d'énergie de $5d_1$, $5d_2$, $5d \rightarrow 4f$, la division du champ cristallin et le déplacement stocks ont été calculés à partir des spectres d'excitation et d'émission en bandes gaussiennes. La figure 3.15 présente un exemple de l'échantillon préparé à $x=3$

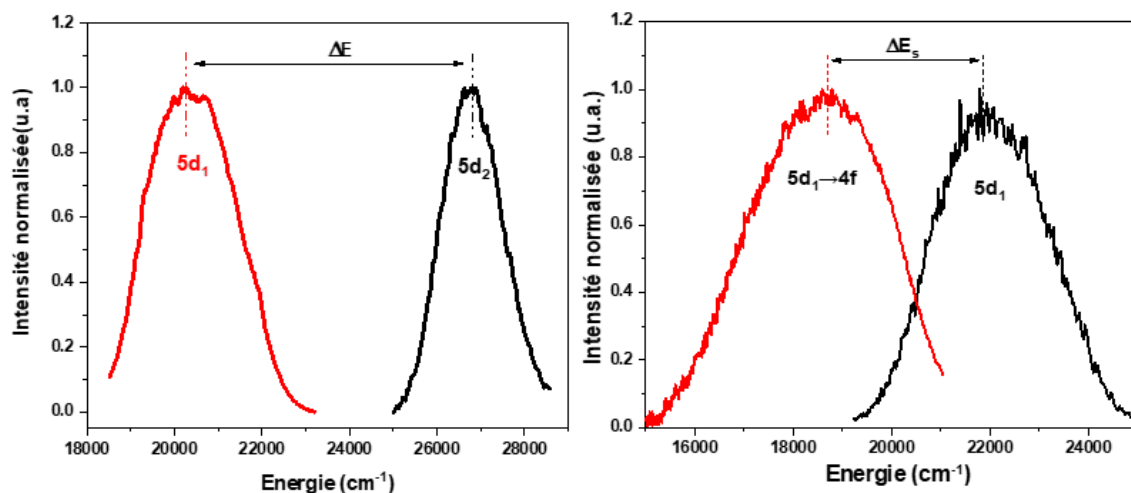


FIGURE 3.15 – Calcul des paramètres spectroscopiques à partir des spectres d’excitation et d’émission pour $x=3$.

Les paramètres spectroscopiques calculés sont présentés sur le tableau 3.4.

TABLE 3.4 – Paramètres spectroscopiques calculés pour les échantillons préparés.

	Bandes d’excitation		Bande d’émission	Paramètres spectroscopiques	
	$5d_2$ (cm ⁻¹)	$5d_1$ (cm ⁻¹)	$5d \rightarrow 4f$ (cm ⁻¹)	Division du champ cristallin (cm ⁻¹)	Décalage de Stokes (cm ⁻¹)
$x = 0$	30211	21367	18656	8844	2711
$x = 1$	29940	21834	18867	8106	2967
$x = 2$	29673	22471	19047	7202	3424
$x = 3$	29411	22831	19120	6580	3711
$x = 4$	—	—	—	—	—
$x = 5$	—	—	—	—	—

En effet, les valeurs d’énergie de $5d_1$, $5d_2$ et $5d \rightarrow 4f$ sont prises comme les maxima de bande des spectres d’excitation et d’émission. La division du champ cristallin est considérée comme la différence entre les positions des bandes d’énergie de $5d_2$ et $5d_1$. Le décalage de Stokes est calculé comme la différence d’énergie entre le maximum de la bande d’émission ($5d \rightarrow 4f$) et le maximum de la bande d’excitation $5d_1$. Un schéma simplifié des niveaux d’énergie des ions Ce³⁺ dans la matrice GAG avec différents teneurs en Ga³⁺ est proposé dans la figure 3.16. Dans ce schéma, nous avons présenté les positions des bords du réseau hôte tels que la bande de valence (BV), la bande de conduction (BC), l’état fondamental 4f ($^2F_{7/2}$, $^2F_{5/2}$) et les niveaux 5d ($5d_1$

et 5d₂) de l'ion Ce³⁺. Aussi, nous avons supposé que la position de l'état fondamental 4f par rapport à la bande de valence (BV) est stable pour tous les échantillons ce qui est concevable puisque cette bande est constituée d'anion oxygène ; ainsi, elle n'est pas affecté par la variation de la teneur en Ga³⁺.

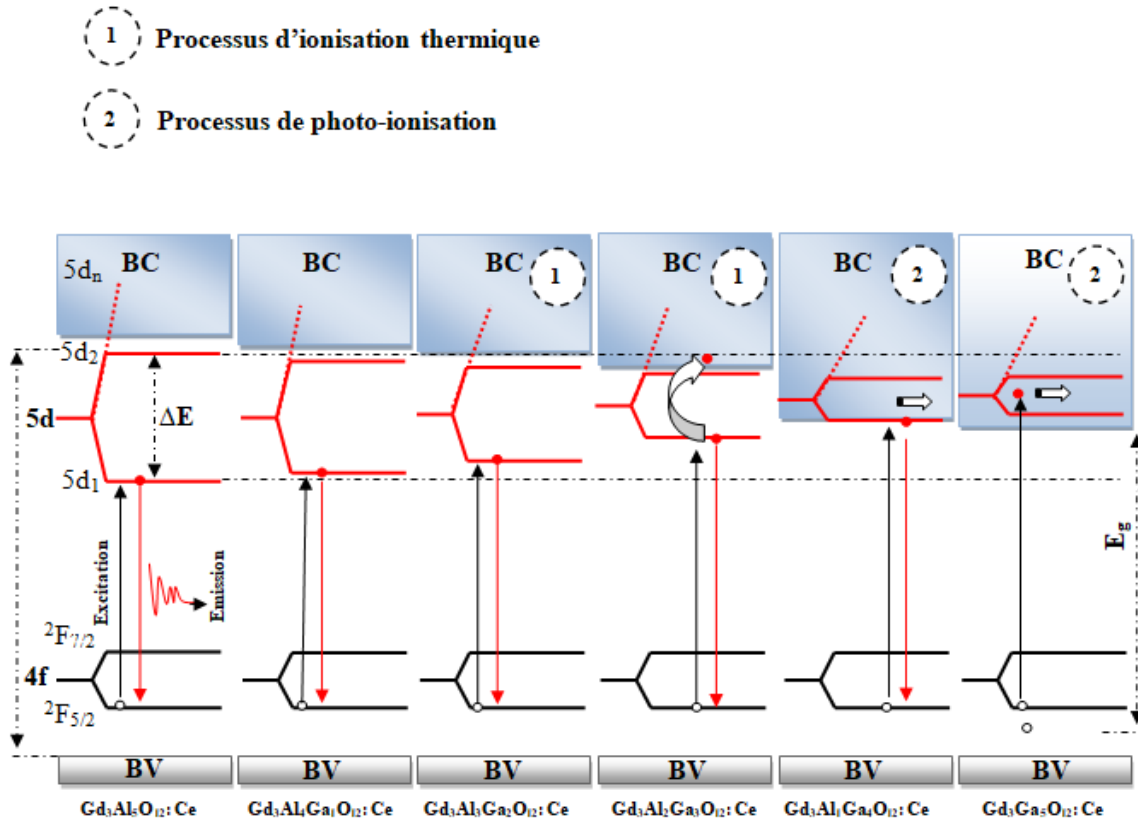


FIGURE 3.16 – Diagramme des niveaux d'énergie de Ce³⁺ de la matrice Gd_{2,97}Al_{5-x}Ga_xO₁₂ : Ce_{0,03} avec différentes teneurs en Ga³⁺.

D'après le tableau 3.4, il a été constaté que lorsque la teneur en Ga³⁺ augmente, la division du champ cristallin diminue. Cela est provoqué par le déplacement des bandes d'excitation 5d₂ vers une énergie plus faible (décalage vers le rouge) ainsi que celles du niveau 5d₁ et les bandes d'émission se déplacent vers des énergies plus élevées (décalage vers le bleu). La diminution de la division du champ cristallin avec l'augmentation de la teneur en Ga³⁺ est due à la substitution de Ga³⁺ dont le rayon ionique est plus important par rapport à celui de Al³⁺, conduisant progressivement à un décalage vers le bleu de la bande de luminescence 5d - 4f. Cela peut s'expliquer par une réduction de l'intensité du champ cristallin autour de Ce³⁺, ainsi la substitution de Ga³⁺ fait que l'environnement cubique autour de Ce³⁺ prend plus de place. Muñoz-García et al. [21] ont interprété le blue shift par es distorsions géométriques autour de Ce³⁺. Pour les échantillons préparés avec x=1, 2 et 3, la bande d'énergie 5d (5d₁, 5d₂) est

située en dessous de la bande de conduction BC présentant une forte luminescence. Cependant, pour les échantillons élaborés avec $x = 4$ et 5 , une forte extinction de la luminescence est observée. Cela est dû au rétrécissement de la bande interdite pour ces compositions (comme le montre le schéma de la figure 3.16) conduisant à un chevauchement du niveau $5d_1$ avec la BC et augmentant la probabilité de photo-ionisation à partir des états excités de Ce³⁺. On remarque que la substitution de Ga dans le composé GAG a une très forte influence sur la bande interdite. Pour les faibles et les moyennes teneurs en Ga ($x \leq 3$), la bande interdite n'observe pas de changement significatif. Par contre, pour une teneur élevée en Ga ($x > 3$), la bande interdite est significativement réduite. Évidemment, la substitution des ions Ga³⁺ commence d'abord dans les sites octaédriques préférés avec un grand volume et donc la bande interdite n'est pas influencée. Cependant, dès que les sites octaédriques sont totalement occupés, le Ga³⁺ commence à remplir les sites tétraédriques de plus petit volume, ce qui génère une déformation dans le site, par conséquent, la bande interdite diminue en énergie.

3.2.2 Effet du pH sur les propriétés de la matrice GAGG : Ce

D'après les résultats précédemment obtenus (voir section 3.2.1), la matrice GAG : Ce est stable en substituant 60 % d'ions Ga³⁺ ($x = 3\text{Ga}$). Dans cette partie, nous allons étudier l'influence du pH de la solution sur la stabilité de la phase cubique ainsi que les propriétés morphologiques et luminescentes de la matrice Gd_{2.97}Al₂Ga₃O₁₂ : Ce_{0.03} à cette teneur optimale en Ga. Quatre échantillons ont été préparés avec différentes valeurs de pH de la solution (pH = 1, 3, 7 et 9) et recuits à 1300 °C pendant 3 h. Le protocole de synthèse utilisé est le même que celui décrit dans le paragraphe 3.2.1.1 (voir figure 3.7).

3.2.2.1 L'étude de diffraction des rayons X (DRX) :

La figure 3.17 montre les spectres DRX des poudres Gd_{2.97}Al₂Ga₃O₁₂ : Ce_{0.03} (GAGG) préparées à différentes valeurs de pH de la solution. D'après les résultats obtenus, la stabilisation de la phase grenat et l'évolution des phases secondaires de ces poudres sont affectés par la valeur du pH de la solution. Pour l'échantillon préparé à pH=1, on peut remarquer l'existence d'une seule phase cubique (GAGG) qui est bien identifiée dans la fiche JCPDS n° 00-046-0448.

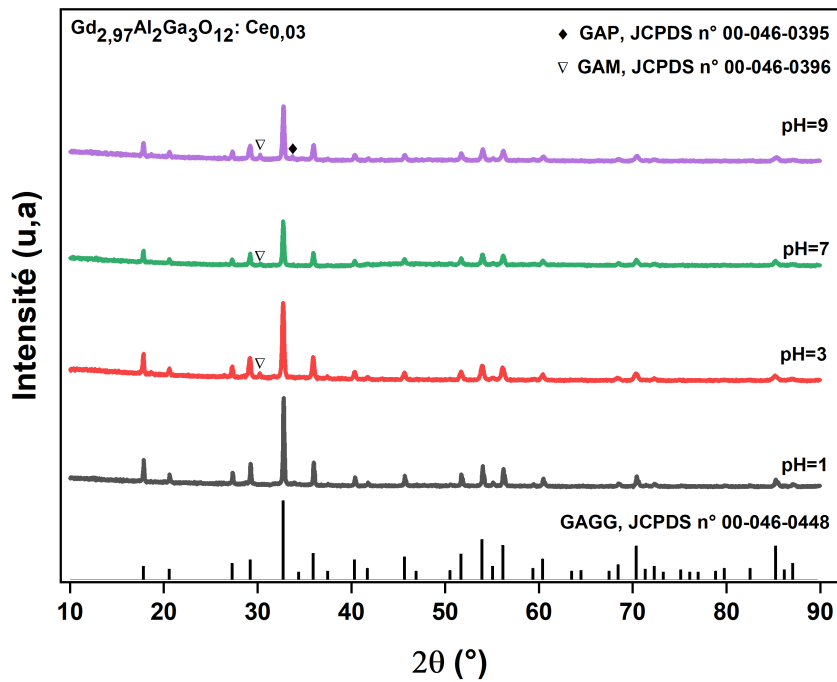


FIGURE 3.17 – Spectres DRX des nano-poudres GAGG :Ce préparées avec différentes valeurs de pH.

Les échantillons préparés à $\text{pH} = 3$ et 7 montrent la coexistence de deux phases cubique $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GAGG) et monoclinique $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (GAM). Ces phases correspondent bien aux références standard des cartes JCPDS n° 00-046-0448 et JCPDS n° 00-046-0396 respectivement. Quant à la poudre préparée à $\text{pH} = 9$, on constate la formation d'une autre phase, à savoir la pérovskite GdAlO_3 (GAP), correspondant à la fiche JCPDS n° 00-046-0395. La phase cubique s'est avérée être la structure prédominante pour les nano-poudres préparées à $\text{pH} = 3, 7$ et 9 . Cependant, l'échantillon synthétisé à $\text{pH} = 1$ présente une phase cubique pure et aucune phase supplémentaire n'a été détectée. Ce résultat confirme que $\text{pH}=1$ est plus adapté à la stabilisation de la structure cubique du composé $\text{Gd}_{2,97}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0,03}$.

Afin de comprendre l'évolution des paramètres structuraux en fonction des valeurs de pH, les paramètres de la maille élémentaire et la taille moyenne des cristallites ont été déterminés. En effet, la taille moyenne des cristallites a été calculée à l'aide de la formule de Debye Scherrer en utilisant la formule suivante [22] :

$$D_{Sch} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Nous avons calculé D_{Sch} en fonction du pic de diffraction le plus intense, à savoir (420) de la structure grenat cubique où :

- D_{Sch} : la taille des cristallites en nm.
- λ : la longueur d'onde des rayons X en nm.
- θ : l'angle de diffraction
- β : la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction (420).

Le tableau 3.5 illustre la taille estimée des cristallites, le paramètre de maille et le volume de la maille en fonction des valeurs de pH de la solution.

TABLE 3.5 – Paramètres structuraux des nano-poudres GAGG : Ce.

Echantillons (Gd _{2.97} Al ₂ Ga ₃ O ₁₂ :Ce _{0.03})	Paramètres structuraux			
	D_{Sch} (nm)	FWHM	a (Å)	V*(Å ³)
pH=1	64	0,119(3)	12,247(3)	1837,140
pH=3	36	0,213(3)	12,266(3)	1845,651
pH=7	40	0,180(3)	12,256(4)	1841,095
pH=9	37	0,207(3)	12,252(5)	1839,287
JCPDS n° 046-0448 / Gd ₃ Al ₃ Ga ₂ O ₁₂	—	—	12,212	1821

D'après ce tableau, nous avons constaté une diminution de la taille des cristallites de 64 nm à 36 nm quand on varie la valeur du pH de 1 à 3. De plus, La taille des cristallites a légèrement augmenté à 40 nm pour pH = 7 pour diminuer légèrement encore une autre fois à 37 pour pH = 9. Le paramètre de maille est aussi affecté par le pH de la solution. D'ailleurs, on remarque une augmentation de ce paramètre de 12.247 Å pour pH =1 à 12.266 Å pour pH = 3. En augmentant le pH des échantillons à 7 et 9, les valeurs des paramètres de maille diminuent à 12,256 Å et 12,252 Å. Aussi, On peut noter que les valeurs des paramètres de maille rapportées pour tous les échantillons sont légèrement supérieures à celle de la fiche standard JCPDS n° 046-0448 (a = 12.212 Å). La valeur la plus proche de cette fiche est celle de l'échantillon préparé à pH = 1. Cela peut être expliqué par la phase pure GAGG de cet échantillon et l'existence de phases secondaires pour les autres échantillons (GAM et GAP). Il est à noter que le volume de la maille suit exactement la même évolution que le paramètre de maille en fonction des valeurs de pH de la solution.

3.2.2.2 Morphologie des nano-poudres

Les figures 3.18 et 3.19 présentent les micrographies et la distribution des particules des nano-poudres préparées à pH = 1, 3, 7. Les nano-poudres GAGG : Ce synthétisées sont bien cristallisées et sont composées de particules interconnectées sous forme quasi-sphérique.

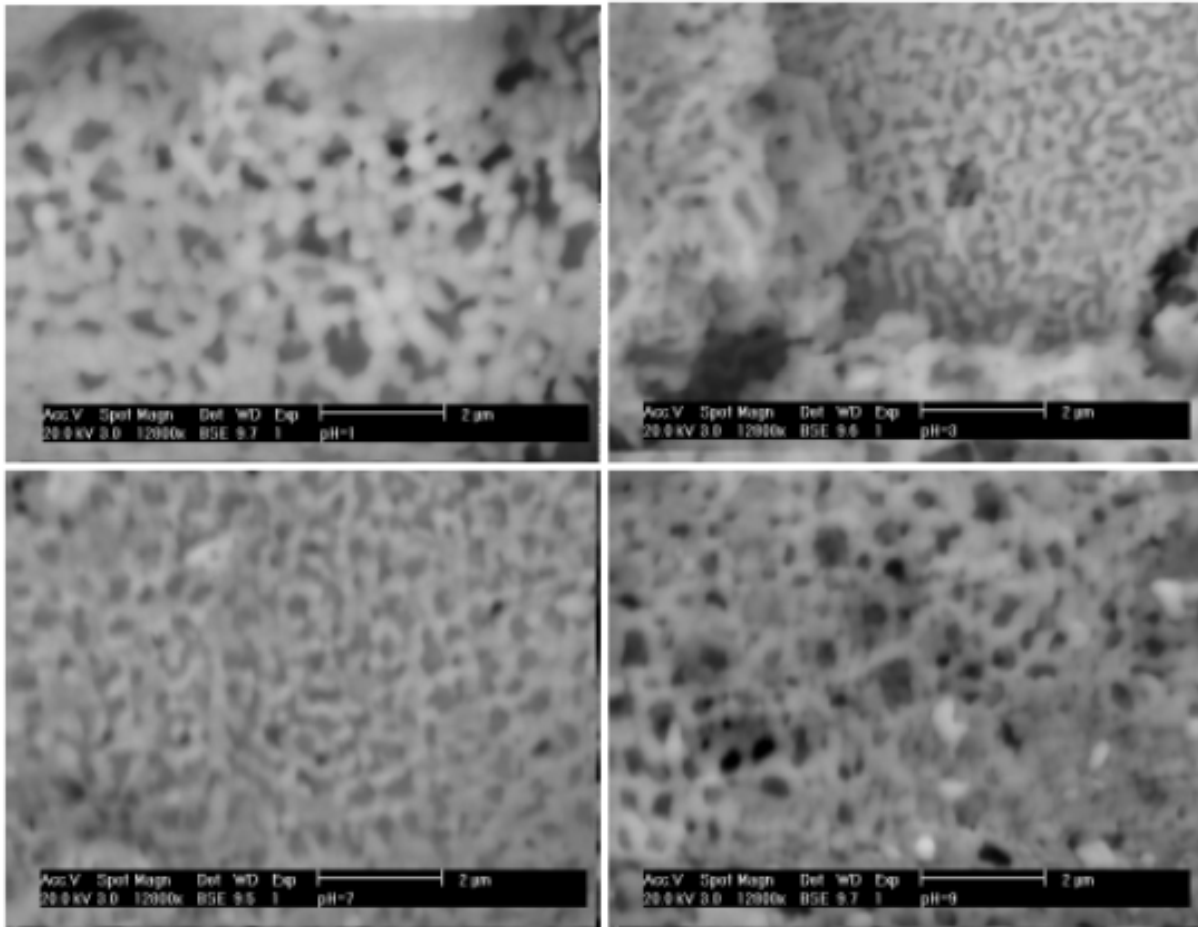


FIGURE 3.18 – Micrographies MEB des nano-poudres GAGG : Ce synthétisées en utilisant différentes valeurs de pH.

La distribution des tailles des particules illustrées sur la figure 3.19 est déterminée par le logiciel imageJ. Cette figure montre que les particules ont différentes tailles allant de 150 à 450 nm avec une distribution de taille assez proche. Il a été constaté que la taille moyenne obtenue pour l'échantillon préparé à pH=1 est plus grande que les autres. Elle a été 355 nm pour cet échantillon et d'environ 254 nm pour les autres échantillons.

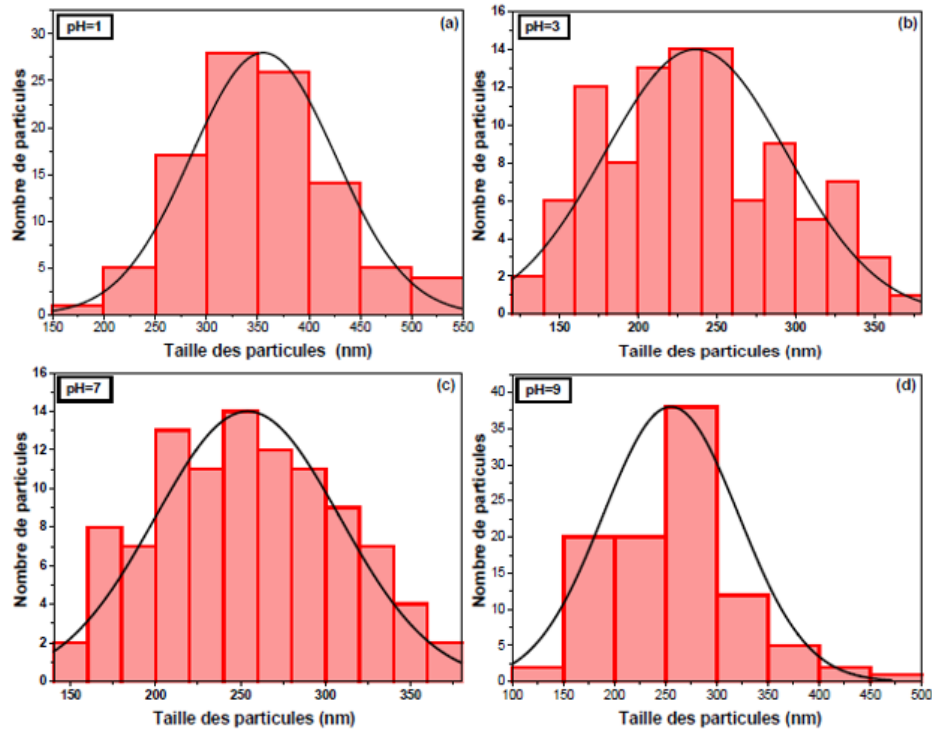


FIGURE 3.19 – Distributions de la taille des particules des nano-poudres GAGG : Ce synthétisées avec différentes valeurs de pH.

La figure 3.20 montre un exemple de l'analyse EDS des nano-poudre GAGG : Ce³⁺ élaborée à pH=1, ainsi que les pourcentages atomiques (voir l'encart de la figure 3.20). Les signaux détectés de tous les éléments primaires Gd, Al, Ga et O sont observés, ce qui confirme la pureté de la nano-poudre préparée. En outre, le pourcentage atomique des atomes majoritaires de Gd, Al, Ga et O ont été mesurés à 17,33 %, 11,36 %, 12,90 % et 58,41 %, respectivement, ce qui est très proche du rapport atomique théorique de la phase grenat GAGG (Gd :Al :Ga :O = 3 :2 :3 :12).

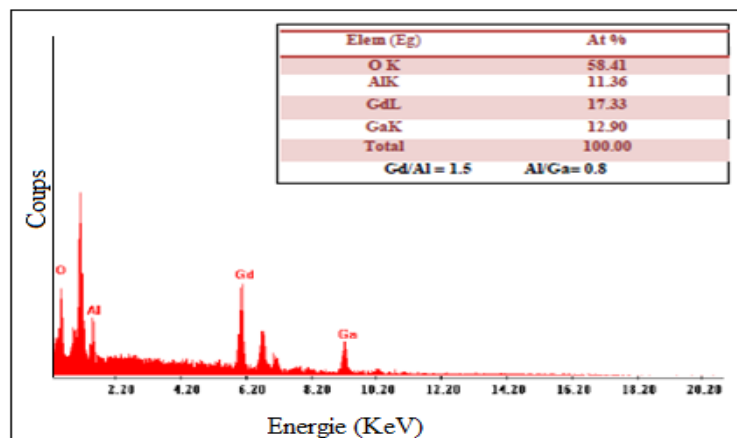


FIGURE 3.20 – Analyse EDS des nano-poudres GAGG :Ce synthétisées à pH=1.

3.2.2.3 Propriétés de photoluminescence

Les spectres d'excitation et d'émission à température ambiante des échantillons GAGG : Ce³⁺ à différentes valeurs de pH de la solution sont illustrés sur la Figure 3.21. Selon cette figure, tous les échantillons présentent un profil d'excitation similaire pour une longueur d'onde d'émission fixée à $\lambda_{em} = 530$ nm. Les mêmes observations que dans la section 3.1.4 sont reportées pour ces échantillons, à savoir une forte bande d'absorption du réseau hôte dans la gamme allant de 200 à 260 nm et de faibles pics d'absorption centrés à 270 nm, attribués à la transition $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_{7/2}$ des ions de Gd³⁺. La présence de cette transition confirme le transfert d'énergie de Gd³⁺ à Ce³⁺. A noter aussi la présence de d'un pic intense localisé au environ de 468 nm et un autre faible à 343 nm, attribuées aux transitions ($4f \rightarrow 5d_1, 5d_2$) de la configuration excitée des ions de Ce³⁺ [23]. Toutefois, l'intensité des bandes du spectre est significativement affectée par la variation des valeurs du pH.

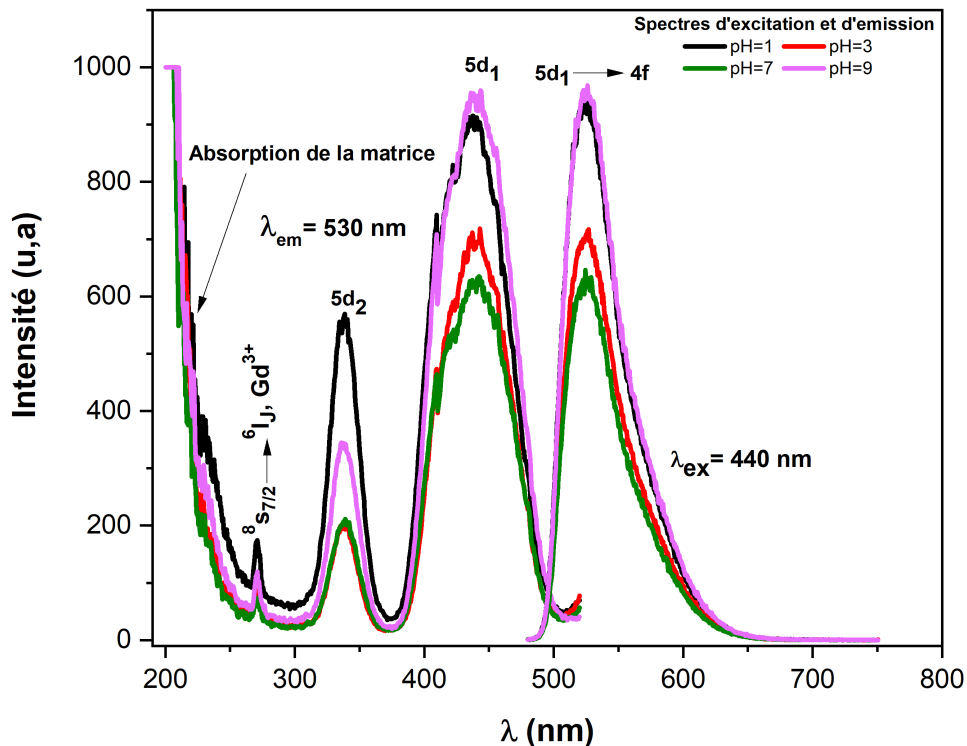


FIGURE 3.21 – Spectres d'excitation et d'émission des nano-poudres GAGG : Ce³⁺ préparées avec différentes valeurs de pH

D'autre part, les spectres d'émission de tous les échantillons sous une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{ex} = 440$ nm possèdent une large bande entre 480 nm et 750 nm, centrée autour

de 525 nm, correspondant aux transitions 5d→4f (²F_{5/2} et ²F_{7/2}) de Ce³⁺ [24, 25]. L'intensité de cette bande est fortement liée à la valeur du pH de la solution. En effet, elle diminue progressivement avec l'augmentation du pH de 1 à 7. La luminescence élevée observée pour l'échantillon préparé à pH=1 est principalement due à la phase cubique pure obtenue. La diminution de l'intensité de luminescence à pH = 3 et 7, peut s'expliquer par la présence des phases secondaires (GAM) et la diminution de la taille cristalline par rapport à l'échantillon préparé avec pH = 1 (voir tableau 3.5). Cependant, une forte luminescence a été observée pour l'échantillon produit à pH = 9, probablement due à la conversion de Ce⁴⁺ en Ce³⁺ dans le milieu basique.

3.2.3 Etude des propriétés de la matrice Gd_{2.97}Al₂Ga₃O₁₂ :Ce_{0.03} : effet du poids moléculaire de l'agent de réticulation

Dans cette partie, la synthèse des poudres GAGG : Ce³⁺ à différents poids moléculaire de l'agent de réticulation a été réalisée avec la concentration de Ga optimale (3Ga) et un pH=1, deux paramètres qui s'avèrent être favorables à la production d'une structure stable avec de meilleures performances de luminescence. L'étude complète de ce paramètre sera développée dans les prochains paragraphes. Le même protocole de synthèse que celui du paragraphe 3.2.1.1 a été utilisé pour l'élaboration des échantillons avec différents poids moléculaires de l'éthylène glycol, à savoir EG, PEG 400 et 1000 et un rapport molaire EG : M³⁺, PEG 400 : M³⁺ et PEG 1000 : M³⁺ de 1 :1.

3.2.3.1 Analyse thermique

Afin d'étudier plus en profondeur la décomposition des groupes organiques et la transition de phase du précurseur pendant le traitement thermique, une analyse thermique par DSC-TG a été réalisée pour le composé Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ et les résultats sont présentés dans la Figure 3.22. Les thermogrammes enregistrés dans la gamme de température 18 - 1200 °C peuvent être divisés en trois parties distinctes. La première (I) de 18 - 191 °C est attribuée à la déshydratation du mélange de précurseurs. Le pic endothermique le plus intense situé à 114 °C, est causé par l'évaporation de l'éthanol, l'élimination moléculaire de l'eau et la décomposition thermique des précurseurs de nitrate, ce qui entraîne une perte de poids de 20,9 %. La deuxième partie (II) se situe entre 200 et 781 °C et elle correspond à la réaction de combustion. Ainsi, deux pics exothermiques ont été observés à 372 °C et 573 °C, représentant la pyrolyse de la matière

organique et la combustion du résidu de carbone. Au cours de ce processus, l'agglomération des particules a été efficacement inhibée, conduisant à la formation de particules poreuses et nanométriques distinctes. La courbe TG montre à ce stade une perte de poids importante de 24,1 %. La dernière partie (III) se situe entre 800 et 1200 °C, attribuant la cristallisation de la phase grenat GAGG. Un pic exothermique centré à 836 °C a été identifié avec une perte de poids de 7.54 % dans la courbe TG.

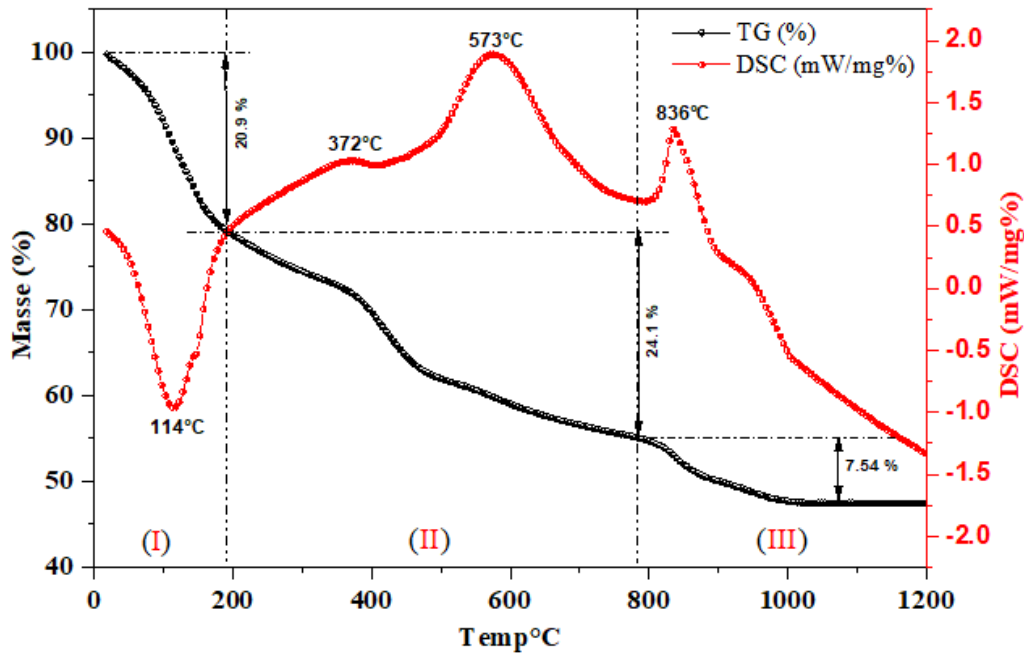


FIGURE 3.22 – Courbes DSC/TG de $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ préparé en utilisant EG comme agent de réticulation

3.2.3.2 Nanostructure et formation de phase

Afin d'étudier l'effet du poids moléculaire de l'agent de réticulation sur la phase et la structure cristalline, des nano-poudres GAGG : Ce ont été élaborées avec EG, PEG 400 et PEG 1000 à 1300 °C dans l'air pendant 3h. D'après la figure 3.23(a), l'affinement Rietveld du spectre DRX indique que l'échantillon préparé avec EG est bien cristallisé dans une seule phase grenat (GAGG) appartenant au groupe spatial Ia-3d et qu'aucune phase secondaire n'a été observée ; conformément à la fiche JCPDS 98-002-3849. Pour les échantillons préparés avec PEG-400 et PEG-1000, on peut voir une formation d'un système composé d'un mélange de deux phases cubique (GAGG) et pérovskite GAP (JCPDS 98-015-0351). Cependant, la structure cubique est la phase cristalline dominante et elle présente des proportions estimées à 94,69 % et 93,8 % pour les échantillons synthétisés avec PEG-400 et PEG-1000, respectivement.

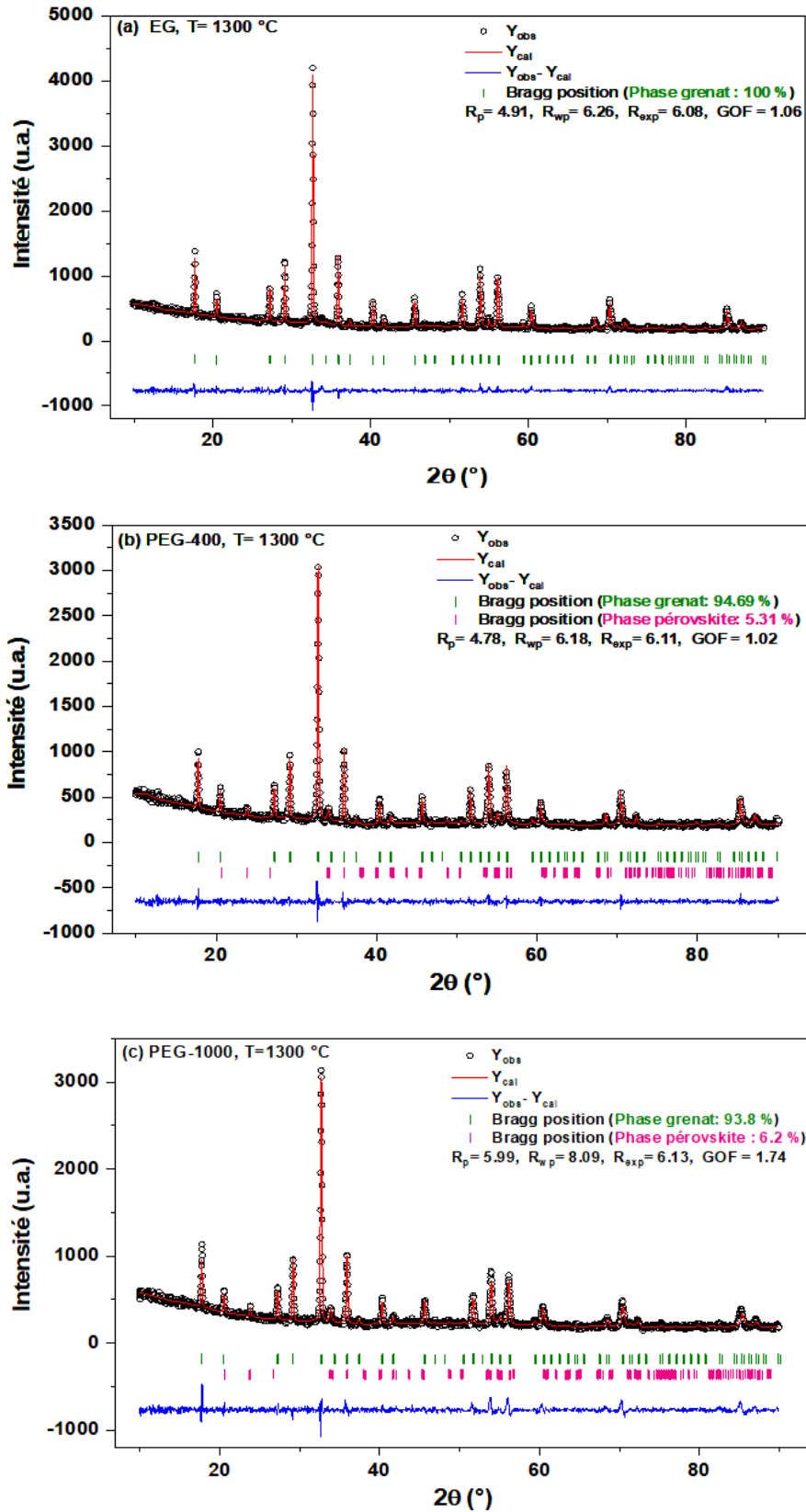


FIGURE 3.23 – Affinement Rietveld des nano-poudres de $Gd_{2.97}Al_2Ga_3O_{12} : Ce_{0.03}$ préparées avec différents poids moléculaires de l'agent de réticulation : (a) EG, (b) PEG 400 et (c) PEG 1000.

Comme c'est illustré sur les figures 3.23(b,c), la phase secondaire de GAP n'a été présentée qu'avec 5,31 % et 6,2 % pour les mêmes échantillons. Les facteurs R (R_{exp} , R_p , R_{wp}) dans les encarts de la Figure 3.23 indiquent que les résultats d'affinements Rietveld sont fiables et que les faibles valeurs de GOF impliquent une bonne qualité d'ajustement.

Afin d'explorer davantage la structure cristalline, la taille des cristallites et la valeur des contraintes ont été calculées en utilisant la méthode de Rietveld. L'évolution des valeurs obtenues est présentée sur la Figure 3.24. Comme on peut le constater, la taille des cristallites des nano-poudres de GAGG : Ce est affectée par le poids moléculaire de l'agent de réticulation. En effet, elle est de 67 nm pour l'échantillon préparé avec EG puis elle diminue à 60.6 et 53.8 nm pour les échantillons élaborés avec PEG 400 et 1000, respectivement. Luchechko et al. [26] ont rapporté des résultats similaires lors de la préparation de nano-poudres de $Gd_3Ga_5O_{12}$ par la méthode de co-précipitation avec de l'ammoniac aqueux comme réactif de précipitation et du PEG-300 et PEG-400 comme agent réticulant. Il a également été constaté que les contraintes du réseau augmentent avec le poids moléculaire de l'agent de réticulation. Cette observation est probablement due à la distorsion induite par la formation de la phase GAP dans les échantillons préparés avec PEG 400 et 1000 et aux défauts créés après l'introduction d'un poids moléculaire élevé de PEG.

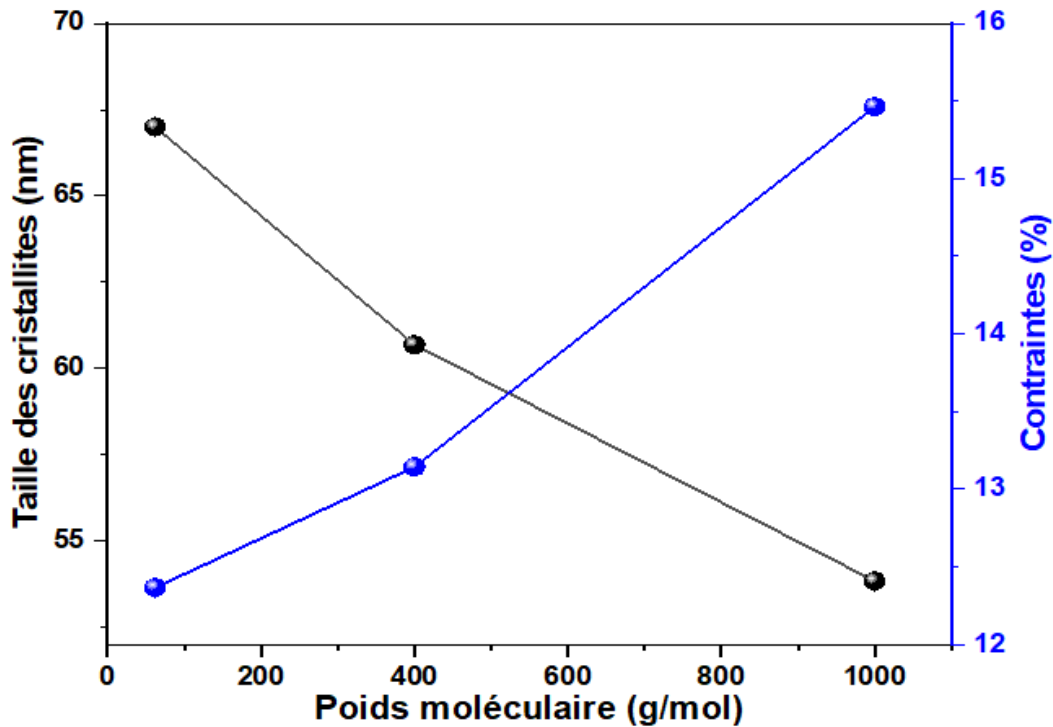


FIGURE 3.24 – Evolution de la taille des cristallites les contraintes des nano-poudres $Gd_{2.97}Al_2Ga_3O_{12} : Ce_{0.03}$ en fonction du poids moléculaire de PEG.

3.2.3.3 Analyse FTIR

Dans cette étude, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est utilisée pour comprendre l'évolution des espèces organiques dans le composé $\text{Gd}_{2.97}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ en fonction du poids moléculaire des agents de réticulation. Les échantillons ont été préparés par la méthode des pastilles de bromure de potassium KBr et les spectres ont été enregistrés à l'aide du logiciel OMNIC. Un ensemble de bandes caractéristiques du composé GAGG : Ce³⁺ ont été observées dans la gamme spectrale allant de 400 à 4000 cm^{-1} comme le montre la figure 3.25.

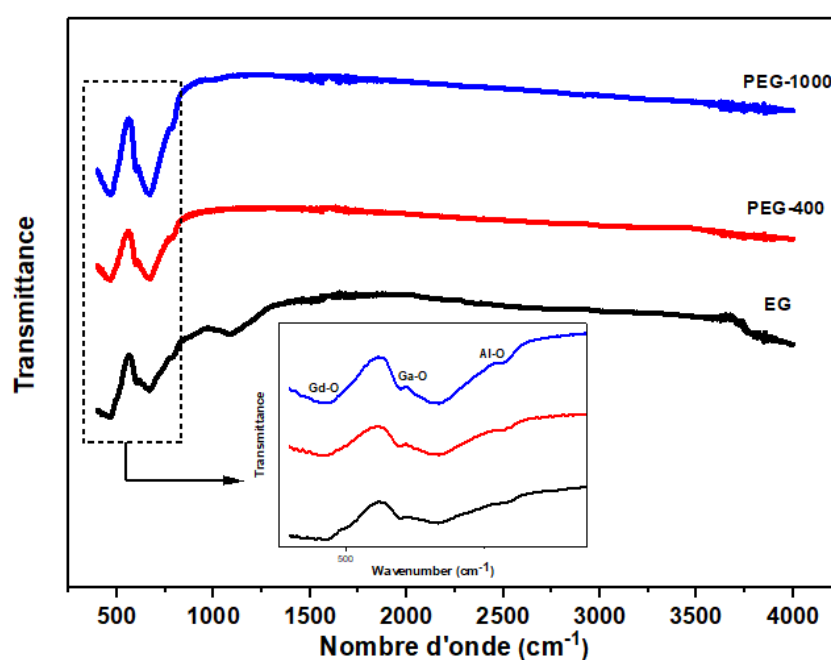


FIGURE 3.25 – Spectres FTIR des poudres préparées avec EG, PEG 400 et PEG 1000 comme agent de réticulation.

Selon les résultats obtenus, les spectres FTIR présentent plusieurs bandes entre 400 et 800 cm^{-1} . Ces bandes sont dues aux vibrations métal-oxygène (M-O : Gd-O, Ga-O et Al-O par ordre croissant d'énergie) [27, 28]. Les pics observés avec une faible intensité à 2850 cm^{-1} et à 2922 cm^{-1} sont attribués aux vibrations de $-\text{CH}_3-$ et $-\text{CH}_2-$ respectivement [29]. De plus, une autre bande vers 3450 cm^{-1} est associée à la vibration de valence de la liaison O-H [30, 31], provoquée par l'absorption des molécules d'eau par le KBr utilisé lors des étapes de préparation des pastilles. On peut noter qu'il n'y a pas de changement significatif du profil des spectres FTIR lorsqu'on change l'agent de réticulation, sauf l'intensité qui est légèrement affectée dans la gamme spectrale allant de 400 à 800 cm^{-1} . En effet, elle est plus intense pour l'échantillon

préparé avec PEG-1000 par rapport à ceux préparés avec PEG 400 et EG.

3.2.3.4 Etude morphologique

Les figures 3.26, 3.27 et 3.28 montrent les micrographies par MEB, l'analyse EDS et la distribution de la taille des particules des poudres GAGG : Ce préparées avec EG, PEG 400 et PEG 1000 et recuites à 1300 °C pendant 3 h. D'après ces micrographies, on observe clairement que la taille des particules est fortement dépendante du choix de l'agent de réticulation. La figure 3.26 montre que les particules de la poudre élaborée avec EG ont une forme corallique avec une structure poreuse, comme le montrent les figures 3.26(a,b). Selon le spectre EDS montré sur la figure 3.26 (c), les signaux des éléments Gd, Ga, Al, Ce et O sont tous détectés. En outre, le pourcentage atomique des éléments de Gd, Ga et Al a été mesuré à 21,96 %, 15,09 % et 13,26 %, respectivement, ce qui est très proche du rapport atomique théorique de la phase grenat Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ (Gd : Al de 1,5 et Al : Ga de 0,66). L'histogramme de la distribution de la taille des particules obtenu par le logiciel image-J est donné sur la figure 3.26 (d). Il a été constaté que les particules ont une taille moyenne de 231 nm pour la poudre GAGG : Ce synthétisée en utilisant l'EG comme agent de réticulation.

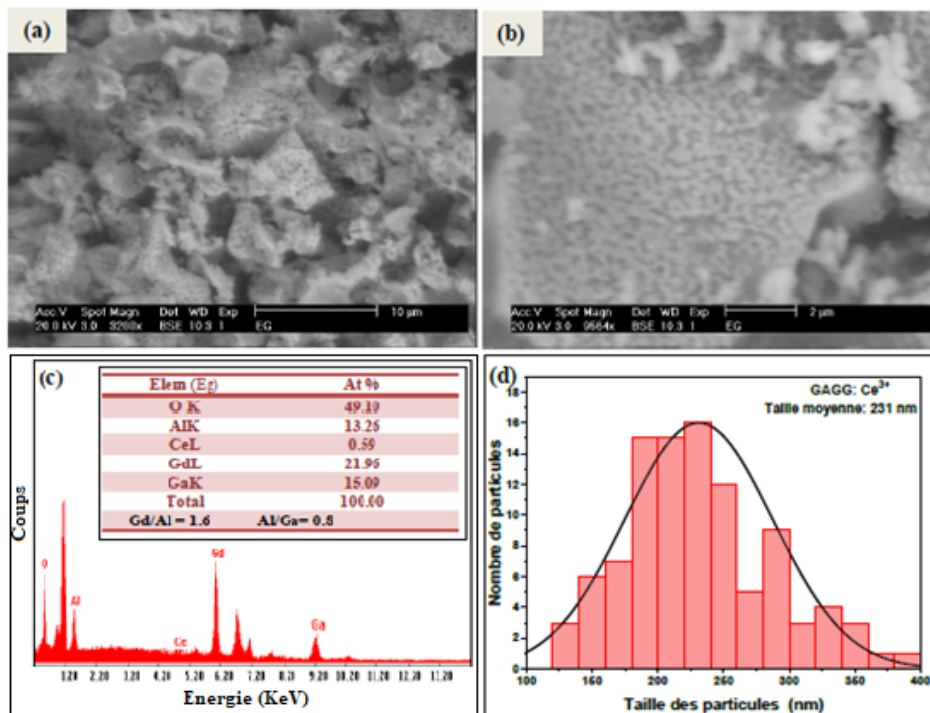


FIGURE 3.26 – Micrographies MEB, analyse EDS et distribution des particules de Gd_{2.97}Al₂Ga₃O₁₂ : Ce_{0.03} synthétisées avec EG : (a) micrographies à 10 µm, (b) micrographies à 2 µm, (c) analyse EDS, (d) distribution des particules.

Sur la figure 3.27(a,b), on peut observer deux micrographies à 10 et 2 μm de l'échantillon préparé avec du PEG 400. Ces micrographies montrent que les particules ont une forme irrégulière et quasi-sphérique. L'analyse EDS de cet échantillon a révélé la présence d'atomes de gadolinium (Gd), de gallium (Ga), d'aluminium (Al), de cérium (Ce) et d'oxygène (O) avec un rapport stœchiométrique approprié et une taille moyenne de particules à environ 363 nm, comme illustré sur la figure 3.27(c,d).

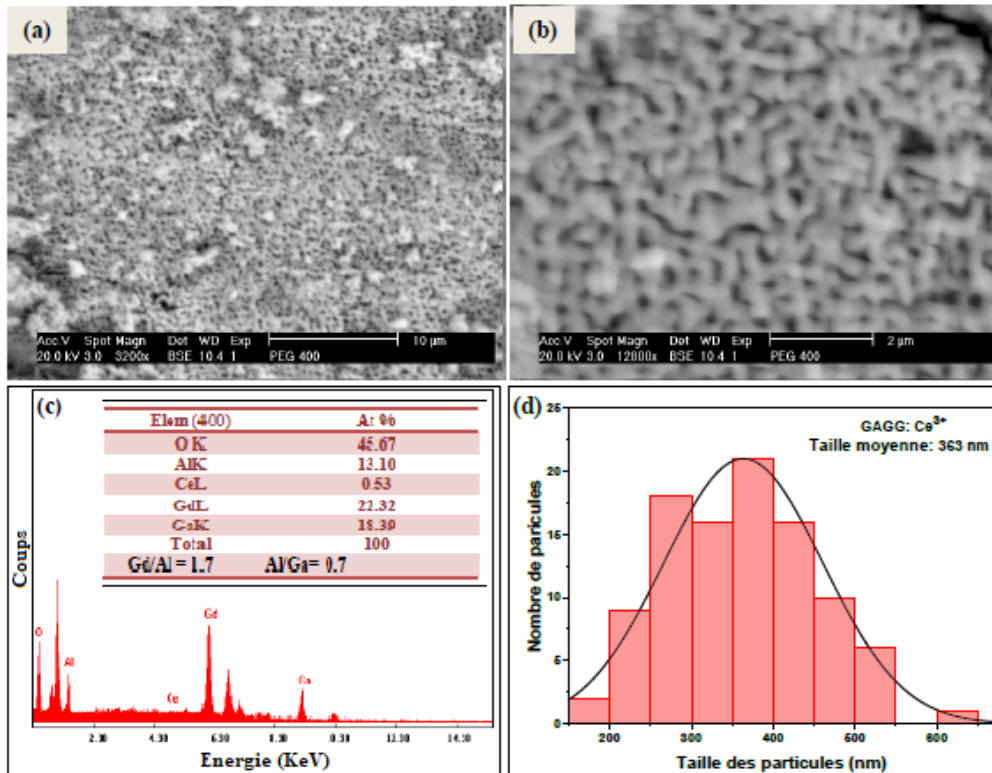


FIGURE 3.27 – Micrographies MEB, analyse EDS et distribution des particules de $\text{Gd}_{2.97}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$ synthétisées avec PEG-400 : (a) micrographies à 10 μm , (b) micrographies à 2 μm , (c) analyse EDS, (d) distribution des particules.

Quant à la nano-poudre synthétisée avec PEG 1000, la morphologie devient plus régulière et les images MEB montrent une forme sphérique de particules avec des joints de grain (figures 3.28(a,b)). De plus, tous les éléments détectés dans le spectre EDS de la figure 3.28(c) sont caractéristiques au réseau GAGG : Ce et aucun autre élément n'est observé, ce qui confirme la pureté de la poudre synthétisée. La distribution des particules est donnée par la figure 3.28 (d) avec une taille moyenne des particules d'environ 414 nm.

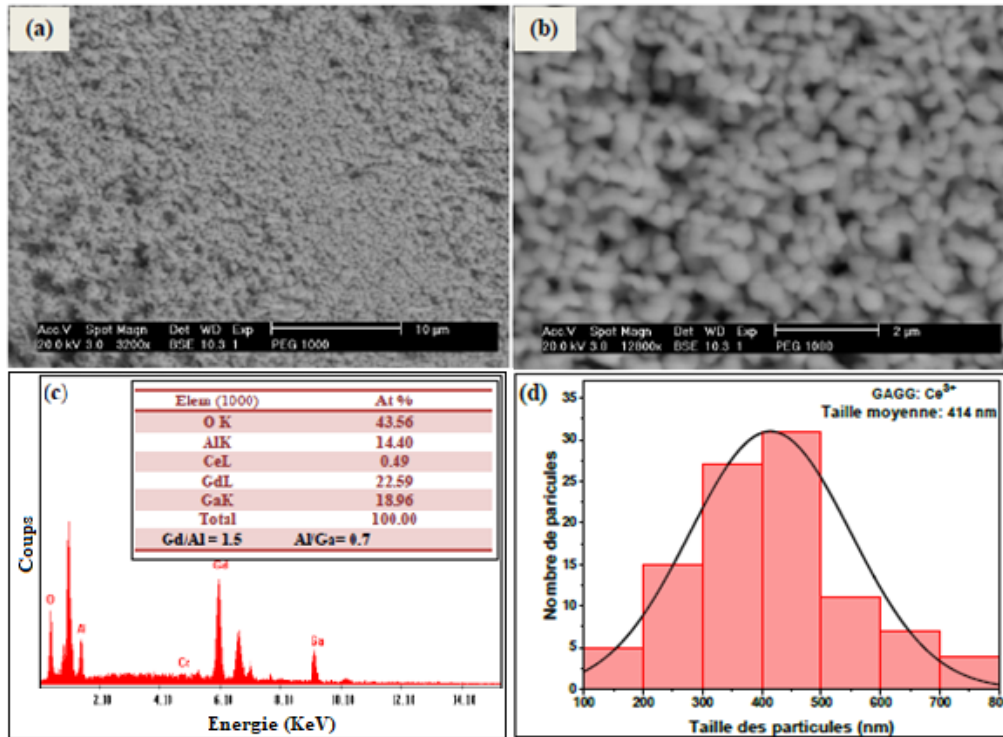


FIGURE 3.28 – Micrographies MEB, analyse EDS et distribution des particules de $Gd_{2.97}Al_2Ga_3O_{12} : Ce_{0.03}$ synthétisées avec PEG-1000 : (a) micrographies à $10\mu m$, (b) micrographies à $2\mu m$, (c) analyse EDS, (d) distribution des particules.

3.2.3.5 Résultats de photoluminescence

La figure 3.29 illustre l'effet des agents de réticulation (EG, PEG 400 et PEG 1000) sur les spectres de photoluminescence des nano-poudres GAGG : Ce³⁺ et recuites à 1300 °C pendant 3 heures. Comme le montre cette figure, tous les échantillons ont un profil similaire des spectres d'excitation. Aussi, les spectres montrent les mêmes bandes d'absorption que dans la section 3.1.4. Dans la même gamme de longueur d'onde, à savoir la bande correspondant à la transition Gd (⁸S → ⁶I) et deux bandes d'excitation correspondant aux transitions 4f → 5d₂ et 4f → 5d₁ des ions Ce³⁺. Ce résultat est similaire à ceux rapportés par Li et al. [32] et Liu et al. [33].

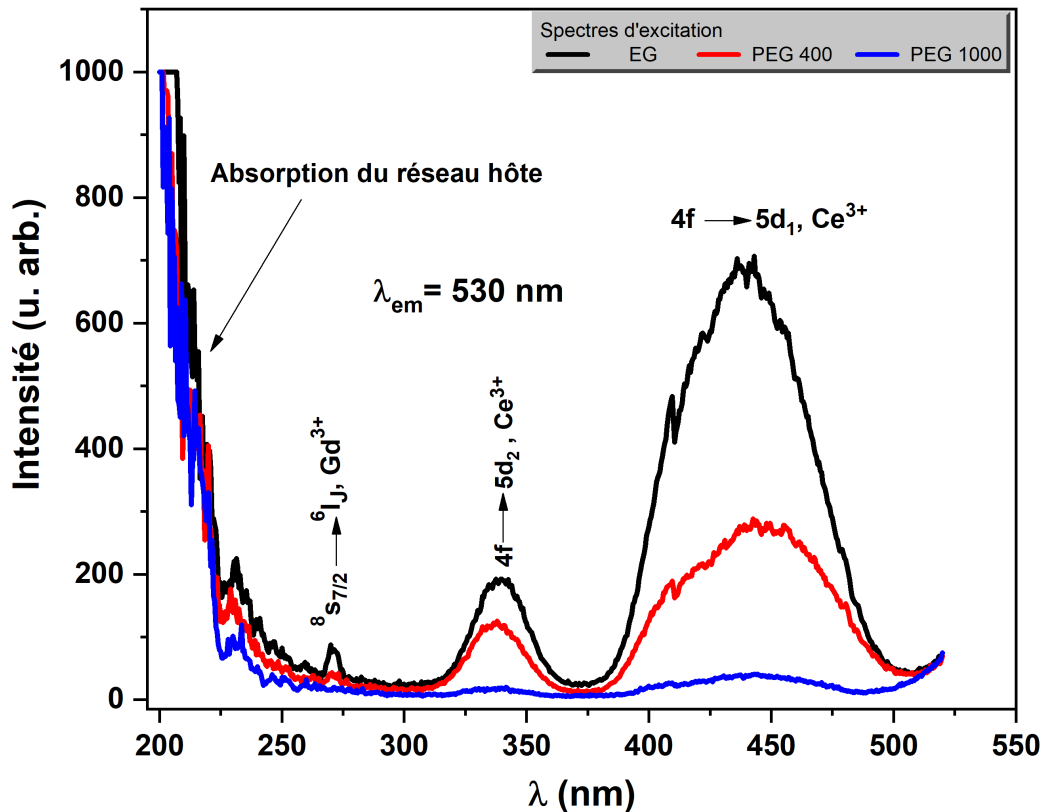


FIGURE 3.29 – Spectres d’excitation des échantillons préparés avec différents poids moléculaires de l’agent de réticulation.

La figure 3.30 montre les spectres d’émission mesurés sous $\lambda_{ex} = 440$ nm à température ambiante pour les échantillons synthétisés avec différents agents de réticulation. D’après ces résultats, la GAGG : Ce³⁺ présente une large bande d’émission vert-jaune (480–665nm) centrée à 525 nm, qui est associée aux transitions radiatives $5d \rightarrow 4f$ (${}^2F_{7/2,5/2}$) des ions Ce³⁺ [34]. L’intensité d’émission est fortement affectée par le type d’agent de réticulation utilisé. L’échantillon élaboré avec EG a une intensité lumineuse plus élevée alors que l’intensité la plus faible a été observée dans la poudre préparée avec PEG 1000. La forte intensité d’émission observée dans l’échantillon produit avec EG est liée à sa phase grenat pure obtenue et donc, le transfert d’énergie des niveaux excités vers l’état fondamental de Ce³⁺ tend à être plus important. La diminution de l’intensité de luminescence des échantillons préparés avec PEG 400 est probablement due à la présence d’une faible proportion de la phase GAP (5.31 %) et également à la diminution de la taille des cristallites par rapport à l’échantillon préparé avec EG (voir figure 3.23). Notamment, une forte extinction de la luminescence a été observée dans l’échantillon

préparé avec PEG 1000. Ce comportement peut s'expliquer par de nombreux effets, tels que : (i) Instabilité de la valence du cérium $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$, (ii) Effet des défauts créés par le PEG 1000, (iii) la coexistence de deux phases, la phase grenat (GAGG) et la phase GAP. Concernant le premier effet possible, la concentration d'ions Ce^{3+} dans le réseau hôte GAGG est responsable des propriétés de luminescence, en effet la diminution de l'intensité d'émission observée peut être liée au changement de la valence du cérium (instabilité de la valence du cérium $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$) de cet échantillon. Pour cette raison, on peut supposer que l'augmentation du poids moléculaire du polyéthylène glycol peut réduire la concentration des ions Ce^{3+} en ions Ce^{4+} . Cet effet peut être confirmé par le changement de couleur de la poudre lorsque le poids moléculaire du le polyéthylène glycol a augmenté (voir les encarts de la figure 3.30). La poudre préparée avec EG comme agent de réticulation a une couleur vert-jaune identique à la poudre commerciale. Quant à l'échantillon préparé avec du PEG 400, il est de couleur jaune. Encore, une couleur gris chaud est observée pour l'échantillon synthétisé avec du PEG 1000, due probablement à la transformation de Ce^{3+} en Ce^{4+} . En ce qui concerne le deuxième effet et d'après la figure 3.24, la valeur de la taille des cristallites diminue lorsque le poids moléculaire des agents de réticulation augmente. Il est à noter que la plus faible valeur, estimée à 53.8 nm, a été trouvée pour l'échantillon préparé avec du PEG 1000. En se basant sur des études antérieures [35–37], la petite taille des cristallites donne une densité de défauts plus élevée contrairement celles ayant de grandes tailles. Ainsi, une concentration de défauts plus élevée agira comme des centres de relaxation non radiatifs pour l'excitation des électrons et donc l'extinction d'émission. Ceci explique l'extinction d'émission observée dans l'échantillon préparé avec le PEG 1000. Quant au troisième effet, la formation de la phase GAP avec un faible pourcentage de 6.2 % (figure 3.23 (c)), peut aussi réduire la réponse luminescente en intégrant Ce^{3+} dans la structure GAP. La diminution de l'intensité d'émission observée dans l'échantillon préparé avec le PEG 1000 est due aux raisons évoquées ci-dessus, mais de notre point de vue, la première raison est la plus probable.

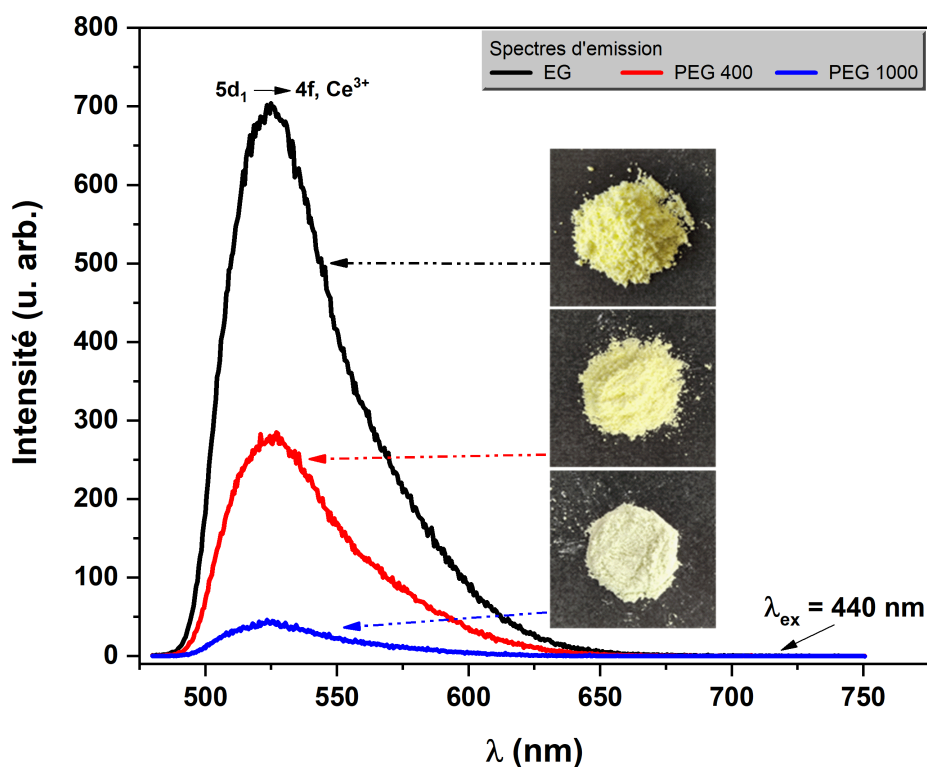


FIGURE 3.30 – Spectres d'émission des échantillons préparés avec différents poids moléculaires de l'agent de réticulation.

3.2.3.6 Analyse XPS

L'analyse XPS est une technique décisive pour étudier l'état chimique d'un élément dans un composé. A cet égard, nous présentons dans la Figure 3.31 les spectres XPS correspondant aux pics photoélectroniques des niveaux de cœur Ce 3d pour des échantillons synthétisés avec différents agents de réticulation à savoir ; Eg, PEG-400 et PEG-1000. Le spectre XPS de Ce 3d présente un doublet $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ dû au couplage spin orbite. L'écart énergétique entre les deux composantes de ce doublet est caractéristique de l'atome considéré et vaut environ 18,6 eV. De plus, en fonction de l'état chimique de l'élément Ce et de son environnement dans le composé, chaque composante de l'orbitale est divisée en multiplets. Par conséquent, les spectres de Ce³⁺ et de Ce⁴⁺ présentent une division en multiplets différente. Selon la littérature [38–41], quatre pics correspondant aux paires de doublets spin-orbite peuvent apparaître dans le spectre Ce 3d de l'état Ce³⁺, alors que six pics peuvent émerger de l'état Ce⁴⁺. De plus, le spectre de l'état de valence Ce⁴⁺ présente un pic bien résolu à environ de 915 eV, qui est absent du spectre Ce³⁺. Sur la base de ce qui précède, les spectres Ce 3d ont été déconvolués en utilisant un fit gaussien

combiné à une soustraction du fond de Shirley et en respectant l'écart énergétique entre les deux composantes du doublet ($\Delta=18,6$ eV).

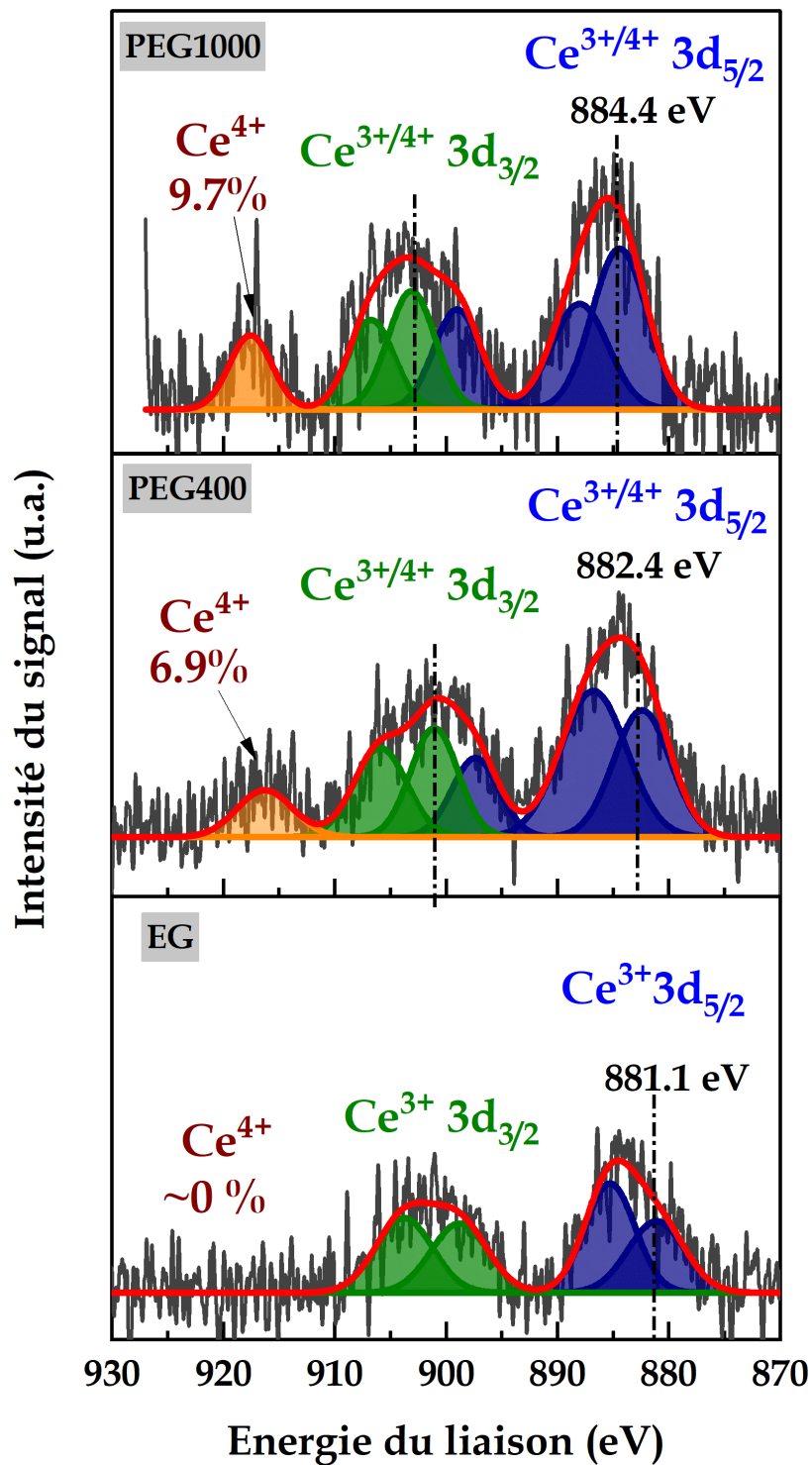


FIGURE 3.31 – Spectres XPS des niveaux de cœur Ce 3d correspondant aux nano-poudres GAGG : Ce.

Pour l'échantillon préparé avec EG, seules quatre composantes peuvent être trouvées, reflétant

l'incorporation prédominante d'ions Ce³⁺ dans la matrice hôte GAGG : Ce. En revanche, pour les échantillons synthétisés avec PEG 400 et PEG 1000, les spectres Ce 3d indiquent la présence d'un état de valence mixte Ce³⁺/Ce⁴⁺. Comme la teneur en Ce dans le composé GAGG est très faible (1 at. %), les spectres sont bruités, il est donc extrêmement difficile de distinguer les quatre composants de Ce³⁺ de ceux de Ce⁴⁺. Cependant, la présence de l'état Ce⁴⁺ est évidente par l'émergence du pic à 915 eV, le changement des caractéristiques des composantes du pic et le décalage vers une énergie de liaison élevée du pic principal. D'après Gluchowski et al. [38], la concentration relative en pourcentage de l'état de valence Ce⁴⁺ peut être estimée par le rapport entre la surface du pic à haute énergie (~ 915 eV) et la surface totale, avec une erreur d'environ 15 %. Ce pourcentage est de 0% pour l'échantillon préparé avec EG, 6,9 % pour le PEG 400 et de 9,7 % pour le PEG 1000. Comparé aux 14 % existant dans l'oxyde de Ce (IV) pur [38,39], le pourcentage relatif de Ce⁴⁺ est d'environ 50 % dans l'échantillon de PEG 400 et de 70 % dans celui de PEG 1000. Les résultats ci-dessus confirment la coexistence de Ce³⁺ et Ce⁴⁺ dans la matrice GAGG préparé avec PEG 400 et PEG 1000. La prédominance de Ce⁴⁺ dans ce dernier cas est responsable donc de l'extinction de la luminescence dans cet échantillon.

Conclusion

Les nano-poudres Gd₃Al₅O₁₂ : Ce³⁺ ont été synthétisées en utilisant la méthode Pechini sol-gel. La stabilité de la phase grenat dépend fortement du pH de la solution et de la température de recuit d'après l'analyse DRX, l'étude morphologique et spectroscopique de ces nano-poudres. En effet, la poudre préparée en milieu neutre (pH = 7) révèle une croissance et une stabilisation de la structure cubique avec un taux de 79 % à 1500 °C, des résultats ayant surpassé les travaux antérieurs dédiés à cette matrice. Afin de stabiliser la phase grenat de ces nano-poudres, plusieurs protocoles ont été testés et des paramètres de synthèse ont été variés. Un effet positif a été observé lors de la substitution de Ga³⁺ dans la matrice GAG dans milieu acide. En effet, la phase pure a été obtenue en substituant 60 % d'ions Ga³⁺ dans la matrice GAG : Ce et en adoptant un protocole de synthèse fixant le pH à 1, la température de recuit à 1300 °C et EG comme agent de réticulation.

Références

- [1] J. Tang, J. Gou, G. Li, L. Yuan, H. Hong, C. Li, J. Yang, Synthesis, structure and upconversion luminescence of Yb³⁺, Ho³⁺ co-doped Gd₃Al₅O₁₂ garnet phosphor prepared by the Pechini sol-gel method, RSC Adv. 6 (2016) 54435–54439.
- [2] Leszek Kepinski, Radoslaw Lisiecki, Maciej Ptak, Synthesis and characterization of a hexagonal polymorph of GdAlO₃, J. Alloys Compd. 856 (2020) 158234.
- [3] T. Xin, L. Jinkai, D. Guangbin, L. Zongming, Development of Tb³⁺ activated gadolinium aluminate garnet (Gd₃Al₅O₁₂) as highly efficient green-emitting phosphors, J. Lumin. 179 (2016) 165–170.
- [4] Vitalii Boiko, Zhengfa Dai, Marta Markowska, Cristina Leonelli, et al., Particle size related limitations of persistent phosphors based on the doped Y₃Al₂Ga₃O₁₂ system, Sci. Rep. 11 (2021) 141.
- [5] K. Bartosiewicz, V. Babin, K. Kamada, A. Yoshikawa, J.A. Mares, A. Beitlerova, M. Nikl, Luminescence quenching and scintillation response in the Ce³⁺ doped Gd_xY_{3-x}Al₅O₁₂ (x = 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2) single crystals, Opt. Mater. 63 (2017) 134–142.
- [6] K. Bartosiewicz, V. Babin, K. Kamada, A. Yoshikawab, A. Beitlerova, M. Nikl, Effects of Gd/Lu ratio on the luminescence properties and garnet phase stability of Ce³⁺ activated Gd_xLu_{3-x}Al₅O₁₂ single crystals, Opt. Mater. 80 (2018) 98–105.
- [7] K. Bartosiewicz, V. Babin, K. Kamada, A. Yoshikawa, S. Kurosawa, A. Beitlerova, R. Kucerkova, M. Nikl, Zorenko Yu, Ga for Al substitution effects on the garnet phase stability and luminescence properties of Gd₃Ga_xAl_{5-x}O₁₂ :Ce single crystals, J. Lumin. 216 (2019) 116724.
- [8] P. Liu, Y. Liu, C.Cui, L. Wang, J. Qiao, P.Huang, Q. Shi, Y. Tian, H. Jiang, J. Jiang, Enhanced luminescence and afterglow by heat-treatment in reducing atmosphere to syn-

- thesize the $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{3+}$ persistent phosphor for AC-LEDs, *J. Alloys Compd.* 731 (2018) 389–396.
- [9] J. Ueda, S. Tanabe, Review of luminescent properties of Ce^{3+} -doped garnet phosphors : new insight into the effect of crystal and electronic structure, *Opt. Mater.* 1 (2019) 100018.
- [10] P. Bilski, A. Mrozik, M. Kłosowski, W. Gieszczyk, Yu Zorenko, K. Kamada, A. Yoshikawa, O. Sidletskiy, New efficient OSL detectors based on the crystals of Ce^{3+} doped $\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ mixed garnet, *Mater. Sci. Eng. B* 273 (2021) 115448.
- [11] A. Boukerika, G.Lakhdar, Effect of λ -irradiation on structural, morphological and luminescence properties of cerium-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nano-material, *Radiat. Eff. Defect Solid* 174 (2019) 873–884.
- [12] A. Boukerika, L. Guerbous, M. belamri, Effect of Y^{3+} substitution on structural and photoluminescence properties of solid solutions $[(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_{1-z}\text{Ce}_z]_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphors, *Mater. Chem. Phys.* 171 (2016) 394–399.
- [13] G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, J. Lin, Recent progress in luminescence tuning of Ce^{3+} and Eu^{2+} - activated phosphors for pc-WLEDs, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 8688–8713.
- [14] A. Boukerika, L. Guerbous, N. Brihi, Ce-doped YAG phosphors prepared via sol–gel method : effect of some modular parameters. *J. Alloys Compd.* 614 (2014) 383-388.
- [15] J.G. Li, Y. Sakka, Recent progress in advanced optical materials based on gadolinium aluminate garnet ($\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), *Sci. Technol. Adv. Mater* 16 (2015) 014902
- [16] J.Y. Park, H. C. Jung, G. Seeta R. Raju, B.K. Moon, J.H. Jeong, S.M. Son, J.H. Kim, Sintering temperature effect on structural and luminescence properties of 10 mol % Y substituted $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ phosphors, *Opt. Mater.* 32 (2009) 293–296.
- [17] I. S. Carvalho, A.J.S. Silva, P.A.M. Nascimento, B.J.A. Moulton, M.V.D.S. Rezende, The effect of different chelating agent on the lattice stabilization, structural and luminescent properties of $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, *Opt. Mater.* 98 (2019) 109449.
- [18] S. Fu, J. Tan, X. Bai, S. Yang, L. You, Z. Du, Effect of Al/Ga substitution on the structural and luminescence properties of $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors, *Opt. Mater.* 75 (2018) 619-625.
- [19] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram, *Acta Metall.* 1 (1953) 22.

- [20] R. Praveena, K. Balasubrahmanyama, L. Jyothi, G. Venkataiah, Ch. Basavapoornima, C.K. Jayasankar, White light generation from Dy^{3+} -doped yttrium aluminium gallium mixed garnet nano-powders, *J. Lumin.* 170 (2016) 262–270.
- [21] A. B. Muñoz-García, L. Seijo, Structural, electronic, and spectroscopic effects of Ga co-doping on Ce-doped yttrium aluminum garnet : First-principles study, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 184118.
- [22] Z. Dai, V. Boiko, M. Markowska, A. Gerus, K. Grzeszkiewicz, J. Holsa, M.L. Saladino, D. Hreniak, Optical studies of $\text{Y}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ nano-phosphors obtained by the Pechini method, *J. Rare Earths.* 37 (2019)1132-1136.
- [23] Y.F. Liu, P. Liu, L. Wang, C.E Cui, H.Ch. Jiang, J. Jiang, Enhanced optical performance by two-step solid-state reactions to synthesize the yellow persistent $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ phosphor for AC-LED, *Chem. Commun.* 00 (2017) 1-3.
- [24] A. Boukerika, L. Guerbous, M. Belamri, Effect of different annealing atmospheres on the structural and luminescence properties of Ce^{3+} -doped YAG phosphors synthesized by sol-gel method, *Optik* 127 (2016) 5235–5239.
- [25] Z. Song, Z. Wang, L. He, R. Zhang, X. Liu, Z.o Xia, W.T. Geng, Q. Liu, After-glow, luminescent thermal quenching, and energy band structure of Ce-doped yttrium aluminum-gallium garnets, *J. Lumin.* 192 (2017) 1278–1287.
- [26] A. Luchechko, L. Kostyk, S. Varvarenko, O. Tsvetkova¹ and O. Kravets, Green-Emitting $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Tb}^{3+}$ Nanoparticles Phosphor : Synthesis, Structure, and Luminescence, *Nanoscale Res. Lett* 12 (2017) 263.
- [27] A. Jain, R. Koyani, C. Munoz, P. Sengar, O.E. Contreras, P. Juarez, G.A. Hirata, Magnetic-luminescent cerium-doped gadolinium aluminum garnet nanoparticles for simultaneous imaging and photodynamic therapy of cancer cells, *J. Colloid Interface Sci* 526 (2018) 220–229.
- [28] Z. Dai, V. Boiko, K. Grzeszkiewicz, M. Markowska, F. Ursi, J. Holsa, M.L. Saladino, D. Hreniak, Effect of annealing temperature on persistent luminescence of $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Cr}^{3+}$ co-doped with Ce^{3+} and Pr^{3+} , *Opt. Mater.* 111 (2021) 110522.
- [29] W. Linxiang, Y. Min, G. Changxin, Z. Weiping, Synthesis and luminescent properties of Ce^{3+} doped LuAG nano-sized powders by mixed solvothermal method, *J. Rare Earths* 28 (2010) 16-21.

- [30] R. Praveena, K. Balasubrahmanyam, L. Jyothi, G. Venkataiah, Ch. Basavapoornima, C.K. Jayasankar, White light generation from Dy³⁺-doped yttrium aluminium galliummixed garnet nano-powders, *J.Lumin* 170 (2016) 262–270.
- [31] D. Boyer, G. Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, Structural and optical characterizations of YAG : Eu³⁺ elaborated by the sol–gel process, *Opt. Mater.* 26 (2004) 101–105.
- [32] G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, J. Lin, Recent progress in luminescence tuning of Ce³⁺ and Eu²⁺ activated phosphors for pc-WLEDs. *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 8688–8713.
- [33] Y.F. Liu, P. Liu, L. Wang, C.E. Cui, H.Ch. Jiang, J. Jiang, A two-step solid-state reaction to synthesize the yellow persistent Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ :Ce³⁺ phosphor with an enhanced optical performance for AC-LEDs, *Chem. Commun.* 53 (2017) 10636-10639.
- [34] P. Bilski, A. Mroziak, M. Kłosowski, W. Gieszczyk, Y. Zorenko, K. Kamada, A. Yoshikawa, O. Sidletskiy, New efficient OSL detectors based on the crystals of Ce³⁺ doped Gd₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ mixed garnet, *Mater. Sci. Eng. B* 273 (2021) 115448.
- [35] L. Guerbous, A. Boukerika, Nanomaterial host bands effect on the photoluminescence properties of Ce-doped YAG nanophosphor synthesized by sol–gel method, *J. Nanomater.* (2015) 1–10.
- [36] A. Boukerika, L. Guerbous, M. Belamri, Effect of different annealing atmospheres on the structural and luminescence properties of Ce³⁺-doped YAG phosphors synthesized by sol–gel method, *Optik* 127 (2016) 5235–5239.
- [37] A. Boukerika, L. Guerbous, Investigation of the structural and photoluminescence properties of Ce³⁺-doped LuAG nanopowders prepared via sol–gel method, *Opt. Mater.* 40 (2015) 14–19.
- [38] P. Głuchowski, K. Rajfur, Impact of the Synthesis Method on the Conventional and Persistent Luminescence in Gd_{3-x}Ce_xGa₃Al₂O₁₂, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 18777-18788.
- [39] O. Bezrkovnyi, M. Vorokhta, M. Małacka, W. Mista, L. Kepinski, NAP-XPS study of Eu³⁺ → Eu²⁺ and Ce⁴⁺ → Ce³⁺ reduction in Au/Ce_{0.80}Eu_{0.20} catalyst, *Catal. Commun.* 135 (2020) 105875.
- [40] E. Bèche, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades, G. Flamant, Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce_xTi_yO_z), *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 264-267.
- [41] F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot, A. Bernis, Ce 3d XPS study of composite Ce_xMn_{1-x}O_{2-y} wet oxidation catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 195 (2002) 236-250.

Chapitre 4

Effet de la substitution d'yttrium et de lutécium sur les propriétés de la matrice GAG :Ce³⁺

Introduction

Dans le but de stabiliser toujours la phase grenat de la matrice GAG, de nombreuses stratégies ont été envisagées. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la substitution partielle des ions d'yttrium (Y³⁺) et de lutécium (Lu³⁺) aux ions Gd³⁺ dans le réseau cristallin afin d'obtenir une modification de la bande électronique [1–3]. Notre étude a donc pour objet de clarifier l'effet de la substitution des ions Y³⁺/Lu³⁺ sur la stabilité de la phase grenat, l'évolution des phases secondaires, la morphologie des particules ainsi que les propriétés de photoluminescence des matrices étudiées.

Dans la première partie, nous avons donc élaboré des poudres de grenat d'aluminium et de gadolinium dopées aux ions de cérium (Gd_{0.99-x} Y_x)₃Al₅O₁₂ : Ce_{0.03} à différentes teneurs en yttrium (Y³⁺). Ensuite, afin de stabiliser la phase grenat à basses teneurs en Y³⁺, nous avons fixé une proportion d'ions d'yttrium à x=0.2 et nous allons étudier l'influence de la température de recuit sur les propriétés du composé Gd_{2.37} Y_{0.6}Al₅O₁₂ : Ce_{0.03}.

L'objectif de la deuxième partie est d'étudier l'effet de la substitution des ions de lutécium sur les propriétés du composé (Gd_{0.99-x} Lu_x)₃Al₅O₁₂ : Ce_{0.03} synthétisé à différentes teneurs en Lu (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 et 0.5) et recuit à 1100 °C. Par la suite, nous allons discuter l'effet de la substitution des ions Ga³⁺ (0 ≤ x ≤ 1) sur la stabilité de la phase grenat et les propriétés

de luminescence des nano-poudres $Gd_{2.67}Lu_{0.3}Al_{5-x}Ga_xO_{12} :Ce_{0.03}$ recuites à 1100 °C.

4.1 Etude de la substitution d'ions d'Yttrium dans la matrice GAG :Ce³⁺

4.1.1 Effet de la teneur en Yttrium

Cette partie consiste à étudier l'effet de la substitution des ions d'yttrium sur la stabilisation de la matrice GAG : Ce³⁺. Des nano-poudres $(Gd_{0.99-x} Y_x)_3 Al_5O_{12} :Ce_{0.03}$ ont été donc synthétisé à différentes teneurs en Y³⁺ avec x= 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 et recuites à 1100 °C pendant 4h. Le processus de synthèse, l'évolution des phases, la morphologie des particules ainsi que les propriétés de photoluminescence seront discutés dans les prochains paragraphes.

4.1.1.1 Préparation des échantillons

Une quantité stœchiométrique de Gd₂O₃ a été dissoute dans 50 mL de l'eau désionisée, préalablement mélangées avec 1 mL de l'acide nitrique concentré et agitées à 80 °C pendant 1 h afin d'obtenir une solution transparente. Des quantités appropriées des nitrates d'yttrium (YN₃O₉, 6H₂O), d'aluminium (Al(NO₃)₃ 9H₂O) et de cérium (Ce(NO₃)₃ 6H₂O) ont été ajoutées à la solution précédente et agitées pendant une heure. De l'acide acétique (CH₃COOH) et de l'éthylène glycol (HOCH₂CH₂OH) ont été ajoutés aux solutions avec un rapport molaire AA : M³⁺ et EG : M³⁺ de 1 :1 (M³⁺ : Gd³⁺ + Y³⁺ + Al³⁺ + Ce³⁺). Les solutions ont été agitées pendant 2 h et le pH a été ajusté à 1 en utilisant l'ammoniaque (NH₄OH). Les solutions résultantes ont été séchées à 120 °C jusqu'à formation des xérogels. Enfin, ces derniers ont été recuits à 1100 °C pendant 4 h dans un four tubulaire programmable. L'organigramme représenté dans la figure ci-dessous résume le protocole de synthèse utilisé.

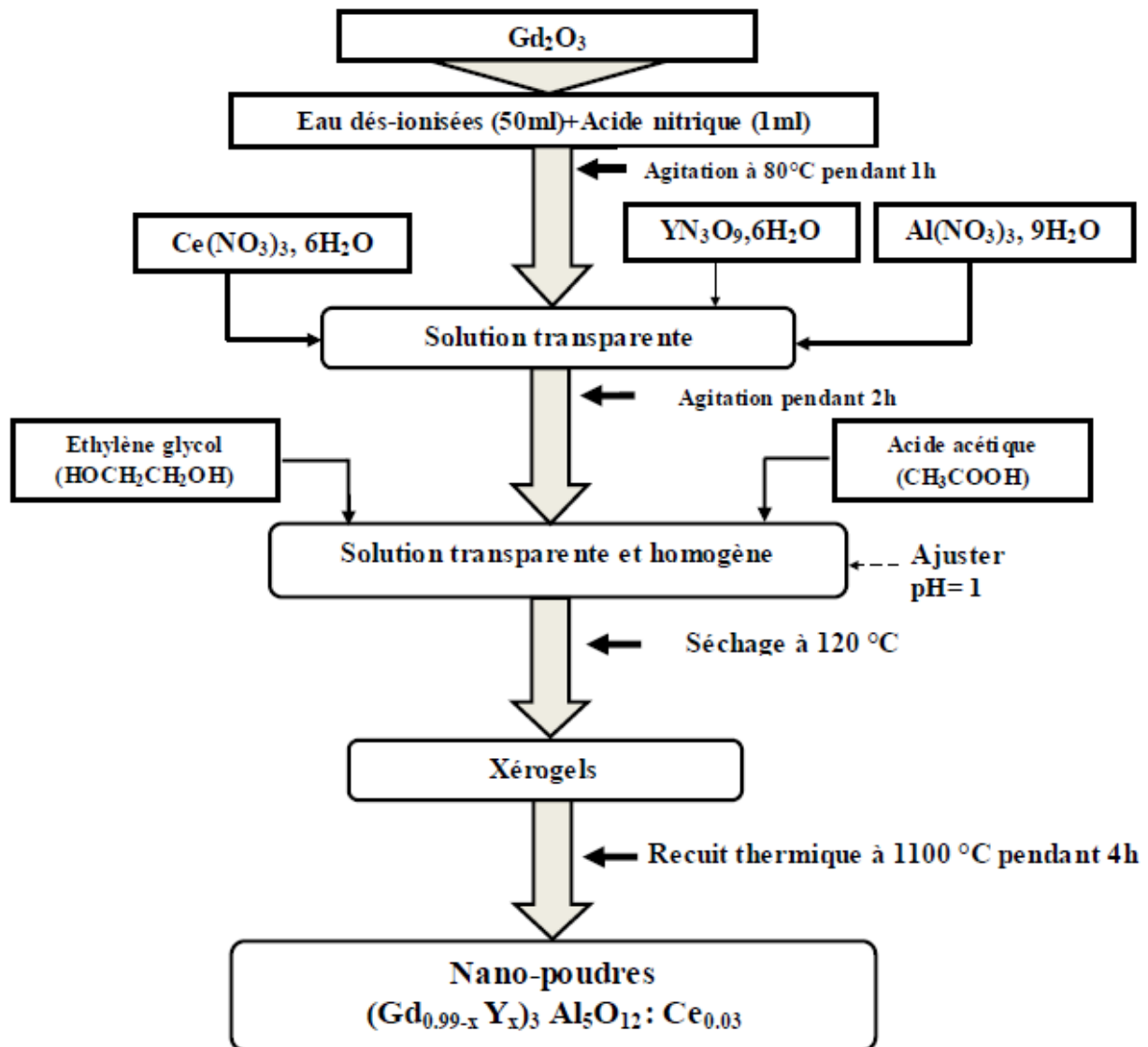


FIGURE 4.1 – Protocole de préparation des nano-poudres $(\text{Gd}_{0.99-x} \text{Y}_x)_3 \text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$ par la méthode sol-gel.

4.1.1.2 Analyse par diffraction de rayons X

La figure 4.2 présente les diffractogrammes des rayons X enregistrés à température ambiante des nano-poudres $(\text{Gd}_{0.99-x} \text{Y}_x)_3 \text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$ à différentes teneurs en ions Y^{3+} ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) recuites à 1100 °C pendant 4h.

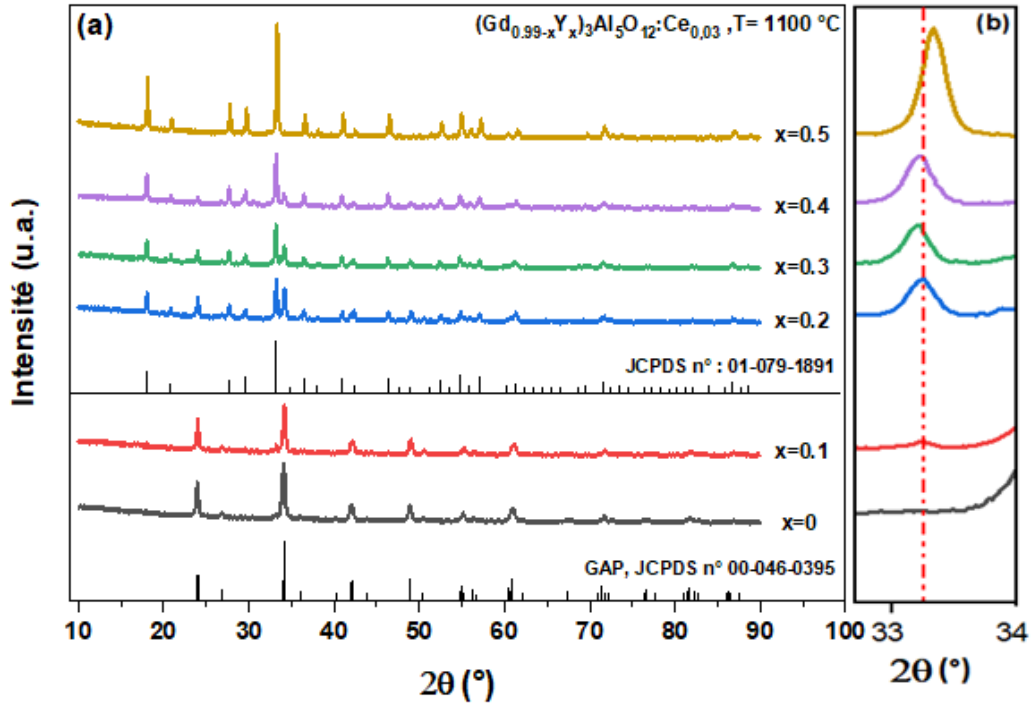


FIGURE 4.2 – (a) Diffractogrammes X de $(\text{Gd}_{0.99-x}\text{Y}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ préparées avec différents teneurs en Y^{3+} et recuites à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h. (b) Décalage du pic le plus intense des spectres DRX.

D'après la figure 4.2(a), l'analyse DRX des poudres $(\text{Gd}_{0.99-x}\text{Y}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ avec $x=0$ et 0,1 révèle la présence d'une phase pérovskite (GdAlO_3) compatible avec la carte JCPDS n°00-046-0395, ainsi que l'apparition d'un pic à faible intensité correspondant à la phase grenat pour celle préparée à $x=0,1$. Pour les échantillons dont la teneur en Y est comprise entre $x=0,2$ et 0,4 ($0,2 \leq x \leq 0,4$), une phase cubique majoritaire et une phase pérovskite secondaire sont détectées correspondent aux cartes standards n°01-079-18 et n° 00-046-0395, respectivement. Quant à $x = 0,5$, les pics de diffraction de $\text{Gd}_{1.4}\text{Y}_{1.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ peuvent être indexés à la phase cubique sans aucune phase intermédiaire. Ces résultats indiquent que la structure du grenat avec une phase stable est obtenue en substituant 50 % d' Y^{3+} aux ions Gd^{3+} . Un résultat similaire a été trouvé par Uysal Satilmis et al. [4] dans leur étude portant sur la substitution des ions Gd^{3+} dans le grenat d'yttrium et d'aluminium dopé cérium ($\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$). Les résultats de la DRX ont montré une phase pure du composé pour une substitution de 0 à 50 % (en termes de fraction molaire) des ions Gd^{3+} et au-delà de ce pourcentage, des pics de diffraction de phases secondaires $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et GdAlO_3 apparaissent.

L'évolution des phases en fonction des teneurs en yttrium ainsi que le paramètre et le volume de la maille ont été déterminés en effectuant un affinement Rietveld avec le logiciel FullProf suite.

Les résultats obtenus sont regroupés sur le tableau 4.1. En effet, une seule phase pérovskite est confirmée pour l'échantillon préparé à $x=0$. Cette phase a diminué de 90.89 % à 5.14 % en augmentant la teneur en Y³⁺ de $x=0.1$ à $x=0.4$ atteignant une phase grenat pure à $x=0.5$.

TABLE 4.1 – Proportions des phases, paramètre et volume de la maille des nano-poudres (Gd_{0.99-x} Y_x)₃ Al₅O₁₂ :Ce_{0.03}.

Echantillons (Gd _{0.99-x} Y _x) ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce _{0.03}	Phases (%)		a (Å)	V (Å ³)
	Grenat	Pérovskite		
x=0	—	100	—	—
x=0.1	9.11	90.89	—	—
x=0.2	69.5	30.50	12.092	1768.2598
x=0.3	91.13	8.87	12.090	1767.1723
x=0.4	94.86	5.14	12.087	1766.1489
x=0.5	100	—	12.069	1758.3204

En outre, les pics de diffraction des échantillons synthétisés à teneur allant de $x=0,1$ à $x=0,5$, sont décalés vers les angles croissants, ce qui est plus significatif pour le pic le plus intense, tel que c'est donné par la zone agrandie 33°–34° (voir figure 4.2(b)). Cela est probablement dû au rayon d'Y³⁺ (0,892 Å) qui est plus petit par rapport à celui de Gd³⁺(0.938 Å), ce qui a entraîné un rétrécissement du réseau cristallin. Cela est confirmé par la diminution du paramètre de maille de 12.092 Å à 12.069 Å ainsi que le volume de la maille de 1769.5610 Å³ à 1758.3204 Å³ (voir tableau 4.1). D'après la formule de Bragg, l'angle croissant des pics de diffraction engendre la diminution de la distance inter-réticulaire. Un comportement similaire a été rapporté par Zhang et al [5] dans leur étude en faisant substituer les ions Si⁴⁺ avec un rayon ionique plus petit par rapport à celui de Al³⁺ dans le composé Y_{2.94}Al_{4-x} Si_xGaO₁₂ : 0.06Ce³⁺.

4.1.1.3 Morphologie et analyse EDS des nano-poudres

La morphologie des nano-poudres de (Gd_{0.99-x} Y_x)₃ Al₅O₁₂ :Ce_{0.03} a été caractérisée par le microscope électronique à balayage (MEB). La figure 4.3 illustre les micrographies MEB de ces nano-poudres préparées à $x=0$, 0.3 et 0.5 sous une échelle de 5 μm et 10 μm. Selon les figures 4.3(a,d), l'échantillon synthétisé à $x=0$ présente une morphologie époncée. Cette morphologie a été déjà observée dans le troisième chapitre (voir section 3.1.3). Pour les échantillons préparés à $x=0.3$ et 0.5, la surface des particules révèle une structure poreuse composée de petites

particules (voir figure 4.3(b, c, e, f)).

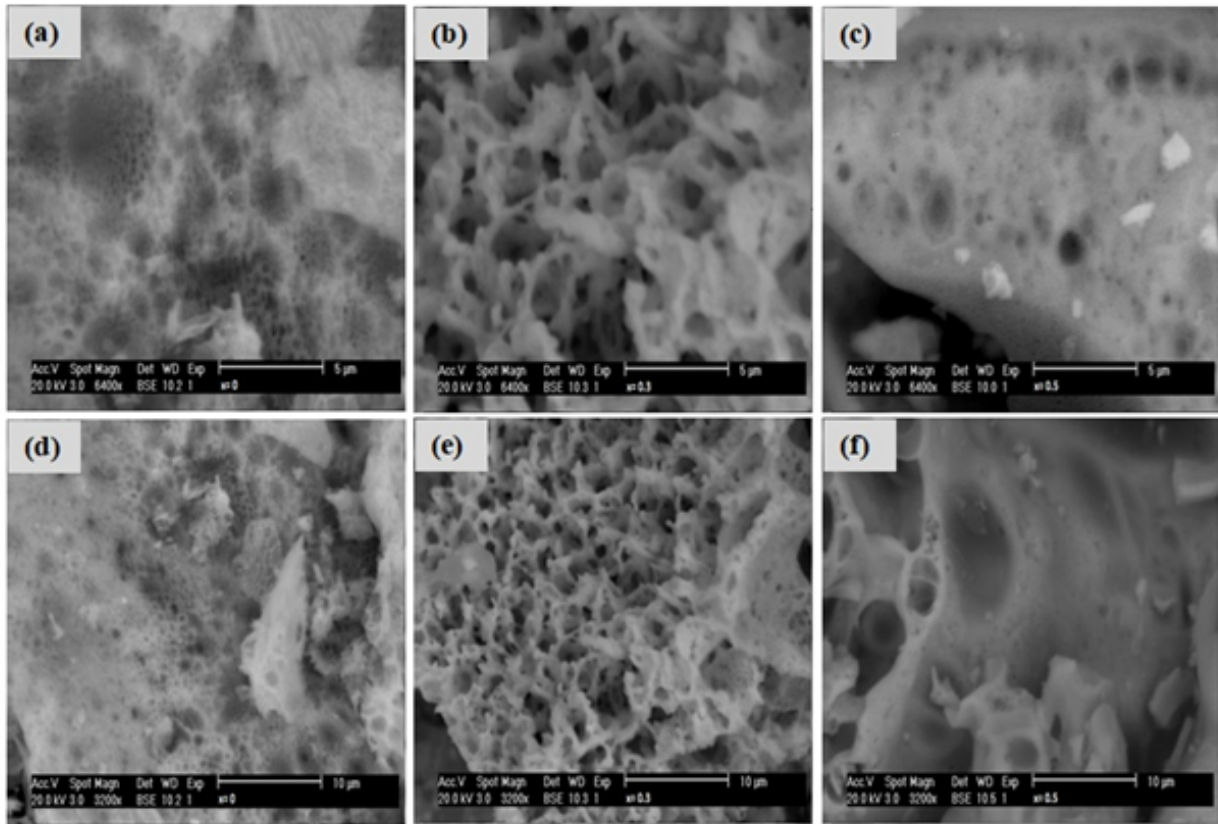


FIGURE 4.3 – Image MEB des nano-poudres $(\text{Gd}_{0.99-x}\text{Y}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ synthétisées avec différentes teneurs en Y : **(a,d)** : $x = 0$, **(b,e)** : $x = 0,3$ et **(c, f)** : $x = 0,5$.

L'analyse EDS est utilisée pour analyser la composition chimique des échantillons synthétisés. La figure 4.4 montre les spectres EDS, les compositions ainsi que les rapports atomiques. Comme le montre la figure 4.4(a), les signaux des éléments Gd, Al et O sont détectés dans l'échantillon préparé sans yttrium ($\text{Gd}_{2.97}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$) et le rapport atomique Gd/Al = 0.7 est supérieur à la valeur théorique (0.59). Cette différence peut être expliquée par l'existence de la phase GAP dans cet échantillon.

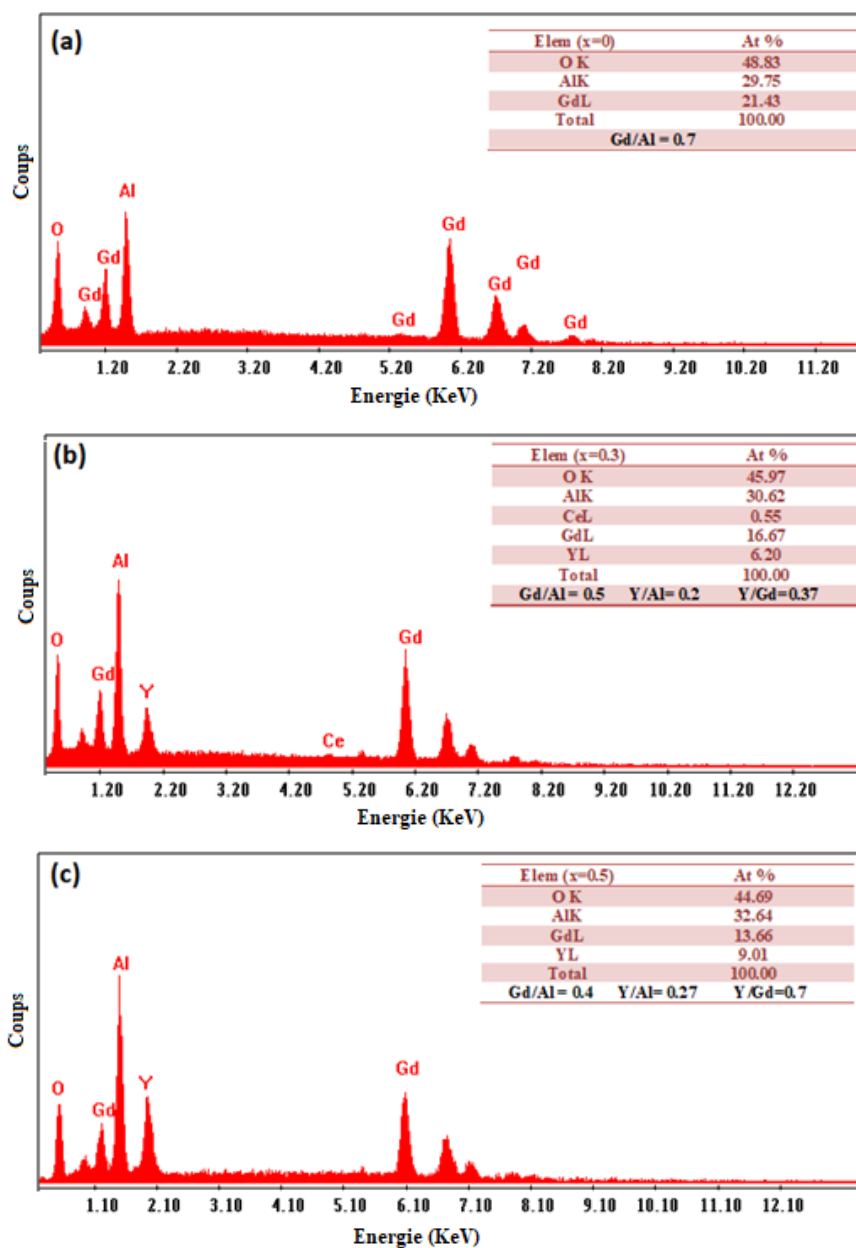


FIGURE 4.4 – Spectres EDS des nano-poudres $(\text{Gd}_{0.99-x}\text{Y}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ synthétisées avec différentes teneurs en Y : (a) : $x = 0$, (b) : $x = 0,3$ et (c) : $x = 0,5$.

Le spectre EDS de la figure 4.4(b) confirme la présence de gadolinium (Gd), d'yttrium (Y), d'aluminium (Al), de Cérium (Ce) et d'oxygène (O) pour l'échantillon préparé à $x=0.3$ du composé $\text{Gd}_{1.47}\text{Y}_{0.9}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$. Les rapports associés $\text{Gd}/\text{Al}=0.5$, $\text{Y}/\text{Al}=0.2$, $\text{Y}/\text{Gd}=0.37$ sont proches des valeurs théoriques 0,41, 0.18 et 0.4 respectivement. De même pour l'échantillon à $x= 0.5$ correspondant au composé $\text{Gd}_{1.47}\text{Y}_{1.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$, les éléments primaires Y, Ga, Al et O sont bien observés et aucun élément autre que les espèces primaires n'a été identifié. De plus, les rapports atomiques calculés Gd/Al , Y/Al , Y/Gd sont aussi proches des valeurs théoriques (voir figure 4.4(c)).

4.1.1.4 Etude de la photoluminescence des nano-poudres

Les propriétés spectroscopiques des composés synthétisés sont étudiées à partir des spectres de photoluminescence enregistrés à température ambiante (voir figures 4.5 et 4.6).

La figure 4.5 montre les spectres d'excitation des échantillons $(\text{Gd}_{0.99-x}\text{Y}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ obtenus à différents teneurs en yttrium. D'après cette figure, tous les échantillons présentent un profil similaire pour $\lambda_{em} = 540$ nm. Trois groupes de bandes d'excitation ont été déterminés. Une forte bande attribuée à l'absorption de la matrice hôte a été observée dans la gamme 200-250 nm. Des faibles pics d'absorption centrés à 279 nm provenant de la transition $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_{7/2}$ des ions Gd^{3+} . Aussi, deux autres bandes d'absorption situées dans la gamme spectrale de 315 nm à 530 nm correspondant aux transitions de l'état fondamental 4f ($^2\text{F}_{5/2}$) vers les niveaux excités $5d_1$ et $5d_2$ des ions Ce^{3+} . De plus, les intensités de ces niveaux deviennent plus significatives lorsqu'on varie x de 0 à 0.5. Comme c'est illustré sur les encarts de la figure 4.5, ces deux dernières bandes montrent de décalage vers le rouge (redshift) pour le niveau $5d_2$ et un décalage vers bleu (blueshift) pour le niveau $5d_1$ suggérant que la division du champ cristallin de Ce^{3+} est réduite [6]. Le même comportement a été aussi trouvé par Li et al. [7] dans leur étude en introduisant les ions Gd^{3+} dans $(\text{Y}_{0.96-x}\text{Ln}_x\text{Ce}_{0.04})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

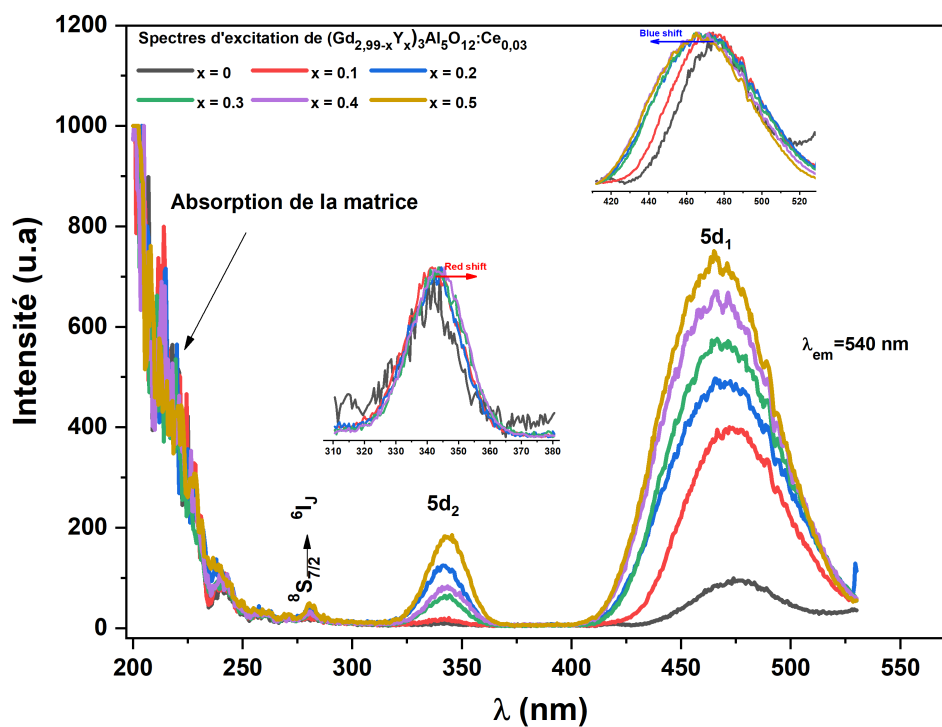


FIGURE 4.5 – Spectres d'excitation des nano-poudres $(\text{Gd}_{0.99-x}\text{Y}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ préparées avec différentes teneurs en Y.

Les spectres d'émission des nano-poudres $(\text{Gd}_{0.99-x}\text{Y}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ enregistrés sous une excitation $\lambda_{ex}=470\text{ nm}$ sont présentés sur la figure 4.6. De larges bandes entre 490 nm et 700 nm, caractéristiques des transitions $5d\rightarrow 4f$ ($^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$) de Ce^{3+} sont observées. L'intensité de ces bandes augmente progressivement avec l'augmentation de la teneur en Y incorporée dans la matrice GAG. En effet, la plus forte intensité lumineuse est obtenue pour l'échantillon synthétisé à $x=0,5$. Ce qui peut être expliqué par la phase pure de cet échantillon. D'après l'encart de la même figure, l'introduction des quantités de Y dans le réseau hôte a aussi provoqué un décalage de l'émission vers les petites longueurs d'ondes (Blue shift) est principalement dû à la variation du niveau d'énergie le plus bas de l'état $5d_1$ qui dépend fortement du champ électrostatique local déterminé par la structure cristalline du réseau du GAG.

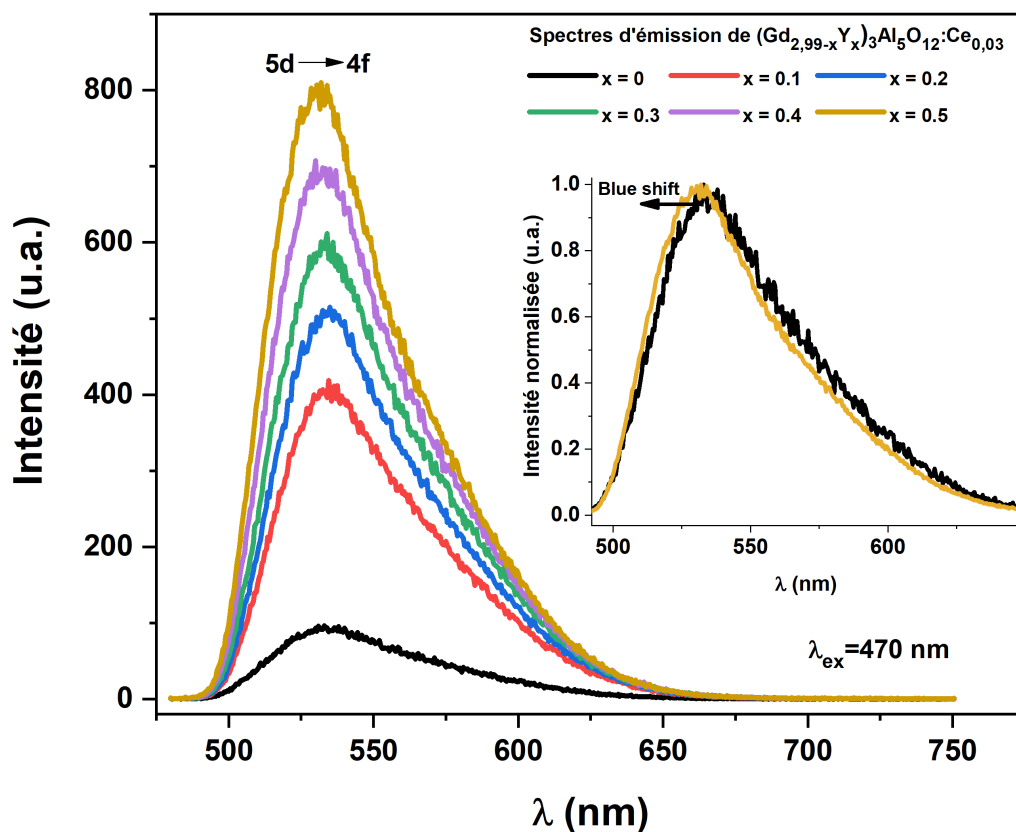


FIGURE 4.6 – Spectres d'émission des nano-poudres $(\text{Gd}_{0.99-x}\text{Y}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ préparées avec différentes teneurs en Y.

4.1.2 Effet du traitement thermique

D'après la section précédente, la phase grenat pure a été obtenue pour la matrice GAG avec la substitution de 50 % d'ions Y³⁺. Dans cette partie, notre étude est basée sur la matrice dopée avec un pourcentage molaire en ions yttrium de 20 % (x=0.2). Ce pourcentage a été rapporté par Huh et al. [8] comme étant celui permettant d'avoir une phase grenat pure à 1550 °C. D'après nos résultats trouvés précédemment et pour une température de 1100 °C, un mélange de phases cubique et orthorhombique a été observé pour ce pourcentage (20 %). Pour cela, nous allons étudier l'effet du traitement thermique sur les nano-poudres Gd_{2.37} Y_{0.6}Al₅O₁₂ : Ce_{0.03} et nous allons chercher à quelle température de recuit ce grenat est stable.

Les poudres Gd_{2.37} Y_{0.6}Al₅O₁₂ : Ce_{0.03} ont été élaborées avec la méthode sol gel. Le protocole suivi dans la préparation de ces poudres est le même que celui utilisé dans la synthèse des poudres de (Gd_{0.99-x} Y_x)₃ Al₅O₁₂ : Ce_{0.03} à différentes teneurs en yttrium (voir figure 4.1). Les échantillons résultants sont recuits à différentes températures 800 °C, 900 °C, 1100 °C, 1300 °C et 1500 °C

4.1.2.1 Etude structurale

- **Diffraction des rayons X**

Les spectres DRX des nano-poudres avec la composition Gd_{2.37} Y_{0.6}Al₅O₁₂ : Ce_{0.03} (GYAG : Ce³⁺) sont illustrés sur la figure 4.7. Ces poudres sont traitées thermiquement à différentes températures de recuit (800, 900, 1100, 1300, 1500 °C) pendant 4h avant d'effectuer les analyses structurales.

Comme le montre cette figure, aucun pic de diffraction n'est observé sur le spectre DRX du xérogel. Pour l'échantillon recuit à 800 °C, on constate une présence d'une large bande centrée autour de $2\theta = 30^\circ$. Ceci indique que la poudre est encore amorphe jusqu'à 800 °C. Après un traitement thermique de 900 °C, des pics de diffraction apparaissent et qui sont identifiés comme phase hexagonale GdAlO₃ (GAH) correspondant à la fiche standards JCPDS n°04-006-5198 indiquant la cristallisation de cet échantillon. Cette phase est complètement transformée en deux phases; cubique et pérovskite (marqué avec \blacklozenge) à 1100 °C avec des pourcentages de 65.18 % et 34.82 %, respectivement (voir la figure 4.8).

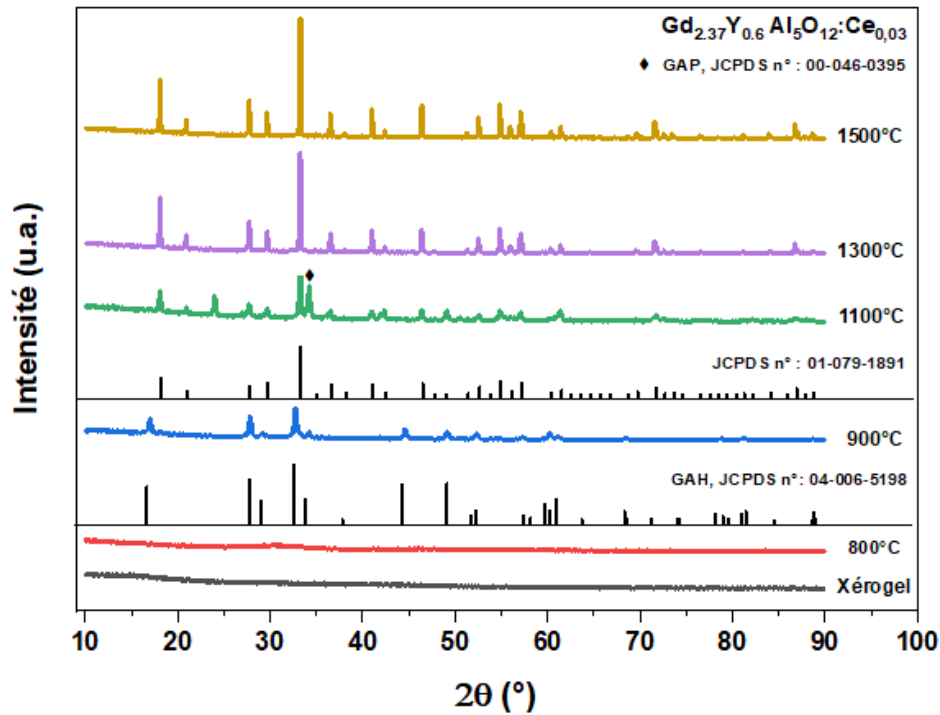


FIGURE 4.7 – Spectres DRX des poudres GYAG : Ce³⁺ recuite à différentes températures pendant 4 heures.

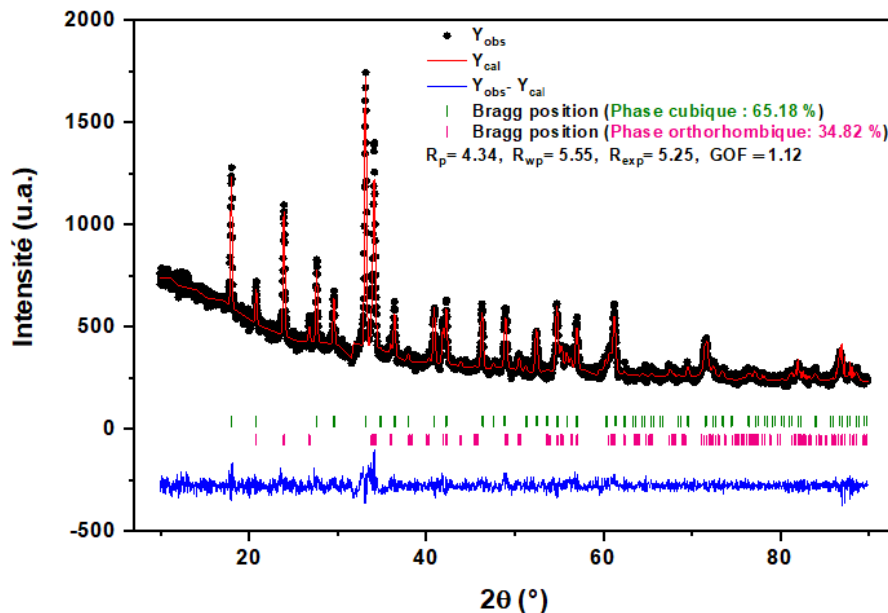


FIGURE 4.8 – Affinement Rietveld de la poudre GYAG : Ce préparée à 1100 °C.

A partir de 1300 °C, une phase pure avec une structure cubique de groupe d'espace Ia-3d est atteinte ; les pics de diffraction peuvent être indexés selon la carte JCPDS 01-79-1891 et aucune phase secondaire n'est détectée. Ce résultat est similaire à celui trouvé par Chiang et al. [9]

dans leur travaux sur la matrice Gd₃Al₅O₁₂ dopée avec différentes concentration d'ions trivalents (Tb³⁺, Y³⁺, Lu³⁺ et Ga³⁺) et synthétisée avec la méthode de précipitation à différentes températures de recuit. En augmentant la température de recuit à 1500 °C, les pics sont devenus plus étroits et mieux définis et leur intensité a aussi augmenté, ce qui traduit l'amélioration de la cristallinité de l'échantillon avec la température [10].

- **Estimation des paramètres structuraux des nano-poudres synthétisées**

Cette étude présente quatre modèles (voir les détails en section 2.2.2.6) permettant d'estimer la taille des cristallites D au sein de la poudre synthétisée. Ce paramètre est primordial pour caractériser un matériau car il rend compte de la qualité cristalline de celui-ci. À partir de ces diffractogrammes X, nous avons calculé la taille des cristallites de nos échantillons cristallisés en fonction de la température du traitement thermique en utilisant la méthode de Scherrer, les approches de Williamson-Hall (D_{W-H}) et Halder-Wagner (D_{H-W}) ainsi que l'affinement Rietveld (D_R). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 4.9.

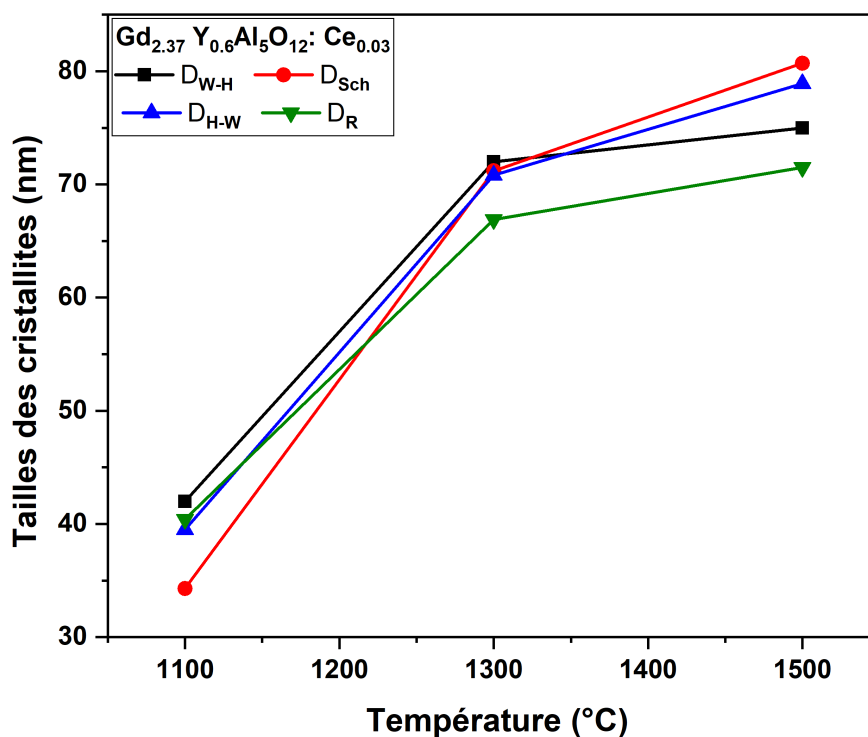


FIGURE 4.9 – Évolution de la taille des cristallites des nano-poudres GYAG : Ce³⁺ en fonction de la température de recuit.

On peut remarquer d'après cette figure que la taille des cristallites de ces poudres augmente avec la température du traitement thermique. Les modèles de Williamson-Hall et Halder-Wagner conduisent à des estimations des tailles des cristallites presque du même ordre de grandeur qu'avec l'analyse de Scherrer confirmant que l'élargissement des raies est plutôt dû aux effets de la taille. Les valeurs des tailles des cristallites obtenues par la méthode Rietveld (D_R) sont en bon accord et l'ordre de grandeur étant systématiquement proche par rapport aux analyses pic-à-pic (D_{Sch} , D_{W-H} et D_{H-W}), ce qui nous confirme que les quatre modèles utilisés pour le calcul de la tailles des cristallites sont bien adaptés à notre étude.

Le tableau 4.2 regroupe les valeurs des contraintes déterminées avec les différentes méthodes, le paramètre de maille ainsi que le volume de la maille calculés par la méthode Rietveld des nano-poudres recuites à différentes températures.

TABLE 4.2 – Proportions des phases, paramètre et volume de la maille des nano-poudres $(\text{Gd}_{0.99-x}\text{Y}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$.

Echantillons	ε_{W-H}	ε_{H-W}	ε_R	a	V
$\text{Gd}_{2.37}\text{Y}_{0.6}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$	(%)	(%)	(%)	(Å)	(Å ³)
T=900 °C	—	—	—	—	—
T=1100 °C	8.77.10-4	8,29.10-4	0.2277	12.0972	1770.3529
T=1300 °C	-0.00127	-4,70.10-4	0.0908	12.0936	1768.7380
T=1500 °C	-0.00229	-5,79.10-4	0.0373	12.0902	1767.2635

D'après ce tableau, les valeurs des micro-contraintes diminuent avec l'augmentation de la température de recuit. La valeur négative des contraintes indique la présence d'une déformation de compression du réseau [11, 12]. Même comportement a été observé par Jiang et al. [13] attribué à la contraction du réseau. Ce comportement est en bon accord avec celui du paramètre de maille et le volume de la maille qui diminuent en fonction de la température de recuit. En fait, à des températures élevées, la diminution des microdéformations est liée à une moindre distorsion du réseau cristallin. La réduction du paramètre de réseau et l'augmentation de la taille des cristallites signifient la diminution de la distance inter plan du réseau ce qui peut conduire à une augmentation de la densité du réseau et à une faible densité de défauts d'empilement et de défauts ponctuels. Un comportement similaire a été observé par A. Boukerika et al. [14] dans leur étude sur l'effet du traitement thermique des grenats YAG : Ce³⁺ synthétisés par la méthode sol-gel.

4.1.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

Afin d'étudier l'évolution des espèces organiques au sein de la matrice étudiée en fonction de la température du traitement thermique, nous avons enregistré des spectres FTIR dans le domaine 400 et 4000 cm⁻¹. La figure 4.10 présente les résultats obtenus du xérogel synthétisé et ceux des poudres de (Gd_{0.99-x} Y_x)₃ Al₅O₁₂ :Ce_{0.03} (GYAG : Ce³⁺) recuites à des températures allant de 800 à 1500 °C pendant 4 heures.

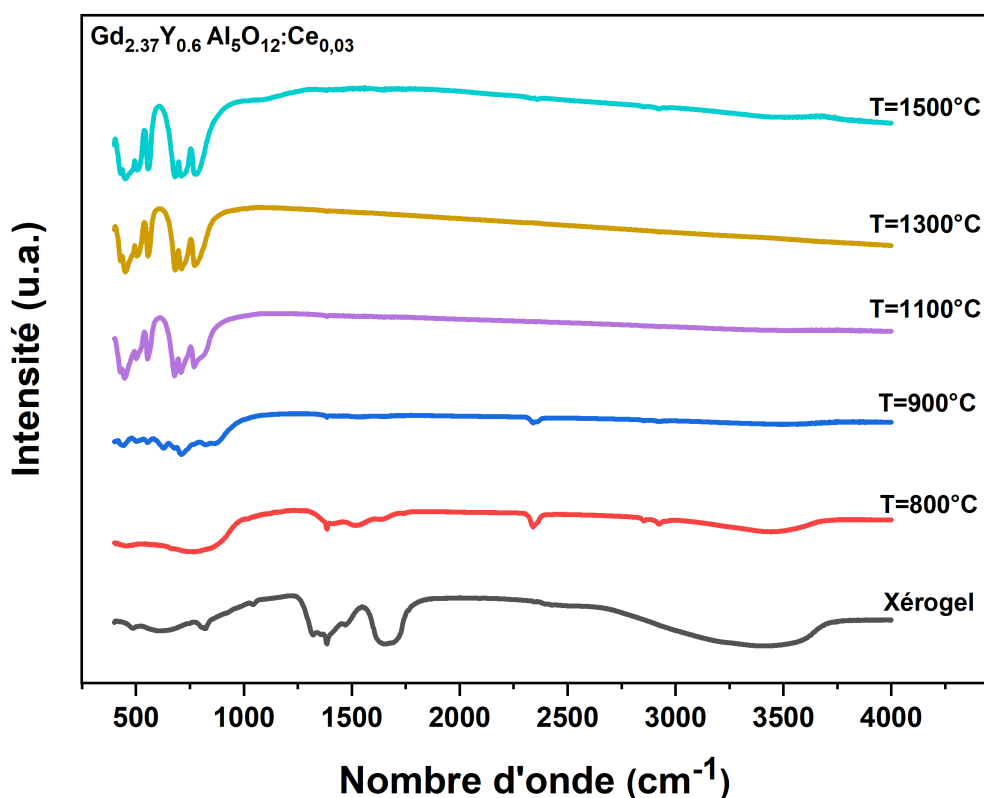
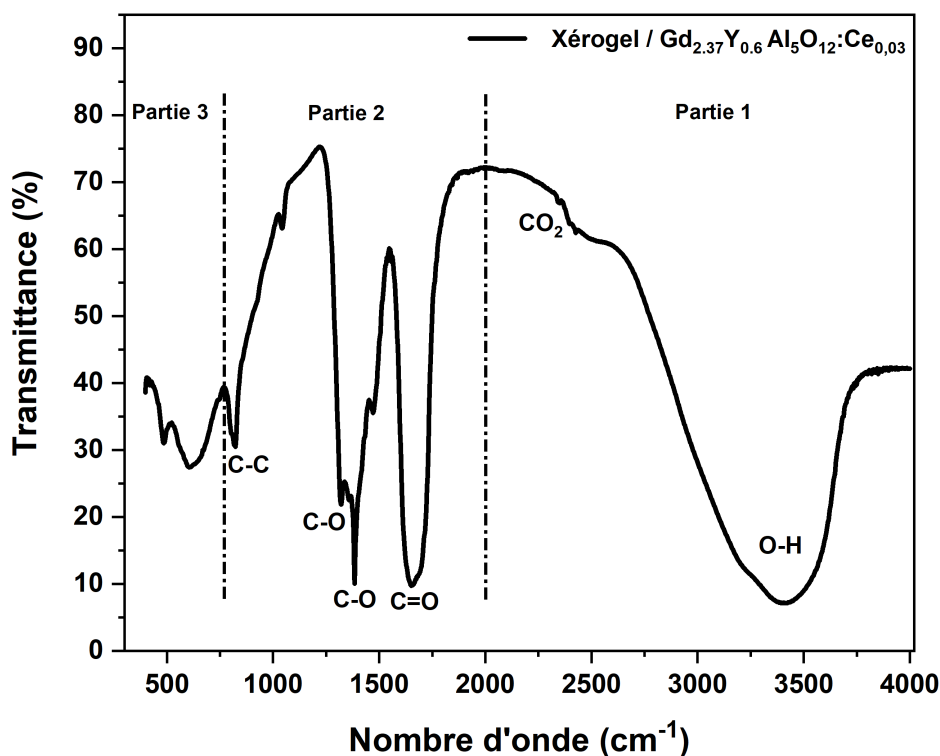


FIGURE 4.10 – Spectres infrarouge du xérogel et des poudres GYAG : Ce³⁺ recuites à différentes températures.

Nous commençons donc à étudier les analyses effectuées sur le xérogel. Le spectre FTIR détaillé est représenté sur la figure 4.11.

FIGURE 4.11 – Spectre FTIR d'un xérogel du GYAG : Ce³⁺.

Ce spectre montre des bandes caractéristiques aux résidus organiques et qui peuvent être divisées en trois parties selon la gamme d'énergie.

Partie 1 (2000- 4000 cm⁻¹) : une large bande d'absorption entre 3000 cm⁻¹ et 3700 cm⁻¹ centrée à 3400 cm⁻¹ provient des vibrations des liaisons O-H [15], tandis que les bandes autour de 2341 cm⁻¹ pourraient provenir du dioxyde de carbone dans l'air.

Partie 2 (800- 2000 cm⁻¹) : les bandes situées à 1651 cm⁻¹ et aux environs de 1300 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux vibrations des liaisons de C=O et C-O et celle observée à 823 cm⁻¹ est caractéristique à la vibration de C-C.

Partie 3 (400- 800 cm⁻¹) : Vibrations des liaisons métalliques instables.

Concernant l'évolution de ces composés organiques en fonction de la température de recuit, des spectres FTIR normalisés sont illustrés dans la figure 4.12.

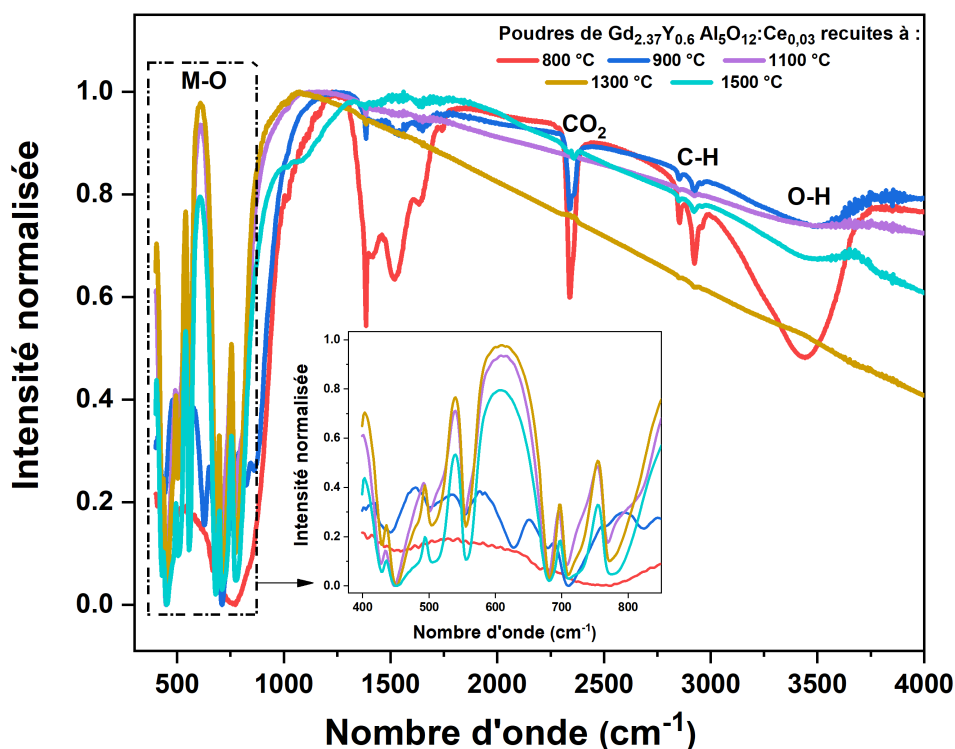


FIGURE 4.12 – Spectres FTIR normalisés de GYAG : Ce³⁺ recuites à différentes températures.

Après le traitement thermique, un changement significatif a été remarqué sur les différentes bandes de vibration. En comparant l'échantillon recuit à 800 °C avec le xérogel, les mêmes bandes d'absorption sont détectées avec une diminution légère de leur intensité confirmant que cet échantillon reste amorphe à cette température. A partir de la température 900°C, les bandes relatives aux composés organiques diminuent avec l'augmentation de la température de recuit sauf le pic associé au dioxyde de carbone (CO₂) qui reste présent dans l'air durant l'analyse. Aussi, on remarque l'existence de bandes de très faible intensité aux alentours de 2850 cm⁻¹ et 2923 cm⁻¹ attribuées à des liaisons C-H.

De plus, les bandes comprises entre 400 cm⁻¹ et 800 cm⁻¹ caractéristiques aux liaisons M-O (Gd-O, Y-O et Al-O) commencent à apparaître pour une température de recuit supérieure ou égale à 900 °C. Ces résultats sont en accord avec l'analyse DRX présentés dans la section précédente indiquant la cristallisation des échantillons à partir de cette température. Comme le montre l'encart de la figure 4.12, l'intensité de ces bandes augmente fortement lorsque la température varie de 900 °C à 1500 °C ; confirmant l'amélioration de la cristallinité des poudres.

4.1.2.3 Caractérisation morphologique et analyse élémentaire

La figure 4.13 montre l'évolution de la morphologie des particules de $Gd_{2.37} Y_{0.6} Al_5 O_{12} : Ce_{0.03}$ en fonction de la température de calcination. Ces résultats indiquent que la morphologie des particules est fortement affectée par le traitement thermique. En effet, l'échantillon recuit à 900 °C est composé d'une structure poreuse dont la taille moyenne des pores est estimée à 465 nm. En augmentant la température de recuit à 1100 °C, la taille des pores est réduite, la poudre synthétisée présente une morphologie de très petites particules avec un degré d'agglomération relativement faible (voir figure 4.13(b)).

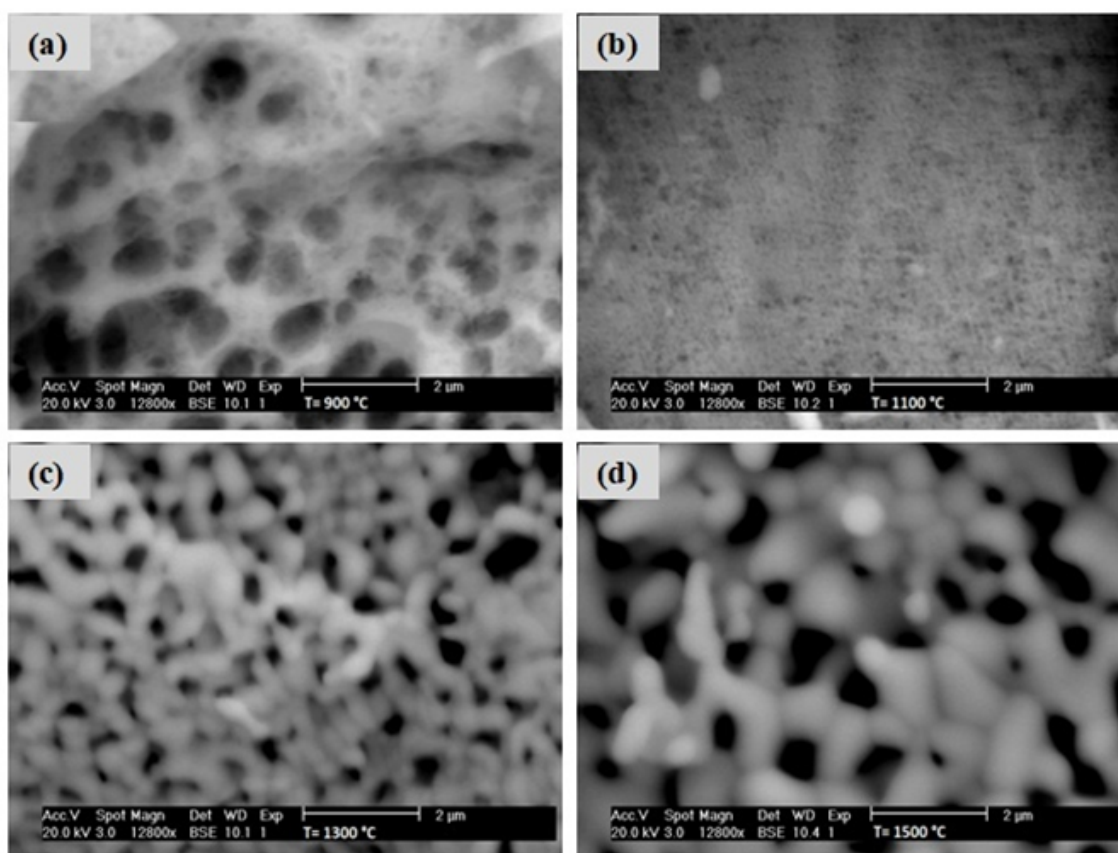


FIGURE 4.13 – Image MEB des nano-poudres GYAG :Ce³⁺ recuites à différentes températures.

A des températures élevées de 1300 °C et 1500 °C, les particules croissent significativement sous forme de quasi-sphères interconnectées avec un degré d'agglomération qui augmente aussi en fonction de la température (figure 4.13(c,d)). Comme ces particules sont bien définies, la distribution de leurs tailles a été déterminée à partir des micrographies MEB et les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.14.

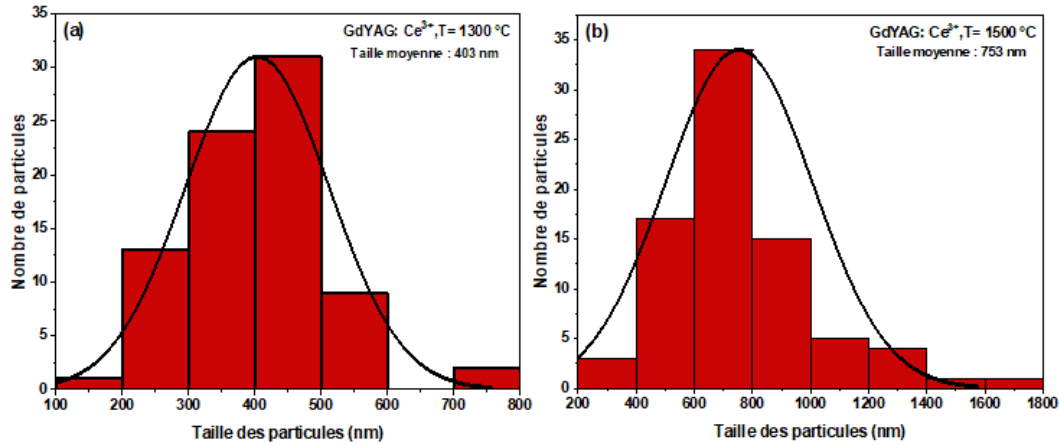


FIGURE 4.14 – Distributions de la taille des particules des échantillons recuits à : (a) : T= 1300 °C et (b) : T= 1500 °C

Selon cette figure, les particules ont une distribution de taille large. On peut voir aussi que la taille moyenne des particules a fortement augmenté avec l'augmentation de la température de recuit de 1300 à 1500 °C ; passant de 403 nm à 753 nm. Lors d'un recuit thermique, le transfert de masse entre les particules augmente, agrandissant les particules d'un côté et provoquant des adhérences de particules de l'autre côté. L'augmentation de la température de recuit amplifie ces effets ce qui explique donc l'augmentation de la taille des particules à des températures de recuit élevées [16].

Les éléments présents dans les échantillons synthétisés peuvent être identifiés par la technique de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Le spectre EDS des échantillons recuits à 1300 °C et 1500 °C ainsi que leur composition atomique sont illustrés sur la figure 4.15. En fait, la poudre recuite à 1300 °C présente les mêmes éléments que celle recuite à 1500 °C, à savoir ; Gd, Y, Al et O. De plus, les rapports atomiques Gd/Al, Y/Al et Y/Gd évalués respectivement à 0.5, 0.1 et 0.2 sont égaux aux valeurs théoriques.

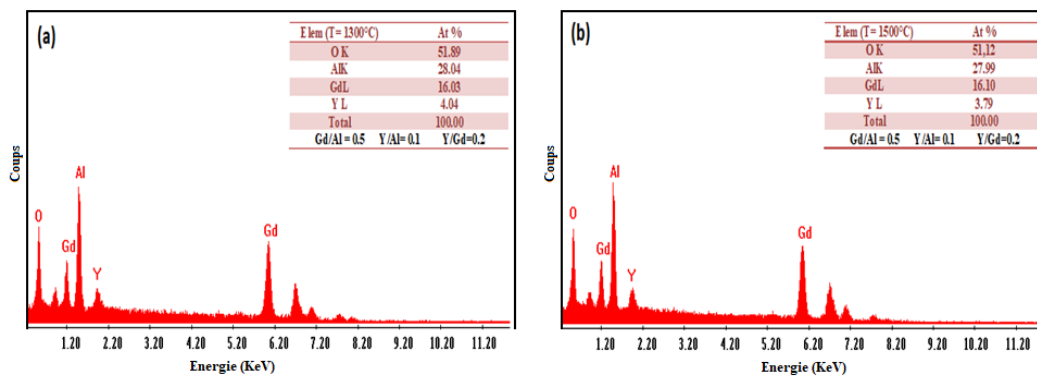


FIGURE 4.15 – Analyse EDS des échantillons recuits à (a) T= 1300 °C et (b) T= 1500 °C

4.1.2.4 Etude de la photoluminescence

L'étude de l'évolution des spectres d'excitation et d'émission en fonction de la température de recuit (800-1500 °C) est réalisée sur des poudres de formulation $Gd_{2.37} Y_{0.6} Al_5 O_{12} : Ce_{0.03}$. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 4.16.

Tous les échantillons présentent deux bandes d'absorption : une large bande dans la gamme allant de 200 à 260 nm et une autre de très faible intensité autour de 279 nm attribuées respectivement à l'absorption du réseau et la transition des ions de Gd^{3+} . Les mêmes spectres présentent aussi deux autres bandes ; une bande intense centrée aux environ 465 nm et une autre d'intensité plus faible autour de 341 nm attribuées aux transitions $4f \rightarrow 5d_1$ et $4f \rightarrow 5d_2$ des ions Ce^{3+} , respectivement . A l'exception de l'échantillon recuit à 800 °C, ces deux dernières bandes ainsi que la bande de la transition des ions de Gd^{3+} n'ont pas été observées.

De même pour le spectre d'émission de cet échantillon (à 800 °C), la bande correspondante aux transitions $5d \rightarrow 4f$ ($^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$) des ions Ce^{3+} n'a pas été enregistrée. Ceci s'explique par le fait que la matrice GYAG reste amorphe à cette température. En augmentant la température à 900 °C, la bande d'émission apparaît mais avec une faible intensité ; ce qui est dû d'une part à la phase mixte de cet échantillon. D'autre part, la bande caractéristique du groupe OH à cette température est relativement importante. Donc, la présence de ce groupe est responsable de l'extinction partielle de la luminescence (centres de piégeage de la lumière) ce qui conduit à une faible émission [17]. Au-delà de 900°C, l'intensité d'émission des échantillons synthétisés augmente progressivement avec la température du traitement thermique. Cette augmentation est due à l'amélioration du degré de cristallinité [18] et à la diminution des défauts de surface en fonction de la température de recuit. Ce comportement a été déjà observé dans plusieurs études [17–19].

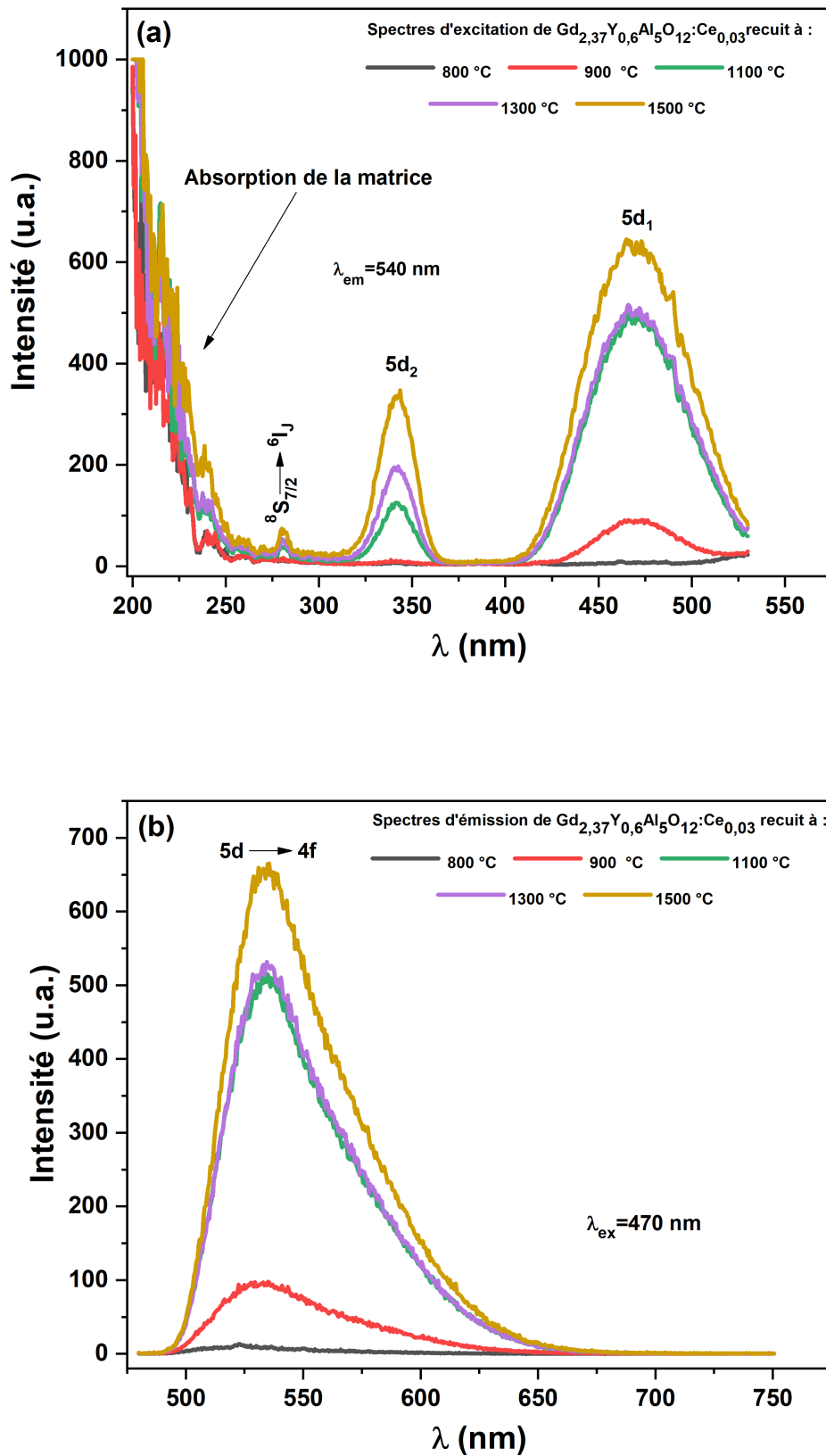


FIGURE 4.16 – Spectres de photoluminescence des nano-poudres GYAG : Ce³⁺ (a) spectres d'excitation et (b) spectres d'émission.

4.2 Etude de la substitution de Lutécium et du Galium dans la matrice GAG :Ce³⁺

4.2.1 Effet de la substitution d'ions Lu³⁺ dans la matrice GAG :Ce³⁺

Dans cette partie, les nano-poudres (Gd_{0.99-x} Lu_x)₃ Al₅O₁₂ : Ce_{0.03} ont été synthétisées avec la méthode sol-gel à différentes teneurs en Lu. La stabilisation de la phase grenat et les propriétés de luminescence en fonction de la concentration de Lu³⁺ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 et 0.5) sont donc rapportées dans ce qui suit.

4.2.1.1 Protocole de synthèse

L'oxyde de gadolinium (Gd₂O₃, 99.90 %), l'oxyde de lutétium (Lu₂O₃, 99.90 %), les nitrates d'aluminium nanohydraté (Al(NO₃)₃ 9H₂O), 99.0%), les nitrates de cérium hexahydraté (Ce(NO₃)₃ 6H₂O, 99.99 %), l'eau désionisée, l'acide nitrique (HNO₃), l'acide acétique (CH₃COOH), l'éthylène glycol (HOCH₂CH₂OH) et l'ammoniac (NH₄OH) ont été utilisés comme matériaux de départ sans autre purification. Les poudres de (Gd_{0.99-x} Lu_x)₃ Al₅O₁₂ : Ce_{0.03} (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 et 0.5), notées GLAG :Ce, ont été synthétisées par la méthode sol-gel. L'eau désionisée, l'éthylène glycol et l'acide acétique sont utilisés comme solvant, agent de réticulation et agent chélatant, respectivement. Ces échantillons ont été élaborés selon le protocole décrit sur la figure 4.17. Des quantités stœchiométriques de Gd₂O₃ et Lu₂O₃ ont été dissoutes dans l'eau désionisée (100 mL), préalablement mélangées avec l'acide nitrique concentré et agitées à 80 °C pendant 1 heure afin d'obtenir une solution transparente et homogène. Des quantités appropriées de d'aluminium et de cérium ont été ajoutées à la solution précédente et agitées pendant 1 h. L'acide acétique (AA) a été ajouté aux solutions avec un rapport molaire AA : M³⁺ de 1 :1 (M³⁺ : Gd³⁺ + Lu³⁺ + Al³⁺ + Ce³⁺), puis l'éthylène glycol (EG) avec un rapport molaire EG : M³⁺ de 1 :1. Les solutions ont été agitées pendant 2 h et le pH a été ajusté à 1 en utilisant l'ammoniaque (NH₄OH). Les solutions résultantes ont été séchées à 120°C jusqu'à formation des xérogels. Enfin, ces derniers ont été recuits à l'air à 1100 °C pendant 4 h dans un four tubulaire programmable.

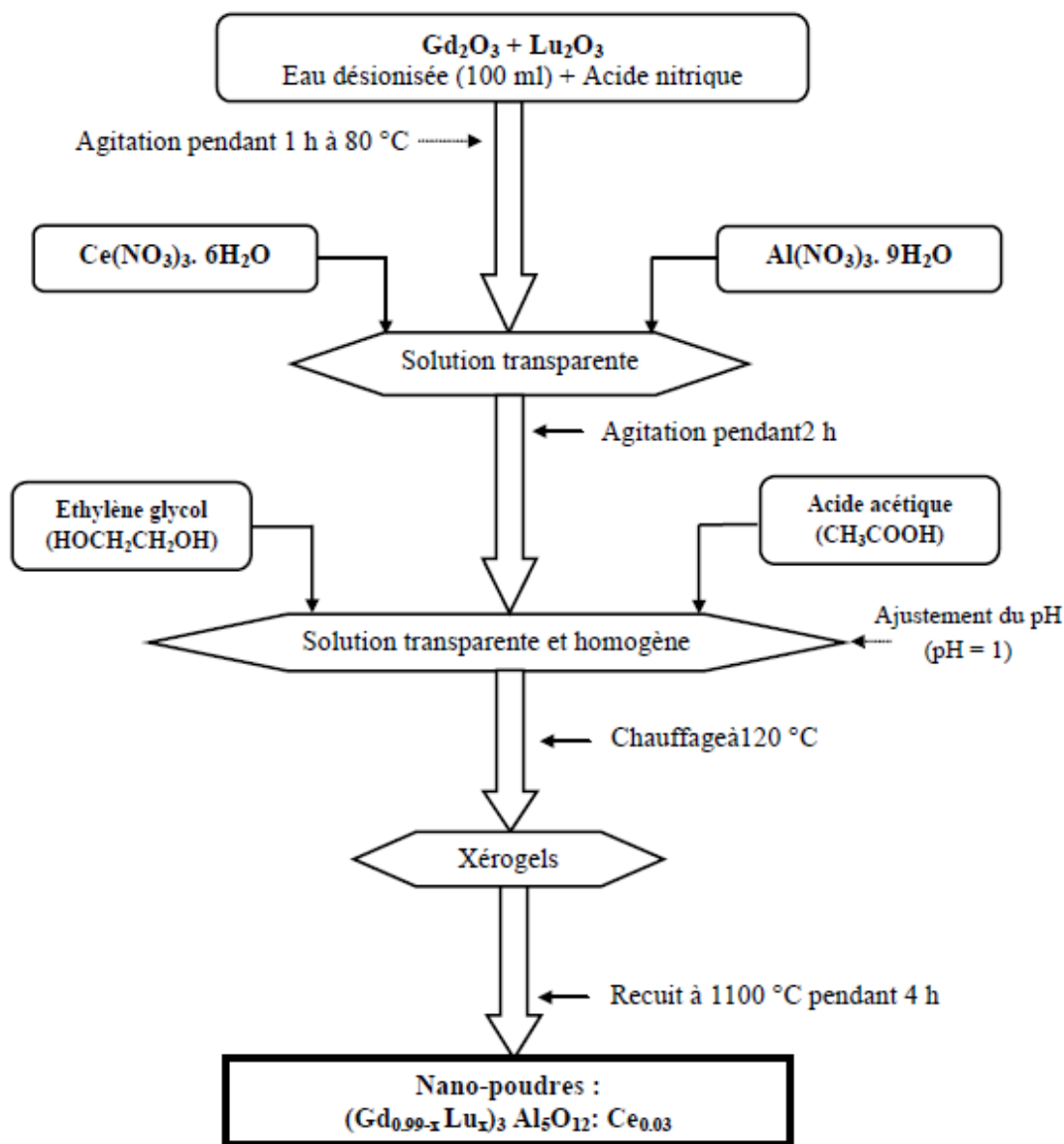


FIGURE 4.17 – Organigramme de préparation des nano-poudres $(Gd_{0.99-x}Lu_x)_3Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$ par la méthode sol gel.

4.2.1.2 Phases et structure des nano-poudres $(Gd_{0.99-x}Lu_x)_3Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$

La figure 4.18 montre les spectres DRX des nano-poudres $(Gd_{0.99-x}Lu_x)_3Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$ à différentes teneurs en Lu^{+3} . D'après ces analyses, une phase pérovskite a été observée pour l'échantillon préparé sans Lu ($x=0$) correspondant bien à la fiche JCPDS n° 00-46-0396. En substituant une faible proportion de Lu ($x=0.1$), la phase pérovskite est presque transformée en phase grenat, les phases détectées sont bien identifiées aux fiches JCPDS n° 98-002-3846 et n° 00-46-0396.

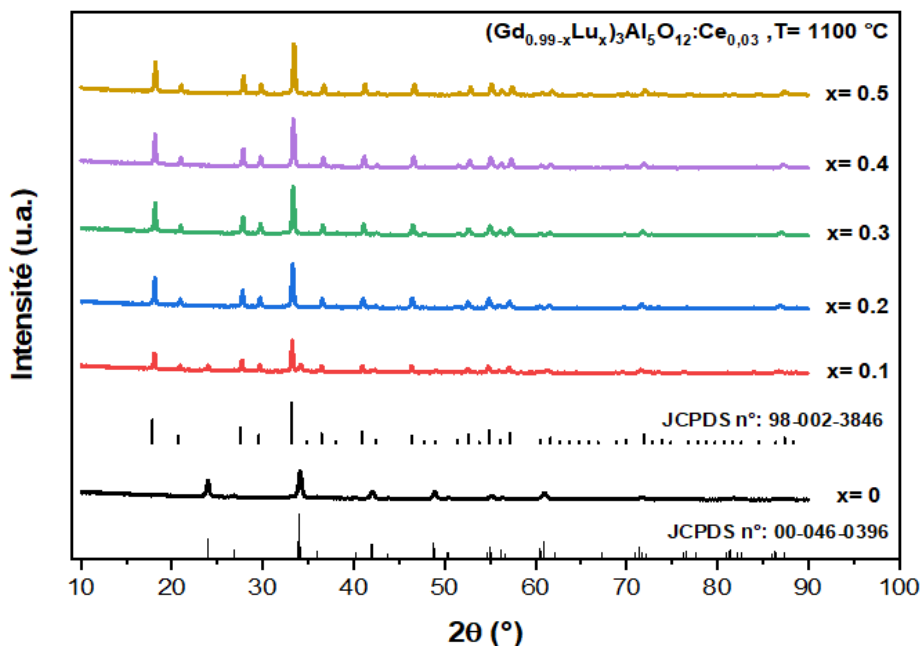


FIGURE 4.18 – Spectre DRX des nano-poudres $(\text{Gd}_{0.99-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ préparée à différentes teneur en Lu ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ et 0.5).

Comme le montre la figure 4.19, la phase grenat est présente avec un pourcentage de 85.79 % et la phase pérovskite avec 14.21 %. Pour $x \geq 0.2$, les pics de diffraction sont en bon accord avec ceux de la carte JCPDS 98-002-3846. Cela indique qu'une seule phase avec une structure grenat a été obtenue. Des résultats similaires ont été trouvés par Li et al. [20] lors de préparation des poudres $(\text{Gd}_{0.99-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec la méthode co-précipitation de carbonate à 1150 °C.

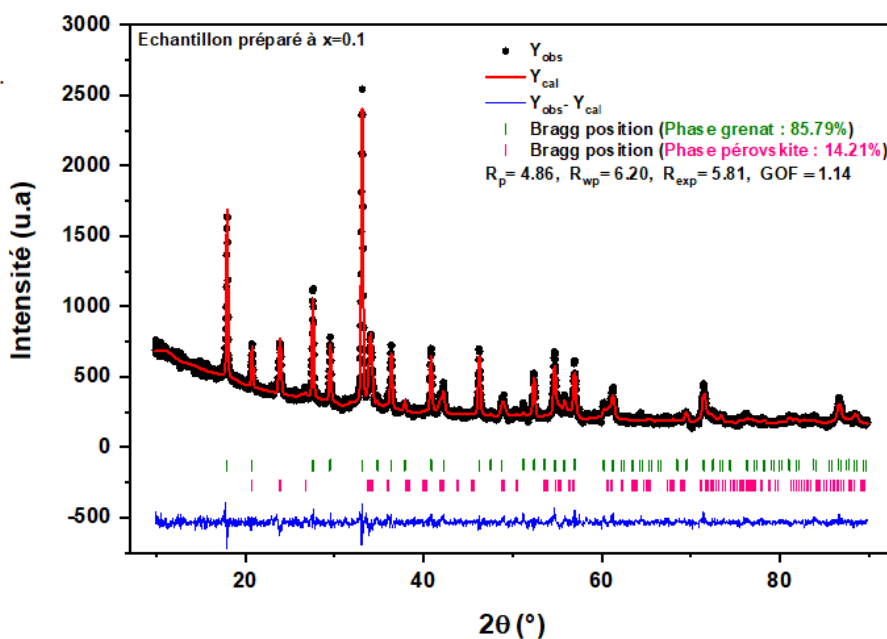


FIGURE 4.19 – Exemple d'un affinement Rietveld de la poudre préparée à $x=0.1$

La stabilisation de la matrice GAG par l'introduction d'ions Lu³⁺ peut être expliquée à partir de la structure cristalline du grenat. Comme les cations Gd³⁺ prennent les interstices dodécaédriques formés par les polyèdres Al – O [21, 22] et que les dodécaèdres ont une forme et une dimension géométrique fixe, il existe donc une taille critique pour les cations pénétrant ces espaces interstitiels. La substitution partielle du Gd³⁺ par Lu³⁺ avec un rayon ionique plus petit permet aux ions Lu³⁺ de prendre facilement leurs sites cristallographiques et de réduire la taille moyenne des cations Ln³⁺ (Ln³⁺ = Gd³⁺ et Lu³⁺) pour qu'elle soit proche de celle des grenats d'aluminates de terres rares stables comme le grenat Tb₃Al₅O₁₂. Le calcul fait par Shannon [23] indique que le remplacement de Gd³⁺ par 17 at.% de Lu³⁺ peut réduire la taille moyenne de Ln³⁺ à celle de Tb³⁺. Les pics DRX se décalent régulièrement vers des angles 2θ élevés avec l'augmentation de l'incorporation d'ions Lu³⁺, ce qui est bien claire pour le pic le plus intense (figure 4.20(a)), suggérant une maille cristalline progressivement contractée. Ce résultat est confirmé par la figure 4.20(b) qui présente l'évolution du paramètre de maille calculé par la méthode de Rietveld en fonction de la teneur en Lu³⁺.

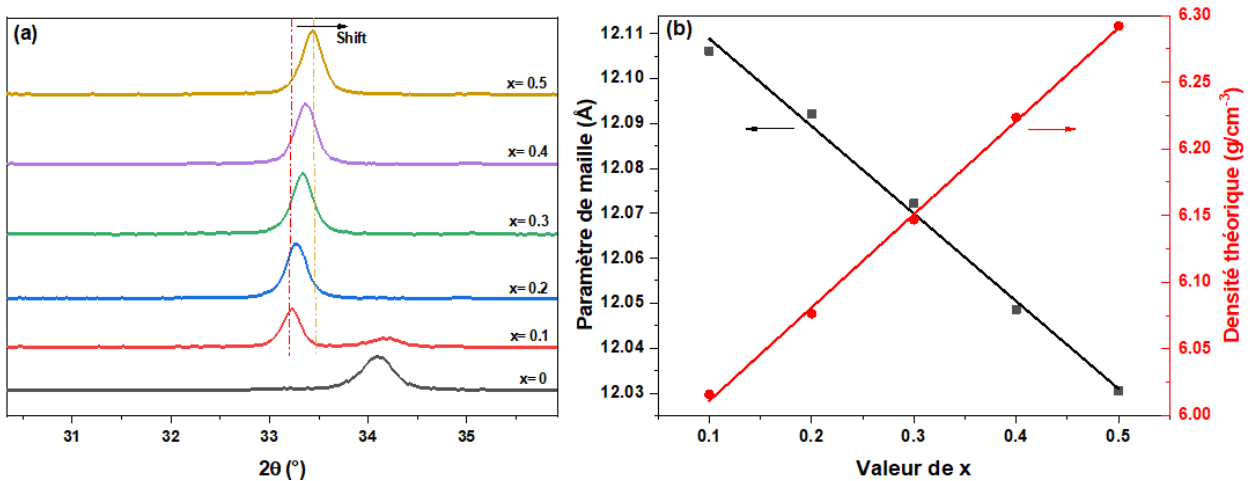


FIGURE 4.20 – (a). Décalage du pic le plus intense (420) en fonction de la teneur en Lu³⁺ et (b). l'évolution du paramètre de la maille ainsi que la densité théorique des nano-poudres (Gd_{0.99-x} Lu_x)₃ Al₅O₁₂ : Ce_{0.03}.

En effet, le paramètre de maille diminue linéairement de 12.106 à 12.030 Å lorsque la teneur en Lu³⁺ varie de x=0.1 à x=0.5 conformément à la loi de Vegard. Cela est dû au rayon ionique de Lu³⁺ qui est plus petit que celui de Gd³⁺, ce qui implique que des solutions solides homogènes ont déjà été formées. Cependant, la densité théorique (figure 4.20(b)) calculée à partir des paramètres de la maille augmente linéairement avec la teneur en Lu³⁺. Cette densité est supérieure à celle de GAG (5,97 g/cm⁻³) [24] et tend à se rapprocher de celle du LuAG (6,73 g cm⁻³). Des résultats similaires ont été rapportés par Li. et al dans leur étude sur la

stabilisation du composé Gd₃Al₅O₁₂ par l'introduction des ions de lutécium [22]. La structure stabilisée du grenat, l'augmentation du nombre atomique effectif et l'amélioration de la densité théorique font de GLAG : Ce un nouveau matériau prometteur de scintillation.

Le tableau ci-dessous résume les tailles de cristallites et les valeurs des contraintes déterminées à partir d'un affinement Rietveld.

TABLE 4.3 – Valeurs de la taille des cristallites ainsi que des contraintes des nano-poudres (Gd_{0.99-x} Lu_x)₃ Al₅O₁₂ : Ce_{0.03} à différents teneurs en Lu³⁺.

(Gd _{0.99-x} Lu _x) ₃ Al ₅ O ₁₂ : Ce _{0.03}	x=0.1	x=0.2	x=0.3	x=0.4	x=0.5
D_R (nm)	45.20	43.25	42.06	41.47	38.68
ε (%)	40.67	23.61	19.14	17.20	27.49

En effet, la taille des cristallites diminue de 45.20 nm à 38.68 nm en augmentant la proportion de Lu substituée de x=0.1 à x= 0.5, respectivement. La valeur maximale observée pour l'échantillon préparé à x=0.1 peut être expliquée par la présence de phase secondaire (GAP) qui se dépose au niveau des joints de grains et entrave davantage la croissance du cristal [25]. La valeur des contraintes a aussi diminué avec l'augmentation de la teneur en Lu. Cela est dû à l'amélioration de la phase grenat (phase pure), conséquence de la réduction de la densité de défauts avec la substitution d'ions Lu³⁺ à faible rayon ionique

4.2.1.3 Propriétés de luminescence

Les spectres de photoluminescence des échantillons (Gd_{0.99-x} Lu_x)₃ Al₅O₁₂ : Ce_{0.03} mesurés dans la gamme spectrale 200- 750 nm sont représentés dans la figure 4.21.

D'après la figure 4.21(a), une forte bande d'absorption du réseau hôte a été observée dans la gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 260 nm. Un pic d'absorption net avec une faible intensité centré à 279 nm est attribué à la transition ⁸S_{7/2} → ⁶I_{7/2} intra f – f des ions Gd³⁺ [26]. Deux bandes d'excitation centrées autour de 468 et 341 nm sont identifiées sur les spectres d'excitation. Ces bandes sont dues, respectivement, aux transitions de l'état fondamental 4f aux premier et deuxième niveaux d'énergie de configuration excités 5d des ions Ce³⁺ (4f → 5d₁, 5d₂), ce qui est en bon accord avec les observations rapportées dans la littérature [27, 28].

Les spectres d'émission (figure 4.21(b)) de ces échantillons possèdent sous une longueur d'excitation λ_{ex} = 470 nm une large bande et asymétrique entre 500 nm et 700 nm. Cette bande est caractéristique des transitions entre le niveau excité le plus bas 5d₁ vers les deux niveaux

$^2F_{5/2}, ^2F_{7/2}$ de la configuration de l'état fondamental 4f du Ce³⁺ dans la matrice GLAG. L'intensité de cette bande est affectée par la proportion de Lu substituée. En effet, elle augmente progressivement en fonction de la teneur en Lu³⁺ atteignant un maximum à $x=0.4$, puis elle diminue à $x=0.5$.

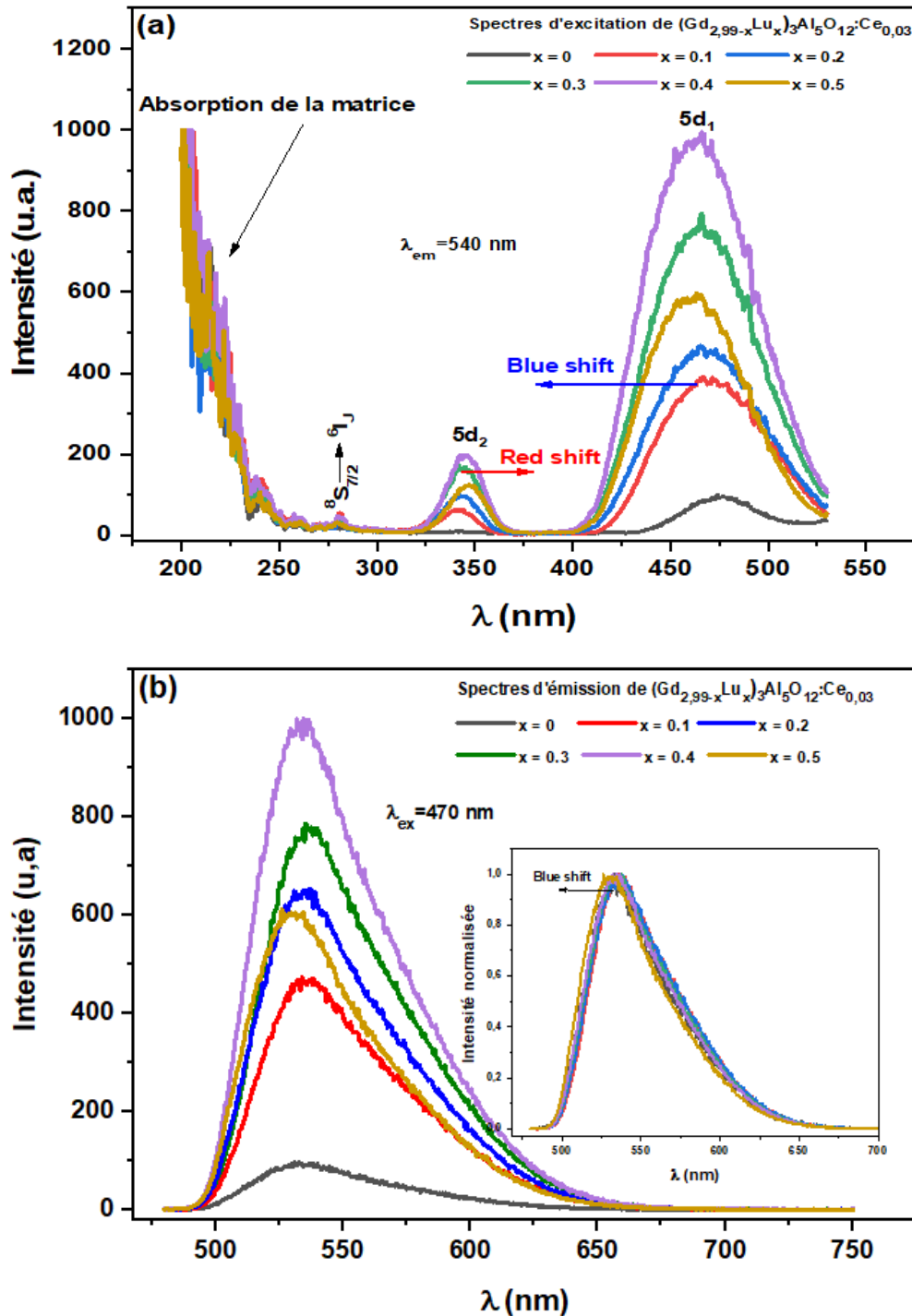


FIGURE 4.21 – Spectres de photoluminescence des nano-poudres $(Gd_{0.99-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}:Ce_{0.03}$ à différentes teneurs en Lu³⁺ (a)- Spectres d'excitation et (b)- Spectres d'émission.

Lorsque la teneur en Lu³⁺ augmente, la division du champ cristallin diminue. En effet, le

niveau excité 5d₂ se déplace vers une énergie plus faible, en même temps, le niveau 5d₁ se déplace vers des énergies plus élevées. Les états 5d se rapprochent de la BC et lui cèdent des électrons excités et par conséquent se désexcitent par voie non radiative, ce qui explique la diminution de l'intensité lumineuse à forte teneur en Lu³⁺ (x=0.5).

4.2.2 Effet de la substitution des ions Ga³⁺ dans la matrice GLAG : Ce³⁺

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à étudier la matrice Gd_{2.67}Lu_{0.3}Al_{5-x}Ga_xO₁₂ : Ce_{0.03} en fixant la concentration de Lu à 10 %. D'après les résultats trouvés précédemment, la matrice GAG est toujours instable et elle présente un mélange de deux phases grenat et pérovskite en substituant 10 % de Lu à 1100 °C. En se basant aussi sur des études déjà faites sur l'effet de Lu sur la matrice GAG, ce pourcentage a été suffisant pour stabiliser la matrice mais avec un traitement thermique de 1300 °C. Dans ce cas, nous allons étudier l'effet de la substitution des ions Ga³⁺ à faibles teneurs (0 ≤ x ≤ 1) sur la stabilité de la phase grenat et les propriétés de luminescence des nano-poudres Gd_{2.67}Lu_{0.3}Al_{5-x}Ga_xO₁₂ : Ce_{0.03} recuites à 1100 °C. Le protocole de synthèse utilisé est bien détaillé dans la section précédente (voir figure 4.17).

4.2.2.1 Etude structurale par DRX

Les spectres DRX de Gd_{2.67}Lu_{0.3}Al_{5-x}Ga_xO₁₂ : Ce_{0.03} sont présentés sur la Figure 4.22. Les nano-poudres préparées avec x=0 et x = 0.25 présentent un mélange de phase grenat (GAG) et pérovskite (GAP); correspondant bien aux fiches JCPDS n° 01-073-1371 et 00-046-0395, respectivement. Cependant, la présence de la phase GAP dans ces échantillons suggère que la teneur en Ga³⁺ n'est pas suffisante pour stabiliser la phase grenat à 1100 °C. Pour x ≥ 0,5, les phases sont complètement transformées en phase grenat pure à 1100 °C, dont les pics du spectre DRX sont indexés conformément à la fiche JCPDS n° 01-73-1371 et aucune autre phase secondaire n'a été observée. Ces résultats montrent que Gd_{2.67}Lu_{0.3}Al_{5-x}Ga_xO₁₂ : Ce_{0.03} ne peut être stable à 1100 °C que pour une teneur en Ga³⁺ supérieure ou égale à 0,5 (x ≥ 0,5 i.e ≥ 10 at. %). Un comportement similaire a été rapporté par Asami et al. [29] qui ont préparé des poudres de (Gd_yY_{3-y})(Al_{5-x}Ga_x)O₁₂ avec différentes teneurs en Ga (x = 0, 1, 2, 2.5, 3, 4 et 5); et différentes teneurs en Gd (y = 1, 2 et 3) dopées à 0,2 mol % Ce³⁺, 0,2 mol % Eu³⁺ par la réaction à l'état solide et recuites à 1600 °C pendant 10 h. Pour y = 3 et x = 1 à 5, une

seule phase cubique de la structure du grenat a été obtenue.

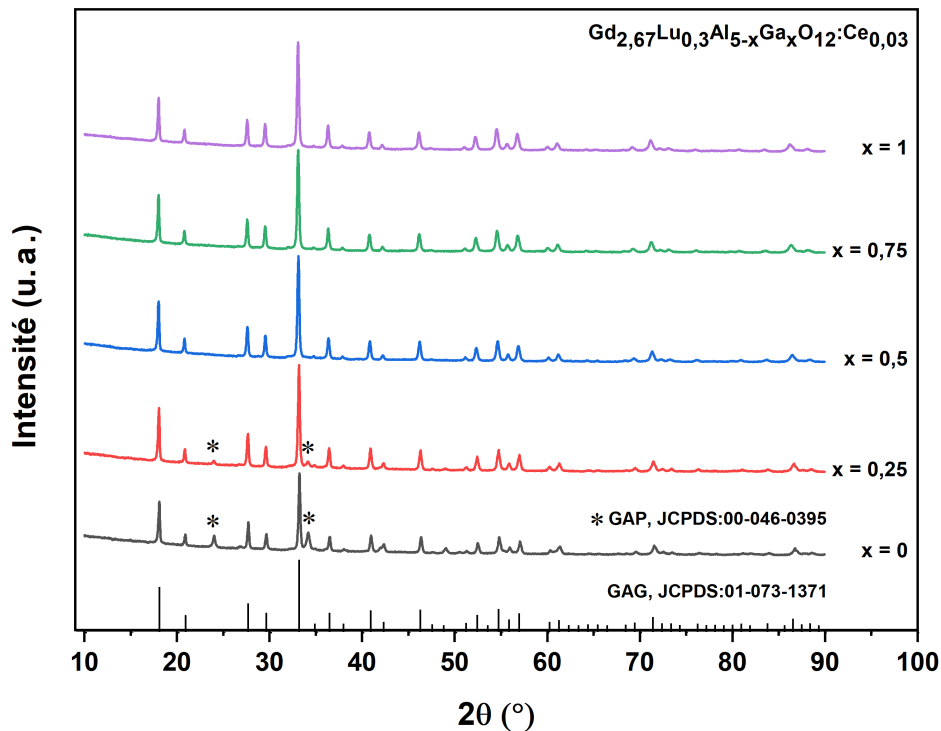


FIGURE 4.22 – Spectres DRX de $\text{Gd}_{2.67}\text{Lu}_{0.3}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ préparées avec différentes teneurs en Ga^{3+} et recuites à 1100 °C pendant 4 h.

Afin d'étudier les détails de la microstructure, un affinement Rietveld a été également effectué pour étudier l'effet de la teneur en Ga^{3+} sur la stabilité de la phase, la taille des cristallites (D_R), les micros-contraintes (ε), le paramètre de maille (a) et le volume de la maille (V). Les figures 4.23(a,b) montrent les résultats d'affinement des deux échantillons préparés à $x = 0$ et $x = 0,5$. Les facteurs de raffinement R (R_{exp} , R_p , R_{wp} et χ) de ces deux échantillons sont représentés dans les encarts de la figure 4.23. Les valeurs obtenues confirment un bon ajustement entre les spectres DRX observés et calculés. Le tableau 4.4 résume le pourcentage des phases et la valeur des paramètres structuraux en fonction de la teneur en Ga^{3+} déterminée par l'affinement Rietveld. D'après la figure 4.23 (a) et le tableau 4.4, on observe que la proportion de la phase pérovskite a diminué de 21,2 % à 6,2 % lorsque la teneur en Ga^{3+} a augmenté de $x = 0$ à $x = 0,25$. De plus, la seule phase obtenue est la phase grenat (100 %) pour $x \geq 0,5$ (figure 4.23 (b)). On constate que la taille des cristallites des échantillons n'est pas affectée par la teneur en Ga^{3+} (voir tableau 4.4). Elle varie de 66 nm à 69 nm lorsque x passe de 0 à 0,75. La plus petite taille ($D_R = 64$ nm) a été observée pour l'échantillon préparé à $x = 1$. Les

valeurs des micro-contraintes ont augmenté de 0,127 à 0,167 lorsque x varie de 0 à 0,75, cela peut être lié à la distorsion du réseau cristallin causée par la substitution des ions Ga³⁺ dans les sites Al³⁺. Cependant, une diminution de la valeur de la contrainte à x = 1 est observée, ceci est probablement dû à la diminution de la taille des cristallites de cet échantillon.

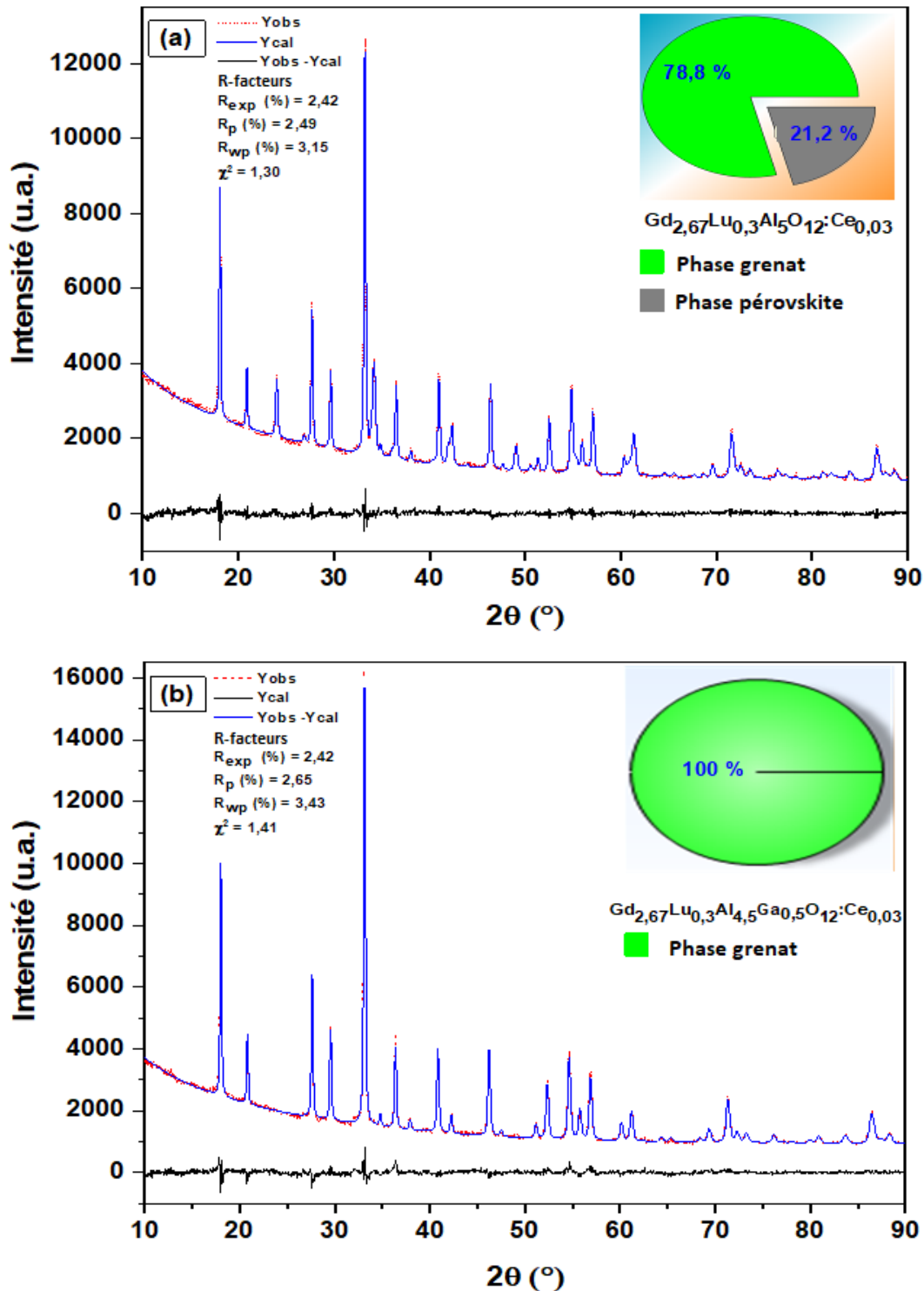


FIGURE 4.23 – Spectres DRX observés, calculés et différentiels du raffinement de Rietveld : (a) $Gd_{2.67}Lu_{0.3}Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$ pour x = 0, (b) $Gd_{2.67}Lu_{0.3}Al_{4.5}Ga_{0.5}O_{12} : Ce_{0.03}$ pour x = 0.5.

D'après le tableau 4.4, on observe que le paramètre et le volume de la maille sont significativement affectés par la teneur en Ga³⁺. Les valeurs obtenues sont proches de la fiche standard JCPDS n° 01-073-1371 ($a = 12,113 \text{ \AA}$, $V = 1777 \text{ \AA}^3$). Ces valeurs augmentent lorsque la teneur en Ga³⁺ augmente. Cela est dû au rayon ionique de Ga³⁺ qui est plus grand ($0,62 \text{ \AA}$) que celui de Al³⁺ ($0,53 \text{ \AA}$) [10]. Un comportement similaire a été rapporté dans plusieurs grenats multicomposants [30–32].

TABLE 4.4 – Paramètres structuraux des échantillons déterminés par la méthode de Rietveld.

Echantillons	Phase (%)		D_R (nm)	ε (%)	a (\AA)	V (\AA^3)
	Grenat	Pérovskite				
$x = 0 \text{ Ga}$	78.8	21.2	66	0.127	12.095	1769.448
$x = 0.25 \text{ Ga}$	93.8	6.2	67	0.151	12.108	1775.451
$x = 0.5 \text{ Ga}$	100	—	68	0.157	12.127	1783.495
$x = 0.75 \text{ Ga}$	100	—	69	0.167	12.142	1790.509
$x = 1 \text{ Ga}$	100	—	64	0.151	12.157	1796.809

4.2.3 Étude par FTIR

L'analyse FTIR a été utilisée pour suivre l'évolution des espèces organiques et attribuer les vibrations du réseau dans les échantillons synthétisés en fonction de la teneur en Ga³⁺. Les spectres FTIR de $\text{Gd}_{2.67}\text{Lu}_{0.3}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ sont représentés sur la figure 4.24.

De nombreuses bandes sont observées dans la région allant de 400 à 800 cm^{-1} , qui sont attribuées aux vibrations des molécules métal-oxygène (M–O) dans les réseaux étudiés. Le tableau 4.5 résume les fréquences totales observées de chaque échantillon. Les fréquences détectées pour l'échantillon préparé à $x = 0$ concordent parfaitement avec celles obtenues par Papagelis et al. [33]. D'après le tableau 4.5, on remarque qu'en augmentant la teneur en Ga³⁺, le spectre IR présente plus de bandes telles que celles observées à 627 cm^{-1} pour l'échantillon synthétisé à $x = 0,5$ et $669, 629, 618$ et à 581 cm^{-1} pour l'échantillon préparé à $x = 1$. Ces fréquences peuvent être causées par des vibrations Ga–O. De plus, l'augmentation de la teneur en Ga a provoqué un décalage de toutes les bandes vers des énergies plus basses. Ce décalage peut s'expliquer par le rayon ionique du Ga, qui est plus grand que celui de l'Al. Une autre bande centrée à 1646 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement des liaisons C–O. Les pics à 2850 cm^{-1} et 2920 cm^{-1} peuvent être respectivement attribués aux vibrations $-\text{CH}_3-$ et $-\text{CH}_2-$; tandis que de

larges bandes observées vers 3450 cm⁻¹ sont associées aux groupements anioniques OH issus des molécules d'eau absorbées par le KBr lors de la préparation de pastilles [34].

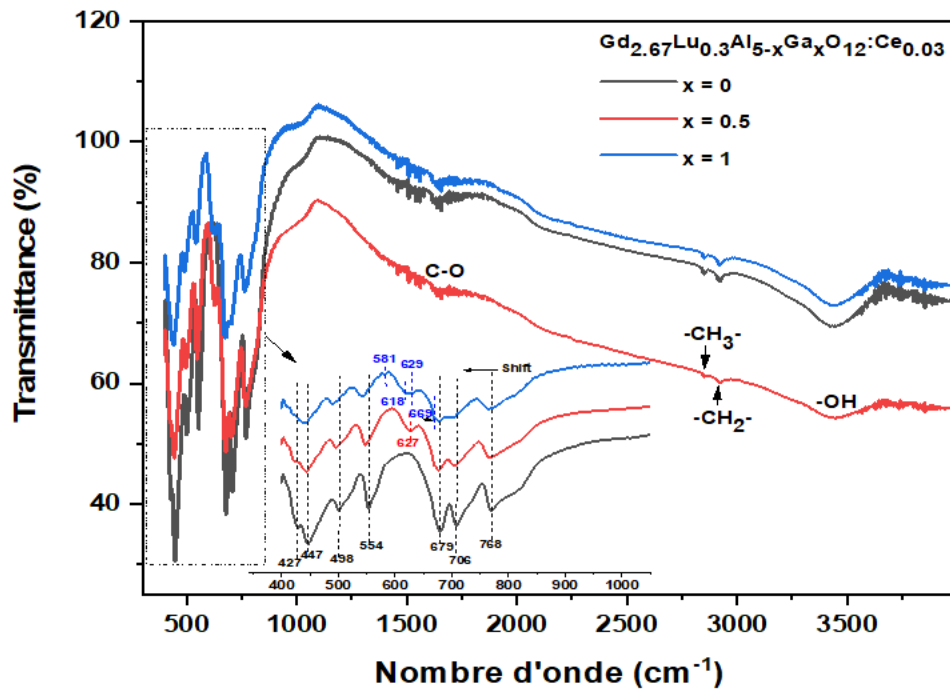


FIGURE 4.24 – Spectres FTIR des nano-poudres préparées avec différentes teneurs en Ga ($x = 0, 0.5$ et 1).

TABLE 4.5 – Fréquences des bandes M-O observées dans les spectres FTIR pour les échantillons préparés à $x = 0, 0,5$ et 1 .

	$\text{Gd}_{2.67}\text{Lu}_{0.3}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$		
	$x=0$	$x = 0.5$	$x = 1$
$\gamma(\text{cm}^{-1})$	768	766	764
	706	704	701
	679	677	676
	—	—	669
	—	627	629
	—	—	618
	—	—	581
	554	548	543
	498	496	490
	447	443	442
	427	420	420

4.2.3.1 Morphologie des particules et analyse EDS

Les micrographies par MEB et l'analyse EDS de nano-poudres $Gd_{2.67}Lu_{0.3}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0.03}$ recuites à 1100 °C dans l'air pendant 4 h sont présentées sur la figure 4.25. Selon cette figure, une morphologie sous forme de plaques poreuses a été observée pour tous les échantillons préparés. La taille moyenne des pores a diminué de 824 à 129 nm lorsqu'on varie la teneur en Ga³⁺ de $x = 0$ à $x = 1$ (voir les encarts des figures 4.25 (a,c,e)).

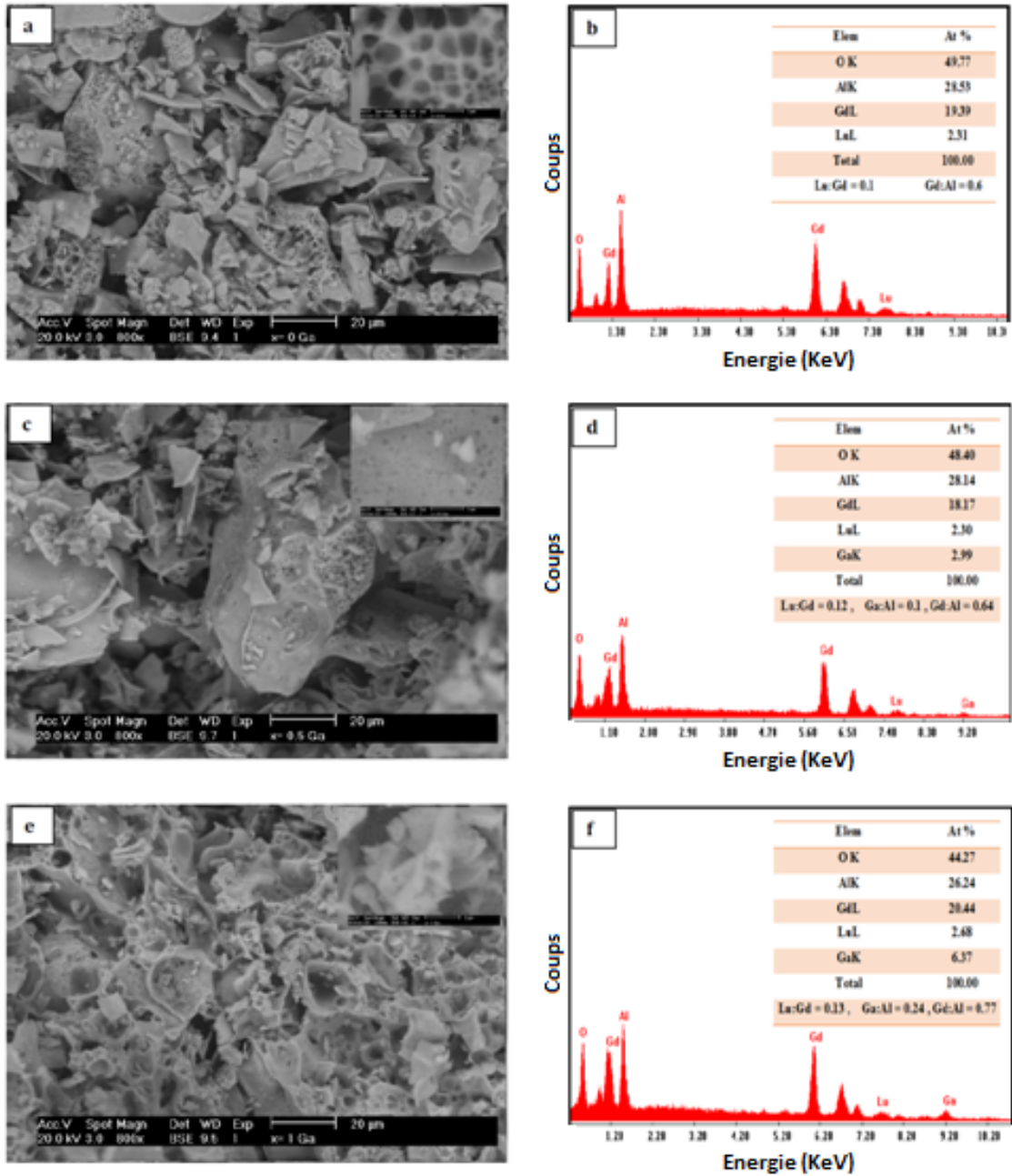


FIGURE 4.25 – Analyse MEB et EDS des nano-poudres $Gd_{2.67}Lu_{0.3}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0.03}$ synthétisées avec différentes teneurs en Ga : (a,b) : $x = 0$, (c,d) : $x = 0,5$ et (e,f) : $x = 1$.

L'analyse EDS a été utilisée afin d'étudier la composition chimique des poudres préparées. La figure 4.25 (b) montre le spectre de l'échantillon préparé avec $x = 0$. Les signaux de Gd, Lu, Al et O sont détectés dans cet échantillon. De plus, le rapport atomique Lu :Gd et Gd :Al a été évalué à 0,1 et 0,6 respectivement, ce qui est très proche du rapport atomique théorique de la phase grenat $\text{Gd}_{2,67}\text{Lu}_{0,3}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0,03}$ (0,1 pour Lu : Gd et 0,6 pour Gd : Al). L'analyse EDS de l'échantillon préparé avec $x = 0,5$ est donnée sur la figure 4.25 (d). Des atomes de Gd, Lu, Ga, Al et O ont été trouvés dans l'échantillon préparé avec un rapport stœchiométrique approprié (voir les valeurs des encarts de la figure 4.25 (d)). De plus, tous les éléments détectés dans le spectre EDS (Figure 4.25(f)) sont caractéristiques du réseau $\text{Gd}_{2,67}\text{Lu}_{0,3}\text{Al}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0,03}$ et aucun autre élément n'est observé, ce qui confirme la pureté des poudres synthétisées.

4.2.3.2 Étude de photoluminescence

La figure 4.26 montre les spectres d'excitation à température ambiante des nano-poudres $\text{Gd}_{2,67}\text{Lu}_{0,3}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0,03}$ à $\lambda_{em} = 450$ nm. On observe que les spectres d'excitation de tous les échantillons ont un profil similaire, à l'exception de la position et de l'intensité des bandes observées. Les attributions de toutes les bandes ont été déjà présentées dans la section précédente (voir section 4.2.1.3).

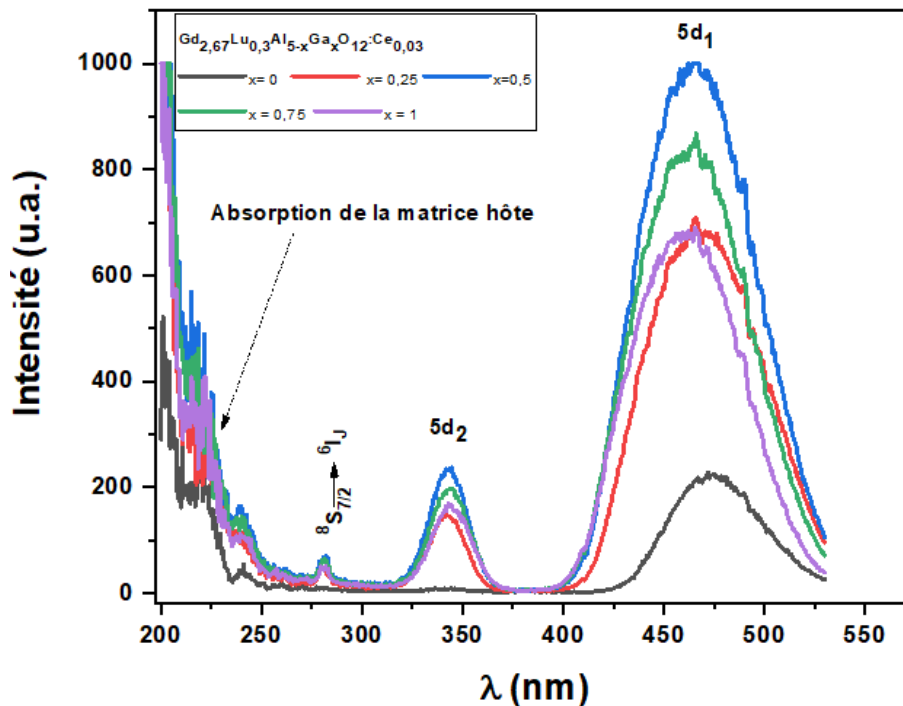


FIGURE 4.26 – Spectres d'excitation des nano-poudres $\text{Gd}_{2,67}\text{Lu}_{0,3}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0,03}$ préparées avec différentes teneurs en Ga.

Afin d'étudier l'influence de la teneur en Ga sur le décalage des niveaux 5d₁ et 5d₂, les intensités normalisées de ces bandes sont présentées sur les figures 4.27 (a) et (b).

Lorsque la teneur en Ga³⁺ a augmenté (valeurs x), la bande d'excitation 5d₁ de Ce³⁺ s'est déplacée vers une énergie supérieure (Blue shift) et la bande 5d₂ est décalée vers une énergie inférieure (Red shift), ce qui implique une diminution de la division du champ cristallin et un déplacement du centre de gravité (GC) vers une énergie plus élevée des états excités 5d de Ce³⁺. Un comportement similaire a été rapporté dans de nombreux grenats multi-composants tels que Gd₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂, Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ et Lu₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ [35–37].

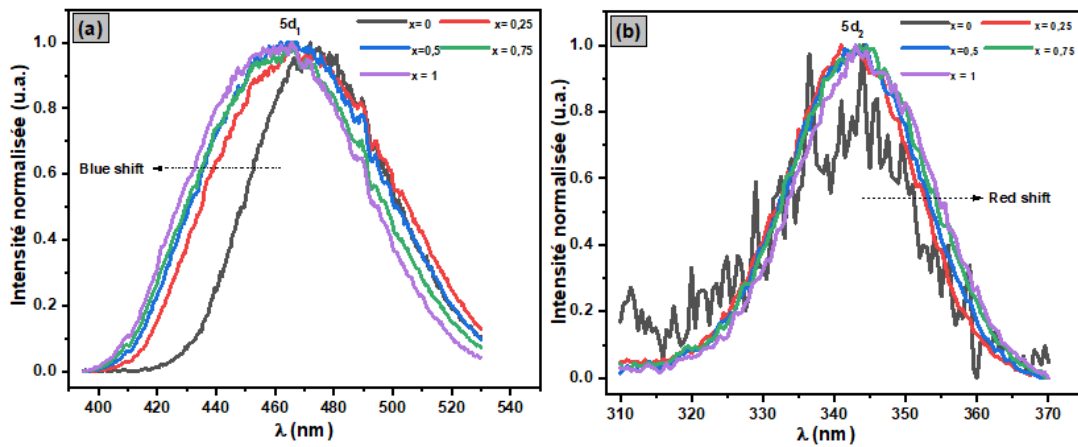


FIGURE 4.27 – Spectres d'excitation normalisés : (a) décalage vers le bleu du niveau 5d₁ (Blue shift), (b) décalage vers le rouge du niveau 5d₂ (Red shift)

Les spectres d'émission à température ambiante des échantillons étudiés sous une excitation $\lambda_{ex} = 450$ nm sont illustrés sur la figure 4.28. Pour tous les échantillons, une large bande d'émission caractéristique centrée à 525 nm peut être clairement attribuée à la transition 5d→4f des ions Ce³⁺ [38]. A noter, un léger décalage vers le bleu (blue shift) dans l'émission de Ce³⁺ dans la phase grenat (voir l'encart de la figure 4.28) avec l'augmentation de la teneur en Ga³⁺ en raison de la réduction de l'intensité du champ cristallin, ce qui est en accord avec les travaux de Fu et al. [35].

De plus, l'intensité de luminescence de ces échantillons s'avère être fortement influencée par la variation de la teneur en Ga³⁺. L'intensité d'émission augmente lorsque la teneur en Ga³⁺ varie de $x = 0$ à 0,25, atteignant un maximum à $x = 0,5$, puis diminue pour les échantillons synthétisés à $x = 0,75$ et 1. L'amélioration significative de l'intensité d'émission observée pour l'échantillon préparé à $x = 0,25$ par rapport à celui sans Ga³⁺ ($x = 0$), est probablement lié à un pourcentage réduit de la phase pérovskite (voir tableau 4.4). L'émission la plus intense est

enregistrée pour l'échantillon préparé avec $x = 0,5$, ceci s'explique par la pureté de la phase grenat de cet échantillon. Il est à noter que l'augmentation de la teneur en Ga³⁺ ($x = 0,75$ et 1) a entraîné une réduction significative de l'intensité de l'émission. Comme la structure du grenat est stable à cette teneur, ce résultat est donc une conséquence du rétrécissement de la bande interdite dû à la substitution de Ga³⁺. Ainsi, le niveau 5d le plus bas se rapproche de la bande de conduction (BC) conduisant à une augmentation de la probabilité d'ionisation thermique et donc, à une diminution de l'intensité d'émission.

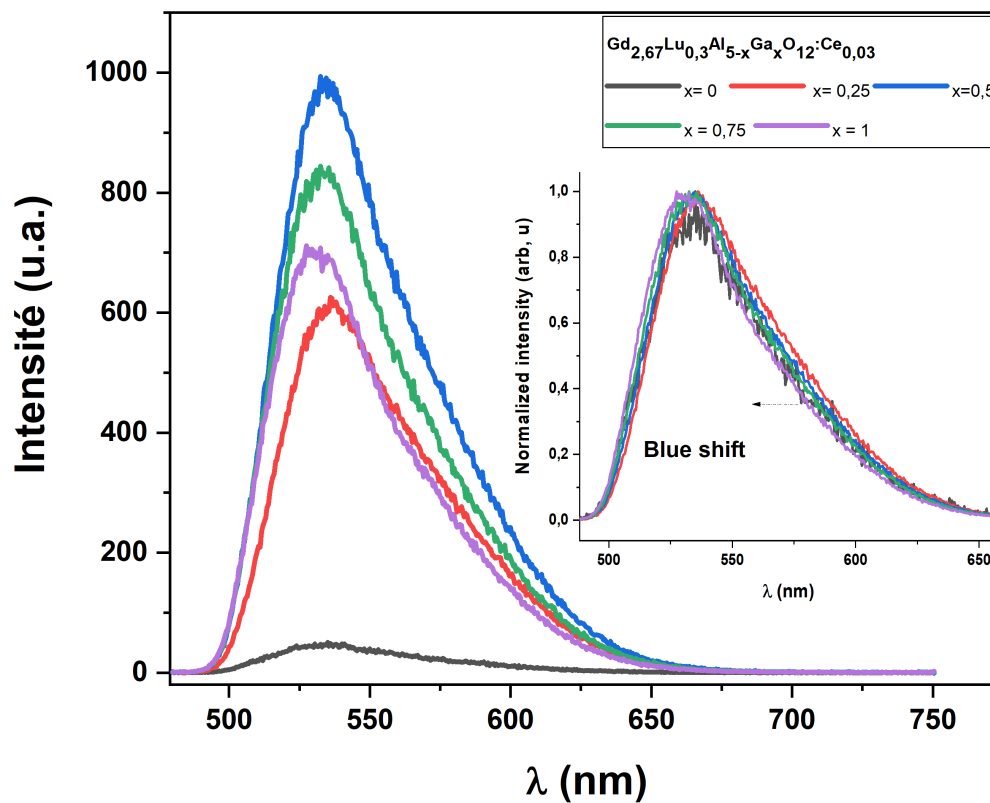


FIGURE 4.28 – Spectres d'émission des nano-poudres $Gd_{2,67}Lu_{0,3}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0,03}$ préparées avec différentes teneurs en Ga.

Conclusion

Dans ce chapitre, l'effet de la substitution d'ions Lu³⁺, d'ions Y³⁺ et d'ions Ga³⁺ dans la matrice GAG sur la stabilisation de la phase grenat, ainsi que le traitement thermique ont été étudiés. Les résultats de l'étude structurale par DRX et spectroscopique par photoluminescence ont confirmé que la substitution à 20% d'ions Lu³⁺ et/ou à 50 % d'ions Y³⁺ aux ions Gd³⁺ dans

la matrice GAG procure une phase grenat pur après un traitement thermique à 1100° C.

Toutefois, pour de basses teneurs en ions Lu³⁺ (< x=0.2) et en ions Y³⁺(< x=0.5), d'autres phases secondaires apparaissent et d'après nos observations, le degré de cristallinité s'améliore à haute température de recuit avec la diminution des défauts de surface. En effet, pour une teneur de x=0.2 en ions Y³⁺, la phase grenat est obtenue après un traitement thermique à 1300 °C, des résultats qui sont en bon accord avec ceux de la littérature.

Dans le but de stabiliser toujours la phase à faibles teneurs en Lu³⁺(x=0.1) et à basse température (1100 °C), la substitution d'ions Ga³⁺ aux ions Al³⁺ dans la matrice GLAG a été étudié. Nos résultats ont montré une phase grenat et une forte luminescence pour une teneur de 10 % de Ga³⁺ ; au-delà de ce taux de substitution nos observations montrent une décroissance de la luminescence malgré la stabilisation de la phase. Ceci est dû aux processus non radiatif qui peuvent se déclencher à savoir l'auto-ionisation et l'ionisation thermique avec le rétrécissement de la bande interdite et le déplacement des états excités 5d.

Références

- [1] A.H. Wako, F.B. Dejene, H.C. Swart, Effect of Ga^{3+} and Gd^{3+} ions substitution on the structural and optical properties of Ce^{3+} doped yttrium aluminium garnet phosphor nanoparticles, *Lumin.* 31 (2016) 1313–1320.
- [2] Y. Tratsiak, Y. Bokshits, M. Korjik, G. Tamulaitis, E. Trusova, A. Vaitkevicius, Garnet based complex substituted glass ceramic materials, *Radiat. Meas.* 122 (2019) 97–100.
- [3] Z. Sun, Z. Chen, M. Wang, B. Lu, Production and optical properties of Ce^{3+} activated and Lu^{3+} stabilized transparent gadolinium aluminate garnet ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 809–818.
- [4] S. Uysal Satilmis, A. Ege, M. Ayvacikli, A. Khatab, E. Ekdal, E.J. Popovici, M. Henini, N. Can, Luminescence characterization of cerium doped yttrium gadolinium aluminate phosphors, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1921–1925.
- [5] W. Zhang, X. Liua, Q. Li, H. Tang, J. Xie, Z. Wang, C. Wang, L. Jiang, X. Zhang, Excellent thermal stability of phosphor for optical storage, *J. Alloys. Compd.* 880 (2021) 160220.
- [6] J.M. Ogieglo, A.K.A. Zych, T.J.A. Meijerink, C. Ronda, Luminescence and luminescence quenching in $\text{Gd}_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}$ scintillators doped with Ce^{3+} , *J. Phys. Chem.* 117 (2013) 2479–2484.
- [7] K. Li, G. Shuca, H. Guangyan, Z. Jilin, Relationship between crystal structure and luminescence properties of $(\text{Y}_{0.96-x}\text{Ln}_x\text{Ce}_{0.04})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Lu}$) phosphors, *J. Rare Earths* 25 (2007) 692–696.
- [8] Y.D. Huh, Y.-S. Cho, Y.R. Do, The optical properties of $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_{3-z}(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_z$ phosphors for white LED, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 10 (2002) 1435.

- [9] C.C. Chiang, M.S. Tsai, M.H. Hon, Preparation of Cerium-Activated GAG Phosphor Powders Influence of Co-doping on Crystallinity and Luminescent Properties, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (10)J326-J329 (2007).
- [10] T. Gotoh, M. Jeem, L. Zhang, N. Okinaka, S. Watanabe, Synthesis of yellow persistent phosphor garnet by mixed fuel solution combustion synthesis and its characteristic, *J. Phys. Chem. Solids*, 142 (2020) 109436
- [11] R.R. Prabhu, M.A. Khadar, Study of optical phonon modes of CdS nanoparticles using Raman spectroscopy, *Bull. Mater. Sci.* 31 (2008) 511.
- [12] F. Gu, S.F. Wang, M.K. Lu, et al., Photoluminescence properties of SnO nanoparticles synthesized by sol gel method, *J. Phys. Chem. B* 108 (24) (2004) 8119.
- [13] Q. Jiang, L.H. Liang, D.S. Zhao, Lattice contraction and surface stress of fcc nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* 105 (27) (2001) 6275.
- [14] A. Boukerika, L. Guerbous, Annealing effects on structural and luminescence properties of red Eu^{3+} -doped Y_2O_3 nanophosphors prepared by sol-gel method, *J. Lumin.* 145 (2014) 148–153.
- [15] S. Ma, B. Liu, B. Cao, J. Li, Z. Liu, Study on synthesis and luminescent properties of Mn^{4+} doped $(\text{Gd},\text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphor, *Opt. Mater.* 102 (2020) 109815.
- [16] M. Korzhik, V. Alenkov, O. Buzano et al., Nanoengineered $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ Scintillation Materials with Disordered Garnet Structure for Novel Detectors of Ionizing Radiation, *Cryst. Res. Technol.* 54(4) (2019) 1800172.
- [17] Z. Dai, V. Boiko, K. Grzeszkiewicz, M. Markowska, F. Ursi, J. Holsa, M.L. Saladino, D. Hreniak, Effect of annealing temperature on persistent luminescence of $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ co-doped with Ce^{3+} and Pr^{3+} , *Opt. Mater.* 111 (2021) 110522.
- [18] P. Liu, Y. Liu, C. Cui, L. Wang, J. Qiao, P. Huang, Q. Shi, Y. Tian, H. Jiang, J. Jiang, Enhanced luminescence and afterglow by heat-treatment in reducing atmosphere to synthesize the $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ persistent phosphor for AC-LEDs, *J. Alloys Compd.* 731 (2018) 389-396.
- [19] J.Y. Park, H. C. Jung, G. S. R. Raju, B. K. Moona, J. H. Jeong, S..M. Son, J. H. Kim, Sintering temperature effect on structural and luminescence properties of 10 mol% Y substituted $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ phosphors, *Opt. Mater.* 32 (2009) 293–296

- [20] J.K. Li, J.G. Li, et al., Gadolinium aluminate garnet ($\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) : crystal structure stabilization via lutetium doping and properties of the $(\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ solid solutions ($x=0-0.5$), *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 931-936.
- [21] K. R. Brown , D.A. Bonnell, Segregation in yttrium aluminum garnet : experimental determination, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, (1999) 2423.
- [22] Y. N. Xu, W. Y. Ching, Electronic Structure of Yttrium Aluminum Garnet , *Phys. Rev. B.* 59 (16) (1999) 10530–5.
- [23] R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751– 67.
- [24] J. Li, J.G. Li, X. Li, X. Sun, $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ codoping of Lu^{3+} stabilized $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ for tunable photoluminescence via efficient energy transfer, *J. Alloys Compd.* 670 (2016) 161-169.
- [25] M. Basavad, H. Shokrollahi, H. Ahmadvand, S.M. Arab, Structural, magnetic and magneto-optical properties of the bulk and thin film synthesized cerium and praseodymium doped yttrium iron garnet, *Ceram. Int.* 46 (8) (2020) 12015– 12022.
- [26] Y.H. Li, G.Y. Hong, Synthesis and luminescence properties of nanocrystalline Gd_2O_3 : Eu^{3+} by combustion process, *J. Lumin.* 124(2) (2007) 297-301
- [27] A. Birkel, K.A. Denault, N.C. George, C.E. Doll, B. Hery, A.A. Mikhailovsky, C.S. Birkel, B. C. Hong , R. Seshadri, Rapid microwave preparation of highly efficient Ce^{3+} -substituted garnet phosphors for solid state white lighting, *Chem. Mater.* 24(6) (2012) 1198- 1204.
- [28] X.B. Su, K. Zhang, Q. Lin, H. M. Zhong, Y. Shi , Y. B. Pan, Combinatorial optimization of yellow phosphors as precursors for ceramic scintillators, *ACS Comb. Sci.* 13 (2011) 79-83.
- [29] K. Asami, J. Ueda, M. Kitaura, S. Tanabe, Investigation of luminescence quenching and persistent luminescence in Ce^{3+} doped $(\text{Gd},\text{Y})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}$ garnet using vacuum referred binding energy diagram, *J. Lumin.* 198 (2018) 418–426.
- [30] R. Xiang, X. Liang, Q. Xi, Z. Yuan, C. Chen, W. Xiang, A chromaticity-tunable white LED by screen-printing red phosphor coating on PiG plates, *Ceram. Int.* 42 (2016) 19285–19291.
- [31] V. Gorbenko, Y. Zorenko, T. Zorenko, et al., Luminescent and scintillation properties of the Pr^{3+} doped single crystalline films of $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ garnet, *Radiat. Meas.* 90 (2016) 183–187.

- [32] Z. Song, Z. Wang, L. He, R. Zhang, X. Liu, Z. Xia, W.T. Geng, Q. Liu, After-glow, luminescent thermal quenching, and energy band structure of Ce-doped yttrium aluminum-gallium garnets, *J. Lumin.* 192 (2017) 1278–1287.
- [33] K. Papagelis, S. Ves, Infrared spectroscopy and lattice dynamical calculations of $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystals, *J. Phys. Chem. Solid.* 64 (2003) 599–605.
- [34] A. Boukerika, L. Guerbous, M. Belamri, Effect of different annealing atmospheres on the structural and luminescence properties of Ce doped YAG phosphors synthesized by sol-gel method, *Optik* 127 (2016) 5235–5239.
- [35] S. Fu, J. Tan, X. Bai, S. Yang, L. You, Z. Du, Effect of Al/Ga substitution on the structural and luminescence properties of $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ phosphors, *Opt. Mater.* 75 (2018) 619–625.
- [36] J. Ueda, S. Tanabe, Review of luminescent properties of Ce^{3+} -doped garnet phosphors : new insight into the effect of crystal and electronic structure, *Opt. Mater.* X. 1 (2019) 100018.
- [37] K. Bartosiewicz, V. Babin, K. Kamada, A. Yoshikawa, S. Kurosawa, A. Beitlerova, R. Kucerkova, M. Nikl, Y. Zorenko, Ga for Al substitution effects on the garnet phase stability and luminescence properties of $\text{Gd}_3\text{Ga}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12} : \text{Ce}$ single crystals, *J. Lumin.* 216 (2019) 116724.
- [38] M. Kitaura, A. Sato, K. Kamada, S. Kurosawa, A. Ohnishi, M. Sasaki, K. Hara, Photoluminescence studies on energy transfer processes in cerium-doped $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ crystals, *Opt. Mater.* 41 (2015) 45–48.

Chapitre 5

Application des poudres élaborées à la détection des rayonnements gamma

Introduction

La recherche de nouveaux scintillateurs met en œuvre deux stratégies. La première est l'amélioration des propriétés de matériaux déjà connus, ce qui nécessite en général une bonne compréhension du mécanisme de scintillation et la deuxième s'agit de la conception de nouveaux matériaux à partir de considérations théoriques. Les matériaux dopés au cérium sont une illustration de cette seconde stratégie, en raison des excellentes propriétés du cérium en tant qu'activateur comme nous le verrons par la suite. Dans cette étude, notre objectif est d'évaluer les propriétés de scintillation de différents matériaux déjà synthétisés à base de gadolinium et dopés cérium (Ce^{3+}). Les expériences ont été donc réalisées au Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB), département Mesure et Détection. Ce chapitre présente tout d'abord la démarche suivie pour le choix des composés et décrit par la suite les dispositifs expérimentaux développés pour l'étude des caractéristiques propres aux matériaux scintillateurs à savoir ; le rendement de scintillation, la résolution en énergie et le déclin de scintillation.

5.1 Choix des échantillons

Afin d'élucider l'effet des paramètres de synthèse étudiés précédemment sur les propriétés optiques et aussi identifier les composés intéressants pour la scintillation, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques de huit (08) échantillons de différentes compositions chimiques.

Ces échantillons ont été choisis en se basant sur les résultats de la diffraction des rayons X et de la photoluminescence développés aux chapitres 3 et 4. Les échantillons choisis possèdent donc une phase grenat stable (pure) avec une forte intensité lumineuse.

Le tableau 5.1 regroupe la composition chimique, le paramètre fixé durant la synthèse ainsi que la température de recuit de chaque échantillon étudié.

TABLE 5.1 – Ensemble des échantillons choisis.

Echantillons	Paramètres variés	Température de recuit (°C)
$\text{Gd}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$	Effet de Ga^{3+} ($x=3$)	1300
$(\text{Gd}_{0.97-x}\text{Y}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$	Effet de Y^{3+} ($x=0.5$)	1100
$\text{Gd}_{2.37}\text{Y}_{0.6}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$	Effet de température	1300
$\text{Gd}_{2.37}\text{Y}_{0.6}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$	Effet de température	1500
$(\text{Gd}_{0.97-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$	Effet de Lu^{3+} ($x=0.2$)	1100
$(\text{Gd}_{0.97-x}\text{Lu}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$	Effet de Lu^{3+} ($x=0.4$)	1100
$\text{Gd}_{2.67}\text{Lu}_{0.3}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$	Effet de Ga^{3+} ($x=0.5$)	1100
$\text{Gd}_{2.67}\text{Lu}_{0.3}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$	Effet de Ga^{3+} ($x=1$)	1100

5.2 Préparation des échantillons détecteurs

Les échantillons utilisés comme détecteurs dans cette application ont été développés sur la base des poudres déjà préparées (voir chapitre 3 et 4). La poudre a été déposée sur un substrat de feuille de Mylar transparente avec des dimensions de 20 mm × 15 mm. Afin de fixer la poudre et obtenir une distribution homogène, l'éthanol pur a été étalé sur le substrat de Mylar avant le dépôt. Par la suite, le substrat est placé avec soin dans un moule approprié qui permet de façonner la poudre et d'obtenir un échantillon détecteur avec une épaisseur de 1 mm. Une légère pression a été appliquée afin de répartir et compacter plus la poudre sur le substrat. Cette épaisseur optimale a été désignée en se basant sur une étude déjà faite sur des scintillateurs $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés Ce^{3+} à différentes épaisseurs [1]. Une fois la poudre fixée, l'échantillon est retiré du moule avec précautions pour éviter toute perturbation. La face opposée est ensuite recouverte avec une feuille de Mylar aluminé ; utilisée comme réflecteur pour empêcher la perte de lumière et les côtés de l'échantillon ont été aussi enveloppés par une feuille d'aluminium afin de le protéger des interférences extérieures. L'échantillon obtenu ressemble donc à un film mince et la face recouverte de Mylar transparent est la face couplée à la fenêtre du tube

photomultiplicateur pendant les mesures expérimentales. La figure 5.1 illustre la photographie du produit final conçu.

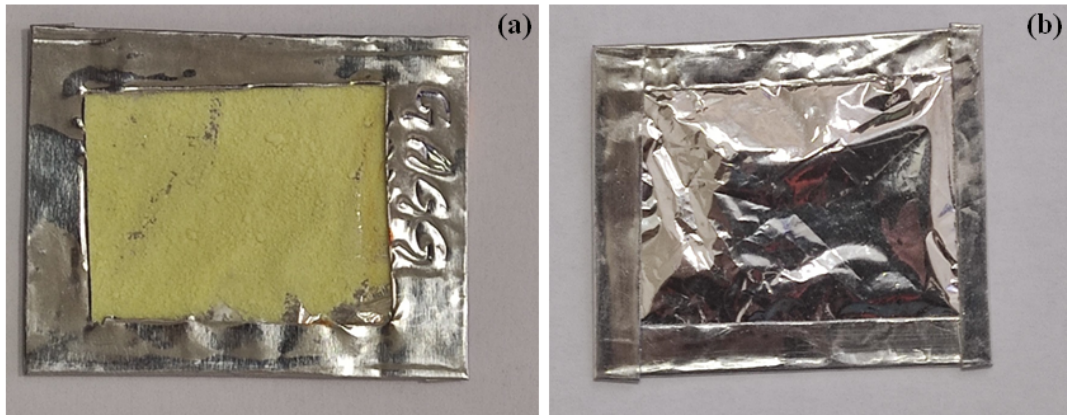


FIGURE 5.1 – Photographie de d'un échantillon détecteur conçu (a) face de Mylar transparent et (b) face de Mylar aluminé

5.3 Mesure des propriétés de scintillation

Un bon scintillateur doit répondre à plusieurs caractéristiques de scintillation telle que : un rendement de scintillation élevé, une faible résolution énergétique, un temps de vie rapide et un fort pouvoir d'absorption...etc. Comme aucun matériau scintillateur ne peut réunir toutes ces qualités, certaines caractéristiques de scintillation sont donc privilégiées par rapport aux autres selon l'application visée.

5.3.1 Rendement de scintillation et résolution énergétique

Le rendement lumineux et la résolution énergétique ont été déterminés par l'expérience de "pulse height" [1,2] disponible au CRNB. Cette mesure permet de compter directement le nombre de photons émis par le scintillateur après interaction avec des rayons γ . Les photons sont détectés par un photomultiplicateur (PM). Le spectre d'une mesure "pulse height" est un histogramme dont le nombre d'événements de même intensité I_p est comptabilisé au niveau du canal numéroté I_p

5.3.1.1 Système de Mesure

Le montage expérimental mis au point pour la mesure du rendement lumineux et la résolution en énergie est schématisé sur la Figure 5.2. L'échantillon scintillant, couplé optiquement au

photomultiplicateur(PMT) GDB-44F est excité par un rayonnement γ d'une source ^{137}Cs (662 keV). Le photomultiplicateur a la propriété de capter la lumière émise et la convertir en signal électrique. Il est essentiellement composé d'une photocathode, de dynodes, d'une anode et d'une embase électronique permettant l'alimentation des différentes parties et la pré-amplification du signal. Les photons émis par le scintillateur sont donc collectés au niveau de la photocathode et convertis en photoélectrons de faible énergie. Comme la lumière est émise sous forme de pulse, les photoélectrons sont également émis sous forme d'un pulse de durée identique. Dans le même pulse, seulement quelques centaines de photoélectrons sont impliqués (faible charge). Donc, il est nécessaire d'augmenter leur nombre à travers les dynodes afin de générer un signal électrique au niveau de l'anode. Les photoélectrons sont accélérés entre les dynodes par l'application d'un champ électrique. Quand un de ces électrons frappe une dynode, plusieurs électrons peuvent alors s'échapper de cette dynode. Ces électrons sont ensuite accélérés jusqu'à la dynode suivante. En réitérant ce mécanisme, 10^7 à 10^{10} électrons peuvent être engendrés traduisant un signal à l'anode d'intensité I . Le signal généré par le photomultiplicateur est intégré dans un pré-amplificateur ORTEC 142 qui va l'adapter avant de le transmettre à l'amplificateur principal et garantit un bon rapport signal/bruit. Le signal ainsi obtenu est amplifié à un niveau adéquat par un amplificateur de mise en forme d'impulsion ORTEC672, et acquis en utilisant un analyseur multi-canaux MCA ORTEC 927-ASPEC relié à un PC avec le logiciel Maestro.

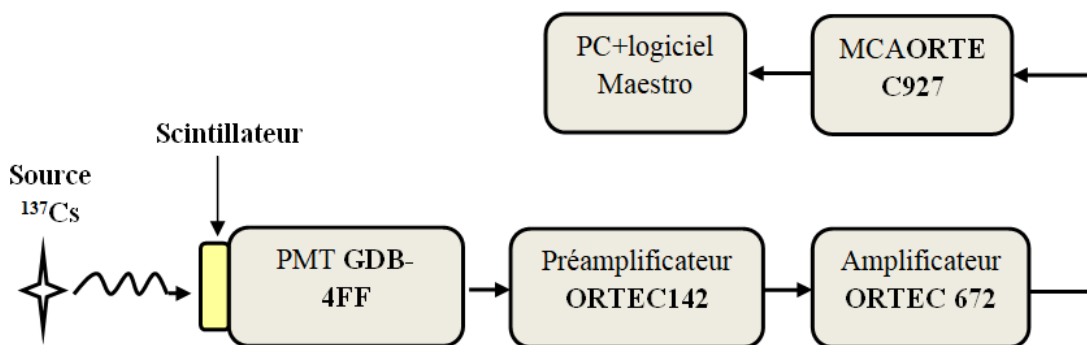


FIGURE 5.2 – Schéma du montage expérimental mis au point pour la mesure du rendement lumineux de scintillation et la résolution énergétique.

5.3.1.2 Rendement lumineux

Afin de déterminer le rendement lumineux des échantillons détecteurs, les spectres d'énergie ont été tous mesurés dans les mêmes conditions expérimentales, le temps de mise en forme a été

réglé sur $2\mu\text{s}$ et une haute tension (HT) de 1400 V. La Figure 5.3 présente les spectres d'énergie des échantillons étudiés excités par une source γ (^{137}Cs , 662 keV).

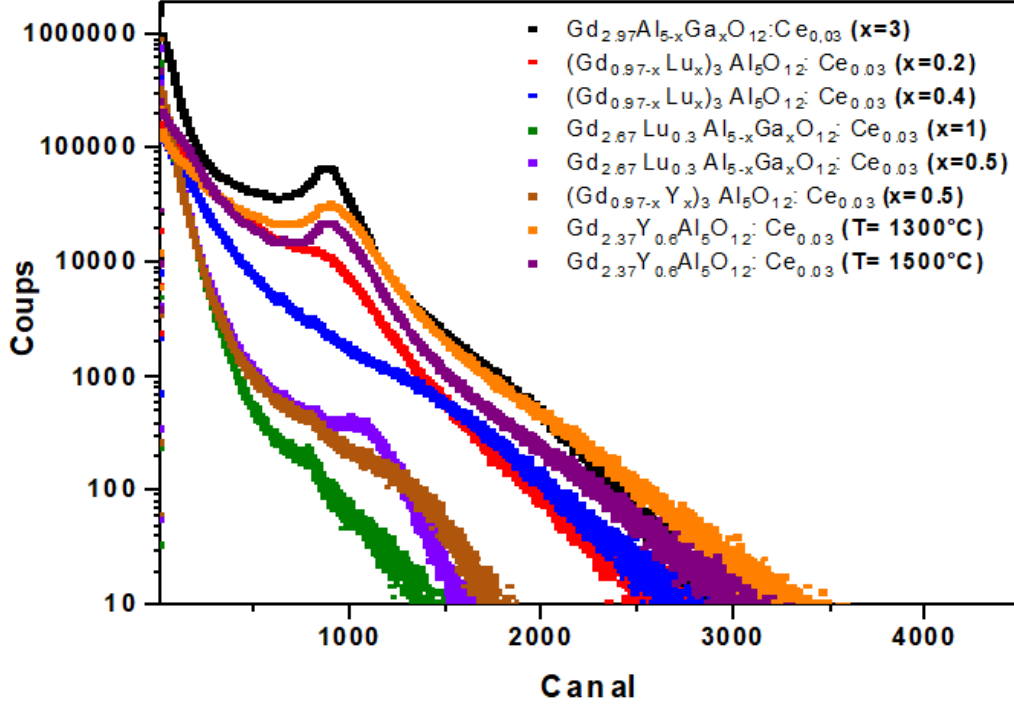


FIGURE 5.3 – Spectre de “pulse height” des échantillons excités par une source de ^{137}Cs .

Le pic au canal le plus élevé, dit “photopeak”, correspond à l’effet photoélectrique, pour lequel l’énergie γ incidente est totalement absorbée et donc pour lequel le maximum de photons est créé par le scintillateur. Dans ce travail, Le rendement lumineux relatif (RL_R) des échantillons détecteurs peut être déterminé en comparant la position des pics des échantillons avec celle du monocristal de $\text{NaI} : \text{Tl}$; utilisé comme détecteur de référence à travers les spectres “pulse height” [3–5]. La formule utilisée est donnée par l’équation :

$$RL_R = \frac{PP_R}{PP_S} \cdot \frac{G_S}{G_R} \cdot \frac{Q_R}{Q_S}$$

Avec :

PP_S est la position du pic des détecteurs échantillons ; déterminés à partir des spectres présentés dans la figure 5.3 et PP_R est la position du pic de détecteur référence.

G_S et G_R sont, respectivement, les gains appliqués au détecteur échantillon et au détecteur de référence. Ils ont été réglé sur 100 pour le détecteur de référence ($\text{NaI} : \text{Tl}$) et 200 pour les échantillons détecteurs.

$Q_R = 27,6 \%$ et $Q_S = 26,7 \%$ sont, respectivement, l'efficacité quantique caractéristique au PMT GDB-4FF, elle dépend de l'émission spectrale du détecteur de référence et des échantillons détecteurs étudiés.

Le rendement lumineux absolu des échantillons est calculé à partir du rendement lumineux relatif (RL_R) et du rendement lumineux de NaI :Tl, estimé à 40000ph/MeV [6]. Comme le rendement lumineux dépend de la position du "photopeak" et d'après la figure 5.3, seulement les pics de trois spectres sont bien définis. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

TABLE 5.2 – Rendement lumineux de quelques échantillons étudiés.

Echantillons détecteurs	Rendement lumineux relatif (%)	Rendement lumineux absolu (ph/MeV)
Gd _{2.97} Al _{5-x} Ga _x O ₁₂ :Ce _{0.03} (x=3)	46.9	18783
Gd _{2.37} Y _{0.6} Al ₅ O ₁₂ : Ce _{0.03} (T= 1300 °C)	45.9	18362
Gd _{2.37} Y _{0.6} Al ₅ O ₁₂ : Ce _{0.03} (T= 1500 °C)	46.1	18465
NaI :Tl (Référence)	100	40000

En comparant les valeurs mentionnées dans ce tableau, on remarque que les rendements lumineux absolus des échantillons détecteurs sont tous inférieurs à celui du détecteur de référence à cause de la différence de nature des matériaux. La réduction du rendement lumineux dans les matériaux sous forme de poudre par rapport aux matériaux transparents est due principalement au phénomène de diffusion de la lumière à l'intérieur de la poudre à cause de la rugosité de la surface des poudres compactées [1], ainsi qu'au problème d'opacité. De plus, les poudres présentent des propriétés de porosité ce qui diminue la probabilité d'interactions et donc la section efficace d'interaction. A noter aussi que la présence de défauts de cristallisation peut provoquer la dispersion de la lumière et donc réduire leur efficacité lumineuse contrairement aux monocristaux qui sont généralement plus purs et présentent moins de défauts, ce qui leur permet de produire une lumière plus intense. Le phénomène de réabsorption du rayonnement par le matériau est aussi à considérer. Les poudres grenat étudiées dans cette thèse, présente un déplacement de stocks relativement faible. Nous remarquons un léger chevauchement entre les bandes d'absorption et d'émission (voir la figure 3.15). Les photons émis par les centres lumi-

nescents auront donc une probabilité plus ou moins grande d'être réabsorbés avant d'atteindre le détecteur ce qui n'écarte pas la contribution de ce phénomène à la diminution du rendement lumineux. Ces phénomènes combinés réduisent l'efficacité de la conversion de l'énergie absorbée en lumière émise, entraînant donc une diminution du rendement lumineux dans les matériaux en poudre. En outre, la difficulté de coupler les nano-poudres avec la fenêtre du PMT par rapport aux monocristaux ou aux céramiques transparentes réduit le nombre de photons N_{phe} , générés au cours du mécanisme de conversion par scintillation [2].

Si on compare les échantillons détecteurs (tableau 5.2), on remarque que l'échantillon préparé à ($x=3$) présente le meilleur rendement, ces observations sont similaires à celle rapportées par Chewpraditkul et al. [12] dans leurs travaux menés sur des monocristaux GAGG avec différentes concentrations de Ga ($x= 0, 1, 3$). Ceci a été expliqué par la diminution de l'effet des pièges à électrons peu profonds en abaissant le bas de la bande de conduction et assuré un transfert d'énergie plus efficace de Gd^{3+} à Ce^{3+} [7, 8]. D'autres études ont été aussi effectuées sur des céramiques transparentes et des monocristaux GAGG dopés 1 % Ce^{3+} [9, 10]. Les valeurs des rendements lumineux trouvées sont supérieures à celle trouvées dans notre cas en raison des conditions expérimentales différentes tel que l'état de surface, la géométrie du cristal et son couplage optique avec le photomultiplicateur. Le tableau 5.3 résume les paramètres de scintillation donnés dans la littérature sur des monocristaux et une céramique transparente de $Gd_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0.03}$ ($x=3$) soumis à une excitation aux rayons γ (^{137}Cs , 662 keV). Mis à part cet échantillon, nous ne disposons pas de résultats de la littérature sur les autres composés, qu'ils soient de nature poudre, monocristallin ou céramique transparente. À notre connaissance, la detection des rayons γ sur des grenat sous forme poudre a été effectué que sur le YAG :Ce [1, 2], le rendement lumineux trouvé est presque du même ordre de grandeur que le notre, il va de 12800-18900 ph/MeV selon les conditions expérimentales d'élaboration des échantillons.

Concernant l'effet du traitement thermique sur l'échantillon $Gd_{2.37}Y_{0.6}Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$, la valeur du rendement lumineux augmente avec la température. En effet, la structure cristalline est améliorée en augmentant la température de 1300 °C à 1500 °C (voir chapitre 4). En outre, la densité de défauts de surface diminue avec l'augmentation de la taille des cristallites et la température, ce qui permet l'augmentation de l'intensité d'émission de Ce^{3+} ainsi que l'amélioration du rendement lumineux.

D'après la figure 5.3, l'allure de la courbe correspondant à l'échantillon $(Gd_{0.97-x}Lu_x)_3Al_5O_{12} :$

$Ce_{0.03}$ ($x=0.2$) est similaire à celle des échantillons du tableau 5.2 avec toutefois une faible intensité du photopic. Quant aux autres échantillons de composition $Gd_{2.67}Lu_{0.3}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0.03}$ ($x=0.5$ et 1), $(Gd_{0.97-x}Lu_x)_3Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$ ($x=0.4$) et $(Gd_{0.97-x}Y_x)_3Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$ ($x=0.5$), les spectres mesurés n'ont pas montré de pic de photoabsorption, ce qui rend difficile la mesure du rendement lumineux avec le manque de la résolution.

TABLE 5.3 – Valeurs de paramètres de scintillation de l'échantillon $Gd_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0.03}$ ($x=3$) de quelques travaux de la littérature sous une excitation à rayons γ (^{137}Cs , 662 keV).

Échantillons	RL(ph/Mev)	R (%)	τ (ns)	Références
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (monocristal)	53000	—	76	[11]
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (monocristal)	51000	5.6	112, 438	[12]
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (monocristal)	50000	5.1	—	[13]
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (monocristal)	36000	—	—	[14]
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (monocristal)	56000	6.1	150,490	[15]
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (monocristal)	42000	—	50	[16]
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (monocristal)	33000	6	—	[17]
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (monocristal)	40000	—	100	[16]
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (monocristal)	31700	6.1	115, 490	[17]
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (monocristal)	35800	6.92	92.3, 192	[9]
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (monocristal)	46000	—	—	[10, 18]
$Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (céramique transparente)	70000	—	—	[10, 18]

5.3.1.3 Résolution énergétique

La résolution en énergie R d'un scintillateur est définie comme la résolution du "photopic", soit le rapport entre la largeur à mi-hauteur FWHM et la position du pic (P_{pp}) :

$$R = \frac{FWHM}{P_{pp}}$$

Les spectres "pulse height" obtenus (figure 5.3) ont été ajustés par une fonction gaussienne pour extraire les positions des photopics et la largeur maximale à mi-hauteur (FWHM). Le tableau suivant présente les valeurs de la résolution énergétique des spectres avec un photopic bien défini.

TABLE 5.4 – Valeurs de la résolution énergétique de quelques échantillons détecteurs.

Echantillons détecteurs	FWHM	Résolution énergétique (%)
$Gd_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0.03}$ (x=3)	119	13.7
$Gd_{2.37}Y_{0.6}Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$ (T= 1300 °C)	155	17.4
$Gd_{2.37}Y_{0.6}Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$ (T= 1500 °C)	143	16.1

D'après ce tableau, la meilleure résolution énergétique a été trouvée pour l'échantillon $Gd_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0.03}(x=3)$ avec une valeur de 13.7 % due à sa valeur du rendement lumineux élevée par rapport aux autres échantillons étudiés. Cependant, Cette valeur est supérieure à celles trouvées par d'autres travaux pour la même composition $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$ (voir tableau 5.3). La résolution énergétique observée pour les scintillateurs inorganiques oscille entre 5 et 10 % [19]. Les échantillons étudiés présentent des résolutions énergétiques plus élevées que la limite théorique donnée. Un comportement qui est prévisible avec les résultats de la figure 5.3 qui présente des photopic asymétriques. Cela est dû à des effets de diffusion ou à d'autres phénomènes, cités dans le paragraphes précédent, qui modifient la distribution de l'énergie dans le cas des échantillons sous forme poudres.

5.3.2 Déclin de scintillation

5.3.2.1 Système de mesure

Les mesures des déclin de scintillation sont enregistrées selon la méthode de "coïncidence retardée", décrite par Bollinger [20]. Les échantillons sont irradiés par une source radioactive de ^{137}Cs . Dans cette expérience il existe deux photomultiplicateurs, le détecteur échantillon est couplé au premier PM GDB-4FF utilisé pour le canal rapide, le second est le Dumont 6292 PMT utilisé pour le canal lent, placé en face du GDB-4FF à une distance de 5 cm. Les faces de chaque échantillon sont recouvertes de feuilles de Mylar transparentes, permettant aux deux PMT de détecter la lumière émise par l'échantillon. Le signal de sortie de chaque PMT est traité par le discriminateur à fraction constante ORTEC 584. La différence du temps entre le signal généré dans le GDB-4FF et celui généré par le photon unique détecté dans le second PMT (Dumont 6292) est mesurée à l'aide du convertisseur Temps-Amplitude CANBERRA 2145 (TAC). Les événements sont collectés par une carte MCA ORTEC 927-ASPEC et un PC avec le logiciel Maestro.

5.3.2.2 Mesure du déclin de scintillation

Le déclin de scintillation des échantillons dopés 1% Ce^{3+} sont enregistrés sous une excitation γ , à température ambiante et présentés sur la figure 5.4.

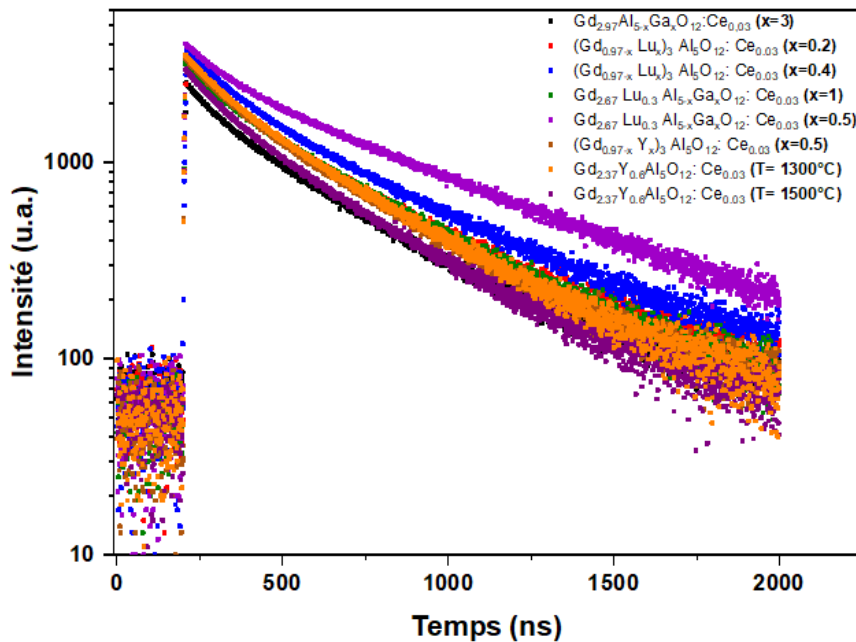


FIGURE 5.4 – Déclin de scintillation des échantillons détecteurs étudiés sous rayons γ (^{137}Cs).

Ces courbes du déclin sont simulées par une loi exponentielle. La figure 5.5 présente un exemple du spectre ajusté de l'échantillon $\text{Gd}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ à $x=3$.

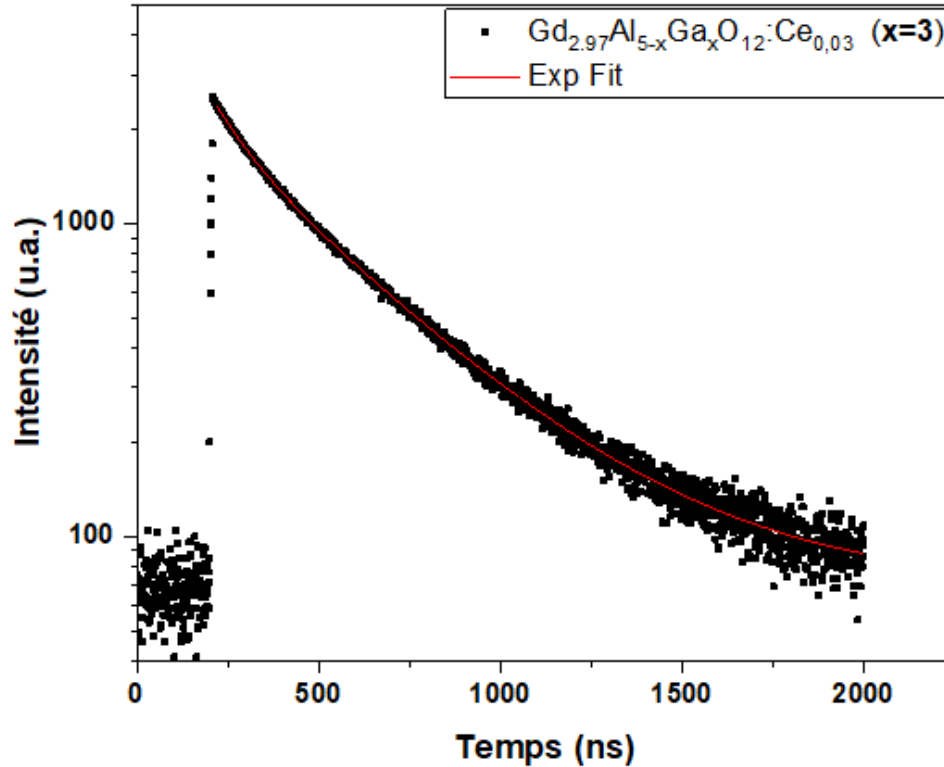


FIGURE 5.5 – Exemple du déclin de scintillation ajusté avec une loi exponentielle de l'échantillon $\text{Gd}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ ($x=3$)

Les spectres peuvent être décomposés en deux exponentiels selon la fonction suivante :

$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + y_0$$

Où : A_1 , A_2 sont les amplitudes des courbes, τ_1 et τ_2 sont les constantes du temps de décroissance, y_0 est le décalage de la ligne de base provenant des coïncidences aléatoires. Nous avons également calculé l'intensité de ces composantes à partir des équations [9] :

$$I_1 = \frac{A_1 \tau_1}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad \text{et} \quad I_2 = \frac{A_2 \tau_2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}$$

Les composantes du temps de décroissance avec leur intensité correspondante sont résumées dans le tableau 5.5.

TABLE 5.5 – Temps du déclin de scintillation et intensités relatives des composantes rapides et lentes.

Echantillons	Composante rapide		Composante lente	
	τ_1 (ns)	Intensité (%)	τ_2	Intensité (%)
Gd _{2.97} Al _{5-x} Ga _x O ₁₂ :Ce _{0.03} (x=3)	91±1.9	32.2	390±2.08	67.8
(Gd _{0.97-x} Y _x) ₃ Al ₅ O ₁₂ : Ce _{0.03} (x=0.5)	111±2.08	32.4	414±2.8	67.6
Gd _{2.37} Y _{0.6} Al ₅ O ₁₂ : Ce _{0.03} (T=1300 °C)	104±2.4	33.9	391±2.5	66.1
Gd _{2.37} Y _{0.6} Al ₅ O ₁₂ : Ce _{0.03} (T=1500 °C)	114±2.5	32.7	421±3.3	67.3
(Gd _{0.97-x} Lu _x) ₃ Al ₅ O ₁₂ : Ce _{0.03} (x=0.2)	120±2.02	34.8	452±3.7	65.1
(Gd _{0.97-x} Lu _x) ₃ Al ₅ O ₁₂ : Ce _{0.03} (x=0.4)	136±2.1	34.1	513±5.2	65.9
Gd _{2.67} Lu _{0.3} Al _{5-x} Ga _x O ₁₂ : Ce _{0.03} (x=0.5)	91±2.4	28.3	427±2.2	71.7
Gd _{2.67} Lu _{0.3} Al _{5-x} Ga _x O ₁₂ : Ce _{0.03} (x=1)	118±2.05	25.3	630±5.1	74.7

À partir de ce tableau, deux composantes peuvent être observée ; une composante rapide et une autre lente. La contribution de la composante rapide (intensité) est inférieure à celle de la composante lente pour tous les échantillons. La composante rapide représente la recombinaison radiative électron-trou au niveau des centres d'émission Ce³⁺. Tandis que la composante lente est due au piégeage des porteurs de charge par des défauts de réseau, ce qui entraîne une recombinaison retardée au niveau des centres Ce³⁺ [16]. Dans la pratique, les émissions rapides et lentes sont distinguées et seule l'émission rapide est utilisée dans les détecteurs basés sur le comptage de photons.

Comme la concentration du dopant Ce³⁺ est la même pour tous les échantillons étudiés (1 mol %), la variation des composantes dépend de la composition du matériau. D'après le tableau 5.5, Une composante rapide de 91 ns est observée pour l'échantillon Gd_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO₁₂ :Ce_{0.03}

à $x=3$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues par Drozdowski et al (92.3 ns) [9] pour un monocristal GAGG mais avec une composante lente différente (voir tableau 5.3). La même valeur de 91 ns est aussi mesurée pour l'échantillon détecteur $\text{Gd}_{2.67}\text{Lu}_{0.3}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$ ($x=0.5$) mais augmente en augmentant la teneur en Ga à $x=1$ (118 ns). Nous constatons d'après nos observations que le déclin de luminescence est affecté avec la teneur des substitués Ga, Y et Lu dans la matrice du matériau scintillant. En effet, l'incorporation de substitués modifie la structure électronique du matériau, ce qui a un impact sur la durée de vie des états excités. Cette durée de vie dépend de la concentration de ces substitués.

L'échantillon $\text{Gd}_{2.37}\text{Y}_{0.6}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$ recuit à 1300 °C représente une composante rapide de 114 ns et une composante lente de 421 ns. Ces composantes diminuent pour atteindre des valeurs de 104 ns et 391 ns à $T=1500$ °C. En effet, pendant le processus de recuit, la diffusion des atomes est favorisée, ce qui leur permet de se déplacer et de se réorganiser dans la structure cristalline. De plus, deux sortes de pièges sont présents dans l'échantillon, ceux qui sont peu profonds et qui libèrent rapidement les électrons et ceux qui sont plus profonds et qui ont besoin de plus d'énergie pour les libérer. Par conséquent, les lacunes ou les sites de recombinaison non radiatifs, ont donc tendance à être réparés à des températures plus élevées, ce qui réduit leur impact sur le déclin de scintillation et améliore le rendement lumineux. Un comportement similaire a été rapporté par Zahra et al [2] sur des scintillateurs de type YAG : Ce^{3+} en augmentant la température de recuit.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons soumis les matériaux scintillateurs étudiés à des rayonnements gamma pour tester leur efficacité de détection des rayonnements ionisants. Nous avons présenté les propriétés essentielles de scintillation de ces matériaux, tels que le rendement lumineux, la résolution énergétique et le déclin de scintillation. Il est important de noter que nos résultats présentent des différences marquées par rapport à d'autres travaux antérieurs réalisés sur des monocristaux et céramiques transparentes. Ces divergences s'expliquent principalement par la différence de nature de nos échantillons avec ceux de la littérature et des conditions expérimentales mises en place. Nous n'avons pas pu comparer nos observations à des résultats portant sur des poudres similaires aux nôtres, les seuls résultats dont nous disposons portent sur les poudres du YAG dont les résultats sont presque du même ordre de grandeur que les nôtres.

Cependant, il est crucial de souligner que les écart constatés avec les composés céramiques et cristallins sont essentiellement dus à certains phénomènes et mécanismes liés à la nature de l'échantillon tel que la transparence, la réabsorption du rayonnement, la dispersion de la lumière et les propriétés de porosité.

En conclusion, nos résultats préliminaires sur des poudres constituent une base solide pour nos futures investigations. Ils nous ont permis d'acquérir une compréhension initiale des performances de détection et ouvrent la voie à des directions de recherches très prometteuses comme élaborer des céramiques transparentes et des monocristaux à base de poudres grenat pour une application réussie à la détection de rayonnements ionisants.

Références

- [1] B. Zahra, L. Guerbous, H. Bousbia-salah, A. Boukerika, Effect of annealing atmospheres on the scintillation properties of Ce^{3+} -doped YAG nanoscintillator, *Radiat. Detect. Technol. Methods* (2023) 1-10.
- [2] B. Zahra, L. Guerbous, H. Bousbia-salah, and A. Boukerika, Effect of Ce^{3+} content and annealing temperature on the optical and scintillation properties of Ce^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Nanoscintillator synthesized by sol gel route, *Phys. Status Solidi A* 220(12) (2023) 2300022.
- [3] E. Sysoeva, V. Tarasov, O. Zelenskaya, Comparison of the methods for determination of scintillation light yield. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* 486 (2002) 67–73
- [4] M. Gierlik, M. Moszynski, A. Nassalski et al., Investigation of absolute light. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 54 (2007) 1367–1371
- [5] M. Moszyński, M. Kapusta, M. Mayhugh et al., Absolute light output of scintillators. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 44 (1997)1052–1061.
- [6] R. Hawrami, E. Ariesanti, A. Farsoni, D. Szydel, H. Sabet, Growth and Evaluation of Improved CsI :Tl and NaI :Tl Scintillators, *Crystals.* 12 (2022) 1517.
- [7] M. Nikl, J. Pejchal, E. Mihokova, J. A. Mares, H. Ogino, A. Yoshikawa, T. Fukuda, A. Vedda, C. D. Ambrosio, Antisite defect-free scintillator, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 141916.
- [8] M. Fasoli, A. Vedda, M. Nikl, C. Jiang, B. P. Uberuaga, D. A. Andersson, K. J. McClellan, C. R. Stanek, Band-gap engineering for removing shallow traps in rare-earth $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet scintillators using Ga^{3+} doping, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 081102(R).

- [9] W. Drozdowski, M. E. Witkowski, P. Solarz, P. Gluchowski, M. Głowacki, K. Brylew, Scintillation properties of $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (GAGG :Ce) : a comparison between monocrystalline and nanoceramic samples, *Opt. Mater.* 79 (2018) 227–231.
- [10] T. Yanagida, K. Kamada, Y. Fujimoto, H. Yagi, T. Yanagitani, Comparative study of ceramic and single crystal Ce :GAGG scintillator, *Opt. Mater.* 35 (2013) 2480–2485.
- [11] V. Kochurikhin, K. Kamada, K.J. Kim, M. Ivanov, L. Gushchina, Y. Shoji, M. Yoshino, A. Yoshikawa, Czochralski growth of 4-inch diameter Ce : $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ single crystals for scintillator applications, *J. Cryst. Growth* 531 (2020) 125384.
- [12] W.R. Chewpraditkul, N. Pattanaboonmee, O. Sakthong, W. Chewpraditkul, T. Szczesniak, M. Moszynski, K. Kamada, S. Kurosawa, A. Yoshikawa, M. Nikl, Scintillation properties of $\text{Gd}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($x = 2.3, 2.6, 3.0$) single crystals, *Opt. Mater.* 81 (2018) 23–29.
- [13] P. Prusa, K. Kamada, M. Nikl, A. Yoshikawa, J.A. Mares, Light yield of (Lu, Y, Gd) $_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ garnets, *Radiat. Meas.* 56 (2013) 62.
- [14] M. Korzhik, A. Borisevich, A. Fedorov, E. Gordienko, P. Karpyuk, V. Dubov, P. Sokolov, A. Mikhlin, G. Dosovitskiy, V. Mechninsky, D. Kozlov, V. Uglov, The scintillation mechanisms in Ce and Tb doped $(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ quaternary garnet structure crystalline ceramics, *Journal of Luminescence* 234 (2021) 117933.
- [15] P. Sibczynski, J. Iwanowska-Hanke, et al., Characterization of GAGG :Ce scintillators with various Al-to-Ga ratio, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 772 (2015) 112–117.
- [16] K. Kamada, T. Endo, K. Tsutsumi, T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, Composition engineering in cerium-doped (Lu, Gd) $_3$ (Ga, Al) $_5\text{O}_{12}$ single-crystal scintillators *Crystal Growth and Design* 11 (2011) 4484–4490.
- [17] J. Iwanowska, L. Swiderski, T. Szczesniak, P. Sibczynski, M. Moszynski, M. Grodzicka, K. Kamada, K. Tsutsumi, Y. Usuki, T. Yanagida, A. Yoshikawa, Performance of cerium-doped $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GAGG :Ce) scintillator in gamma-ray spectrometry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 712 (2013) 34–40.
- [18] Kamada K, Yanagida T, Pejchal J, Nikl M, Endo T, Tsutsumi K, Fujimoto Y, Fukabori A, Yoshikawa A. Crystal growth and scintillation properties of Ce doped single crystals, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 59 (2012) 2112.

- [19] P. Dorenbos, Light output and energy resolution of Ce^{3+} -doped scintillators, Nucl. Instr. and Meth. A, 486 (2002) 208.
- [20] L.M. Bollinger, G.E. Thomas, Measurement of the time dependence of scintillation intensity by a delayed-coincidence method, Rev. Sci. Instrum. 32 (1961) 1044–1050.

Conclusion générale

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse porte sur la synthèse et la caractérisation des matériaux du type grenat pour une application à la détection des rayonnements gamma. Notre objectif principal est d'élaborer des grenats sous forme de poudres de haute qualité en faisant varier les paramètres de synthèse et de recuit afin de remplacer le BGO et le NaI :Tl dans les détecteurs à scintillation. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux grenats à base de gadolinium dopés aux ions de cérium (Ce^{3+}) synthétisés par la méthode sol-gel. Dans le but d'étudier les propriétés physico-chimiques des poudres élaborées, la caractérisation a été effectuée avec plusieurs techniques à savoir l'analyse thermogravimétrique (ATG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS), la spectrométrie photoélectronique X (XPS) et la spectroscopie de luminescence (PL).

La première partie des travaux expérimentaux est dédiée à la stabilisation de la phase grenat de la matrice $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ en mettant l'accent sur l'optimisation de deux paramètres de synthèse, le pH de la solution et la température de recuit. En effet l'étude des propriétés structurales de cette matrice a révélé une stabilisation de la structure cubique à 79% pour une température de recuit de 1500 °C et un pH=7, des résultats valorisant et gratifiant, ayant surpassés les travaux de la littérature. Nous avons également examiné l'effet de la teneur en Ga sur la stabilisation de la phase. Les mesures de caractérisation ont révélé une amélioration significative de la pureté cristalline et de l'homogénéité de la structure en substituant des ions Ga^{3+} dans la matrice GAG, ce qui a conduit à une amélioration des propriétés de luminescence du matériau. A noter que la phase pure a été obtenue en substituant 60 % (x=3) d'ions Ga^{3+} aux ions Al^{3+} à 1300 °C et à pH=1.

Dans la deuxième partie de nos travaux, nous avons étudié l'impact de la substitution de Yttrium et Lutécium sur les propriétés du matériau. Les résultats obtenus ont démontré l'efficacité de ces approches pour améliorer les propriétés de luminescence du grenat GAG. La phase grenat pure a été obtenue en substituant 50% d'ions Y^{3+} ($x=0.5$) et 20% ($x=0.2$) d'ions Lu^{3+} à une température de recuit de 1100 °C. Toutefois pour des teneurs plus basses en ions Y^{3+} , le degré de cristallinité s'améliore en augmentant la température de recuit. En effet, pour une teneur en ions Y^{3+} de 20% ($x=0.2$), la phase grenat est obtenue après un traitement thermique à 1300 °C, des résultats qui sont en bon accord avec ceux de la littérature. Afin de maintenir la stabilité de la phase cubique de la matrice GAG : Ce^{3+} avec une faible teneur en Lu^{3+} et à basse température, nos résultats ont montré que la substitution des ions Ga^{3+} dans la matrice GLAG améliore la structure grenat et par conséquent les propriétés luminescentes du matériau. En effet, pour une teneur en Lu^{3+} de 10 % ($x=0.1$) et à une température de 1100 °C, la substitution de 10 % ($x=0.5$) d'ions Ga^{3+} dans la matrice GLAG conduit à une phase grenat pure et une forte luminescence.

Dans la dernière partie, les propriétés de scintillation de certains composés ont été évaluées. Le choix des échantillons s'est reposé sur les résultats de la diffraction des rayons X et ceux de la photoluminescence. Les caractéristiques propres aux matériaux scintillateurs ont été étudiées telles que le rendement de scintillation, la résolution en énergie et le déclin de scintillation. En comparant les résultats trouvés, le meilleur scintillateur élaboré a été donc $Gd_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0.03}$ à $x=3$ (GAGG) avec un rendement lumineux de 18783 ph/Mev, une résolution de 13.6 % et un temps de décroissance de 91 ns. Nos observations ont montré des résultats très prometteurs avec toutefois des valeurs légèrement inférieures aux expériences réalisées sur des monocristaux et céramiques transparentes, déjà rapportées dans la littérature.

En conclusion, cette thèse a apporté une contribution significative à la stabilisation de la phase grenat GAG en variant les paramètres de synthèse tels que le pH de la solution, la température, et en utilisant la méthode SOL-GEL. De plus, nous avons démontré l'impact positif de la substitution de Gallium, Yttrium et Lutécium sur les différentes propriétés du matériau. Les résultats obtenus ouvrent de nouvelles perspectives pour l'utilisation de ce matériau dans des domaines tels que la médecine nucléaire, la radiographie industrielle, la surveillance de l'environnement et la sécurité nucléaire. Nos perspectives futures pourraient se concentrer sur la fabrication de céramiques transparentes à base de ces poudres grenat afin d'améliorer la transparence optique pour une meilleure détection des rayons gamma.

Résumé

Le travail présenté dans le cadre de cette thèse porte sur la synthèse et la caractérisation des matériaux de type grenat mixte dopés aux ions de Ce^{3+} avec la méthode sol-gel en vue d'une application à la détection des rayons gamma. Notre objectif est l'optimisation certains paramètres de synthèse tel que, le pH de la solution, les agents de réticulation, les éléments de substitution et les conditions de recuit pour améliorer les propriétés physico-chimiques de ces matériaux. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour étudier les propriétés structurales, morphologiques et de luminescence des poudres synthétisées à savoir l'analyse thermogravimétrique (ATG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS), la spectrométrie photoélectronique X (XPS) et la spectroscopie de luminescence (PL). Afin d'évaluer les performances de ces poudres élaborées à la détection des rayonnements gamma, nous avons étudié certaines propriétés de scintillation à savoir ; le rendement de scintillation, la résolution énergétique et le déclin de scintillation. Ces travaux ont mis en évidence l'importance de la composition de ces matériaux et les paramètres de synthèses sur les différentes propriétés étudiées.

Mots-clés : Grenat ; Sol-gel ; Cérium ; DRX ; Photoluminescence ; Scintillation.

Abstract

The present work is focused on the elaboration and characterization of Ce^{3+} -doped mixed garnets using sol-gel method for gamma-rays detection. Our objective is the optimization of certain synthesis parameters (solution pH, cross-linking agents, substitution elements) and annealing conditions to enhance the physico-chemical properties of these materials. Various characterization techniques were employed to study the structural, morphological, and luminescent properties of the synthesized powders, including Thermogravimetric analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron Spectroscopy (XPS), and Photoluminescence Spectroscopy (PL). To assess the performance of the prepared powders for γ -rays detection, we investigated certain scintillation properties, namely scintillation yield, energy resolution and decay time. This work has highlighted the importance of material composition and synthesis parameters on the studied properties.

Keywords : Garnet ; Sol-gel ; Cerium ; XRD ; Photoluminescence ; Scintillation.

ملخص

يهدف العمل الذي تم تناوله في هذه الأطروحة الى تحضير و توصيف مساحيق الغارنت المختلطة و المطعمة بأيونات السيريوم باستخدام طريقة صول - جال من أجل تطبيقها في كواشف أشعة الجاما . نسعى في هذه الدراسة إلى تحسين الخصائص البنيوية، المورفولوجية والضوئية وذلك عن طريق تغيير بعض عوامل التحضير و التلدين. تمت دراسة هذه الخصائص باستعمال العديد من تقنيات التوصيف كالتحليل الحراري ، انعراج الأشعة السينية، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء ، المجهر الالكتروني الماسح ، طيفية الأشعة السينية بالتفرق في الطاقة وأخيرا تقنية الفوتوضوئية. قمنا أيضا بدراسة بعض الخصائص الوميضية مثل كفاءة الوميض، الدقة الطاقوية و زمن الوميض. أثبتت نتائج هذا البحث أهمية تركيبة المساحيق و تأثير عوامل التوليف و التلدين على مختلف الخصائص المدروسة.

الكلمات المفتاحية : غارنت ؛ صول - جال ؛ سيريوم؛ انعراج الأشعة السينية ؛ الفوتوضوئية ؛ الوميض.

Travaux et communications scientifiques

Publications internationales

- L. Zaidi, A. Boukerika, Y. Larbah, L. Benharrat, K. Hammoum, N. Selmi, L. Guerbous, Phase stabilization and luminescence properties of $Gd_3Al_5O_{12} : Ce$ nanopowders prepared by Pechini method : Effect of pH and annealing temperature, Materials Chemistry and Physics 286 (2022) 126182. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126182>

- L. Zaidi, A. Boukerika, L. Benharrat, K. Hammoum, N. Selmi, Effect of Ga^{3+} ions substitution on the garnet phase stability and photoluminescence properties of GLAGG : Ce solid solutions prepared via sol-gel method, Journal of Solid State Chemistry 315 (2022) 123460. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123460>

- A. Boukerika, K. Hammoum, L. Zaidi, L. Benharrat, Y. Larbah, N. Selmi, D. E. Kdib, Structural, Morphological and Luminescence Properties of Sol–Gel Derived $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce$: Effect of Molecular Weights of Cross Linking Agent, J INORG ORGANOMET P. (2024) 1-12. <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02983-4>

- A. Boukerika, Y. Larbah, L. Zaidi, H. Brahimi, D. E. Kdib, L. Benharrat, Structural, morphological and photoluminescence properties of $Gd_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Ce_{0.03}$ nanophosphors synthesized by a simple sol–gel route, Appl. Phys. A 130(4) (2024)1-11. <https://doi.org/10.1007/s00339-024-07428-4>

Communications internationales

- Lydia ZAIDI, Allaoua Boukerika, Karima Hammoum, Effect of annealing temperature on lattice stabilization and enhancement of luminescence of GYAG : Ce solid solution prepared by sol-gel route, International Conference on Energy and Material Sciences, EMS'2022, November 16-17 2022, Skikda, Algeria.

- Lydia ZAIDI, Allaoua Boukerika, Karima Hammoum, Youssef Larbah, Noureddine Selmi, Effect of pH on garnet phase stability and optical properties of GAGG : Ce^{3+} prepared by sol-gel process, International Conference on Radiations and Applications ICRAA'3, November 21-23 2022, Algeria

Communications nationales

- Lydia ZAIDI, Fouaz Aouir, Allaoua Boukerika et Karima Hammoum, Effet du rapport molaire de polyéthylène glycol sur la pureté de la phase cubique et les propriétés morphologiques et luminescentes de la matrice $Gd_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce^{3+}$, The first National Online Conference on

Materials Physics, CNLPM'22, 9 Juin 2022, Eltaref, Algeria.

- Lydia ZAIDI, Allaoua Boukerika, Karima Hammoum, Effet du rapport Al/Ga sur les propriétés structurales et luminescentes de $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.03}$ préparé par la méthode sol-gel, 1st National Symposium of the Algerian Academy of Science and Technology on the Nanotechnologies, SNNT2022 June 26 -27, 2022, Boumerdes, Algeria.

- Lydia ZAIDI, Allaoua Boukerika, Karima Hammoum, Nouredine Selmi, Youssef Larbah, Lyes Benharrat, Influence de la nature du précurseur de gallium sur la stabilisation de la phase grenat et les propriétés de photoluminescence de $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ préparé par la méthode sol-gel, the National Seminar of Physics, Chemistry, and Their Applications, Webinar (NSP-CA'23), March 6-7 2023 Bordj Bou Arreridj, Algeria.

- A. Boukerika, L. Zaidi, Y.Larbah, H. Brahim, D.E kdib, Structural and photoluminescence properties of $\text{LnAGG} : \text{Ce}^{3+}$ (Ln= Gd, Y, Lu) mixed garnets : a comparative study, The First National Conference of Materials Sciences And Renewable Energy (CMSRE23), 22-23 November 2023, RELIZANE, ALGERIA.