



HAL
open science

Luminescence directe ou photostimulée après irradiation X de l'euporium divalent dans des familles de composés alcalino-terreux comportant un halogène

Catherine Mériçou

► **To cite this version:**

Catherine Mériçou. Luminescence directe ou photostimulée après irradiation X de l'euporium divalent dans des familles de composés alcalino-terreux comportant un halogène. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1990. Français. NNT: 1990BOR10616 . tel-00165628

HAL Id: tel-00165628

<https://theses.hal.science/tel-00165628>

Submitted on 26 Jul 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

Catherine MÉRIGOU

**LUMINESCENCE DIRECTE OU PHOTOSTIMULÉE APRÈS IRRADIATION X
DE L'EUROPIUM DIVALENT DANS DES FAMILLES
DE COMPOSÉS ALCALINO-TERREUX COMPORTANT UN HALOGÈNE**

Soutenu le 4 octobre 1990, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER	<i>Président.</i>
J. ETOURNEAU	} <i>Examineurs.</i>
M. GENET	
B. TANGUY	
R. MORLOTTI	
C. FOUASSIER	
A. GARCIA	

A ma mère,

A mon père,

A mes frères et soeurs,

Témoignage de ma profonde affection

A mes amis,

A tous ceux qui me sont chers,

Témoignage de ma vive gratitude.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. à l'Université BORDEAUX I.

Que Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude; il me fait aujourd'hui l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de m'avoir accueillie dans son laboratoire et de bien vouloir participer à mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse considération.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur C. FOUASSIER, Directeur de Recherche au CNRS pour avoir dirigé mes travaux et m'avoir communiqué sa passion pour la recherche.

Monsieur M. GENET, Professeur à l'Université d'Orsay a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Monsieur R. MORLOTTI, Responsable du Département Luminescence à la Société 3M (FERRANIA - ITALIE), m'a accueillie dans son groupe. Je le remercie pour ses conseils judicieux et pour la confiance qu'il m'a accordée.

Monsieur B. TANGUY, Professeur à l'Université de BORDEAUX I, me fait l'honneur de juger ce travail et de participer à mon jury de thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Monsieur A. GARCIA, Chargé de Recherche au CNRS, m'a initiée aux techniques de mesures optiques. Son aide constante en informatique m'a été précieuse. Je le remercie pour son aide fructueuse et sa gentillesse.

Ce travail a été effectué en collaboration avec la Société 3M (FERRANIA - ITALIE). J'ai vivement apprécié l'accueil de Monsieur L. MORRONE, et de tout le personnel lors de mon stage au laboratoire.

Je tiens à remercier tout particulièrement Messieurs F. GUILLEN et J.M. TALLON pour leur précieuse aide technique.

Mes remerciements vont également à Messieurs J.P. CAZORLA, P. DURAND, J.C. FRISON, P. GRAVERÉAU, L. RABARDEL, L. TRUT, J.J. VIDEAU et J. VILLOT.

Je remercie également Messieurs R. BERGER et P. BEZIADE pour leur contribution à l'étude par R.P.E.

Pour la sympathie et leur esprit d'entraide, je remercie les enseignants, chercheurs, techniciens et étudiants que j'ai rencontrés durant la préparation de mon doctorat.

Je tiens à remercier tout particulièrement Mesdames S. BRETHERS, C. DENAGE et M. LAFITTE-BARROU pour leur aide précieuse à la réalisation de ce mémoire.

S O M M A I R E

-*-*-*-*-*-*-*-

INTRODUCTION.....	1
<u>CHAPITRE I</u> - CONVERSION X VISIBLE.....	9
I-1- INTERACTION RAYONNEMENT X - MATIERE.....	10
I-2- MATERIAUX POUR LA CONVERSION (PHOTONS X PHOTONS VISIBLES) DIRECTE..	11
I-2-1- Absorption.....	11
I-2-2- Rendement de conversion X visible.	11
I-2-3- Réabsorption des photons émis.....	15
I-3- MECANISMES DE LA PHOTOSTIMULATION.....	21
I-4- METHODE DE LECTURE DES SIGNAUX EMIS PAR DES MATERIAUX PHOTOSTIMULABLES.....	25
<u>CHAPITRE II</u> - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	30
II-1- ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE	31
II-2- ETUDE SPECTROSCOPIQUE.....	31
II-2-1- Spectroscopie d'émission sous excitation U.V.....	31
II-2-1-a- Spectres d'émission.....	33
II-2-1-b- Spectres d'excitation.....	33
II-2-2- Spectroscopie d'émission sous excitation X.....	33
II-2-3- Spectroscopie d'absorption.....	36
II-3- PHOTOSTIMULATION APRES IRRADIATION X..	36
II-4- DECLIN DE LUMINESCENCE.....	38

<u>CHAPITRE III</u> - LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DIVALENT DANS LES CHLORURES DE STRONTIUM ET DE BARYUM..	39
III-1- SYNTHESE.....	40
III-2- SPECTRES D'EMISSION ET D'EXCITATION DE L'EUROPIUM DIVALENT DANS LES RESEAUX-HOTES SrCl₂ et BaCl₂ à 300K.....	41
III-2-1- Spectres d'émission.....	41
III-2-2- Spectres d'excitation.....	41
III-3- COMPORTEMENT THERMIQUE ENTRE 80 et 300K.	41
III-4- RENDEMENTS DE PHOTOLUMINESCENCE à 300K..	47
III-5- LUMINESCENCE PHOTOSTIMULEE APRES IRRADIATION X.....	51
III-6- CONCLUSIONS.....	52

<u>CHAPITRE IV</u> - LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DIVALENT DANS LES OXYHALOGENURES DE STRONTIUM ET DE BARYUM....	55
IV-1- PREPARATION.....	55
IV-1-1- Produits de départ.....	55
IV-1-2- Mode de synthèse.....	55
IV-2- SPECTRES D'EMISSION ET D'EXCITATION DE L'EUROPIUM DANS LES RESEAUX-HOTES M₄OX₆ à 300K.....	57
IV-2-1- Spectres d'émission.....	57
IV-2-2- Spectres d'excitation.....	57

IV-3-	COMPORTEMENT THERMIQUE DE L'EMISSION DE L'EUROPIUM DANS LES OXYCHLORURES M_4OCl_6 (M=Sr,Ba) ENTRE 90 et 300K.....	60
IV-3-1-	$Sr_4OCl_6:Eu$	60
IV-3-2-	$Ba_4OCl_6:Eu$	64
IV-4-	RENDEMENTS DE PHOTOLUMINESCENCE à 300K....	70
IV-5-	LUMINESCENCE SOUS IRRADIATION X.....	72
IV-6-	PHOTOSTIMULATION APRES IRRADIATION X.....	72
IV-7-	CONCLUSIONS.....	75

**CHAPITRE V - LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DIVALENT DANS LES
HALOGENOSILICATES ALCALINO-TERREUX..... 76**

V-1-	TRAVAUX ANTERIEURS.....	77
V-2-	LE SYSTEME $SrO-SiO_2-SrCl_2$	77
V-2-1-	Produits de départ.....	77
V-2-2-	Mode de synthèse.....	78
V-2-3-	Résultats.....	80
V-3-	ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE ET DONNEES STRUCTURALES.....	80
V-3-1-	$Sr_5SiO_4Cl_6$	80
V-3-2-	$Sr_2SiO_3Cl_2$	81
V-3-3-	$Sr_5Si_2O_7Cl_4$	81
V-3-4-	" $Sr_7Si_2O_7Cl_8$ ".....	81
V-4-	LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DIVALENT DANS LES CHLOROSILICATES ALCALINO-TERREUX.....	85
V-4-1-	Propriétés luminescentes des chlorosili- cates de strontium.....	85

V-4-1-1-	$\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$	87
V-4-1-2-	$\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$	95
V-4-1-3-	$\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$	100
V-4-1-4-	$\text{Sr}_7\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_8$	100
V-5- LUMINESCENCE PHOTOSTIMULEE DE L'EUROPIUM		
	DIVALENT DANS $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$	107
V-5-1-	Les compositions $\text{Sr}_{5(1-x)}\text{Eu}_{5x}\text{SiO}_4\text{Cl}_6$.	107
V-5-2-	Influence de substitutions anioniques ou cationiques sur l'intensité de photo- stimulation de $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}$	111
V-5-2-1-	Substitution de l'halogène.....	111
V-5-2-1-1-	effet du brome.....	111
V-5-2-1-1-a-	Photoluminescence.	112
V-5-2-1-1-b-	Photostimulation après irradiation X.....	112
V-5-2-1-2-	Essais d'incorporation de l'iode.....	112
V-5-2-1-3-	Essais d'incorporation du soufre.....	114
V-5-2-2-	Substitutions cationiques.....	114
V-5-2-2-1-	Essais de formation de lacunes anioniques par substitution d'un alcalin ou d'aluminium au silicium.....	114
V-5-2-2-1-a-	Essai de substitution du calcium au strontium	116
V-6- PROPRIETES DE LUMINESCENCE DES IONS Ce^{3+}, Sn^{2+} Pb^{2+} DANS LE CHLOROSILICATE $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$		
V-6-1-	Cérium trivalent.....	118
V-6-2-	Ions à configuration ns^2	118
V-7- <u>CONCLUSIONS</u>		
		119

<u>CHAPITRE VI</u>	- LUMINESCENCE PHOTOSTIMULEE DES IONS Ce^{3+} OU Eu^{2+} DANS DIVERSES FAMILLES DE COMPOSES COMPORTANT UN HALOGENE OU DU SOUFRE.....	121
VI-1-	<u>LES HALOGENOBORATES $Ba_2B_5O_9X$ ($X=Cl, Br$) DOPES A L'EUROPIUM DIVALENT.....</u>	122
VI-2-	<u>LES HALOGENOSILICATES DE LANTHANE DOPES AU CERIUM.....</u>	122
VI-3-	<u>LES THIOGALLATES MGa_2S_4 ($M=Ca, Sr, Ba$) DOPES AVEC LES IONS Eu^{2+} OU Ce^{3+}.....</u>	123
CONCLUSIONS.....		124
ANNEXE A1.....		128
BIBLIOGRAPHIE.....		130
LEGENDE DES FIGURES.....		133
LISTE DES TABLEAUX.....		141

I N T R O D U C T I O N

Le terme de luminescence désigne l'émission de photons ultraviolets, visibles ou infrarouges. Ce phénomène peut être provoqué par irradiation avec des photons (UV, X...) ou des particules (électrons, neutrons...).

Immédiatement après sa découverte du rayonnement X en 1895, ROENTGEN proposa d'améliorer l'efficacité de sa détection par les films photographiques en le convertissant à l'aide d'une poudre luminescente en rayonnement visible de longueur d'onde située dans le domaine de sensibilité des films.

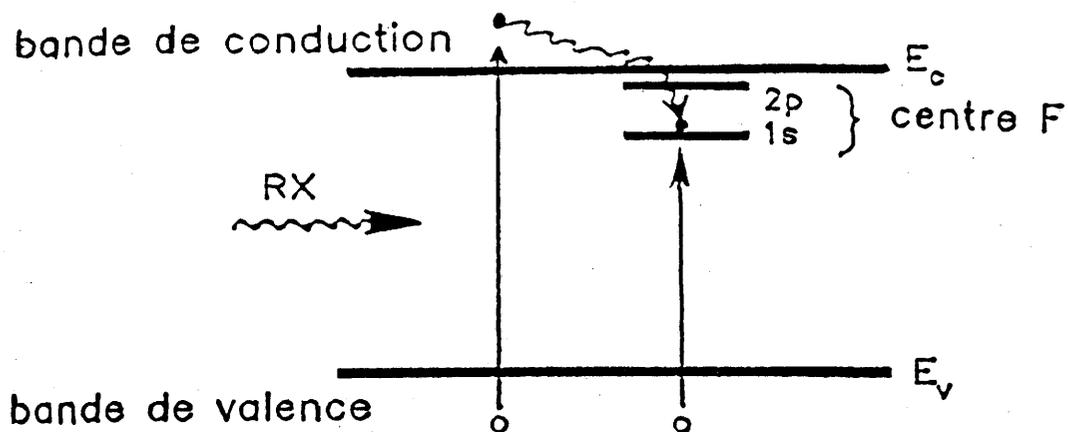
Les recherches furent donc orientées vers de nouveaux matériaux présentant une forte absorption des photons X.

Dès l'année suivante, Pupin réalisa un écran (dit renforceur de rayons X) à l'aide du tungstate de calcium (1). Ce fut pratiquement le seul matériau utilisé pendant plus de 75 ans. A partir de 1970, il fut concurrencé par de nouveaux luminophores à base de terres rares : $Gd_2O_2S:Tb$, $LaOBr:Tm$, $BaFCl:Eu$, $YTaO_4:Nb$. Cette évolution a permis de réduire la dose de rayons X nécessaire pour une radiographie d'un facteur 2 à 6.

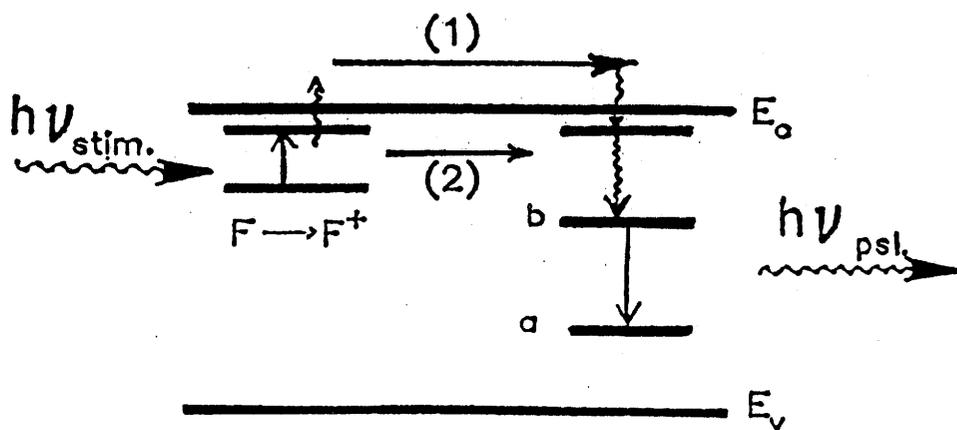
Au cours de la dernière décennie, ont été entreprises de nombreuses recherches visant à numériser les images radiologiques afin de permettre leur traitement et leur stockage par des ordinateurs. Ceci peut être réalisé par mesure du noircissement du film photographique à l'aide d'un densitomètre optique, mais le nombre de nuances de gris ainsi décelées est très insuffisant (il correspond au maximum à 8 bits, c'est-à-dire 256 nuances de gris).

En 1980, N. KOTERA et al. réalisèrent un dispositif utilisant la luminescence photostimulée (2). On désigne ainsi la luminescence obtenue par excitation avec des photons de longueur d'onde située dans la bande d'absorption des centres colorés formés au préalable par irradiation par un rayonnement de plus grande énergie, ici des photons X.

Les processus mis en jeu sont schématisés à la figure 1. Sous l'effet du rayonnement X, des électrons sont



● électron
o trou



a) niveaux d'énergie de l'ion activateur
b) responsable de la luminescence.

Fig.1 - Processus mis en jeu lors de la luminescence photo-stimulée.

transférés dans des lacunes anioniques, en formant des centres colorés. Par irradiation dans une bande d'absorption de ces derniers, les électrons peuvent être libérés et l'énergie de recombinaison électron-trou transmise à des ions fluorescents.

Le nombre d'électrons piégés après irradiation X en chaque point d'un écran réalisé à l'aide d'un matériau photostimulable reflète l'image du patient ou de l'objet à analyser (Figure 2).

Le balayage de l'écran par un rayonnement laser provoque la libération de ces électrons dont la densité est déterminée par la mesure de l'intensité de la fluorescence produite. Le signal fourni par le détecteur pour chaque point est transféré à un ordinateur.

Le réseau-hôte, les centres colorés et les centres luminescents doivent présenter un certain nombre de caractéristiques :

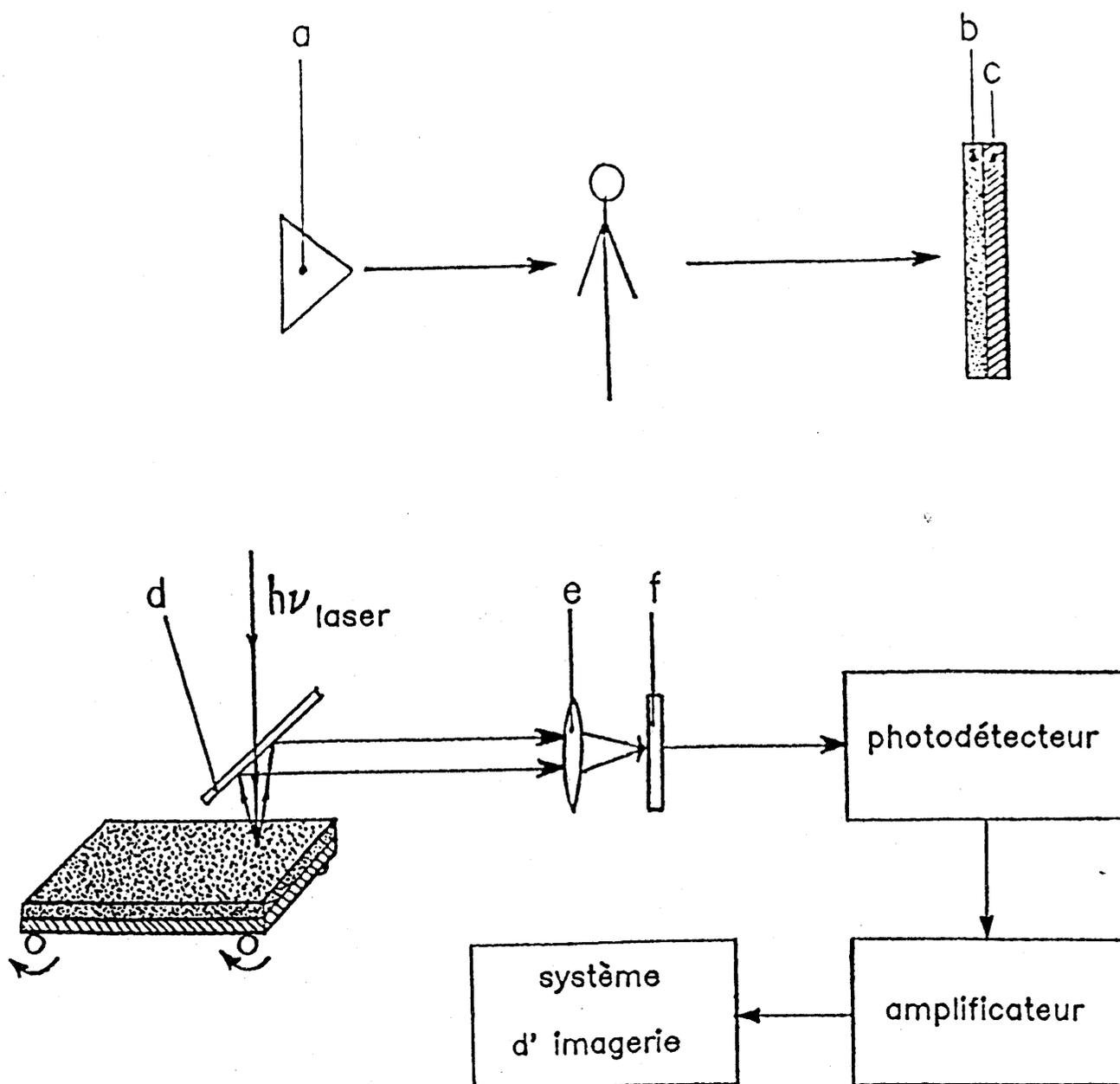
- le réseau-hôte :

Il est nécessaire, tout d'abord, qu'il absorbe fortement le rayonnement X. La diffusion des photons de luminescence augmente en effet avec la pénétration du faisceau X, il en résulte donc une détérioration de la netteté de l'image. Il est évidemment indispensable par ailleurs que la bande interdite de la matrice soit suffisamment large pour que le matériau soit transparent dans le visible ou le proche ultraviolet.

- les centres colorés :

Afin d'assurer une irradiation ponctuelle de l'écran, le rayonnement de photostimulation employé est un faisceau laser. Le choix d'une longueur d'onde située dans le visible permet l'utilisation d'éléments optiques mettant en jeu une technologie conventionnelle non sophistiquée. Pour des facilités de réalisation, les lasers à argon ($\lambda = 514\text{nm}$) ou hélium-néon ($\lambda = 633\text{nm}$) sont préférés aux lasers à colorants.

Le laser à argon est particulièrement approprié en raison de sa forte puissance. Notre intérêt se porte donc plus spécialement sur des matériaux donnant des centres colorés



a: source RX

b: matériau luminescent

c: support

d: miroir semi-réfléchissant

e: lentille

f: filtre

Fig.2 - Méthode de lecture des signaux émis par écran photo-stimulable.

présentant une forte absorption à 514nm. Les centres colorés formés doivent être stables dans le temps. Il est souhaitable en particulier, que la diminution de leur nombre dans l'intervalle de temps nécessaire pour le balayage par le laser soit minime.

- les centres luminescents :

Les ions luminescents doivent présenter une émission qui se situe dans la zone de plus grande sensibilité du système de détection. Par ailleurs, en raison de la forte puissance du rayonnement laser, il est nécessaire que le domaine de longueur d'onde de l'émission soit suffisamment éloigné de la longueur d'onde du laser pour éviter une perturbation de la mesure.

Afin d'éviter toute interférence entre les intensités reçues par le détecteur pour deux points successifs, un déclin rapide de la luminescence est nécessaire. La durée de vie de l'état excité doit donc être faible (inférieure à quelques microsecondes).

Jusqu'à maintenant, des centres colorés stables présentant une absorption dans le visible ont été essentiellement obtenus avec des composés halogénés.

La sensibilité à la coloration des halogénures alcalins sous l'effet de rayonnements (X, γ ) est bien connue (3).

Très peu de composés réunissent les conditions décrites ci-dessus. Le fluorobromure BaBrF:Eu est le meilleur matériau photostimulable connu. Cependant, les fluoro-halogénures présentent une forte anisotropie cristalline. Cette morphologie est responsable d'une difficulté de compactage de la poudre et de la diffusion des photons émis par les tranches des plaquettes caractérisant la poudre.

Dans la perspective de la recherche de nouveaux matériaux susceptibles de présenter des propriétés de luminescence photostimulée, nous avons donc étudié la luminescence de composés alcalino-terreux comportant un

halogène, chlore ou brome. Dans le cas des composés alcalino-terreux, l'ion Eu^{2+} est généralement le plus favorable pour l'obtention de rendements de luminescence élevés. Sa constante de déclin est de l'ordre de la microseconde. Les travaux ont donc porté essentiellement sur la fluorescence de cet ion.

Nous avons tout d'abord effectué l'étude de la luminescence de l'ion Eu^{2+} dans les chlorures alcalino-terreux et les oxyhalogénures M_4OX_6 ($\text{M}=\text{Sr},\text{Ba}$; $\text{X}=\text{Cl},\text{Br}$). Ces derniers ont été découverts par B. FRIT et al. (4,5). B. TANGUY et al. ont obtenu des phases homologues avec l'euporium (6); leur isotypie avec les phases au strontium et au baryum est un facteur favorable sur le plan de la luminescence puisqu'elle permet d'envisager l'existence de solutions solides étendues caractérisées par une distribution homogène de l'euporium dans les sites de l'ion alcalino-terreux.

Les halogénures MX_2 et, peut-être dans une moindre mesure, les oxyhalogénures M_4OX_6 , ne peuvent être maintenus à l'air en raison de leur caractère hygroscopique, ce qui limite leurs possibilités d'application. Les composés halogénés présentent une meilleure résistance à l'action de l'eau lorsqu'ils comportent des groupements oxygénés. Il en est ainsi des oxyhalogénosilicates de baryum découverts par A. GARCIA et al. (7,8). Les phases de type $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{X}_6$ ($\text{X}=\text{Cl},\text{Br}$), dopées à l'euporium divalent, figurent parmi les luminophores bleus les plus intenses sous irradiation UV ou X. Peu de données avaient été publiées sur la luminescence des halogénosilicates de strontium. Nous avons effectué une étude systématique du système $\text{SrCl}_2\text{-SrO-SiO}_2$ et étudié les propriétés de photoluminescence de l'euporium dans les quatre phases ternaires mises en évidence. Les propriétés de luminescence photostimulée après irradiation X des composés du strontium et du baryum ont été examinées. Des rendements élevés de photostimulation ayant été obtenus avec $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}$, l'effet de diverses substitutions au sein du réseau-hôte a été examiné.

Nous mentionnerons enfin succinctement les résultats de tests de luminescence photostimulée effectués avec d'autres familles de composés oxyhalogénés : chloroborates alcalino-terreux, chlorosilicates de lanthane, ainsi qu'avec des composés soufrés. Ils n'ont pas permis de mettre en évidence des composés à haut rendement de photostimulation.

Avant d'exposer les résultats obtenus, nous décrirons dans le chapitre I, plus en détail, les processus mis en jeu dans les propriétés luminescentes étudiées.

C H A P I T R E I

CONVERSION X + VISIBLE

I-1- INTERACTION RAYONNEMENT X-MATIERE

Le domaine d'énergie pour lequel le rayonnement X est utilisé à des fins médicales s'étend de 10 à 100 keV.

L'interaction du rayonnement X avec des objets est caractérisée par trois phénomènes : la diffusion Rayleigh, la diffusion Compton et l'effet photoélectrique. Le transfert de l'énergie au matériau s'effectue par les deux derniers phénomènes.

Lors de la diffusion Compton, les photons X sont déviés en cédant une partie de leur énergie aux électrons du matériau.

Par effet photoélectrique, l'énergie des photons X est totalement transférée aux atomes et il y a alors production de photoélectrons d'énergie :

$$E_p = h\nu - E_b$$

E_b : énergie de liaison de l'électron

L'effet photoélectrique est le mécanisme d'absorption prédominant des rayons X.

Les photoélectrons ainsi produits vont ioniser d'autres atomes. Les électrons secondaires perdent leur énergie en créant de nouvelles paires électron-trou ou bien des phonons.

Les atomes excités par l'impact des photons X retournent à l'état fondamental en émettant des électrons Auger ou des rayonnements secondaires de fluorescence qui produisent à leur tour des photoélectrons.

Si le matériau contient des centres luminescents, le transfert de l'énergie de recombinaison électron-trou à ces centres permet leur excitation.

Le rendement global de conversion du rayonnement X en photons visibles est fonction de trois paramètres :

- le pouvoir d'absorption du rayonnement X,
- le rendement lumineux,
- la probabilité de réabsorption des photons émis.

I-2- MATERIAUX POUR LA CONVERSION (PHOTONS X → PHOTONS VISIBLES) DIRECTE

I-2-1- Absorption

Le pouvoir d'absorption des rayons X d'un lumino-
phore est donné par la formule :

$$\mu = \rho \frac{\sum_i A_i \mu_i}{\sum_i A_i}$$

μ : coefficient d'absorption linéaire du rayonnement X,
 A_i : masse atomique des atomes constitutifs,
 μ_i : coefficient d'absorption atomique massique,
 ρ : masse volumique du matériau.

Pour obtenir une densité suffisamment élevée, nous
avons limité l'étude aux composés comportant les ions
alcalino-terreux les plus lourds : strontium et baryum.

Les énergies les plus couramment utilisées pour un
diagnostic médical vont de 40 à 70 keV. Pour obtenir une forte
absorption, il est nécessaire qu'un des éléments du lumino-
phore présente une discontinuité d'absorption suffisamment
proche de la limite inférieure de ce domaine.

Le strontium (Z=38) et le baryum (Z=56),
caractérisés respectivement par des valeurs du seuil
d'absorption K de 17 keV et de 37 keV, remplissent cette
condition.

La figure 3 montre, à titre d'exemple, la variation
de l'absorption pour quelques composés du baryum (7,8).

I-2-2- Rendement de conversion X → visible

L'énergie de la radiation incidente ionisante est
rapidement convertie en paires électron-trou. L'énergie de
recombinaison de ces paires est transférée au centre

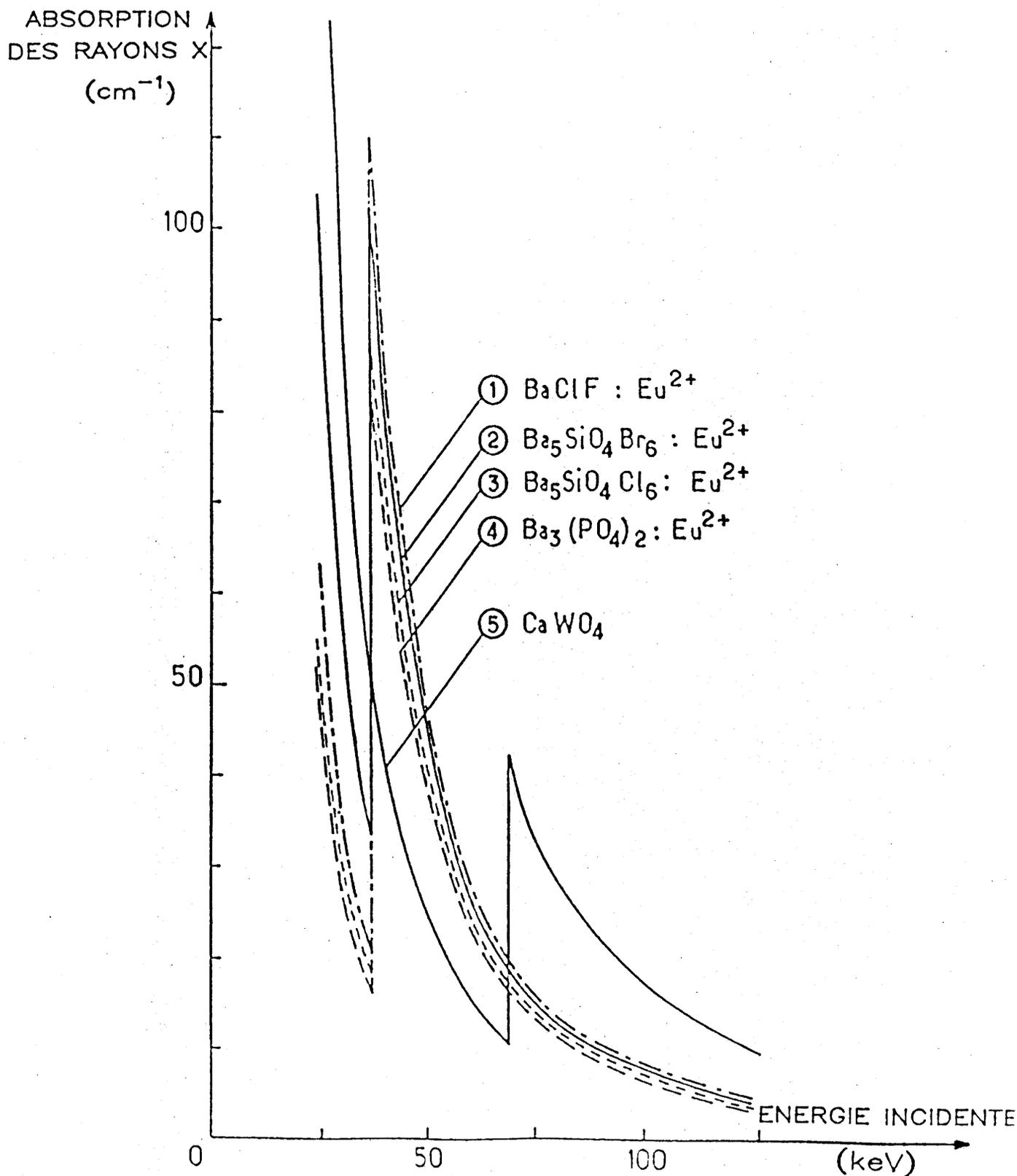


Fig.3 - Variation de l'absorption des rayons X en fonction de leur énergie pour les luminophores $Ba_5SiO_4X_6:Eu^{2+}$ ($X=Cl,Br$), $BaClF:Eu^{2+}$, $Ba_3(PO_4)_2:Eu^{2+}$ et $CaWO_4$.

luminescent.

En considérant qu'une paire électron-trou est susceptible de générer un photon visible, nous pouvons exprimer le rendement de conversion par :

$$\eta = \left(\frac{h\nu_m}{\xi} \right) P.Q. \quad (9)$$

où $h\nu_m$ est l'énergie moyenne des photons émis;

ξ représente l'énergie nécessaire pour créer une paire électron-trou;

P traduit la probabilité de transfert de l'énergie de la paire électron-trou vers le niveau émetteur de l'activateur;

Q est le rendement quantique de désexcitation radiative de l'ion luminescent.

La figure 4 schématise les processus d'excitation.

L'énergie moyenne ξ nécessaire pour créer une paire électron-trou augmente avec la largeur de la bande interdite. Elle est accrue par les pertes non radiatives résultant de la formation de phonons (Fig.4a) (9). Il est donc souhaitable que le réseau-hôte comporte des ions lourds et volumineux. La présence d'ions halogènes, tels que le chlore ou le brome, ou d'ions alcalino-terreux, tels que le strontium ou le baryum, est donc un facteur favorable.

La probabilité P de transfert de l'énergie de recombinaison des paires électron-trou aux ions luminescents croît évidemment avec la concentration de ces derniers. Leur nombre dans le réseau est cependant limité par le processus d'autoextinction. La probabilité P est influencée par le potentiel d'impureté résultant de la polarisation du voisinage de l'ion activateur lors de la substitution de celui-ci à un des cations du réseau. L'aptitude d'un ion à changer de degré d'oxydation est aussi une caractéristique favorable. C'est le cas de l'euporium. Après capture d'un porteur de charge induisant un changement de degré d'oxydation, l'ion activateur peut attirer, à grande distance, un porteur de signe opposé.

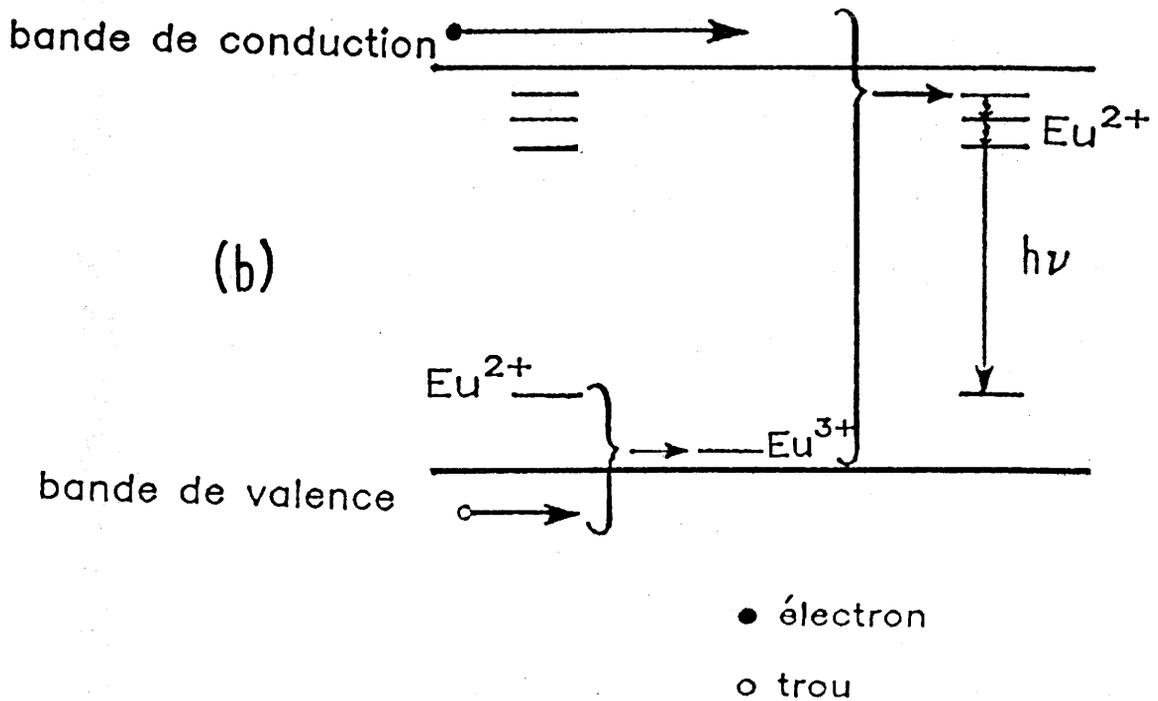
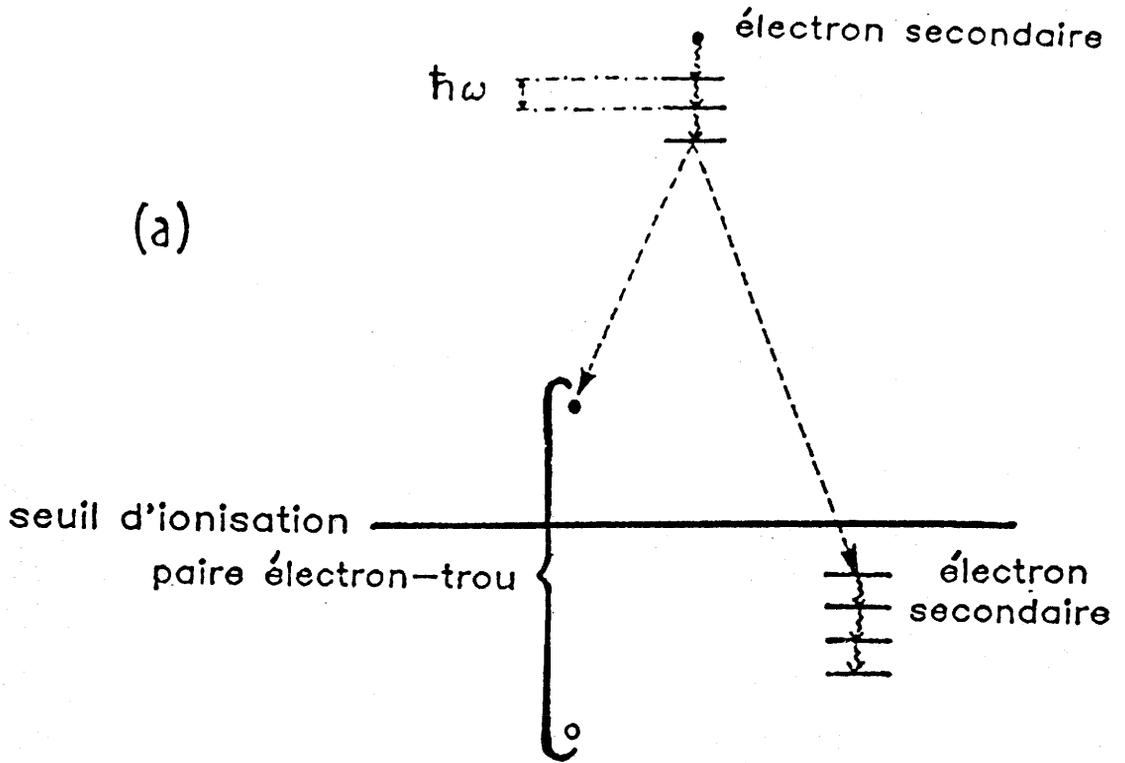


Fig.4a- Mécanisme de formation des paires électron-trou.

Fig.4b- Mécanisme de transfert de l'énergie des paires électron-trou à l'ion luminescent.

La recombinaison de l'électron et du trou a lieu au site de l'ion luminescent et laisse celui-ci dans un état excité (Fig.4b).

Le rendement quantique de l'émission, Q , dépend en premier lieu de la stabilité thermique. Dans ce travail, nous ne considérons que des ions dont la luminescence correspond à des transitions entre des orbitales de parité différentes ($\Delta l=1$). Très schématiquement, l'extinction thermique peut être interprétée à l'aide du modèle de N.F. MOTT (10). Lors de l'excitation, le passage de l'électron sur une orbitale externe modifie la distance cation-anion; dans le diagramme des courbes de configuration, les paraboles représentant la variation de l'énergie potentielle en fonction de cette distance sont décalées (Fig.5). Après relaxation du réseau, les niveaux vibrationnels de l'atome dans l'état excité sont peuplés suivant une loi de Boltzmann. Si la température est suffisamment élevée pour que des niveaux vibrationnels d'énergie ΔE soient peuplés, l'atome revient à l'état fondamental avec émission de phonons. La stabilité thermique dépend donc de l'écart ΔE et de l'énergie des vibrations dans l'état excité. Pour une même variation Δr de la distance cation-anion, ΔE est d'autant plus grand que l'énergie de l'état excité est plus élevée (Fig.5).

On peut s'attendre à ce que l'extinction thermique de l'ion Eu^{2+} ne débute qu'au-dessus de 300K lorsque cet ion est incorporé dans des réseaux-hôtes riches en halogène :

- l'éclatement des orbitales 5d sous l'effet du champ des ligandes chlore ou brome étant faible, le niveau 5d émetteur se situe à haute énergie (l'émission est dans le proche ultra-violet ou dans le bleu) (Fig.6),

- les vibrations ont une faible énergie.

I-2-3- Réabsorption des photons émis

Le rendement global de conversion d'un écran renforçateur dépend non seulement du pouvoir d'absorption des

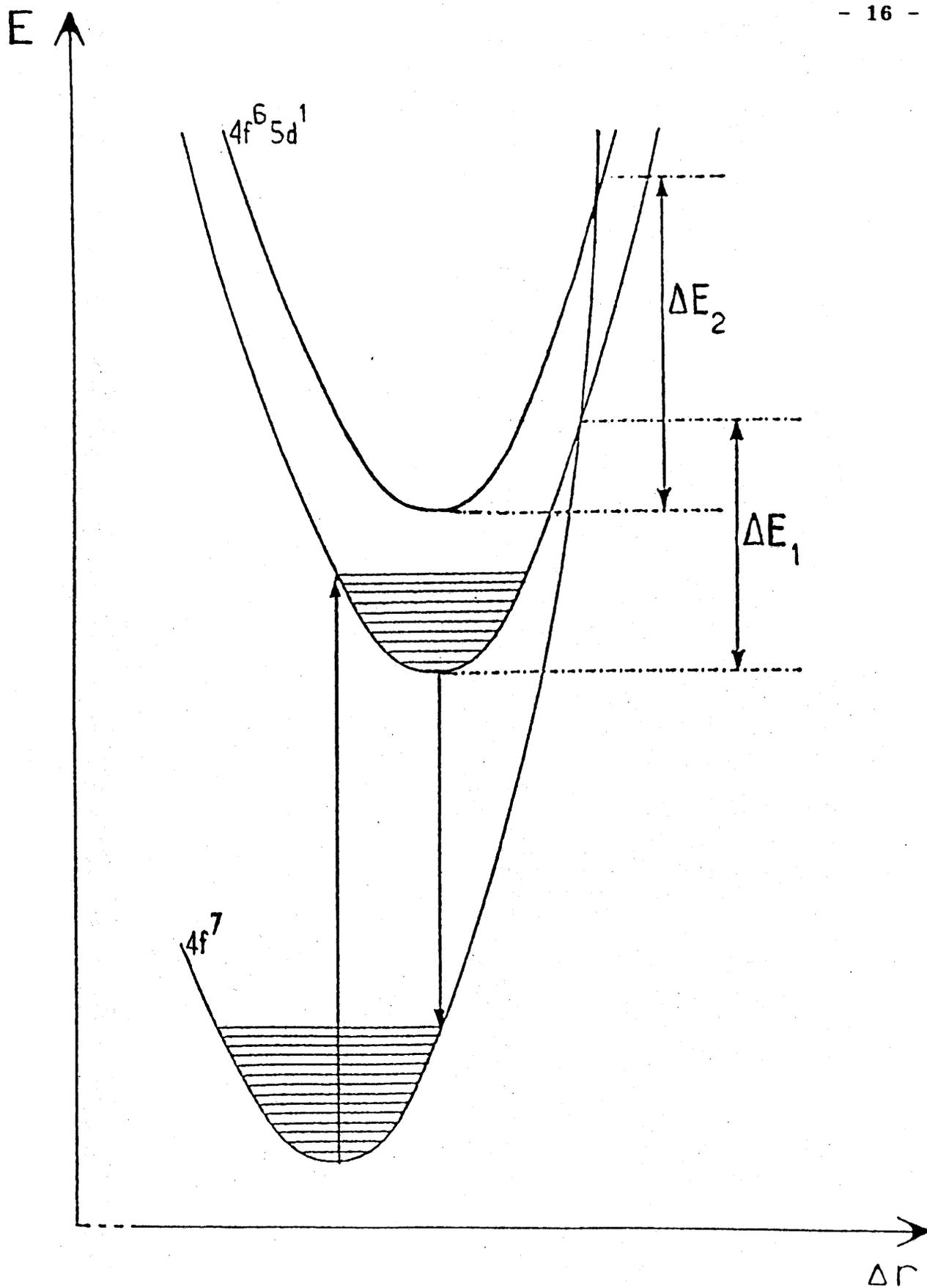


Fig.5 - Diagramme des courbes de configuration relatives à l'ion Eu^{2+} .

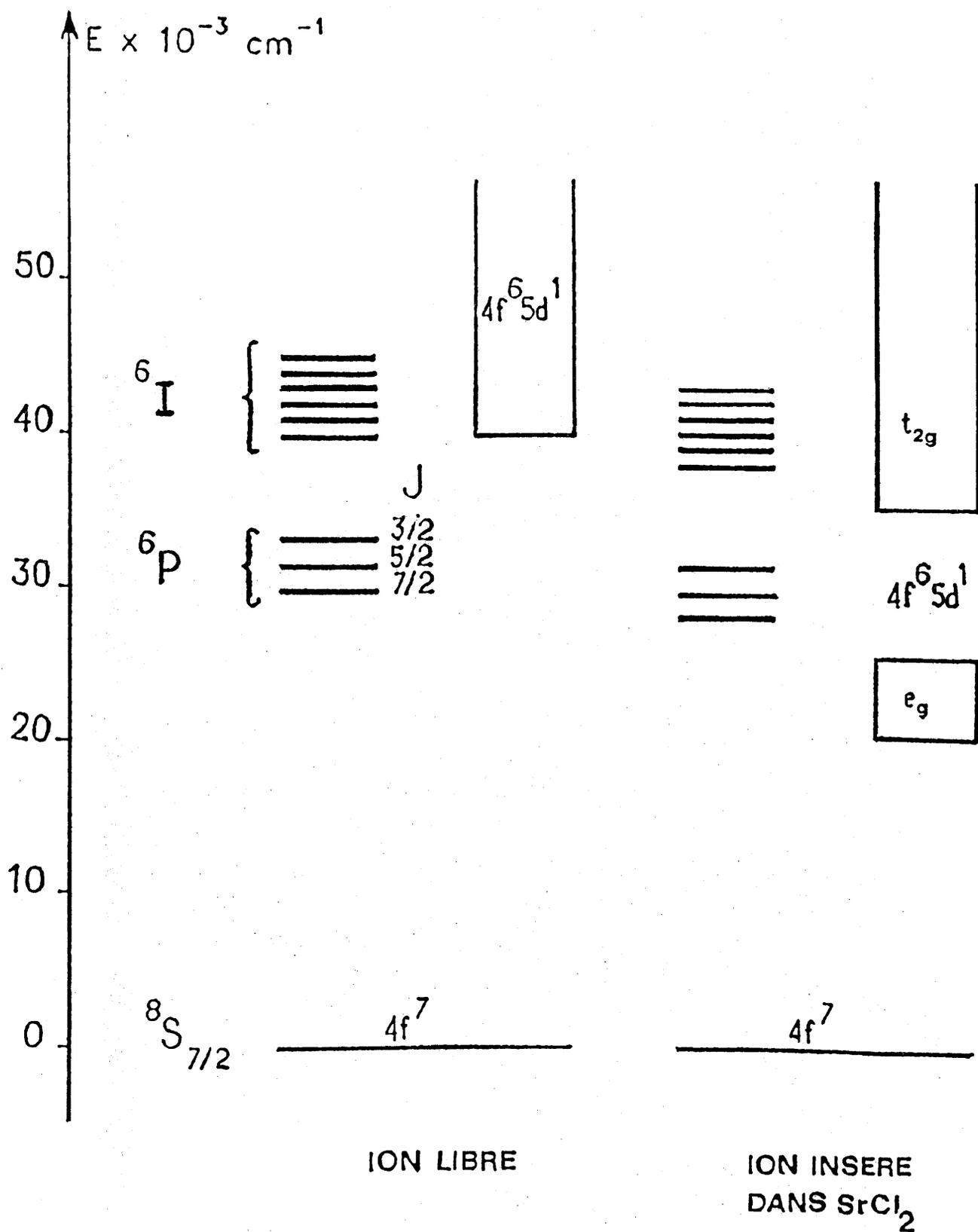


Fig.6 - Niveaux d'énergie de l'ion Eu^{2+} libre ou dans SrCl_2 .

photons X et de leur conversion en photons visibles, mais aussi de l'aptitude du luminophore à transmettre les photons visibles jusqu'à la surface de l'écran.

La diffusion des photons émis favorise l'action absorbante de la couche luminescente par allongement du parcours des rayons lumineux.

L'interprétation des divers phénomènes physiques mis en jeu, depuis l'interaction du rayonnement X avec la couche de luminophore jusqu'à la conversion en photons visibles et la détection de ceux-ci par un système approprié, a été étudiée par la méthode de MONTE CARLO. Ce type de calcul, déjà employé pour définir les propriétés optiques des émulsions photographiques (11) a été effectué par R. MORLOTTI (12) afin de calculer le rendement global de conversion du rayonnement X ainsi que la fonction mathématique : Modulation Transfer Function ou MTF, caractéristique d'un écran donné.

Cette fonction mathématique permet :

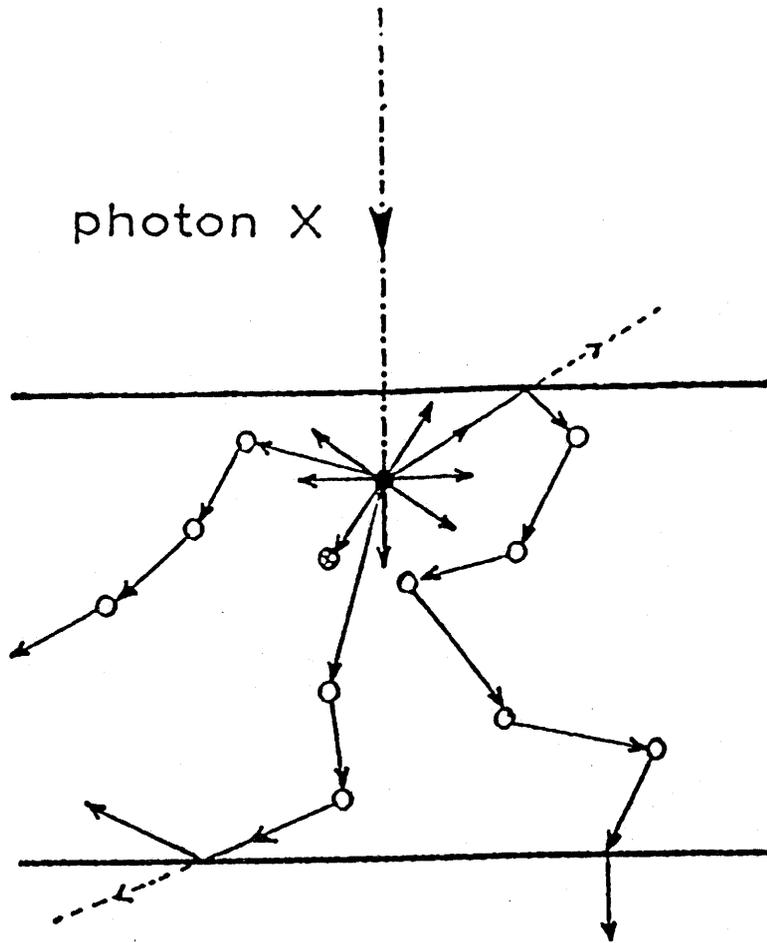
- d'établir la distribution énergétique du rayonnement X absorbé,
- de localiser l'échange d'énergie,
- d'interpréter les phénomènes de diffusion,
- de connaître la loi de distribution de la lumière visible à la surface émissive.

Le calcul consiste en une simulation des divers phénomènes physiques intervenant au sein de l'écran. Il est basé sur des fonctions de probabilité liées :

- à l'absorption des photons X,
- aux valeurs du libre parcours moyen des photons X et des photons visibles,
- aux conditions de réflexion aux interfaces.

Les évènements susceptibles de survenir à un photon visible peuvent se caractériser par la figure 7.

Le rendement est donc influencé par :



⊗ grain absorbant un photon

Fig.7 - Evènements susceptibles de survenir à un photon visible émis à l'intérieur d'un écran luminescent.

- la distance de la surface émissive à laquelle les photons visibles sont générés,
- la probabilité de réabsorption de ces photons par les grains de luminophore,
- le nombre de grains traversés.

Ces travaux ont permis à R. MORLOTTI de dégager l'influence sur le rendement, de la taille des grains de luminophore et de la longueur d'onde du rayonnement visible émis.

Conséquence de la diminution de la diffusion, le nombre de photons émis qui atteignent la surface de l'écran augmente avec la taille des grains et la longueur d'onde.

Remarque : pouvoir de résolution

Le pouvoir d'absorption du rayonnement X et le rendement de conversion en photons visibles d'un écran renforçateur, en relation avec les caractéristiques du système de détection, sont déterminants de la sensibilité du système d'enregistrement et du contraste de l'image.

Le pouvoir de résolution d'un écran dépend :

- de ses propriétés d'absorption du rayonnement X,
- de son spectre d'émission,
- des fluctuations statistiques résultant du caractère quantique du rayonnement X,
- de la diffusion des photons visibles dans la couche de luminophore.

L'emploi d'écrans renforçateurs entraîne donc une imprécision des images radiologiques (13).

I-3- MECANISMES DE LA PHOTOSTIMULATION

Notre étude est relative aux matériaux luminescents photostimulables après irradiation X.

Les travaux antérieurs sur les fluorohalogénures $BaXF$ ($X=Cl, Br, I$) dopés ou non à l'euporium divalent, ont montré que l'émission photostimulée dans ce type de matériau a lieu par libération d'électrons piégés dans des lacunes de fluor ou de brome. Un électron piégé dans une lacune anionique forme un centre F (de l'allemand : Farbe). Les transitions dipolaires électriques permises $1s + 2p$ entraînent la présence de bande d'absorption dans le visible ou l'ultraviolet. Le niveau $2p$ est totalement dégénéré dans les halogénures alcalins (symétrie O_h). Il se divise en deux composantes dans le cas des centres F formés dans les sites du fluor ou de l'halogène X des réseaux $BaXF$ (14). Les trous vont se combiner avec les ions Eu^{2+} donnant ainsi naissance à des ions à l'état trivalent (15).

Deux mécanismes de transfert de l'électron piégé à l'ion Eu^{3+} ont été proposés. Les spectres d'excitation de la luminescence photostimulée et ceux de la photoconductivité après irradiation X présentant une très grande analogie, TAKAHASHI et al. concluent qu'une excitation du centre F dans l'état $2p$ permet un transfert dans la bande de conduction suivi d'une recombinaison avec un ion Eu^{3+} (ou d'une capture par un autre centre F) (Fig.8) (15). Sur la base de mesures de la luminescence photostimulée, Von SEGGERN et al. proposent un modèle basé sur l'existence de complexes photostimulables constitués d'un centre F à proximité d'un ion Eu^{3+} (16). Le transfert de l'électron du centre F vers l'ion Eu^{3+} peut ainsi se réaliser par l'intermédiaire d'un effet tunnel. Le mécanisme proposé par ces auteurs est schématisé à la figure 9. Après excitation dans l'état $2p$, la relaxation du réseau, due à une modification de la distribution de charges au voisinage du centre F, amène l'électron sur un niveau situé légèrement en dessous de la bande de conduction. Une fois

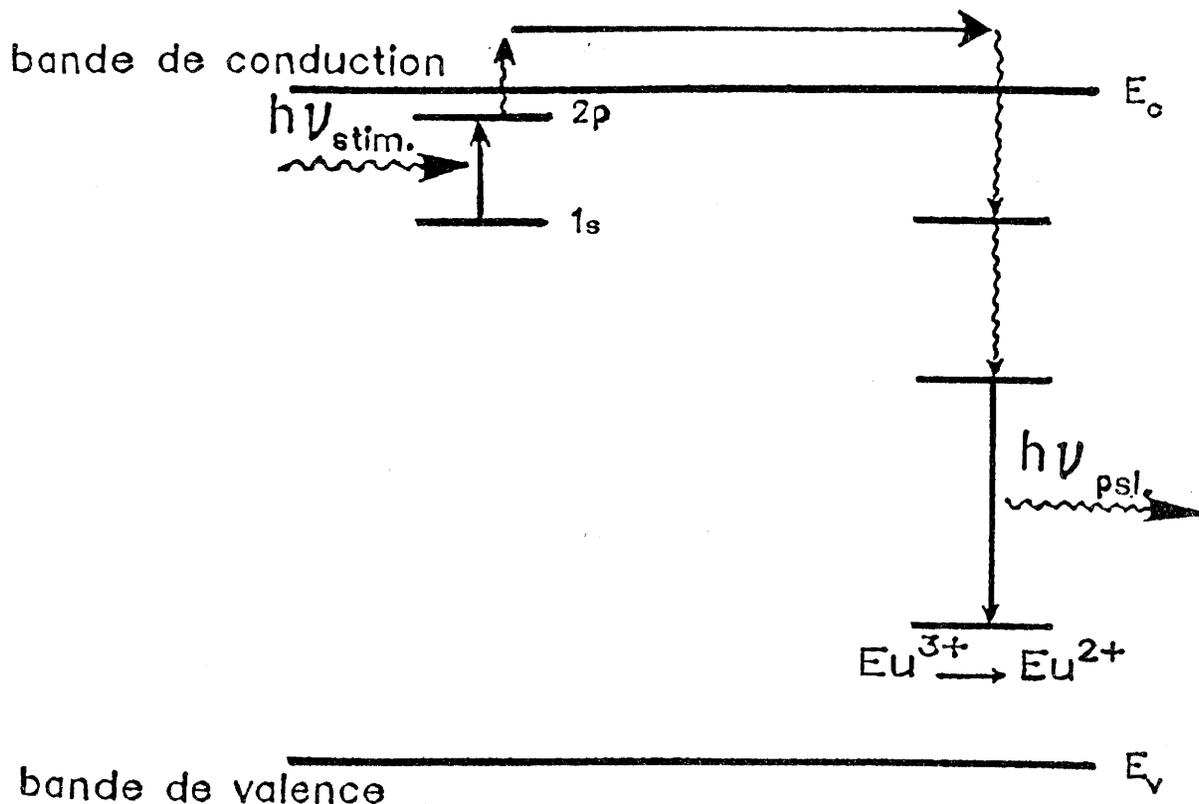


Fig.8 - Mécanisme de photostimulation par transfert d'énergie de la paire électron-trou à l'ion luminescent par l'intermédiaire de la bande de conduction (15).

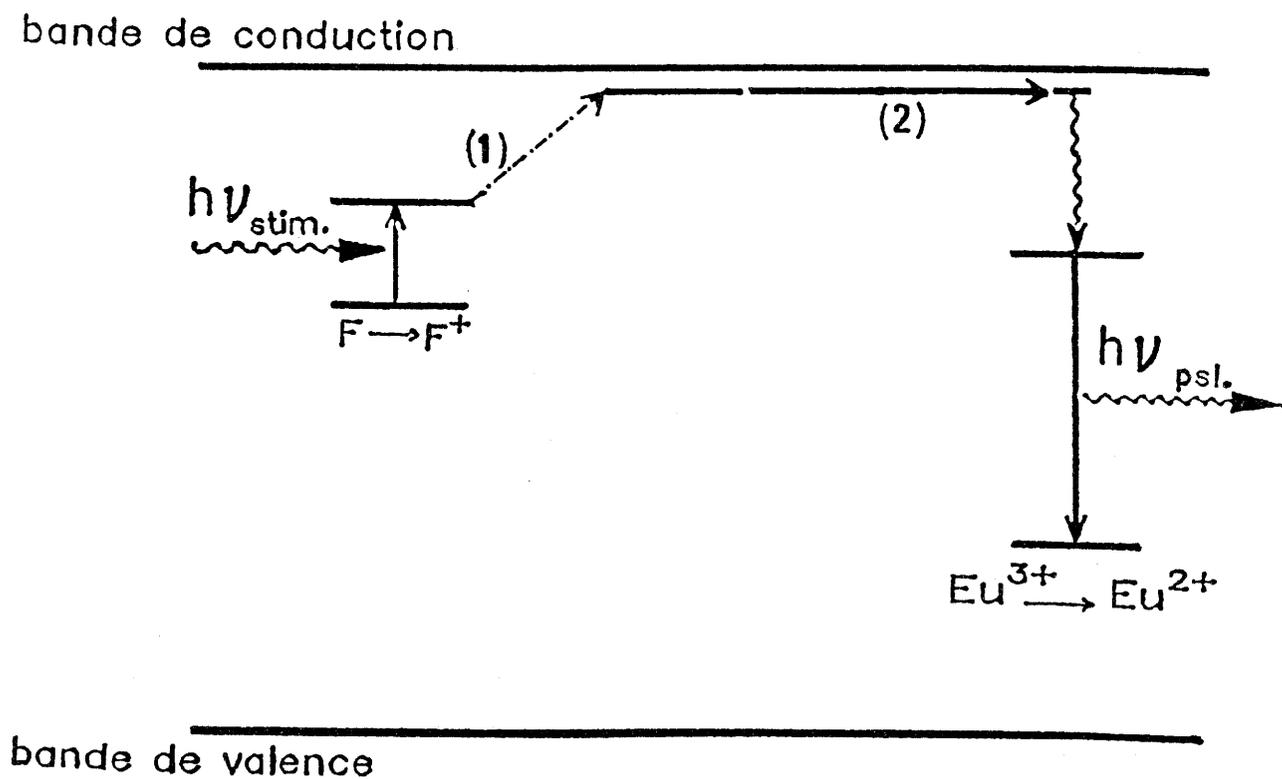


Fig.9 - Mécanisme de photostimulation par transfert de l'énergie de la paire électron-trou à l'ion luminescent par effet tunnel (2), après relaxation (1) (16).

l'électron passé sur l'ion Eu^{3+} , il subit une désexcitation non radiative jusqu'au niveau $4f^6 5d^1$ le plus bas d'où a lieu l'émission radiative.

Le rayonnement X peut directement ioniser les ions Eu^{2+} . Toutefois ceux-ci sont en concentration faible par rapport aux anions constituant la bande de valence. Les centres F sont donc créés essentiellement par piégeage des électrons transférés de la bande de valence dans la bande de conduction (électrons et trous peuvent se déplacer indépendamment ou former des excitons qui seront capturés par des complexes Eu^{2+} -centre F^+). Les processus mis en jeu dans la luminescence photostimulée ne se distinguent de ceux de la luminescence directe que par une étape supplémentaire : le piégeage des électrons. Le rendement de luminescence photostimulée dépend donc des facteurs discutés dans le paragraphe I-2-2 : absorption du rayonnement X, nombre de paires électron-trou créées, probabilité de désexcitation radiative de l'ion Eu^{2+} . Il est en plus fonction du nombre de centres F créés et de la section efficace d'absorption de ces derniers à la longueur d'onde de stimulation.

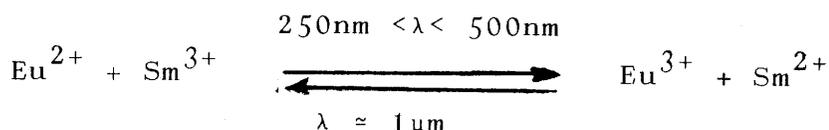
C'est dans les composés halogénés que les plus fortes concentrations de centres F peuvent être obtenues. Des lacunes anioniques peuvent être créées par des dopages appropriés. Sous l'effet de l'irradiation X, des anions halogène peuvent également être transférés dans des positions interstitielles (16).

La longueur d'onde des transitions $1s \rightarrow 2p$ augmente avec la distance cation-anion (17,18). Les ions strontium et baryum sont donc plus favorables que le calcium pour l'obtention de fortes absorptions au-delà de 500nm après irradiation X.

Remarque :

Il existe une classe de matériaux photostimulables présentant un rendement élevé de luminescence sous excitation

infrarouge (au voisinage du micromètre) après irradiation UV ou visible : les sulfures CaS et SrS dopés simultanément avec le samarium et l'euporium (ou le cérium). La luminescence photostimulée résulte d'un transfert électronique de l'euporium divalent (ou du cérium trivalent) sur le samarium trivalent (19).



L'excitation infrarouge libère l'électron piégé sur le samarium dans la bande de conduction d'où il peut se recombiner avec de l'euporium trivalent. La recombinaison conduit à des ions excités dans un état $4f^6 5d^1$ et est donc suivie de luminescence.

Après irradiation par un rayonnement X, la luminescence photostimulée est beaucoup moins intense que celle obtenue avec des fluorohalogénures BaXF:Eu ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) (2).

I-4- METHODE DE LECTURE DES SIGNAUX EMIS PAR DES MATERIAUX PHOTOSTIMULABLES

Nous avons donné dans l'introduction le schéma d'un dispositif de lecture d'un écran photostimulable. L'écran est constitué par le luminophore dispersé dans un liant et déposé sur un support (aluminium, verre, ...etc...).

La figure 10 représente la variation de l'intensité de luminescence de BaBrF:Eu en fonction de la longueur d'onde de photostimulation (20). Il convient de noter que les courbes publiées présentent des différences notables; la raison essentielle est que, suivant les conditions de préparation, les lacunes anioniques se forment préférentiellement dans les sites du fluor ou du brome. La figure montre que le rayonnement du laser He-Ne

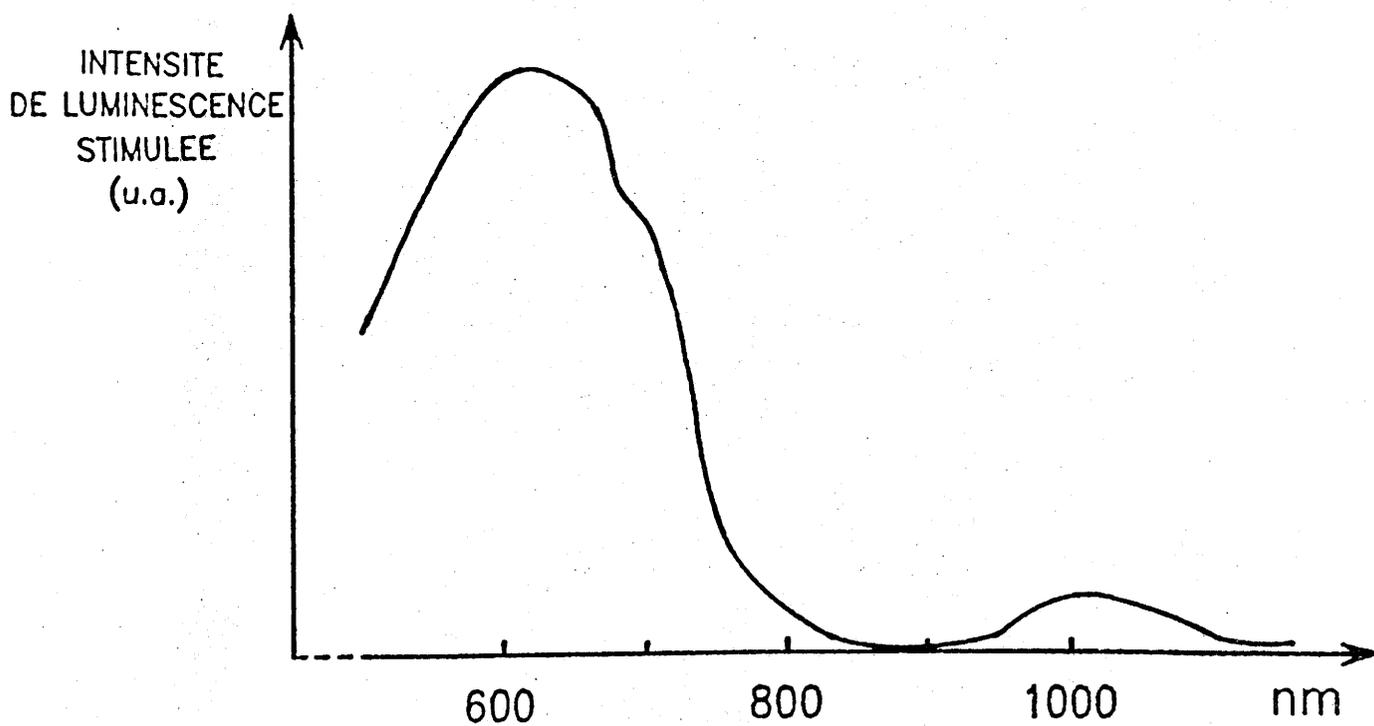


Fig.10 - Variation de l'intensité de luminescence en fonction de la longueur d'onde de photostimulation pour BaBrF:Eu (19).

($\lambda = 633\text{nm}$) est bien approprié.

Le système de lecture peut être constitué comme suit:

- le rayon de photostimulation fourni par le laser, balaye l'écran avec un spot dont le diamètre varie de 50 à 300 μm :

- . 50 μm est la limite inférieure car les technologies actuelles ne permettent pas de diminuer encore plus ce diamètre;
- . au-delà de 300 μm , il y a dégradation de la résolution;

- un jeu de filtres et de miroirs, placés judicieusement, permet de ne pas prendre en compte le rayonnement de stimulation réfléchi par le luminophore;

- l'intensité photostimulée émise (de 300 à 500nm) est détectée et mesurée par un photodétecteur, tel un photomultiplicateur ou une photodiode sensible au rayonnement émis.

- le signal reçu par le photodétecteur est amplifié, filtré;

- le signal électrique est envoyé à un tube cathodique donnant une reproduction de l'image radiographique ou à un système d'enregistrement.

La figure 11 représente une courbe de variation de l'intensité de l'émission stimulée d'un luminophore donné selon la puissance du rayonnement laser employé pour le pompage optique (2).

Le gain d'intensité de luminescence lorsque la puissance du rayonnement laser augmente peut être mis à profit pour diminuer la dose d'irradiation X ou bien pour réduire le temps de révélation de l'image.

Un laser à argon peut délivrer une puissance maximale de 4 Watt, puissance très élevée par rapport à celle disponible avec un laser He-Ne (50mW). Il apparaît donc particuliè-

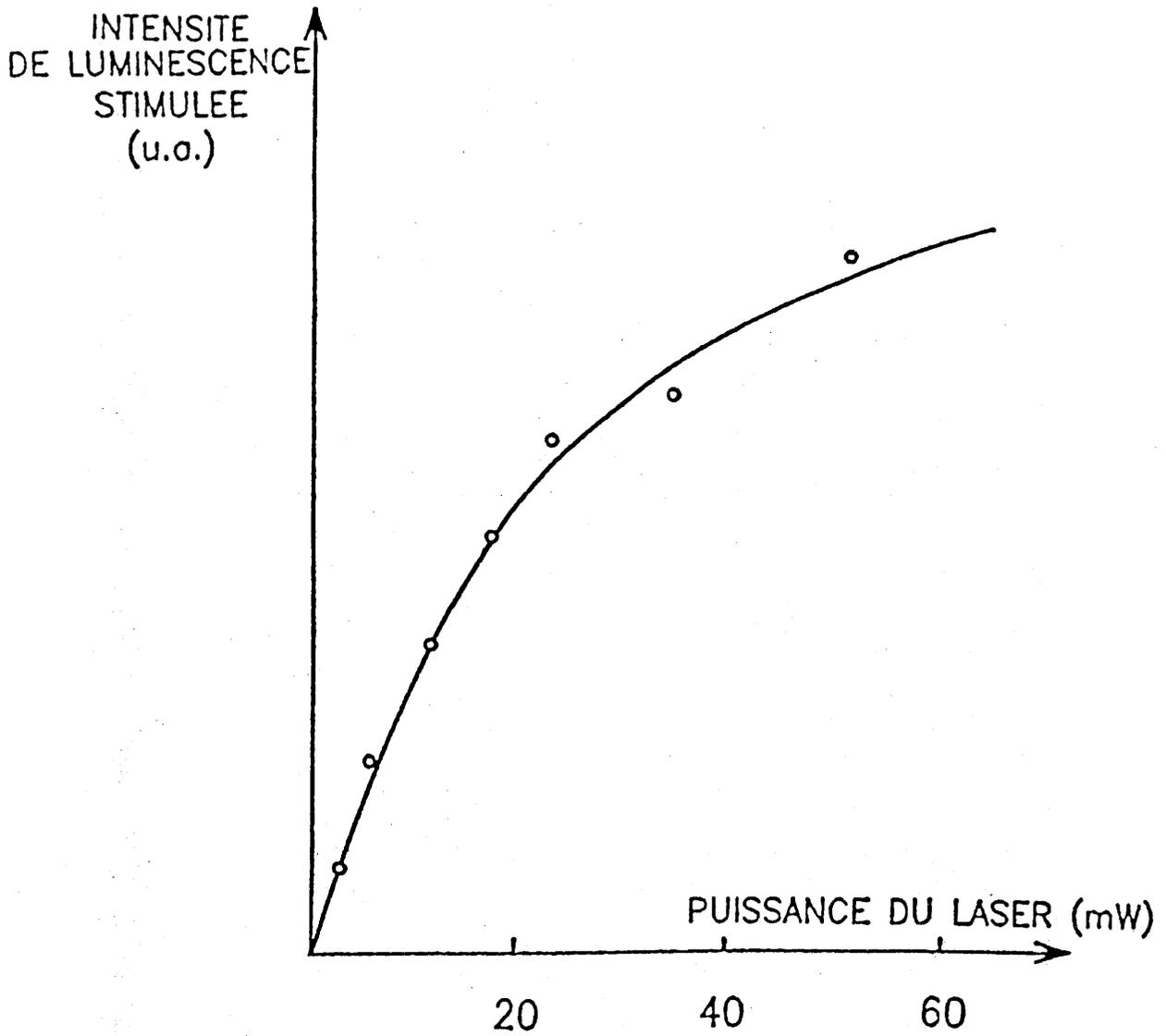


Fig.11 - Variation de l'intensité de luminescence stimulée en fonction de la puissance du laser utilisé pour la photostimulation(20)

rement intéressant d'obtenir des matériaux présentant un rendement de luminescence élevé pour une photostimulation à 514,5nm. Cette longueur d'onde permet l'utilisation d'éléments optiques mettant en jeu une technologie conventionnelle non sophistiquée.

Le pouvoir de résolution dépend aussi de la diffusion du faisceau laser à l'intérieur de l'écran et de l'épaisseur de celui-ci (une faible couche est donc nécessaire : de 50 à quelques centaines de micromètres).

C H A P I T R E I I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-1- ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les produits de réaction ont été analysés par la technique de la diffraction X. Les spectres de poudres ont été réalisés à l'aide d'un spectrogoniomètre PHILIPS, utilisant la raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

En raison de l'hygroscopicité de certains produits, la caractérisation est effectuée à l'aide d'une cellule spéciale remplie en boîte à gants.

Nous avons également eu recours soit à une chambre Debye-Scherrer de 360mm de circonférence, soit à une chambre de Guinier-Hägg.

Les affinements de paramètres par la méthode des moindres carrés ont été effectués à partir de diffractogrammes enregistrés à une vitesse de un demi-degré par minute et étalonnés à l'aide de silicium de haute pureté.

La détermination des groupes d'espace, lorsque nous disposons de monocristaux, a été effectuée à l'aide des clichés de cristal tournant, de Weissenberg et Bürger.

II-2- ETUDE SPECTROSCOPIQUE

II-2-1- Spectroscopie d'émission sous excitation U.V.

Les spectres d'émission et d'excitation des divers luminophores ont été obtenus à l'aide d'un spectrofluorimètre JOBIN-YVON (Fig. 12).

La source d'excitation est une lampe à arc dans une atmosphère de xénon à haute pression, dont la puissance est de 150W. Cette lampe émet dans un large domaine de longueur d'onde allant de 200 à 1000nm. Son intensité décroît nettement en dessous de 400nm.

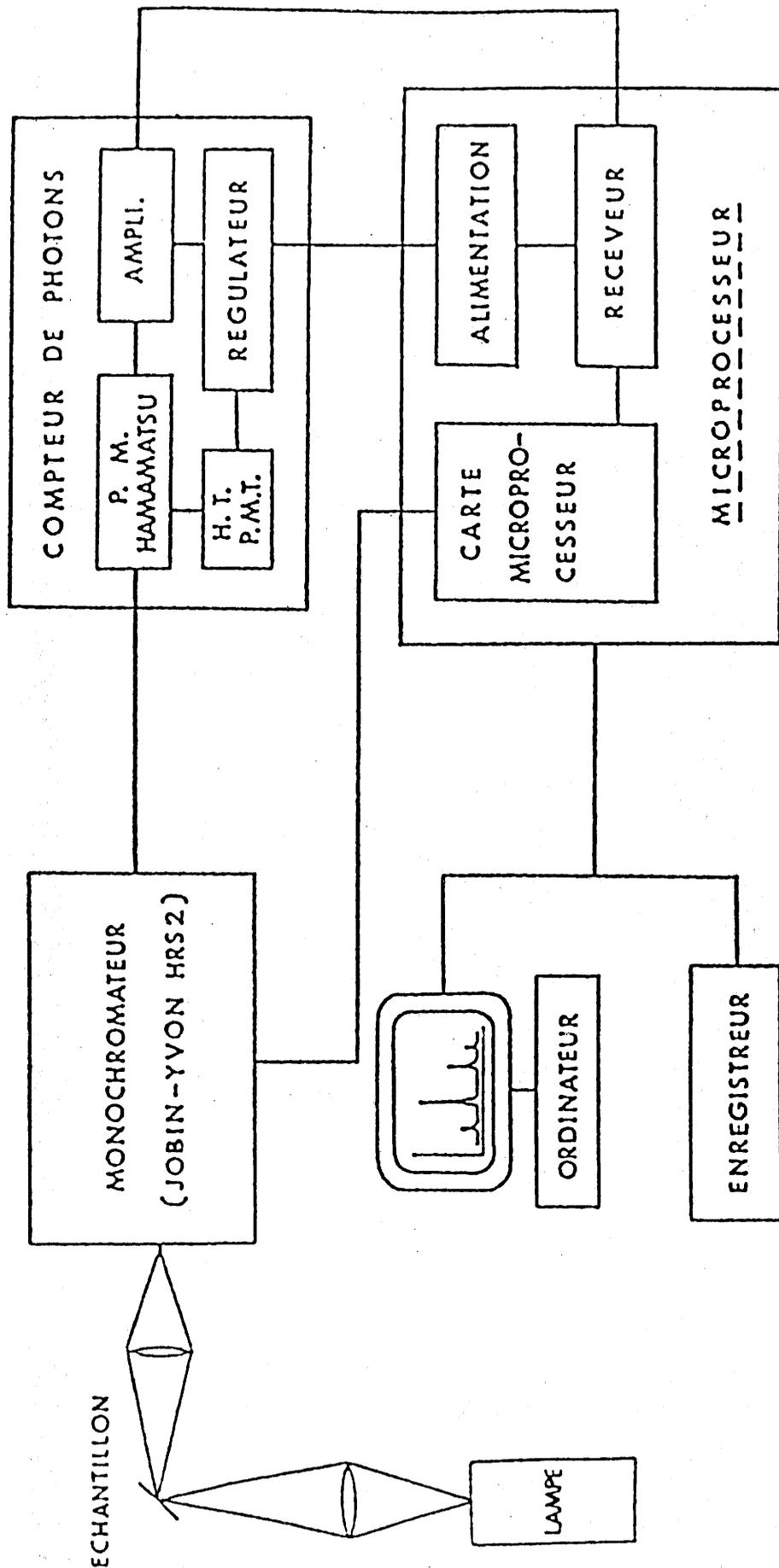


Fig.12- Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de la photoluminescence.

II-2-1-a- Spectres d'émission

Le faisceau lumineux émis est dispersé par un des deux réseaux mis à notre disposition. Chacun comporte 1220 traits par millimètre. Ils permettent d'analyser deux domaines:

- de 180 à 550nm : 2M29, blazé à 250nm;
- de 400 à 800nm : 20M29, blazé à 630nm.

Le rayonnement transmis par le monochromateur est détecté par un photomultiplicateur.

II-2-1-b- Spectres d'excitation

Les longueurs d'onde d'excitation sont sélectionnées à l'aide d'un monochromateur à prisme en quartz. Nous avons ainsi enregistré la variation de l'intensité de luminescence en fonction de la longueur d'onde incidente d'excitation.

Remarque

Les spectres d'émission ont été corrigés de la variation de transmission du monochromateur et de réponse du détecteur en fonction de la longueur d'onde.

Les spectres d'excitation sont corrigés de la variation du flux incident en s'aidant de deux références :

- le salicylate de sodium est utilisé au-dessous de 340nm;
- la rhodamine est employée au-dessus de cette limite.

II-2-2- Spectroscopie d'émission sous excitation X

Ces mesures ont été réalisées au laboratoire de la Société 3M implanté à Ferrania (Italie).

L'appareillage employé est un analyseur optique

multicanaux, commercialisé par EGG Princeton Applied Research Corporation, couplé à une source de radiations, un convertisseur permettant la transformation d'un signal analogique en signal digital, et un micro-processeur (Fig.13).

Ce montage permet l'enregistrement et l'analyse de spectres sur un très large domaine (200 à 800nm).

Le faisceau X est fourni par un filament de tungstène chauffé. Les rayonnements peu puissants sont éliminés par passage au travers de fenêtres de béryllium et d'aluminium. Les caractéristiques de production du faisceau X sont 70kV-30mA.

Le monochromateur est de type CZERNY-TURNER. Il est muni d'un réseau comportant 150 traits par millimètre, blazé à 450nm.

Le système de détection consiste en un intensificateur d'images de diamètre 18mm, relié à une succession de photodiodes par l'intermédiaire de fibres optiques. Il est susceptible d'analyser un spectre constitué par 512 points en 15ms. La courbe de réponse est caractérisée par une large bande couvrant un domaine de longueur d'onde allant de 180 à 900nm. Ce montage permet donc la détection de signaux peu intenses ou très rapides.

On peut suivre l'évolution de l'intensité du signal selon le temps d'exposition de l'échantillon. On peut ainsi observer une éventuelle variation de l'intensité en fonction de la durée de l'irradiation.

L'acquisition des spectres ainsi que leur stockage sont réalisés à l'aide d'un micro-ordinateur. Ces spectres sont corrigés pour la variation de réponse du détecteur en fonction de la longueur d'onde et des fluctuations éventuelles de l'intensité de la source d'excitation.

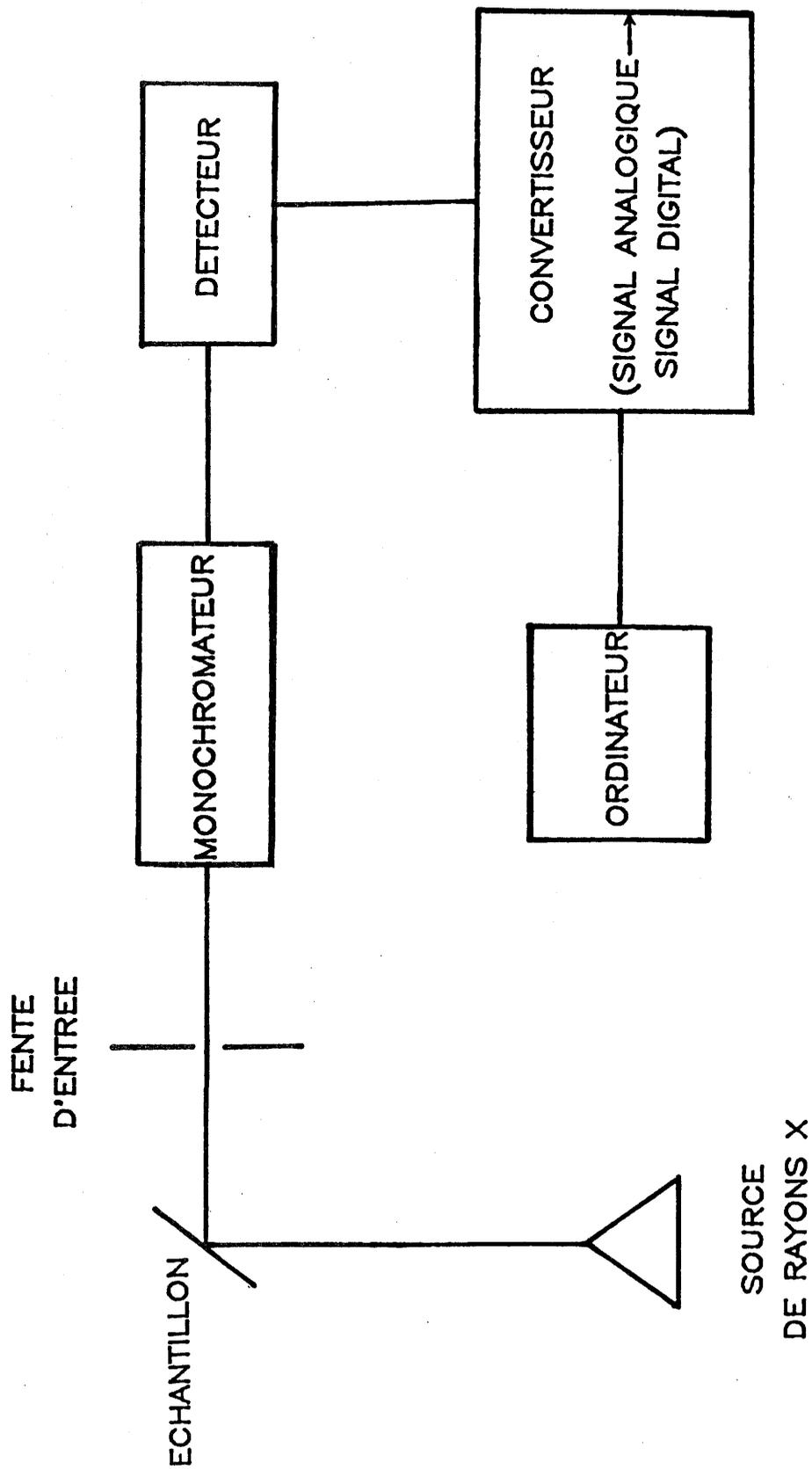


Fig.13- Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de la luminescence sous irradiation X.

II-2-3- Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 2415 (VARIAN) (Fig. 14).

Les poudres à étudier sont disposées dans une cellule en quartz fixée sur une sphère dont l'intérieur est recouvert d'une substance réfléchissante (polymère : P.T.F.E.) qui renvoie le rayonnement diffusé vers le détecteur, placé sur une autre ouverture de la sphère.

Le montage optique permet de ne recueillir que le rayonnement dû à la réflexion diffuse, le faisceau correspondant à la réflexion spéculaire étant en effet dévié par rapport à la trajectoire menant au détecteur.

Afin de s'affranchir de l'influence de l'émission, nous plaçons un filtre à bande passante appropriée entre l'échantillon et le détecteur.

Les informations recueillies sont transmises à un micro-ordinateur. Les spectres ainsi obtenus sont corrigés de la courbe de transmission du filtre employé. Les corrections inhérentes à l'appareillage se font à l'aide de magnésie calcinée commercialisée par Merck.

II-3- PHOTOSTIMULATION APRES IRRADIATION X

Ces mesures sont réalisées soit au Laboratoire de Chimie du Solide (L.C.S.), soit au sein du laboratoire de la Société 3M à Ferrania (Italie).

Au L.C.S., les tests de photostimulation ont été effectués à l'aide d'un montage réalisé par F. GUILLEN. Les échantillons sont irradiés par un rayonnement X de caractéristiques 40kV, 10mA, durant 30 secondes puis transférés à l'abri de la lumière dans le montage de photostimulation. Celle-ci est réalisée à l'aide d'une lampe flash au xénon. Un jeu de filtres interférentiels permet de

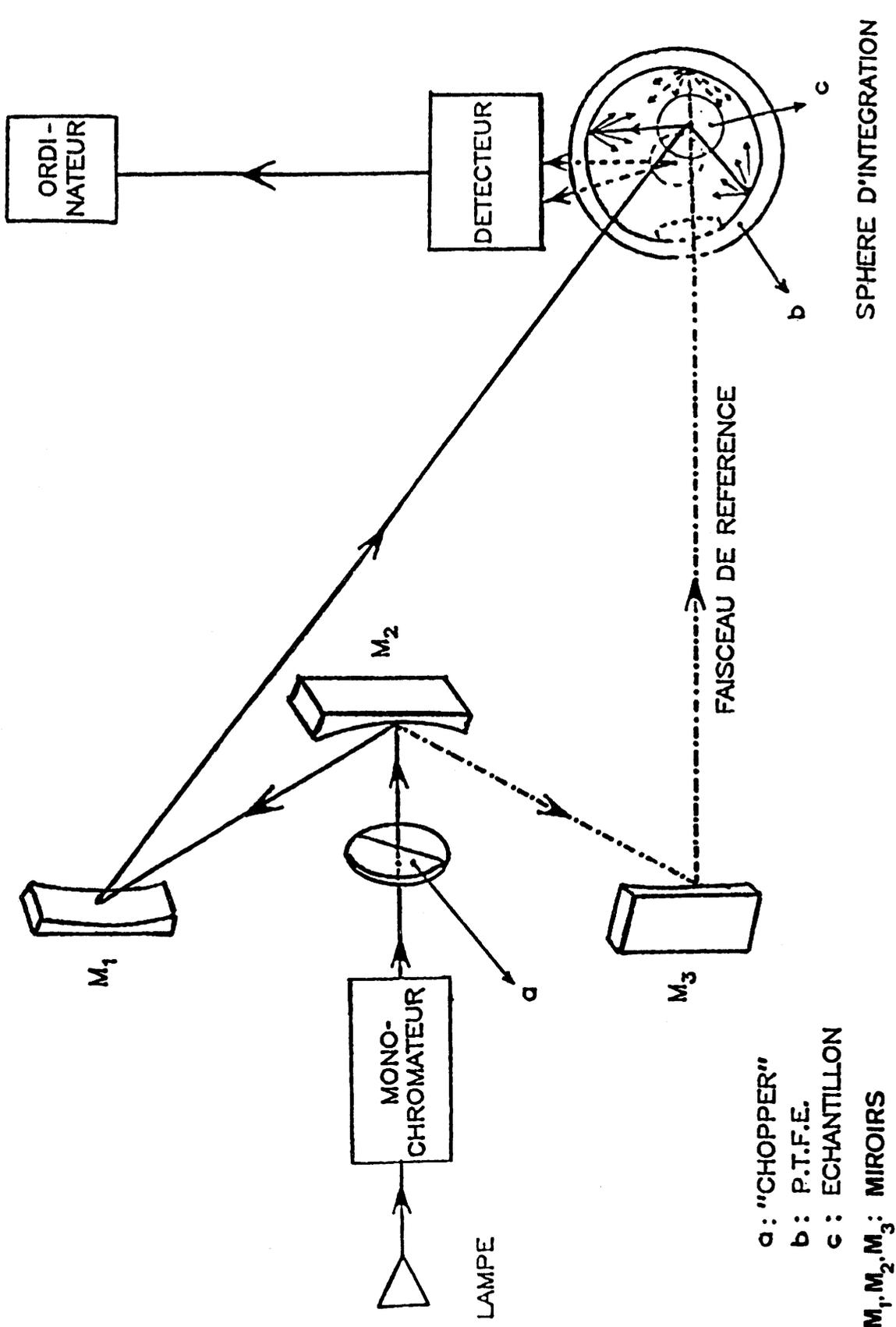


Fig.14- Schéma du dispositif expérimental pour l'étude des spectres de réflexion diffuse.

sélectionner une longueur d'onde de photostimulation dans le domaine 570-920nm. Après passage à travers un filtre opaque au rayonnement de photostimulation, la radiation émise est reçue par un photomultiplicateur et le signal obtenu, visualisé sur l'écran d'un oscilloscope.

Les valeurs obtenues au laboratoire sont relevées 150 secondes après exposition aux rayons X.

Le dispositif de 3M permet la mesure après un intervalle de temps plus court, l'irradiation X et la photostimulation par un rayonnement visible ou infrarouge étant en effet réalisés successivement dans le même appareillage. Les mesures sont effectuées généralement 5 et 120 secondes après irradiation X. Les caractéristiques du faisceau X sont généralement 40kV, 10mA. La durée de l'irradiation est de 10 secondes. Le rayonnement de photostimulation est issu d'une lampe à enveloppe de quartz et à filament de tungstène baigné par de la vapeur d'iode. Les longueurs d'onde sont sélectionnées à l'aide de filtres interférentiels. L'intensité du rayonnement de photostimulation est constante ($0,001 \text{ W/cm}^2$). Le rayonnement de luminescence après passage à travers un filtre est reçu par un photomultiplicateur et son intensité mesurée au moyen d'un oscilloscope.

II-4- DECLIN DE LUMINESCENCE

Des mesures de durée de vie des états excités des ions luminescents ont été réalisées en utilisant comme source excitatrice un laser pulsé à azote (laser SOPRA 803A émettant des pulses de 8ns à 337nm). La chaîne de détection est constituée d'un monochromateur à réseau JOBIN-YVON HR 640 et d'un photomultiplicateur. Les déclinés de fluorescence ont été enregistrés à l'aide d'un BOXCAR.

C H A P I T R E I I I

**LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DIVALENT
DANS LES CHLORURES DE STRONTIUM ET DE BARYUM**

Une étude antérieure de la luminescence de l'euporium divalent dans les halogénures alcalino-terreux a démontré que cet activateur y présentait généralement un rendement élevé de photoluminescence (21). La luminescence sous excitation ultraviolette permet de mesurer la probabilité de désexcitation radiative du niveau émetteur. Nous avons donc effectué la mesure de rendements quantiques et étudié le comportement thermique au-dessous de 300K afin de vérifier l'absence d'extinction thermique à cette température.

Nous nous sommes limité à l'étude des propriétés optiques de l'euporium divalent dans les chlorures de strontium et de baryum, moins hygroscopiques que leurs homologues bromés.

SrCl_2 et BaCl_2 sont caractérisés respectivement par des structures de type CaF_2 et PbCl_2 .

III-1- SYNTHESE

Les intensités de luminescence les plus élevées ont été obtenues par un procédé comportant une mise en solution préalable des ions alcalino-terreux et euporium.

Les produits de départ sont :

- le carbonate de l'ion alcalino-terreux correspondant, commercialisé par MERCK;
- l'oxyde d'euporium $\text{Eu}_2\text{O}_3, 4\text{N}$, RHONE-POULENC;

Ces deux composés sont dissous dans de l'acide chlorhydrique (pour analyses, PROLABO, $d=1,19$). La solution est mise à évaporer sur un bain de sable chauffant. On veille à éviter l'évaporation totale du liquide.

Le chlorure hydraté obtenu est traité à des températures croissantes, sous courant de gaz chlorhydrique, avec un palier final de 4 heures à 600°C.

L'halogénure anhydre subit un recuit durant 6 heures sous un courant d'argon contenant dix pour cent d'hydrogène afin de parfaire la réduction de l'euporium trivalent. La

température est de 650°C pour BaCl_2 , de 850°C pour SrCl_2 .

III-2- SPECTRES D'EMISSION ET D'EXCITATION DE L'EUROPIUM DIVALENT DANS LES RESEAUX-HOTES SrCl_2 ET BaCl_2 A 300K.

III-2-1- Spectres d'émission

Les spectres de luminescence sont en accord avec ceux publiés antérieurement (Fig.15) (21,22). L'émission se situe à la limite de l'ultraviolet et du visible.

Conséquence de la plus faible taille de l'ion substitué ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,25\text{\AA}$ et $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,47\text{\AA}$) (23) et de la coordinence moins élevée, l'émission de l'euporium divalent est située à plus grande longueur d'onde dans SrCl_2 que dans BaCl_2 .

A la température de 300K, la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission est de 1000cm^{-1} pour SrCl_2 et 1700cm^{-1} pour BaCl_2 . Ces valeurs traduisent un décalage de Stokes plus faible dans le cas de SrCl_2 .

III-2-2- Spectres d'excitation

Ceux-ci s'étalent sur un large domaine de longueur d'onde dans l'ultraviolet (Fig.16). On distingue, dans le cas de SrCl_2 , les composantes résultant de l'éclatement des orbitales 5d en deux groupes t_{2g} et e_g .

Il est difficile de discerner le niveau de plus basse énergie dans la bande d'excitation. On peut estimer que le décalage de Stokes est de l'ordre de 1000cm^{-1} dans le cas de SrCl_2 , de 2500cm^{-1} dans celui de BaCl_2 .

III-3- COMPORTEMENT THERMIQUE ENTRE 80 ET 300K

La poudre est installée sur un porte-échantillon solidaire d'un cryostat à azote liquide. En raison du

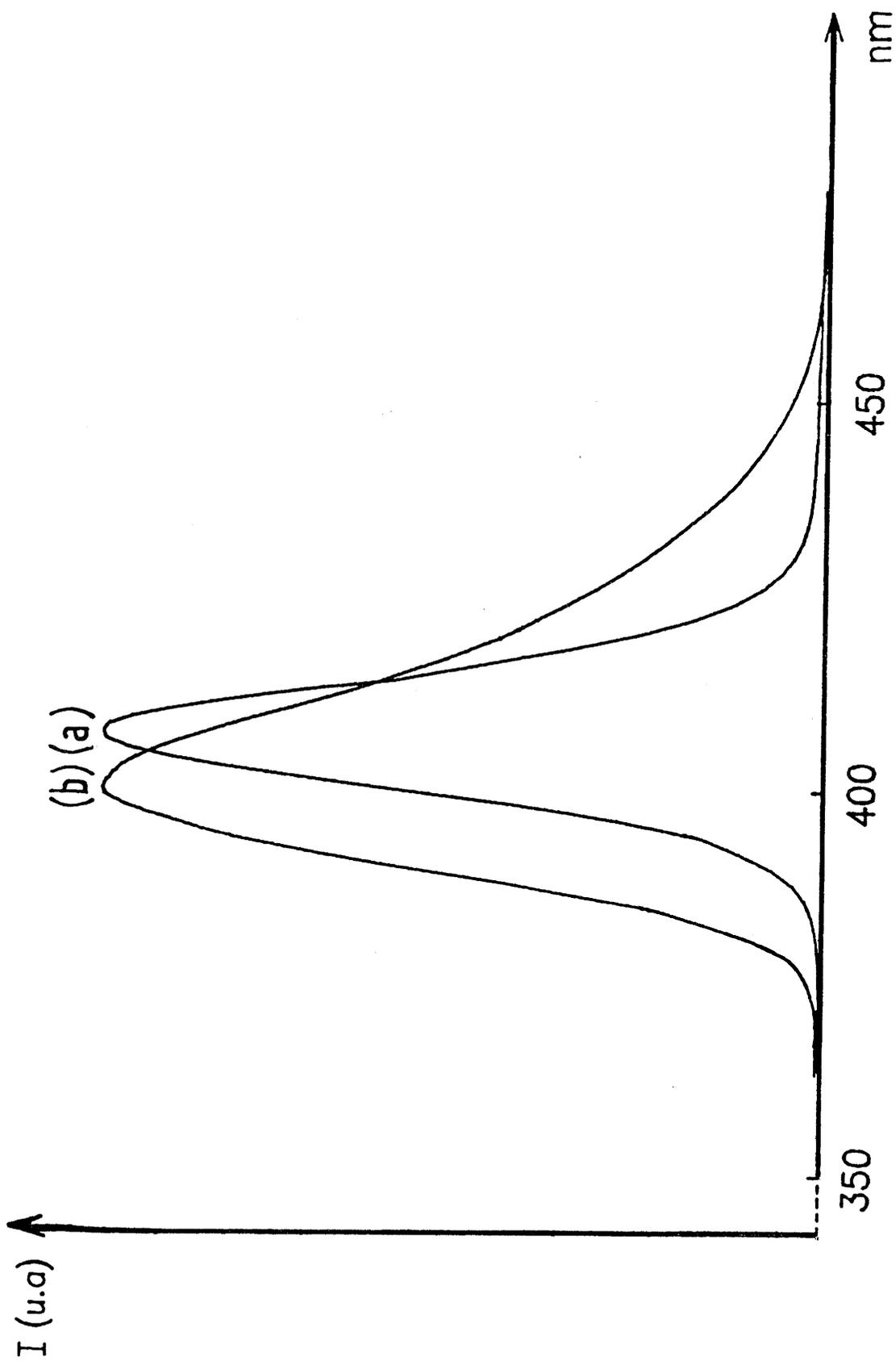


Fig.15- Spectre d'émission des halogénures

$MCl_2:Eu$ à 300K

(a) $M=Sr$ ($\lambda_{exc.} = 365nm$) (% $Eu=1$)

(b) $M=Ba$ ($\lambda_{exc.} = 365nm$) (% $Eu=0,5$)

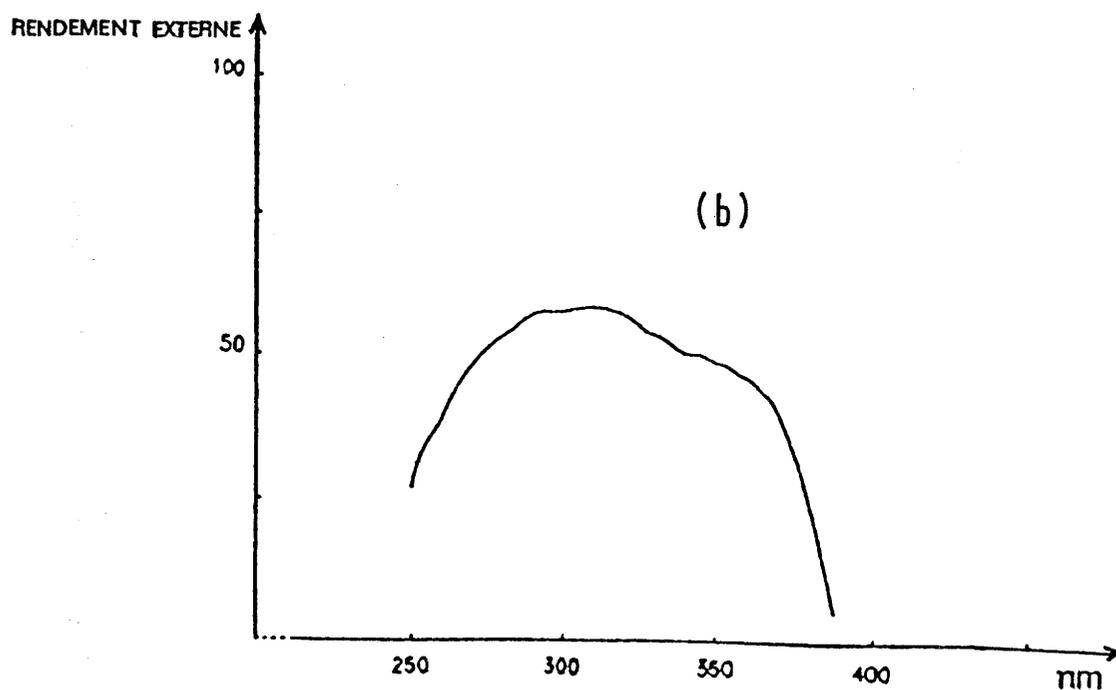
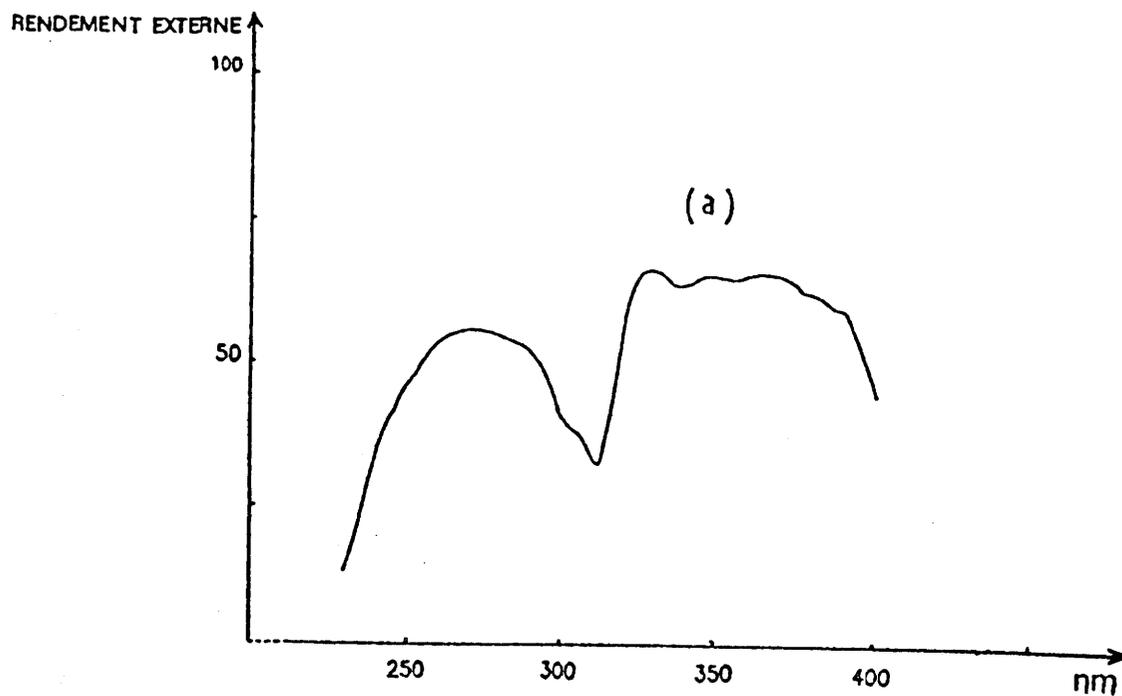


Fig.16- Spectres d'excitation des halogénures
MCl₂:Eu à 300K
(a) M=Sr($\lambda_{ém.} = 406nm$)
(b) M=Ba($\lambda_{ém.} = 399nm$)

caractère très hygroscopique des halogénures, la mise en place de l'échantillon s'effectue à l'intérieur même de la boîte à gants.

Comme indiqué précédemment (I-2-2), l'extinction thermique de l'émission de l'ion Eu^{2+} est généralement le résultat du décalage de la courbe relative à l'état excité dans les diagrammes de configuration. Le faible décalage de Stokes, l'énergie élevée du niveau émetteur et la faible énergie des phonons permettraient de prévoir que ce mécanisme aurait peu d'effet à 300K dans le cas des chlorures SrCl_2 et BaCl_2 . Pour certains composés du baryum, toutefois, des processus de photoionisation entraînent des désexcitations non radiatives : si les niveaux 5d de l'ion europium sont proches de la bande de conduction ou localisés à l'intérieur de celle-ci, un transfert électronique vers cette bande peut se produire. Ce mécanisme a été proposé pour expliquer l'absence d'émission de Eu^{2+} dans BaF_2 et BaS ou l'extinction thermique observée dans certains thioaluminates riches en baryum (24,25).

La figure 17 donne les spectres d'excitation à 90K de l'émission de l'europium dans les chlorures SrCl_2 et BaCl_2 . L'abaissement de température fait apparaître les composantes de la bande d'excitation résultant d'interactions entre l'électron 5d et les 6 électrons 4f.

A 90K, l'europium divalent présente une bande d'émission analogue à celle obtenue à 300K, mais nettement moins large. La largeur à mi-hauteur n'est plus que de 660cm^{-1} pour SrCl_2 , de 1180cm^{-1} dans le cas de BaCl_2 . La figure 18 montre sa variation avec la température. Dans l'approximation semi-classique (26), une bande d'émission de forme gaussienne s'élargit avec la température suivant la loi :

$$L(T) = L(T=0K) \left(\text{th} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^{-1/2} \quad (26) \quad (\text{III-1})$$

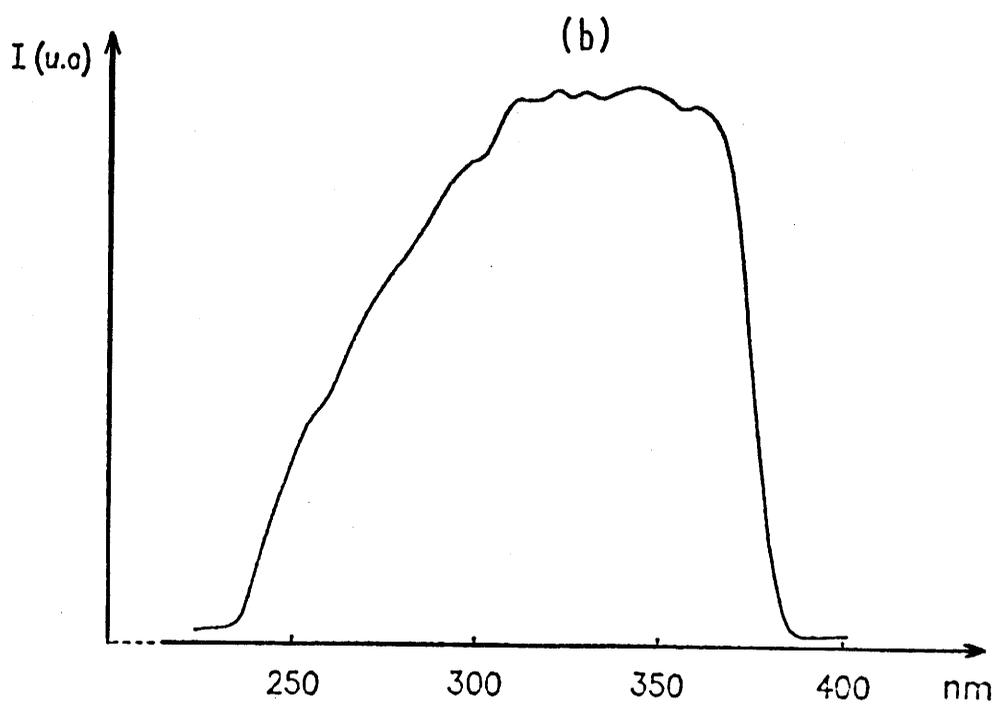
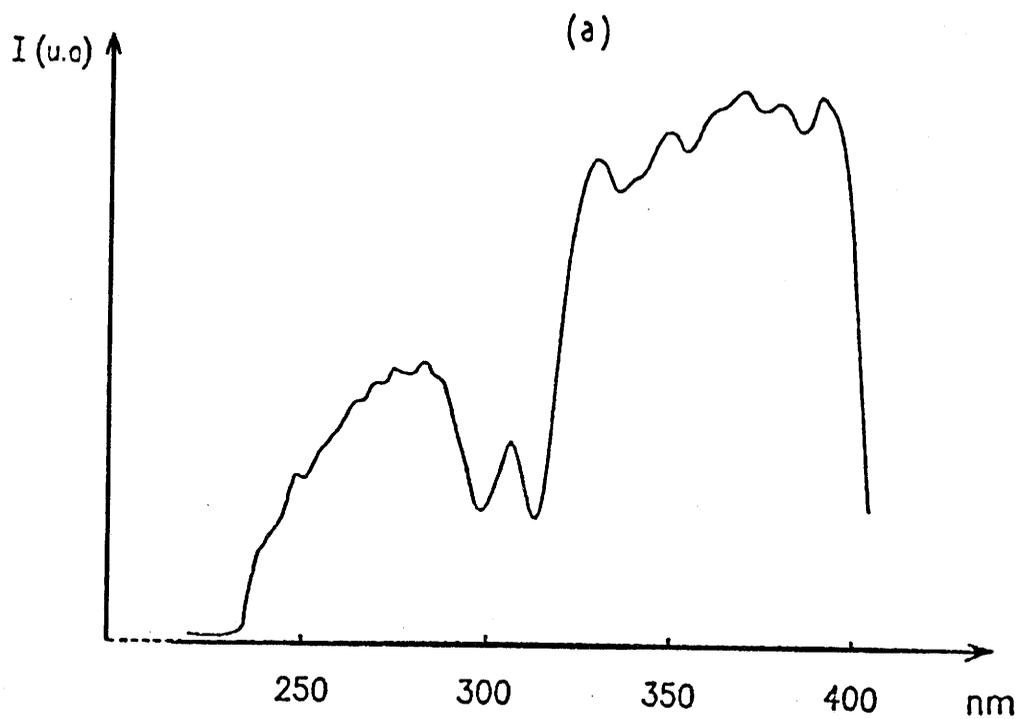


Fig.17- Spectres d'excitation des halogénures $MCl_2:Eu$ à 90K

a) $M=Sr$ ($\lambda_{ém.} = 408nm$)

b) $M=Ba$ ($\lambda_{ém.} = 402nm$)

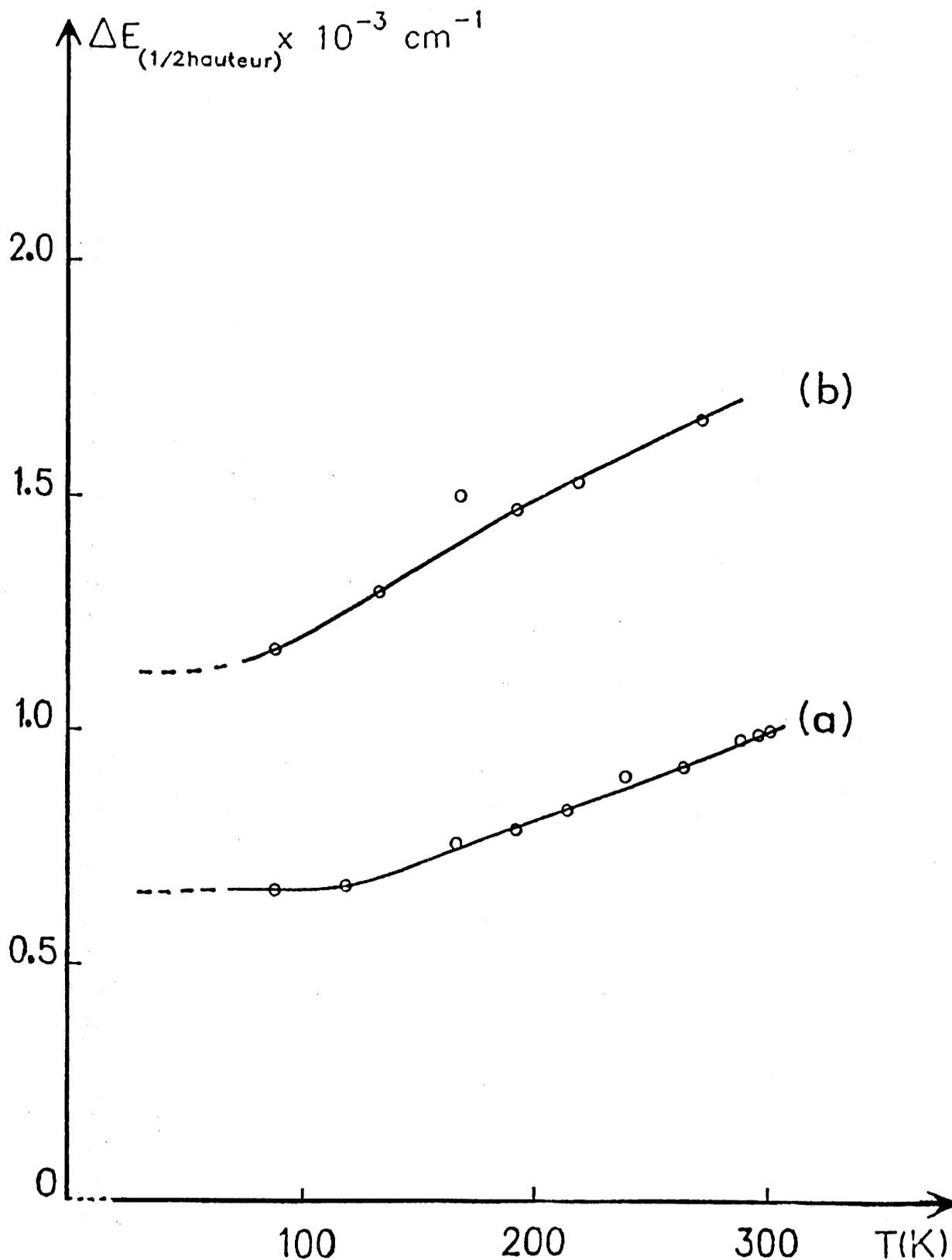


Fig.18- Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission de Eu^{2+} en fonction de la température dans les halogénures MCl_2
a) $M=\text{Sr}$
b) $M=\text{Ba}$

L = largeur de la bande à mi-hauteur (cm^{-1});
 $\hbar\omega$ = énergie moyenne des phonons mis en jeu (cm^{-1});
 k = constante de Boltzmann ($k=0,69516.\text{cm}^{-1}\text{K}^{-1}$).

L'élargissement aux températures croissantes est d'autant plus grand que $\hbar\omega$ est faible. La variation observée indique une valeur moyenne de l'ordre de 200cm^{-1} . Pour SrCl_2 , les valeurs tirées des spectres infrarouges sont de 228cm^{-1} (phonons longitudinaux) et 141cm^{-1} (phonons transversaux) (27). Le modèle semi-quantique, cependant, suppose qu'un nombre élevé de phonons est émis après les transitions électroniques, ce qui n'est pas le cas ici, puisque le décalage de Stokes est faible. Nous avons donc interprété la forme des bandes au moyen du modèle quantique en utilisant la méthode de STRUCK et FONGER (7,28). La figure 19 montre qu'un accord satisfaisant est obtenu à 88 et à 300K si l'on suppose que deux phonons de 200cm^{-1} sont émis lors de la relaxation du réseau.

Le diagramme de configuration correspondant est représenté à la figure 20. L'écart d'énergie élevée entre l'intersection des paraboles et le bas de la courbe relative à l'état excité exclut l'existence à 300K de pertes non radiatives dues au décalage des courbes.

La figure 21 montre que dans le domaine de température (90-300K), le rendement externe de l'euporium divalent dans BaCl_2 et SrCl_2 est pratiquement constant. Contrairement à ce qui est observé dans BaF_2 , les niveaux $4f^6 5d^1$ de Eu^{2+} se situent donc nettement au-dessous de la bande de conduction.

III-4- RENDEMENTS DE PHOTOLUMINESCENCE A 300K

Les rendements quantiques internes (nombre de photons émis sur nombre de photons absorbés) et externes (nombre de photons émis sur nombre de photons incidents) ont été déterminés en utilisant un échantillon de tungstate $\text{CaWO}_4:\text{Pb}$, du National Bureau of Standards comme référence. Le

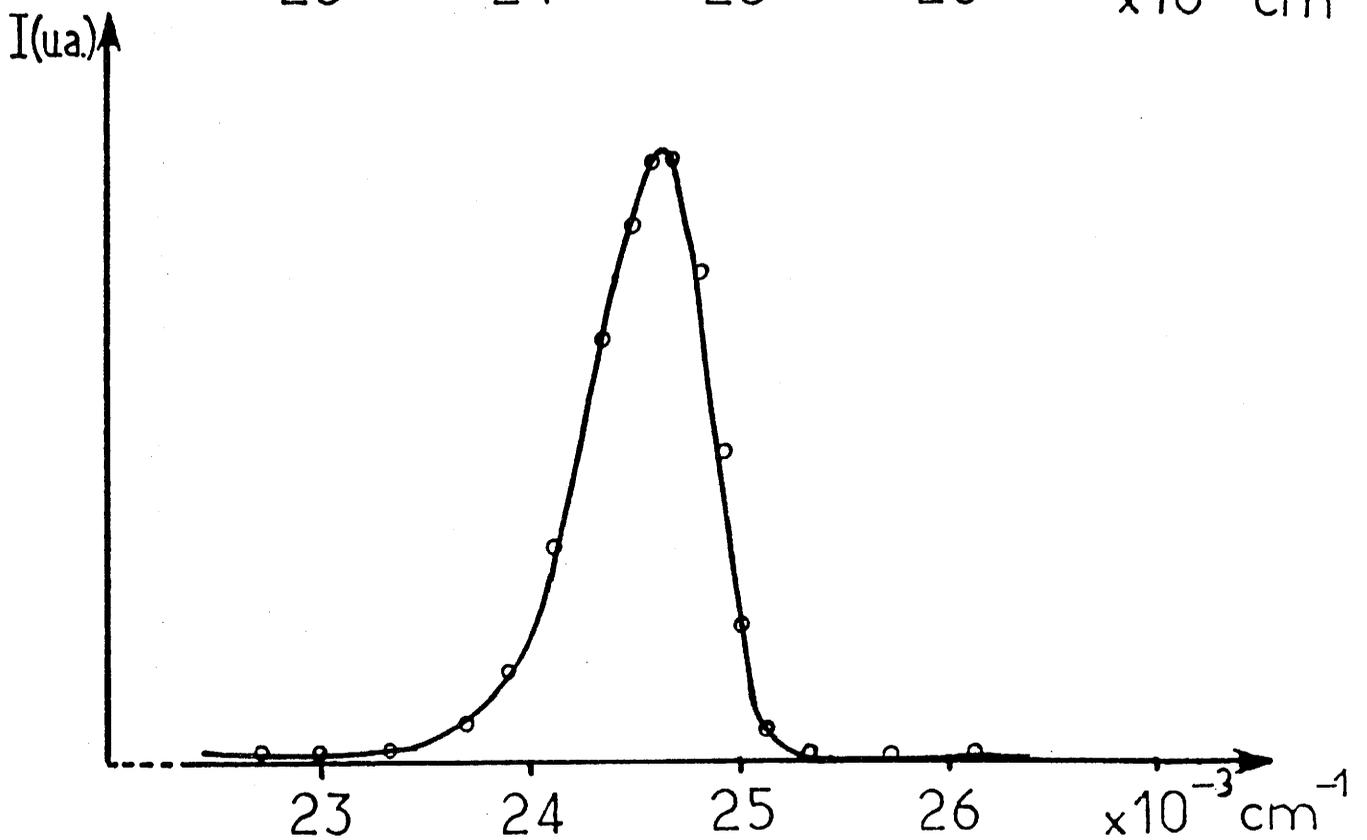
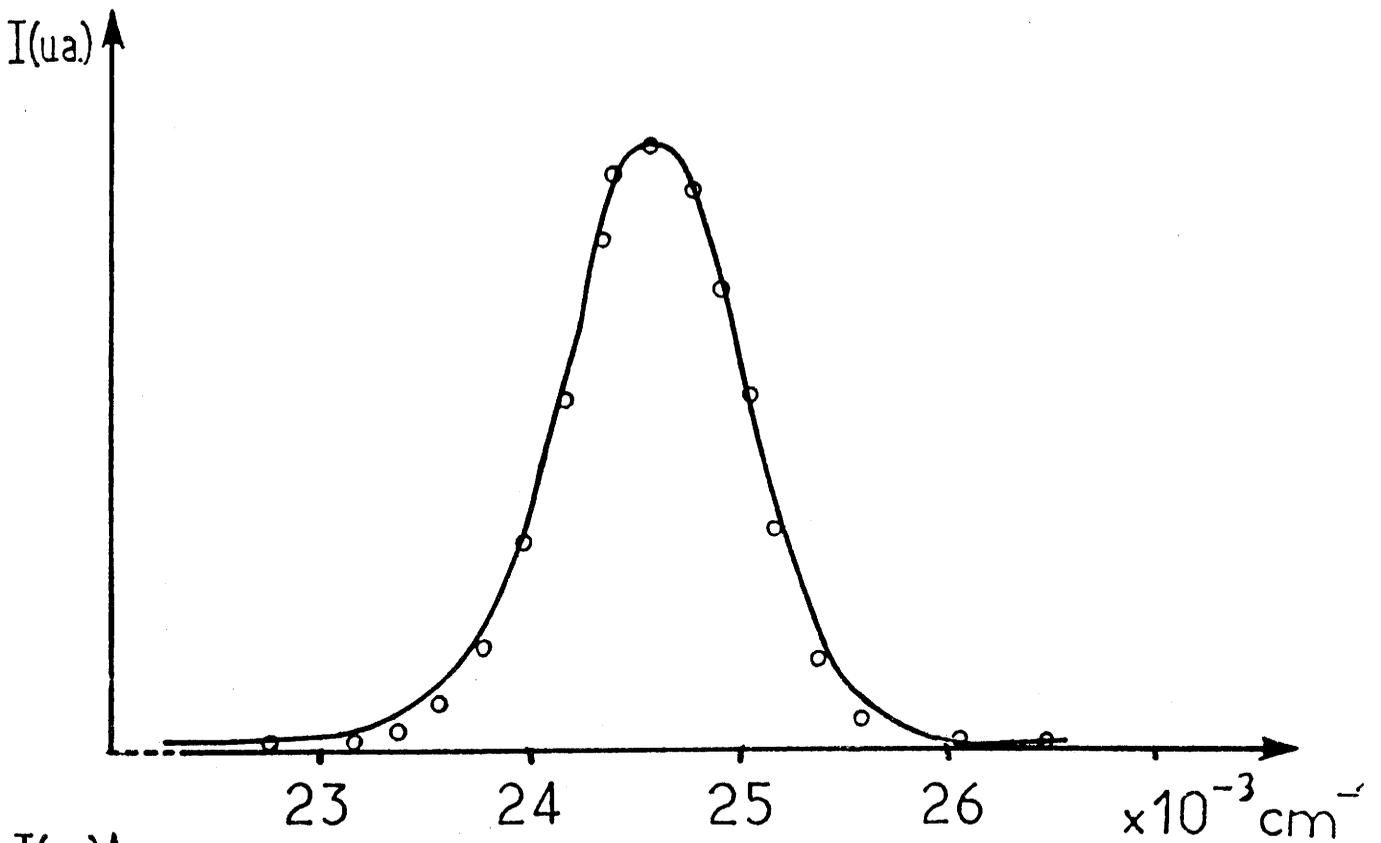


Fig.19- Spectre d'émission de SrCl₂:Eu 1% obtenu expérimentalement (—) ($\lambda_{exc.}=365nm$) et calculé suivant le modèle de C.W. STRUCK et W.H. FONGER (o)
a) à 300K
b) à 88K

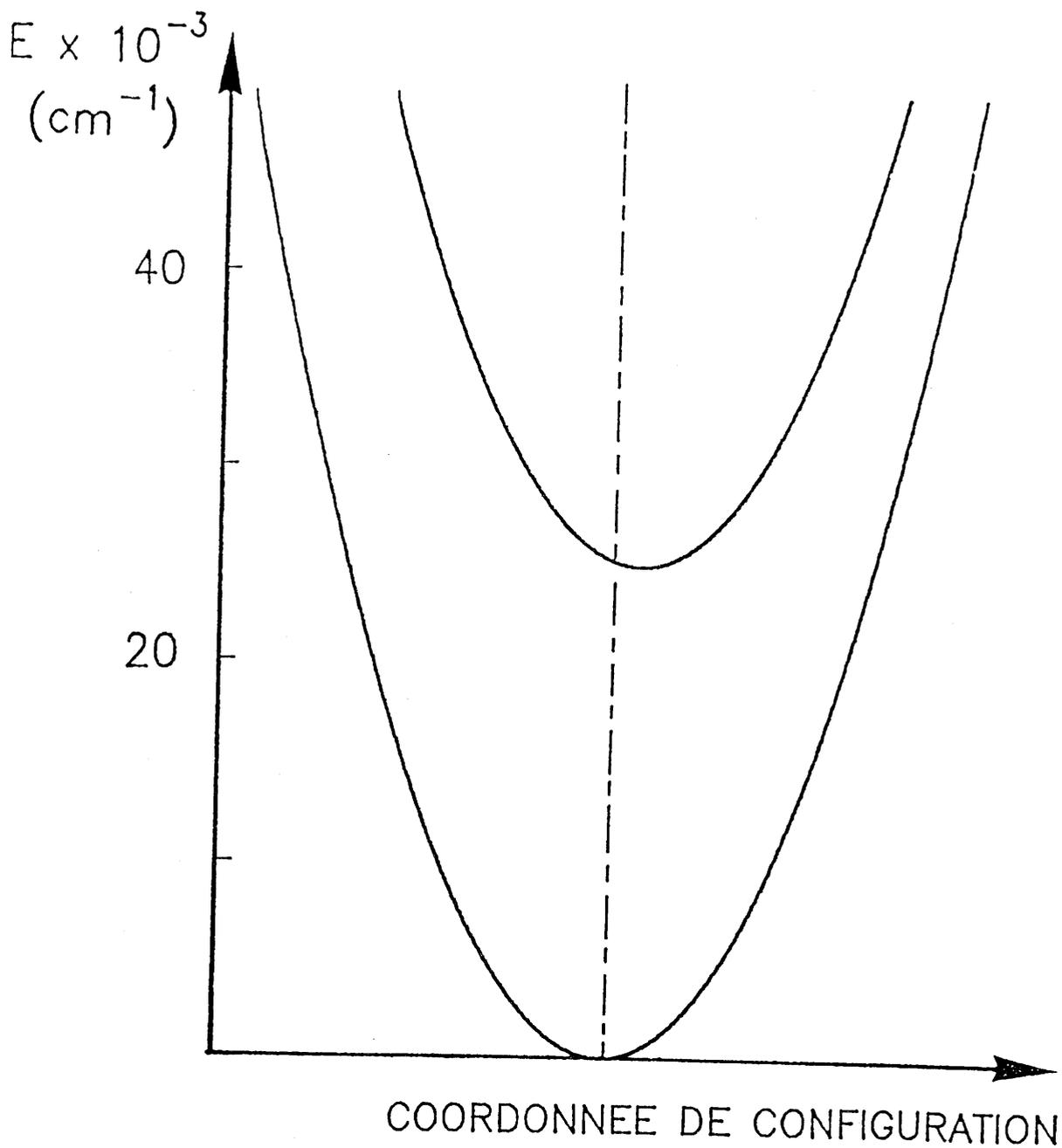


Fig.20- Diagramme de configuration de l'ion Eu^{2+} dans SrCl_2 .

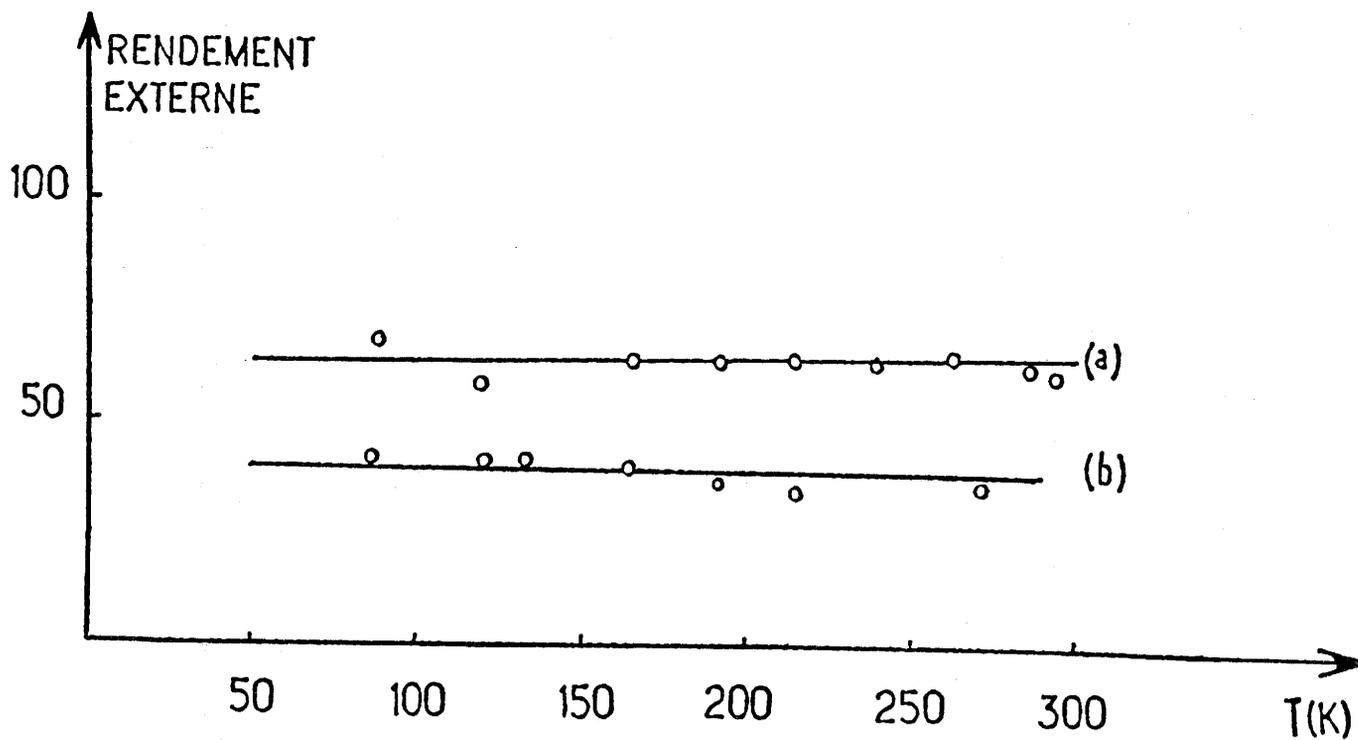


Fig.21- Variation du rendement externe de l'émission de Eu^{2+} sur le domaine de température 90-300K dans les halogénures MCl_2
a) M=Sr
b) M=Ba

rendement quantique interne est déduit du rendement de conversion UV → visible par mesure du coefficient de réflexion diffuse R :

$$\rho_{\text{ext.}} = \rho_{\text{int.}}(1-R)$$

Il donne une valeur légèrement sous-estimée du rendement du niveau émetteur Q (I-2-3) puisqu'il n'est pas corrigé pour la réabsorption des photons émis.

Les valeurs obtenues au voisinage du maximum de la bande d'excitation sont présentées au tableau I.

On voit que l'euporium présente, dans les halogénures, une probabilité très élevée de désexcitation radiative.

	Longueur d'onde d'excitation (nm)	$\rho_{\text{externe}}(\%)$	$\rho_{\text{interne}}(\%)$
CaWO ₄ :Pb	280	58	75
SrCl ₂ :Eu x=0,015	360	65	84
BaCl ₂ :Eu x=0,005	310	57	74

TABEAU I

III-5- LUMINESCENCE PHOTOSTIMULEE APRES IRRADIATION X

Les conditions de mesure de l'intensité de photostimulation utilisées ne permettent pas d'éviter le contact de l'échantillon avec l'atmosphère. On s'est donc limité à un test sur un échantillon de BaCl₂:Eu moins

hygroscopique que $\text{SrCl}_2:\text{Eu}$. FONG et YOCOM ont montré que dans SrCl_2 , les centres colorés formés après irradiation donnaient naissance à une large bande d'absorption ayant un maximum à 380nm (Fig. 22) (27). En raison de la taille plus élevée du baryum, on pouvait espérer, dans le cas de BaCl_2 , un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

Dans tout ce travail, nous utiliserons comme référence, un échantillon de fluorochlorure $\text{BaFCl}:\text{Eu},\text{S}$ (IRS 113) optimisé pour la photostimulation. Pour une excitation à 515nm (longueur d'onde du laser à argon), 5 secondes après l'irradiation X, la luminescence du chlorure atteint plus de 50% de celle du fluorochlorure.

La chute d'intensité avec le temps est plus rapide que dans le cas du fluorochlorure (la mesure après 2 minutes a cependant pu être affectée par un début d'hydrolyse).

L'intensité de photostimulation étant fortement influencée par la concentration en europium ou des dopages favorisant la formation de lacunes anioniques ou un déplacement de la bande d'absorption des centres colorés, l'intensité obtenue peut certainement être considérablement améliorée.

III-6- CONCLUSIONS

Les halogénures alcalino-terreux MCl_2 ($\text{M}=\text{Sr},\text{Ba}$) présentent un ensemble de caractéristiques favorables pour la luminescence photostimulée après irradiation X :

- bande d'émission à courte longueur d'onde (au voisinage de 400nm);
- rendement de désexcitation radiative de l'ion Eu^{2+} à 300K élevé;
- bande d'absorption des centres colorés couvrant une partie du visible.

Cependant, ces composés ayant un caractère hygroscopique très prononcé, leur utilisation pour une application industrielle semble difficilement envisageable. On s'est donc intéressé à des composés oxyhalogénés susceptibles de présenter une meilleure stabilité vis-à-vis de l'humidité.

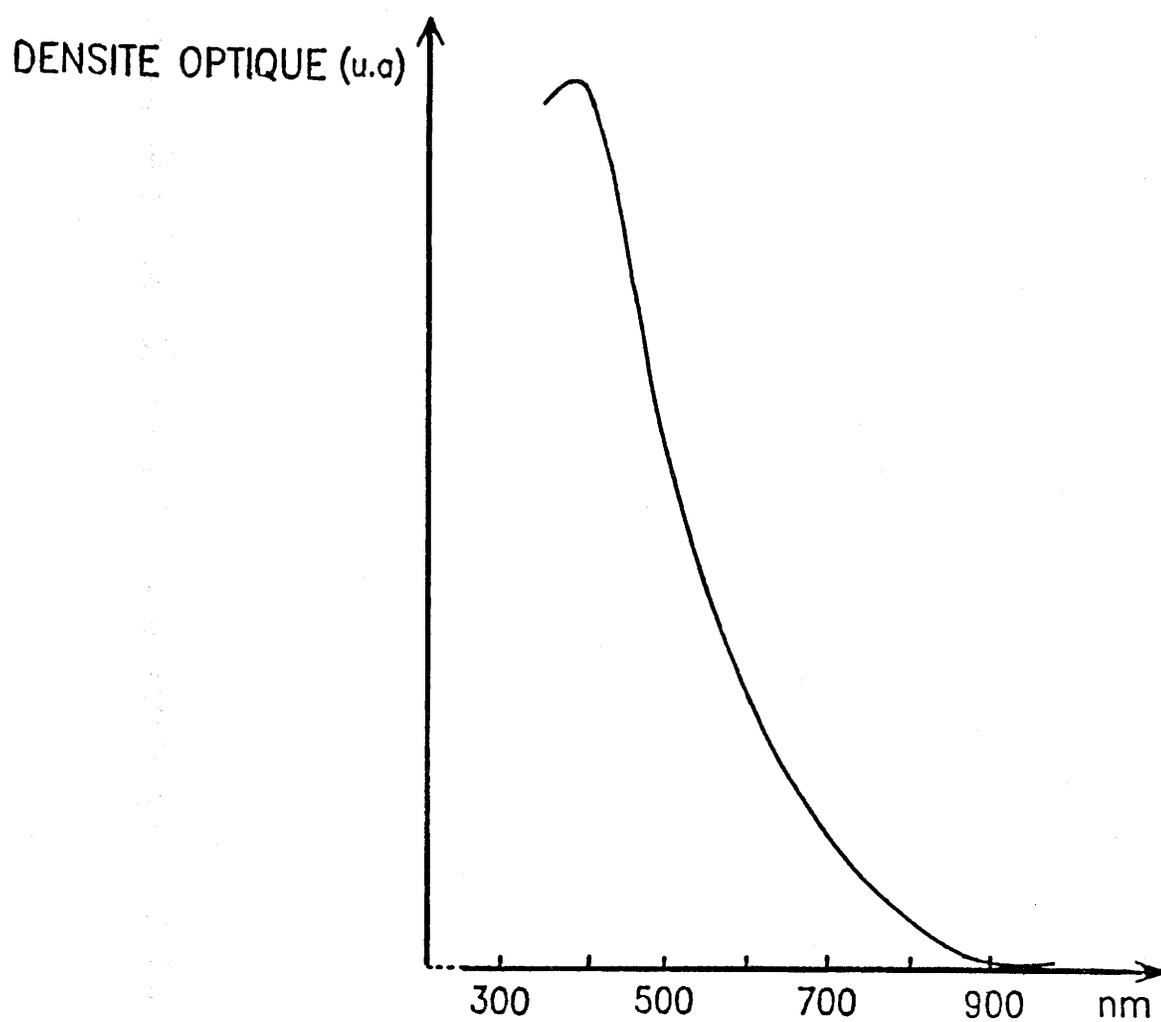


Fig.22- Bande d'absorption des centres colorés formés dans $\text{SrCl}_2:\text{Eu}$ après irradiation X (27).

C H A P I T R E I V

LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DIVALENT DANS LES
OXYHALOGENURES DE STRONTIUM ET DE BARYUM

Lors de travaux antérieurs, B. FRIT et al. ont isolé et identifié des oxyhalogénures de formule M_4OX_6 ($M=Sr, Ba$; $X=Cl, Br, I$) (4,5). Ces auteurs ont noté que leur caractère hygroscopique était moins prononcé que celui des halogénures correspondants. Des phases isotypes ont été obtenues avec l'euporium dans le cas du chlore et du brome par B. TANGUY et al. (6). L'existence d'une émission dans le bleu au voisinage de 450nm a été signalée pour les phases M_4OX_6 ($M=Sr, Ba$; $X=Cl$) dopées à l'euporium.

Nous avons donc étudié les facteurs qui influençaient le rendement de l'émission de l'euporium divalent dans ces phases (mode de préparation, concentration en ions dopants...) et effectué des tests de luminescence photostimulée.

IV-1- PREPARATION

IV-1-1- Produits de départ

Le dopage par l'euporium a été réalisé soit par réactions à l'état solide, soit par préparation initiale des chlorures $M_{1-x}Eu_xCl_2$ à partir de solutions chlorhydriques. Dans le premier cas, les réactifs de départ sont :

- les halogénures anhydres MX_2 , obtenus par lente déshydratation dans un four sous vide, à des températures croissantes jusqu'à 400°C, des hydrates correspondants ($SrCl_2, 6H_2O$ (MERCK) et $BaCl_2, 2H_2O$ (PROLABO), $SrBr_2, 6H_2O$ (MERCK) et $BaBr_2, 6H_2O$ (PROLABO));

- l'oxyde SrO provenant de la décomposition de $SrCO_3$ (MERCK), soumis à trois traitements thermiques à 1000°C, durant 20 heures, sous courant d'azote;

- l'oxyde BaO ou le carbonate $BaCO_3$ (MERCK);

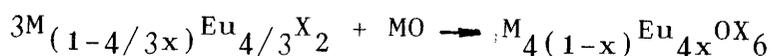
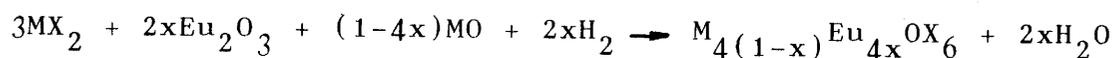
- l'oxyde d'euporium $Eu_2O_3(4N)$ fourni par RHONE-POULENC.

Dans le second cas, les solutions solides $M_{1-x}Eu_xX_2$ sont préparées par lente déshydratation sous vide des halogénures hydratés précipités comme indiqué dans le chapitre précédent.

IV-1-2- Mode de synthèse

Les réactifs sont introduits en boîte à gants à atmosphère d'argon.

Les réactions sont effectuées sous atmosphère réductrice (Ar-10% H_2).



Deux traitements thermiques sont effectués. Les températures sont choisies de manière à éviter la fusion de l'halogénure lors du premier traitement, de l'oxyhalogénure dans le second :

	<u>1er traitement</u>	<u>2ème traitement</u>
Sr_4OCl_6	650°C	850°C
Ba_4OCl_6	700°C	700°C
Sr_4OBr_6	600°C	800°C
Ba_4OBr_6	650°C	700°C

Les réactions sont effectuées dans des nacelles d'alumine. Lorsque le carbonate de baryum est utilisé, la nacelle contenant le produit est placée dans une seconde nacelle remplie de carbone pulvérulent.

Dans le cas du baryum, la température des recuits est abaissée à 700°C en raison du plus bas point de fusion de l'oxyhalogénure.

IV-2- SPECTRES D'EMISSION ET D'EXCITATION DE L'EUROPIUM DIVALENT DANS LES RESEAUX-HOTES M_4OX_6 à 300K

IV-2-1- Spectres d'émission

La luminescence dans les composés au strontium est considérablement plus intense que dans ceux au baryum.

Le champ créé par l'oxygène étant plus fort que celui créé par les atomes de chlore ou de brome, la bande d'émission de l'euporium divalent est décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celle observée pour les halogénures MX_2 . Sa position n'est que faiblement influencée par la composition du réseau-hôte :

<u>Réseau-hôte</u>	<u>Maximum de l'émission</u> (nm)
Sr_4OCl_6	445
Ba_4OCl_6	448
Sr_4OBr_6	454
Ba_4OBr_6	454

Les spectres d'émission des composés chlorés sont représentés à la figure 23 . Les bandes sont beaucoup plus larges que dans le cas des halogénures MCl_2 . Ainsi, dans Sr_4OCl_6 , l'émission de l'euporium divalent se caractérise par une largeur de la bande à mi-hauteur d'environ 2400 cm^{-1} au lieu de 1000 cm^{-1} dans $SrCl_2$. On peut noter, pour $Ba_4OCl_6:Eu$, l'existence d'une très faible bande aux environs de 550nm.

IV-2-2- Spectres d'excitation

Ceux-ci se présentent sous la forme d'une large bande qui s'étend de 240 à 420nm environ (Fig.24). En accord avec l'accroissement de la largeur de la bande d'émission, le décalage de Stokes est plus prononcé que dans les halogénures MX_2 : pour Sr_4OCl_6 , il s'élève à environ 2800 cm^{-1} au lieu de 800 cm^{-1} dans $SrCl_2$.

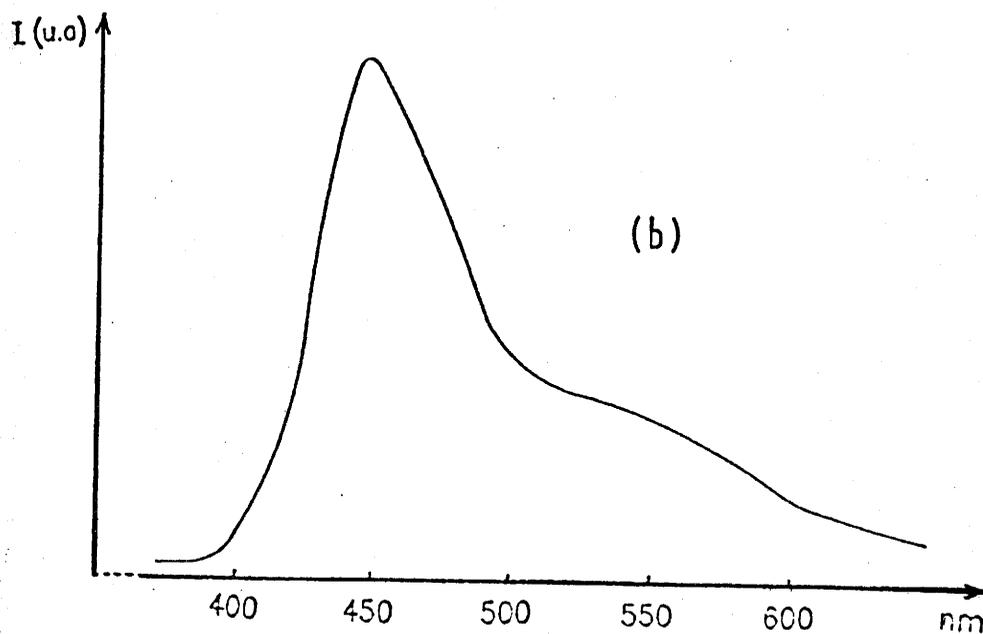
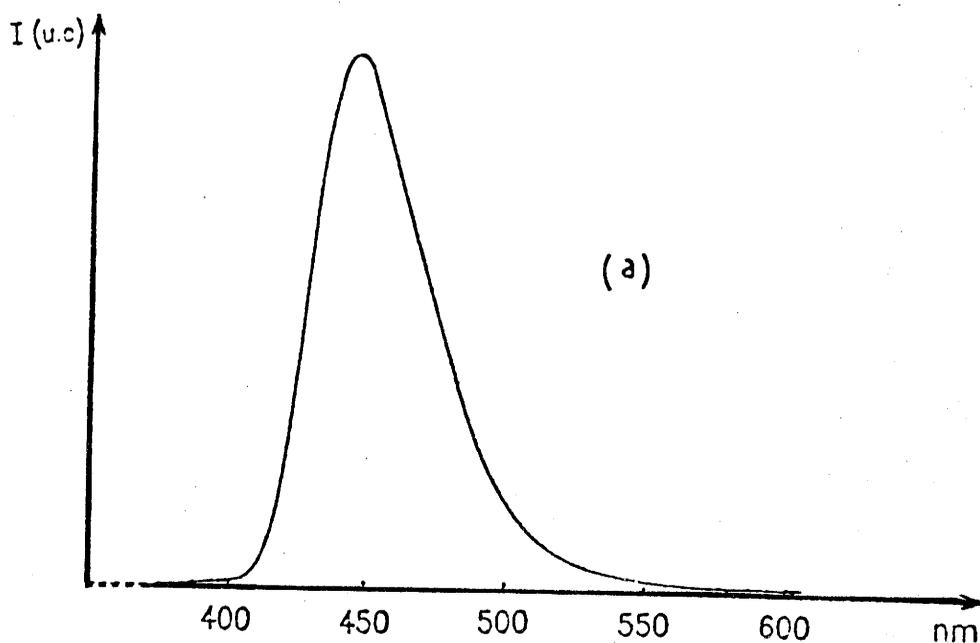


Fig.23- Spectres d'émission de l'euprium divalent dans les oxychlorures alcalino-terreux M_4Ox_6 à 300K

a) M=Sr ($\lambda_{exc.} = 395nm$)

b) M=Ba ($\lambda_{exc.} = 345nm$)

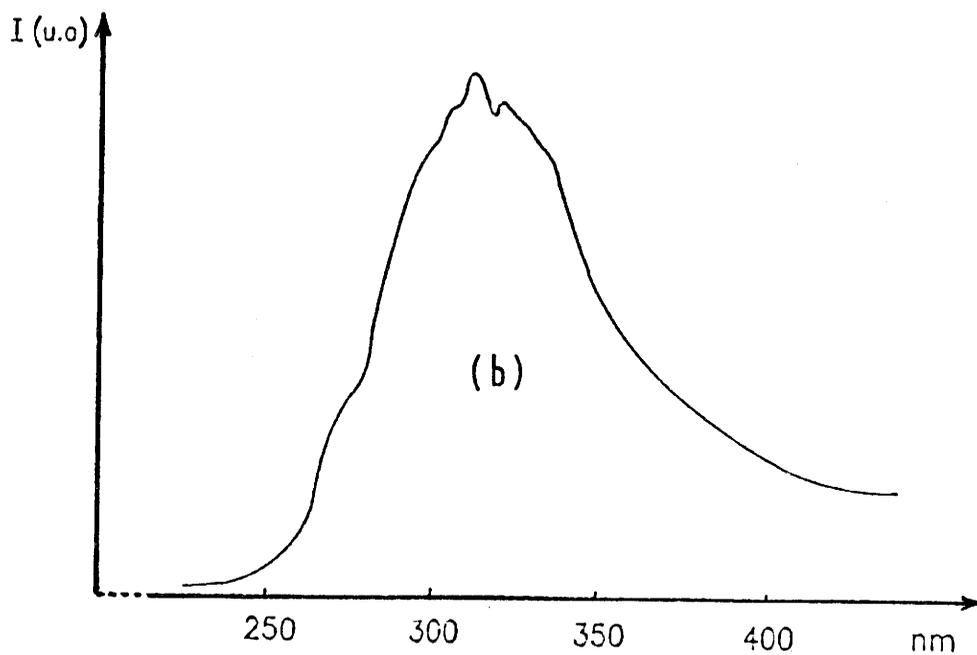
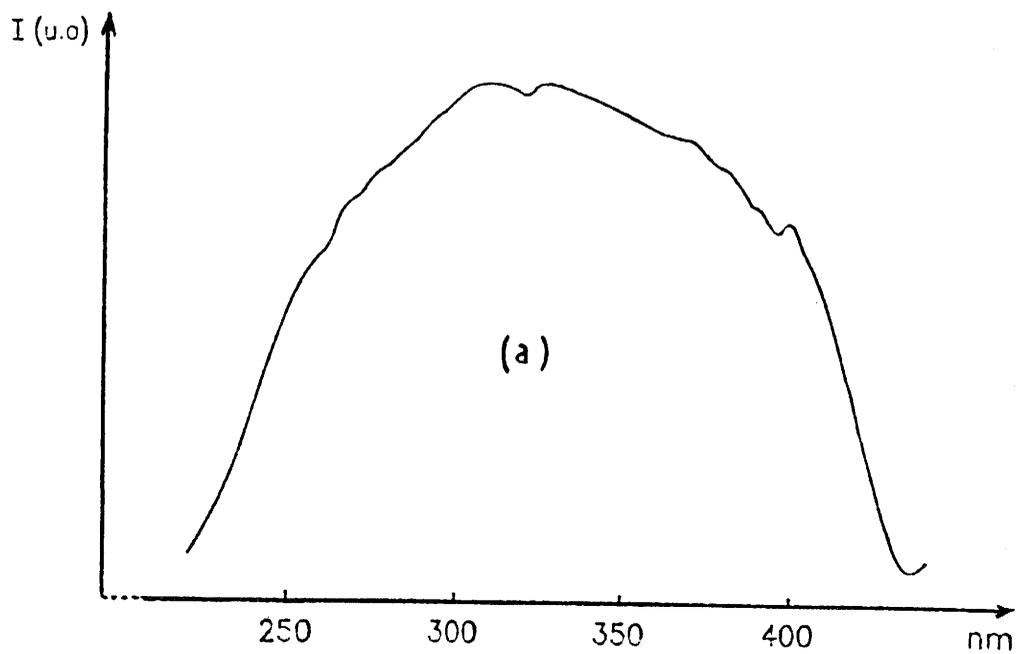


Fig.24- Spectres d'excitation des oxychlorures $M_4\text{OCl}_6:\text{Eu}$ à 300K

a) $M=\text{Sr}$ ($\lambda_{\text{ém.}}=445\text{nm}$)

b) $M=\text{Ba}$ ($\lambda_{\text{ém.}}=448\text{nm}$)

**IV-3- COMPORTEMENT THERMIQUE DE L'EMISSION DE L'EUROPIUM DANS
LES OXYCHLORURES M_4OCl_6 (M=Sr, Ba) ENTRE 85 ET 300K**

IV-3-1- Sr₄OCl₆:Eu

Les spectres d'émission et d'excitation de l'euporium dans Sr_4OCl_6 , à 85K, sont représentés aux figures 25a et 25b.

Quelle que soit la longueur d'onde excitatrice, les spectres de fluorescence de l'euporium divalent dans le composé Sr_4OCl_6 , sur le domaine de température de 85 à 300K, ne présentent qu'une bande dont le maximum se situe au voisinage de 450nm. Les ions Eu^{2+} sont présents dans deux types de sites (Fig.26) (21). Les uns (I), en position à six équivalents, sont situés dans des polyèdres constitués de sept atomes d'halogène et d'un atome d'oxygène. Les autres (II), en position à deux équivalents, sont entourés de neuf atomes d'halogène et d'un atome d'oxygène. La présence d'une seule bande n'est pas surprenante : lorsqu'un réseau comporte plusieurs sites, en raison de la forte probabilité de transfert d'énergie entre ions Eu^{2+} , on n'observe généralement que l'émission de l'ion présentant le plus bas niveau d'énergie $4f^65d^1$.

On discerne dans le spectre d'excitation les bandes résultant de l'éclatement des orbitales 5d sous l'effet du champ des ligandes.

Comme observé dans le cas des halogénures, $SrCl_2$ et $BaCl_2$, la largeur de la bande de fluorescence varie fortement avec la température (Fig.27).

Le calcul de l'énergie moyenne des phonons mis en jeu, effectué à l'aide du modèle semi-classique (formule III-1) indique une valeur proche de $180cm^{-1}$. La variation observée s'écarte cependant notablement de celle prédite par ce modèle. Comme dans le cas des halogénures $SrCl_2$ et $BaCl_2$, nous avons employé la méthode de STRUCK et FONGER pour établir

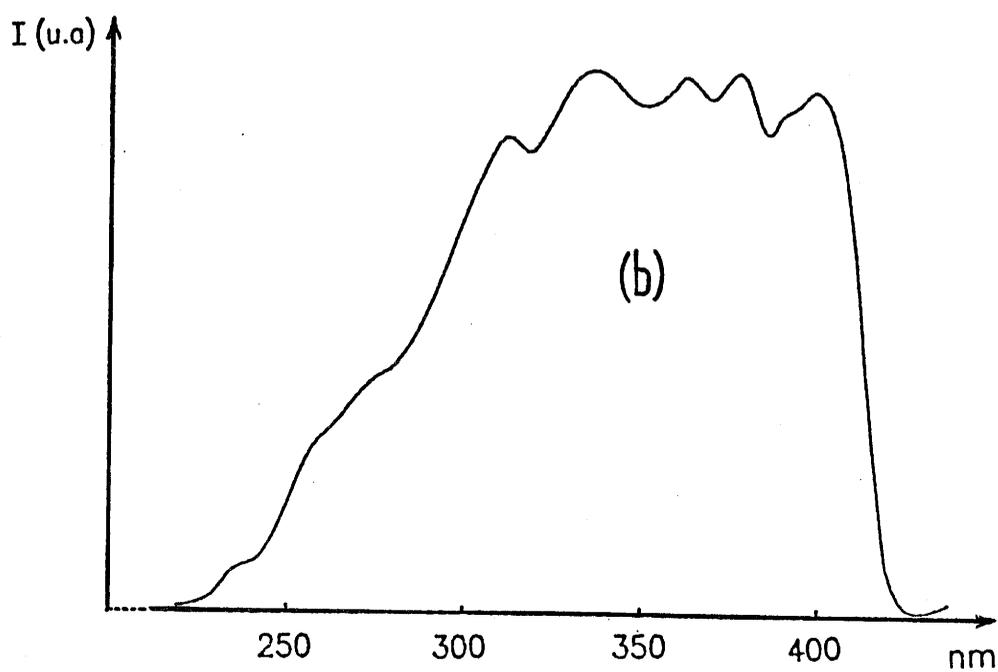
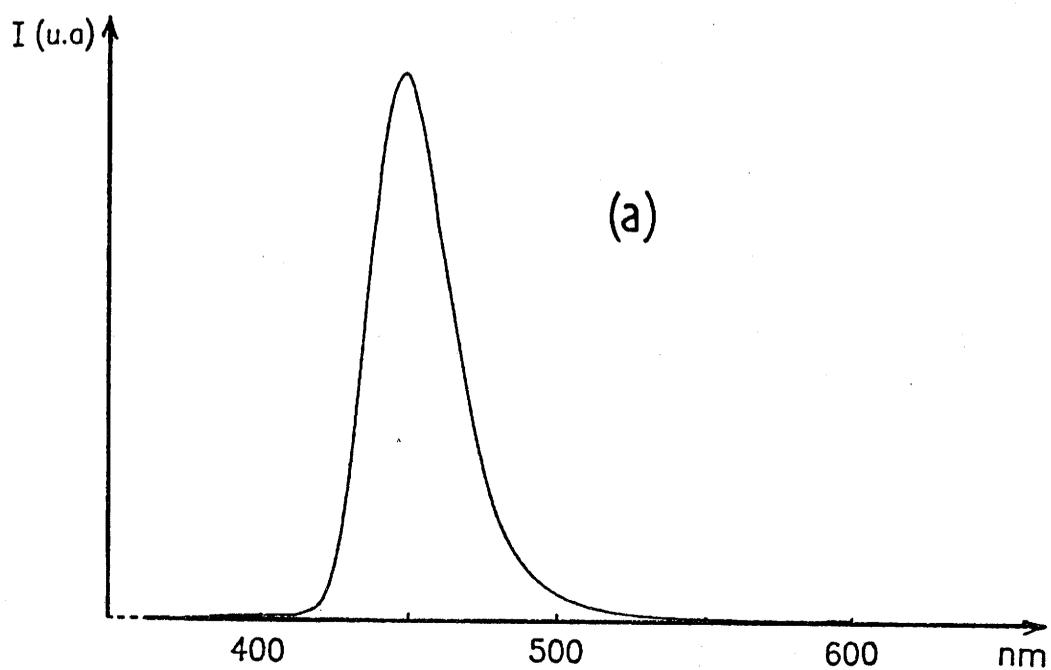
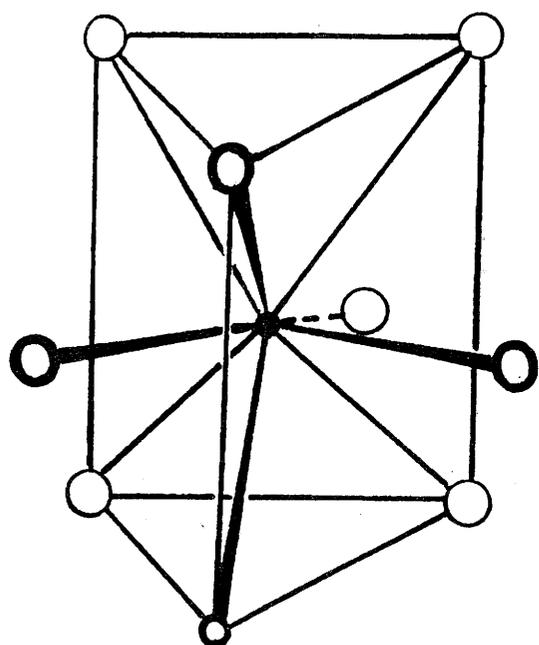
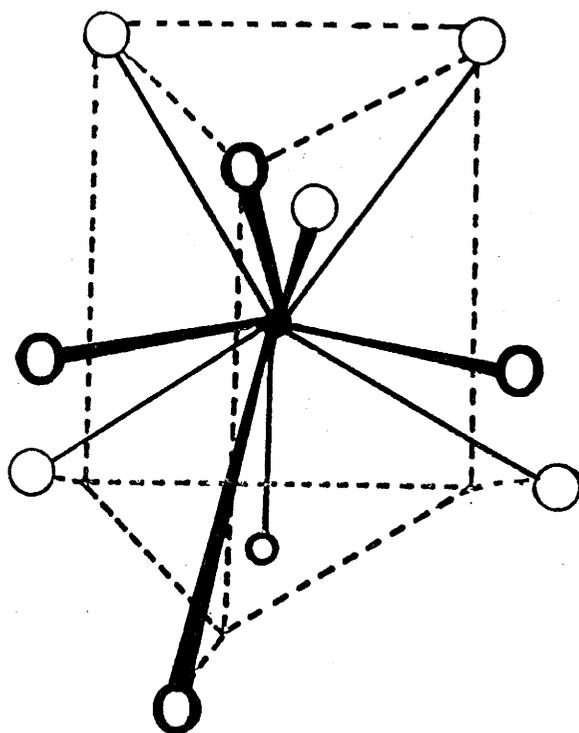


Fig.25- a) Spectre d'émission de l'euporium divalent dans Sr_4OCl_6 à 90K ($\lambda_{\text{exc.}} = 395\text{nm}$)

b) Spectre d'excitation de l'euporium divalent dans Sr_4OCl_6 à 90K ($\lambda_{\text{ém.}} = 445\text{nm}$).



Site I



Site II

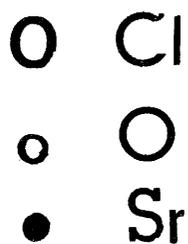


Fig.26- Types de sites susceptibles d'être occupés par l'ion Eu^{2+} dans Sr_4OCl_6 (21).

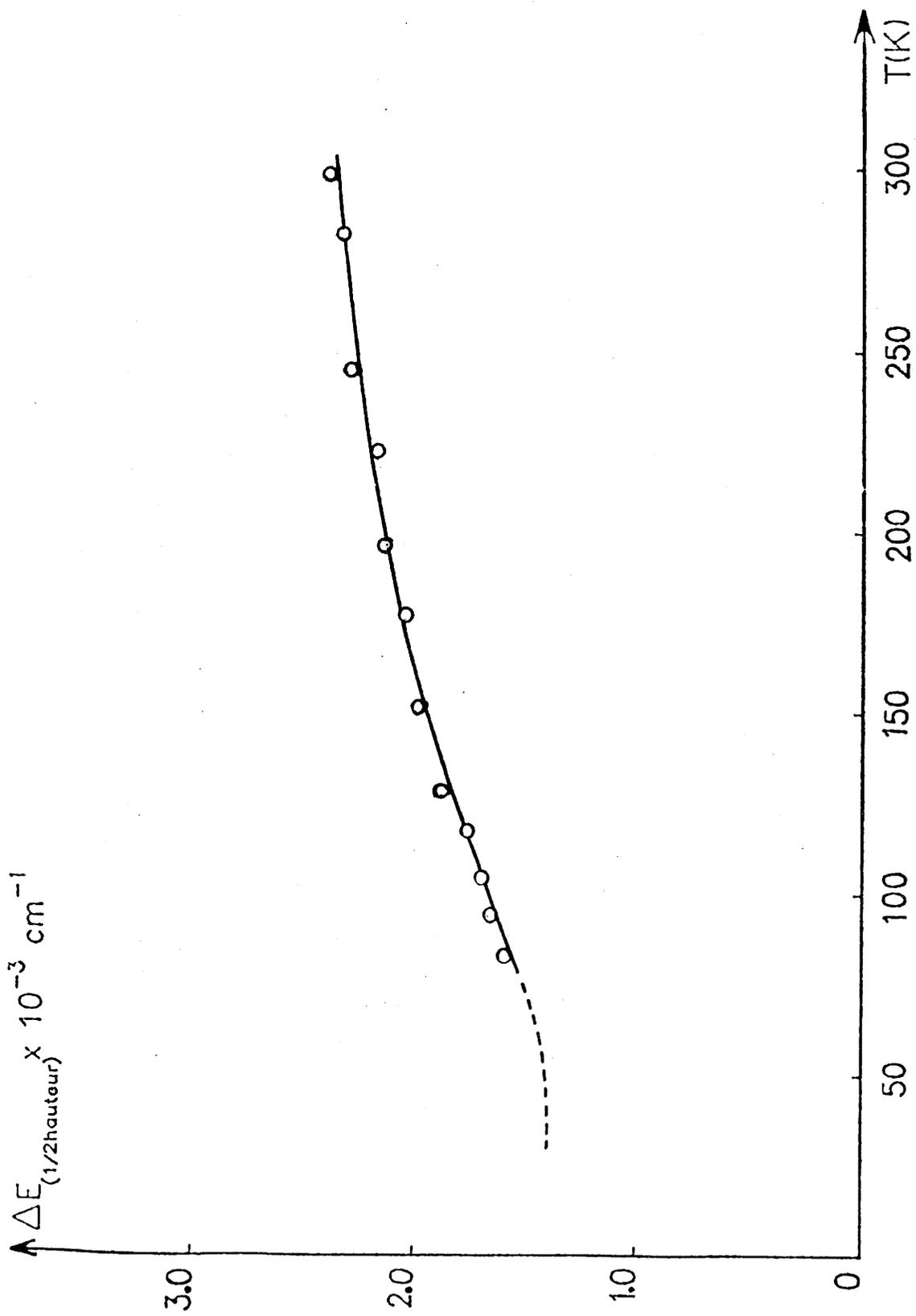


Fig.27- Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission de Eu^{2+} en fonction de la température dans Sr_4OCl_6 .

le diagramme des courbes de configuration. La bande d'émission s'écarte d'une forme gaussienne du côté des faibles énergies. Ceci implique une différence d'énergie des phonons dans l'état fondamental et dans l'état excité. Le meilleur ajustement est obtenu avec des énergies de 230 et 197cm^{-1} respectivement. La figure 28 compare les courbes expérimentales et calculées à 85 et 300K. On en déduit le diagramme de configuration représenté à la figure 29. Malgré un décalage de Stokes plus prononcé que dans le cas de SrCl_2 , l'écart d'énergie entre le minimum de la courbe relative à l'état excité et l'intersection des paraboles est encore considérable = 25000cm^{-1} . On peut donc prévoir une stabilité thermique élevée. Sur le domaine de température étudié (85 à 300K), le rendement externe de l'émission de l'euporium divalent est effectivement à peu près constant (Fig.30).

IV-3-2- Ba_4OCl_6 : Eu

Les spectres d'émission et d'excitation de l'euporium dans Ba_4OCl_6 à 85K sont représentés aux figures 31a et 31b. La faible bande d'émission située aux environs de 550nm, présente sur les spectres à 300K, voit son intensité accrue à la température de 85K au détriment de la bande d'émission centrée au voisinage de 450nm (Fig.32). Lorsque la température croît, sur le domaine de 85 à 300K, on observe une évolution régulière des intensités relatives de ces deux émissions. Cette évolution s'explique sans doute par un accroissement du recouvrement de l'émission du site de grande longueur d'onde avec les bandes d'excitation de l'émission à courte longueur d'onde, conséquence de l'élargissement des bandes. Les spectres d'excitation correspondant aux longueurs d'onde d'émission de 450 et 550nm réalisés à 85K présentent très peu de différence. Il est donc peu probable que les deux émissions observées correspondent aux deux types de sites présents dans le réseau; l'euporium situé dans les sites caractérisés par une émission à 450nm serait en effet excité

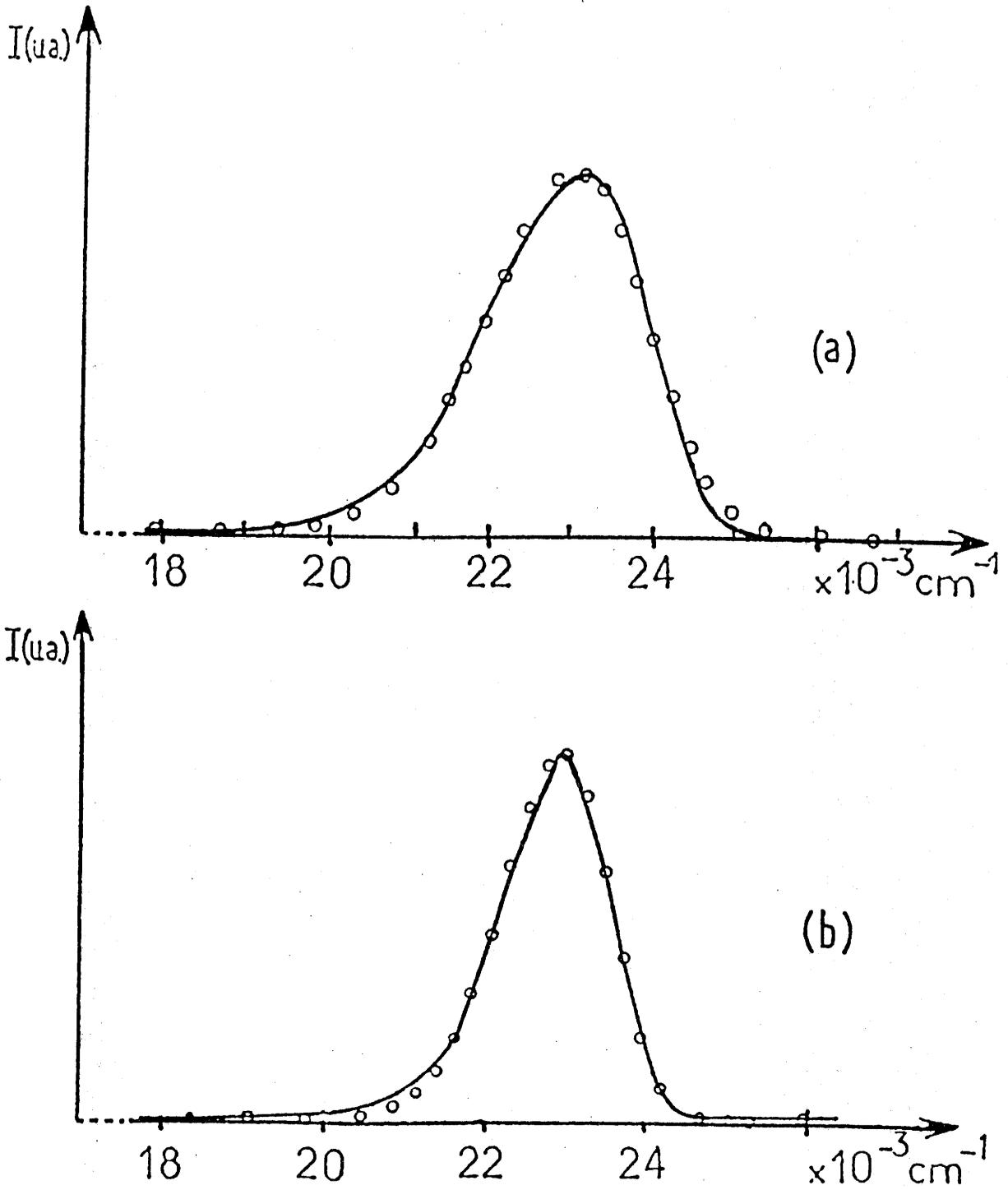


Fig.28- Spectre d'émission de Sr₄OCl₆:Eu 0,5% obtenu expérimentalement (—) ($\lambda_{exc.} = 395nm$) et calculé suivant le modèle de C.W. SIRUCK et W.H. FONGER (o)
a) à 300K.
b) à 85K.

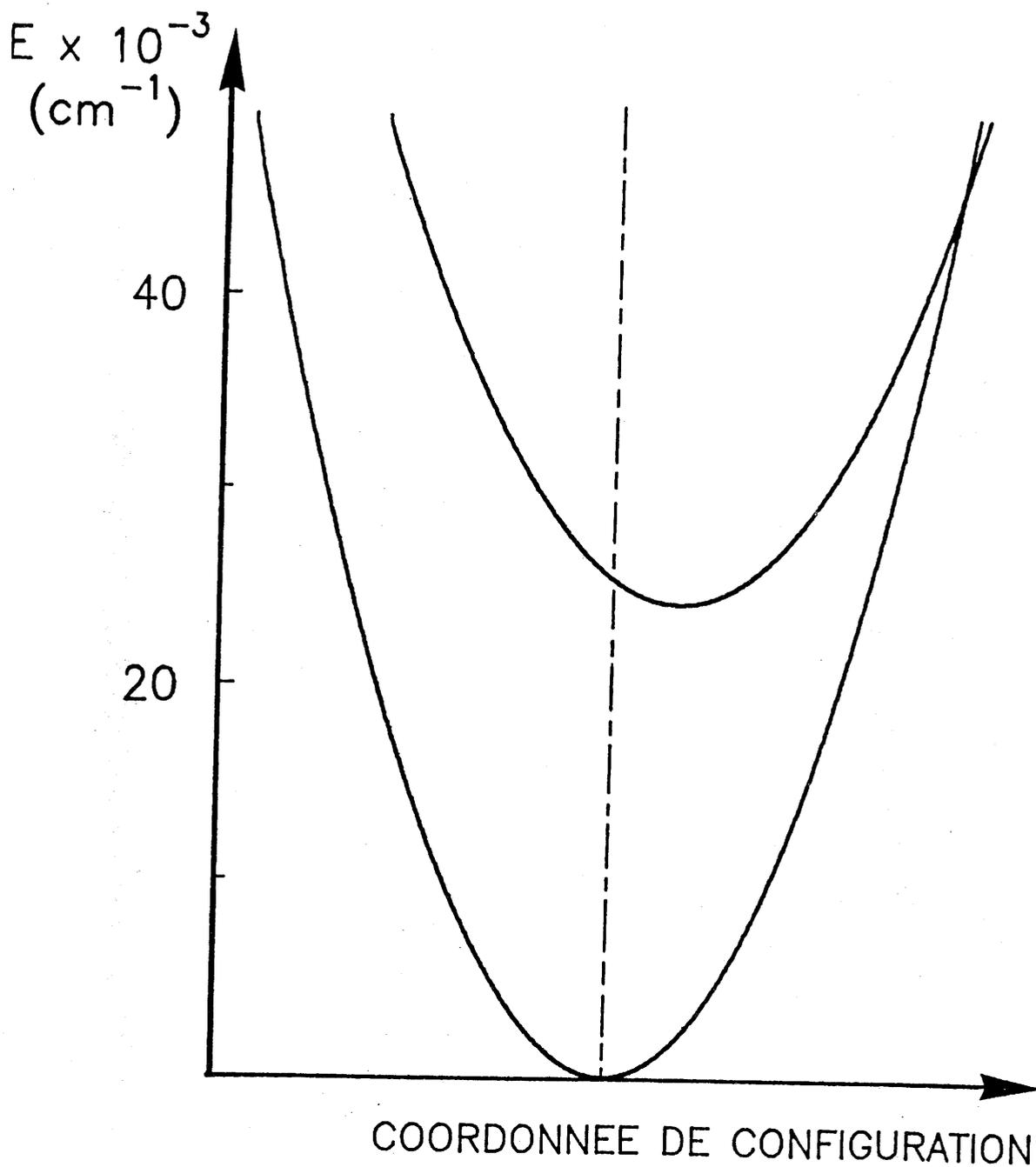


Fig.29- Diagrammes de configuration de l'ion Eu^{2+} dans Sr_4OCl_6 .

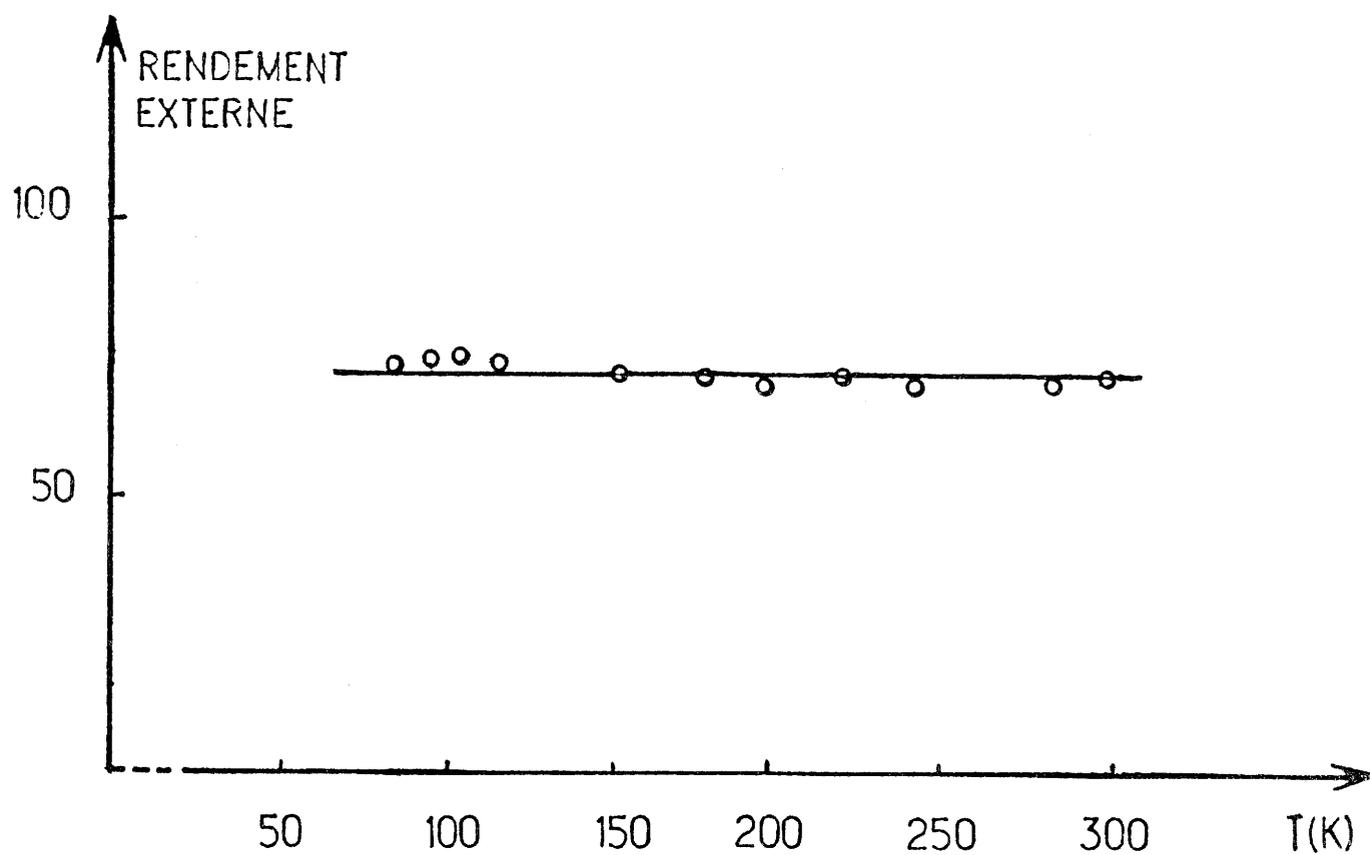


Fig.30- Variation du rendement externe de l'émission de Eu^{2+} sur le domaine de température 85 — 300K dans Sr_4OCl_6 .

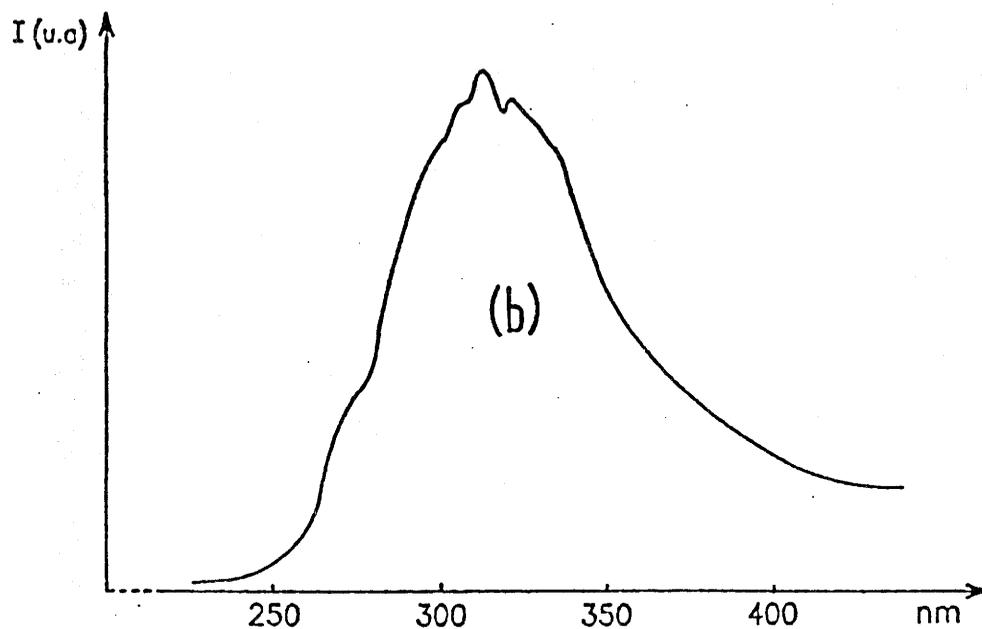
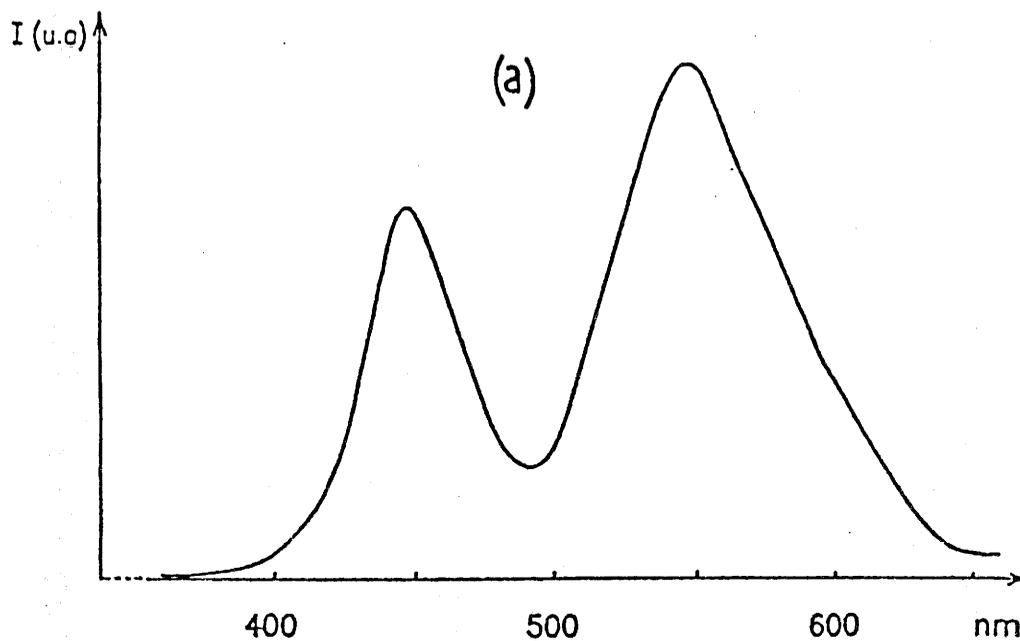


Fig.31- a) Spectre d'émission de l'euprium divalent dans Ba_4OCl_6 à 90K ($\lambda_{exc.}=345nm$).

b) Spectre d'excitation de l'euprium divalent dans Ba_4OCl_6 à 90K ($\lambda_{ém.}=450nm$).

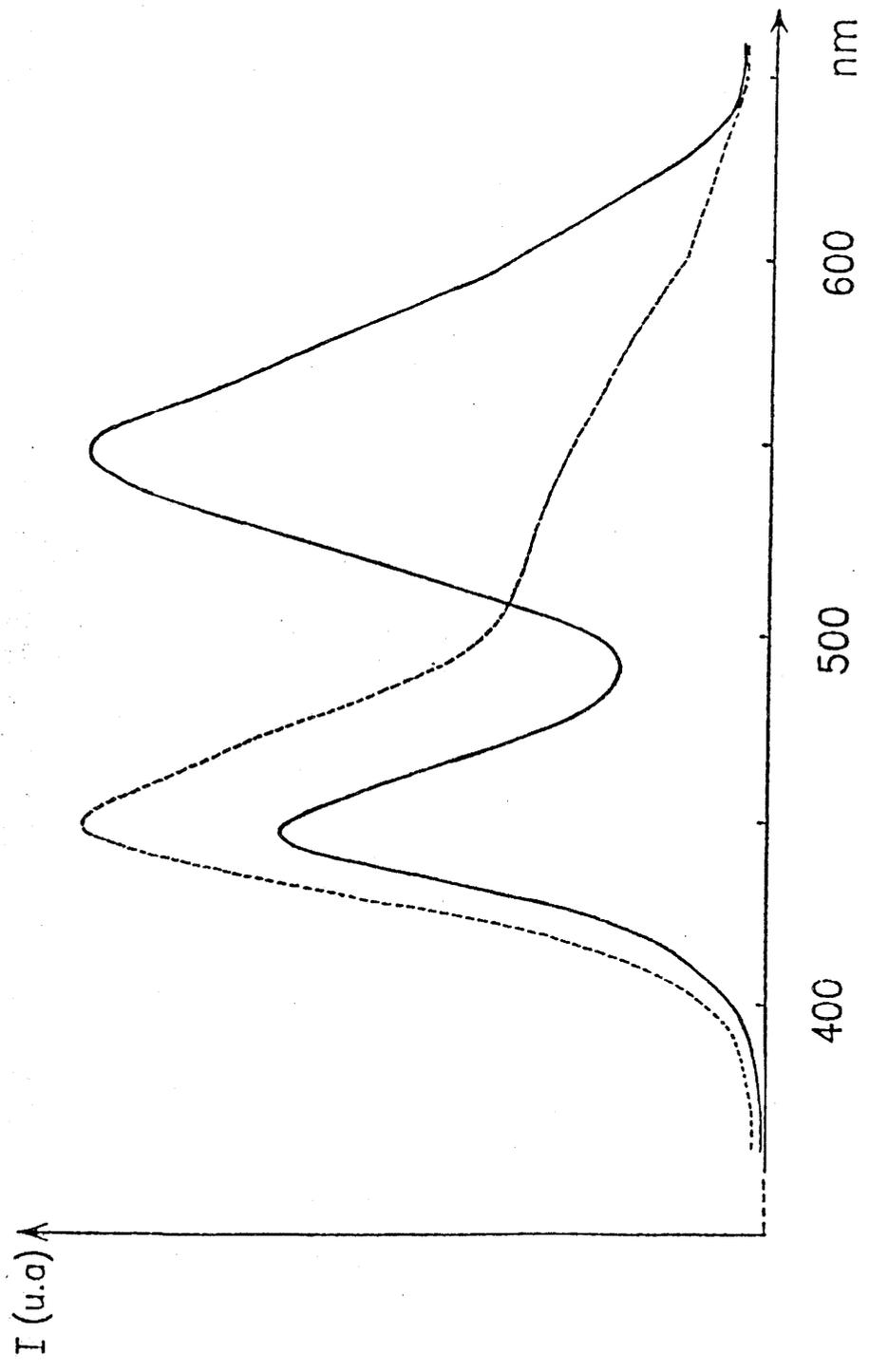


Fig.32- Evolution du spectre d'émission de Eu^{2+} dans Ba_4OCl_6 selon la température :

---- 300K

_____ 90K

$\lambda_{\text{exc.}} = 345\text{nm}$

presque uniquement par l'intermédiaire de ses propres bandes d'absorption puisque la probabilité de transfert depuis les sites caractérisés par l'émission à grande longueur d'onde est très faible à cette température. On est donc enclin à conclure que cette dernière est due à des ions situés dans un environnement non régulier (conséquence par exemple de la substitution d'un atome de chlore par un atome d'oxygène ou un groupement carbonate) et excités par l'intermédiaire des ions europium en position régulière. La faible intensité de fluorescence des échantillons de $\text{Ba}_4\text{OCl}_6:\text{Eu}$ n'a pas permis une étude plus approfondie de l'origine de la bande à grande longueur d'onde.

IV-4- RENDEMENTS DE PHOTOLUMINESCENCE à 300K

D'une manière générale et plus particulièrement dans le cas de Sr_4OCl_6 , les intensités les plus élevées ont été obtenues avec le mode opératoire comportant un dopage préliminaire des halogénures MX_2 par mise en solution des cations.

On a fait varier, pour les composés chlorés, le taux de substitution de l'euporium à l'ion alcalino-terreux entre 0,005 et 0,020. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le domaine $x=0,005$ à $0,015$.

Le tableau II compare les meilleurs rendements de photoluminescence obtenus pour les divers oxyhalogénures. On voit que les phases au strontium sont caractérisées par des valeurs remarquablement élevées. En revanche, les composés du baryum ne présentent qu'une faible luminescence. L'étude réalisée entre 85 et 300K pour $\text{Ba}_4\text{OCl}_6:\text{Eu}$ n'a pas montré de chute notable de l'intensité globale. Le faible rendement ne peut donc être attribué à un processus de désexcitation lié au décalage de Stokes ou à la proximité des niveaux 5d avec la bande de conduction. On peut penser qu'il résulte plus vraisemblablement de difficultés d'incorporation de l'ion Eu^{2+} dans les sites du baryum, conduisant par exemple à des agglomérats peu luminescents.

	$\rho_{\text{externe}} (\%)$	$\rho_{\text{interne}} (\%)$
$\text{Sr}_4\text{OCl}_6:\text{Eu } 1,5\%$	70	90
$\text{Ba}_4\text{OCl}_6:\text{Eu } 1\%$	2	
$\text{Sr}_4\text{OBr}_6:\text{Eu } 1\%$	70	
$\text{Ba}_4\text{OBr}_6:\text{Eu } 1\%$	4	

Tableau II

Rendements quantiques de photoluminescence de l'euporium dans les oxyhalogénures M_4OX_6 ($\lambda_{\text{exc.}} = 365 \text{ nm}$).

IV-5- LUMINESCENCE SOUS IRRADIATION X

Cette caractérisation a été effectuée sur des échantillons préparés avec dopage par voie sèche. Ces mesures ont été réalisées au sein du Centre de Recherche de la Société 3M - Italie.

Comme le montre la figure 33, dans le cas de $\text{Sr}_4\text{OBr}_6:\text{Eu}$, on observe une augmentation graduelle de l'intensité de luminescence au début de l'irradiation, une intensité constante n'étant obtenue qu'au bout de plusieurs minutes.

Cet effet est sans doute la conséquence de l'existence de nombreux défauts susceptibles de piéger les électrons et les trous produits par l'irradiation X; le maximum d'intensité de luminescence n'est atteint que lorsque ces pièges sont remplis (ou plus exactement lorsqu'un équilibre s'est établi entre leurs vitesses de population et de dépopulation).

Les phases au strontium présentent une émission relativement élevée, atteignant en début d'irradiation plus de 40% de celle d'un échantillon d'oxysulfure de gadolinium dopé au terbium (luminophore pour rayons X présentant le meilleur rendement d'émission). Comme attendu, compte tenu de la faible probabilité de désexcitation radiative de Eu^{2+} , les échantillons au baryum sont caractérisés par une intensité nettement inférieure.

IV-6- PHOTOSTIMULATION APRES IRRADIATION X

Ces mesures ont été effectuées sur les mêmes échantillons. Les résultats sont répertoriés dans le tableau III. Les oxyhalogénures présentent une faible intensité de photostimulation.

Dans le cas du strontium, les bandes d'absorption des centres colorés produits par l'irradiation X se situent certainement essentiellement au-dessous de 515nm. Dans le cas

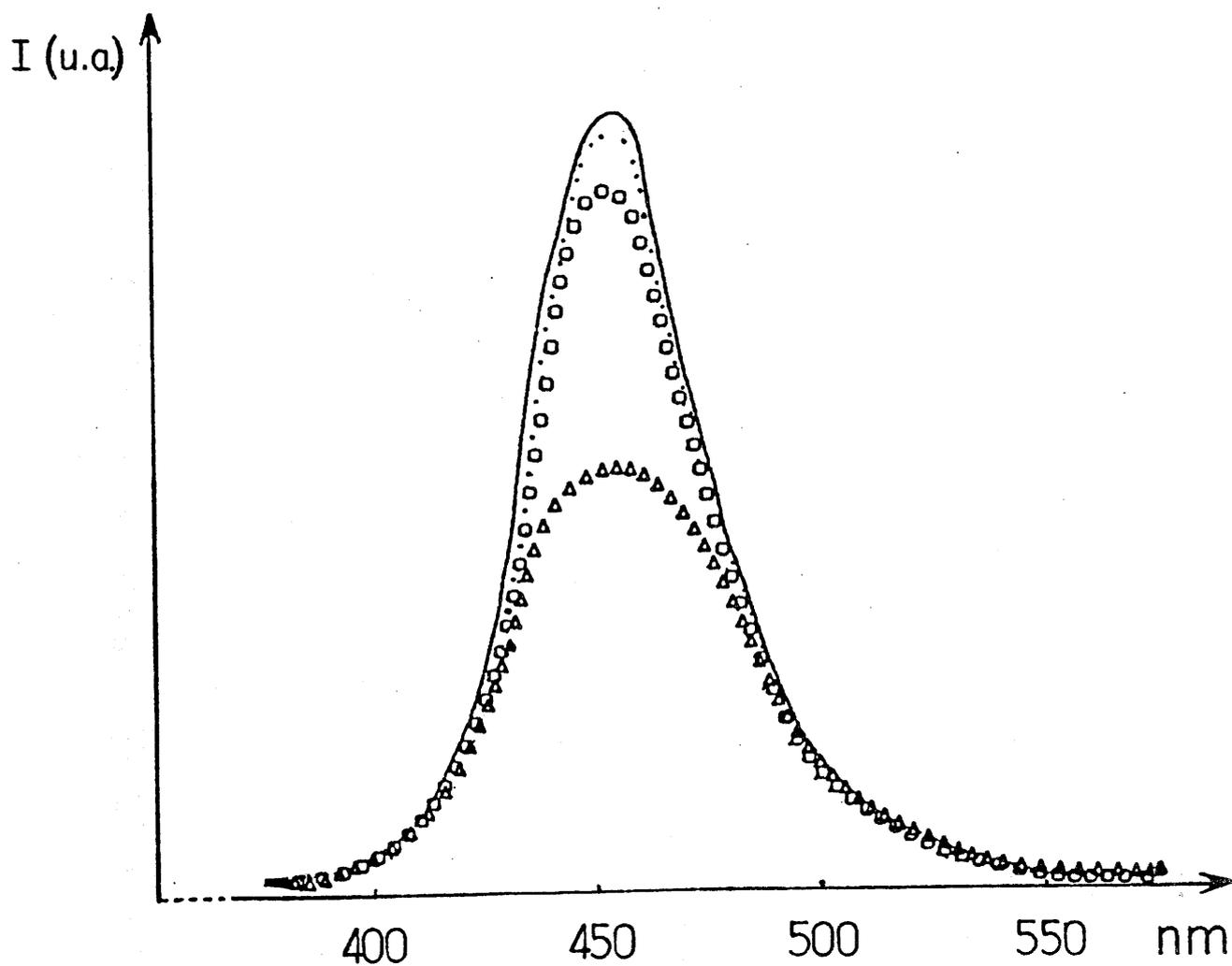


Fig.33- Variation de l'intensité d'émission de Eu^{2+} dans Sr_4OBr_6 en fonction de la durée t de l'irradiation X.

- ▲ $t = 5$ min.
- ◻ $t = 10$ min.
- $t = 15$ min.
- $t = 25$ min. ou 30min.

	Délai après irradiation X (sec)	$\lambda_{\text{PSL.}} = 515\text{nm}$	$\lambda_{\text{PSL.}} = 633\text{nm}$	$\lambda_{\text{PSL.}} = 800\text{nm}$
Sr_4OCl_6	5	76	53	23
	120	51	38	9
Sr_4OBr_6	5	5	2	2
	120	2	1	1
Ba_4OCl_6	5	17	13	1
	120	7	8	2
Ba_4OBr_6	5	31	30	53
	120	10	18	15

Tableau III - Intensité relative de luminescence photostimulée après irradiation X des oxyhalogénures M_4OX_6 (M=Sr, Ba; X=Cl, Br) dopés à 1% d'euporium par rapport à l'échantillon BaClF:Eu,S de référence caractérisé par la valeur 1000 dans les mêmes conditions de stimulation (valeurs corrigées de la transmission du filtre permettant l'élimination du rayonnement de photostimulation.)

du baryum, la luminescence photostimulée est encore plus faible; elle est évidemment considérablement affectée par le très faible rendement de désexcitation radiative de l'ion Eu^{2+} dans ces réseaux. On peut noter que le rapport des intensités de photostimulation des composés du baryum à celles de leurs homologues au strontium est environ 10 fois plus élevé que celui des intensités de photoluminescence. L'absorption par les bandes d'absorption des centres colorés aux longueurs d'onde de photostimulation est donc beaucoup plus forte dans le cas du baryum.

IV-7- CONCLUSIONS

L'étude de la photoluminescence de l'ion Eu^{2+} dans les oxyhalogénures M_4OX_6 ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) a montré que les phases au strontium permettaient d'obtenir des rendements remarquablement élevés. Les diverses méthodes de synthèse testées n'ont conduit en revanche dans le cas du baryum qu'à des échantillons faiblement luminescents.

La luminescence photostimulée après irradiation X ne présente qu'une faible intensité. Ce résultat est la conséquence d'une faible absorption des centres colorés aux longueurs d'onde de stimulation dans le cas du strontium et du faible rendement de désexcitation radiative de l'ion Eu^{2+} dans le cas du baryum.

C H A P I T R E V

**LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DIVALENT DANS LES
HALOGENOSILICATES ALCALINO-TERREUX**

V-1- TRAVAUX ANTERIEURS

Les travaux réalisés par A. GARCIA (7,8) ont montré l'existence de trois halogénosilicates de baryum. Parmi ceux-ci, la phase la plus riche en halogène $Ba_5SiO_4Cl_6$ constitue le réseau-hôte le plus favorable pour la luminescence de l'euporium divalent. Sous excitation X, la phase homologue bromée présente un rendement très élevé. L'émission des compositions $Ba_5SiO_4X_6:Eu$ se situe à des longueurs d'onde suffisamment courtes ($\lambda_{max}=440nm$) pour permettre une photostimulation par les rayonnements de plus de 500nm. P.LAGASSIE a observé une luminescence photostimulée, plus forte dans le cas du brome que dans le cas du chlore. Cependant la stabilité des centres colorés formés par l'irradiation X dans $Ba_5SiO_4Br_6:Eu$ est faible à 300K : deux minutes après l'irradiation, l'intensité de la luminescence photostimulée a déjà chuté de 75% environ.

Bien que leur propriété d'absorption des rayonnements X soit moins favorable, on a donc examiné le comportement des halogénosilicates de strontium. Une étude systématique du système ternaire $SrO-SiO_2-SrCl_2$ a été entreprise. Trois phases de formule $Sr_2SiO_3Cl_2$, $Sr_5Si_2O_7Cl_4$ et $Sr_5SiO_4Cl_6$ avaient été obtenues antérieurement par A. WINKLER et al. à partir de $SrCO_3$, SiO_2 et $SrCl_2$ (29).

V-2- LE SYSTEME $SrO-SiO_2-SrCl_2$

V-2-1- Produits de départ

Le chlorure de strontium est obtenu par lente déshydratation sous vide, jusqu'à 400°C, du produit commercialisé par MERCK, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$.

L'oxyde alcalino-terreux est préparé par trois traitements thermiques du carbonate correspondant ($SrCO_3$ MERCK) à 1000°C, sous courant d'azote durant 20 heures.

La silice est obtenue par précipitation à partir

d'une solution de silicate de sodium Na_2SiO_3 ($d=1,33$ Rectapur PROLABO) par addition d'acide chlorhydrique HCl (37% Normapur $d=1,19$ PROLABO). Le précipité ainsi obtenu est lavé à l'eau déminéralisée puis calciné à 1000°C .

Les produits ainsi préparés sont introduits en boîte à gants à atmosphère d'argon afin d'éviter leur altération par carbonatation ou hydrolyse.

V-2-2- Mode de synthèse

Des mélanges $\text{SrCl}_2, \text{SrO}, \text{SiO}_2$ ont été effectués en proportions variables, une bonne homogénéisation étant assurée par un broyage prolongé en boîte à gants. Ces mélanges sont placés en creusets d'alumine munis de couvercle afin de limiter les pertes par volatilisation. Après un traitement préliminaire à 650°C en atmosphère Ar, 10% H_2 pour permettre à la majeure partie de SrCl_2 de se combiner avec les autres réactifs par réaction à l'état solide, les divers mélanges ont été portés à des températures allant de 700 jusqu'à 1000°C pour les compositions les moins riches en chlorures, sous ce même courant gazeux, durant environ 6 heures. On a pris soin de vérifier si le poids du mélange réactionnel restait constant.

La figure 34 indique la nature des phases obtenues après traitement à 850°C . Pour des compositions pauvres en chlore, des recuits sont nécessaires afin de parfaire la réaction. La phase $\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ nécessite une température plus élevée : elle a pu être isolée après traitement à 900°C durant 20 heures ou 950°C durant 6 heures. En présence d'un excès de SiO_2 et de SrO , les chlorosilicates coexistent avec les silicates SrSiO_3 ou Sr_2SiO_4 (30,31) (la présence de chlorure de strontium permet dès 850°C la formation de SrSiO_3 composé qui ne peut être préparé par interaction de SiO_2 et Sr_2SiO_4 qu'au-dessus de 1000°C). Dans le domaine riche en chlorure, les halogénosilicates coexistent avec SrCl_2 ou Sr_4OCl_6 .

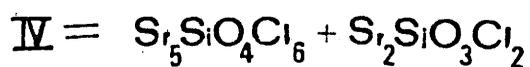
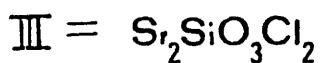
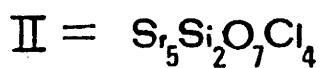
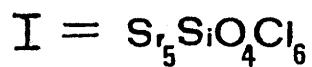
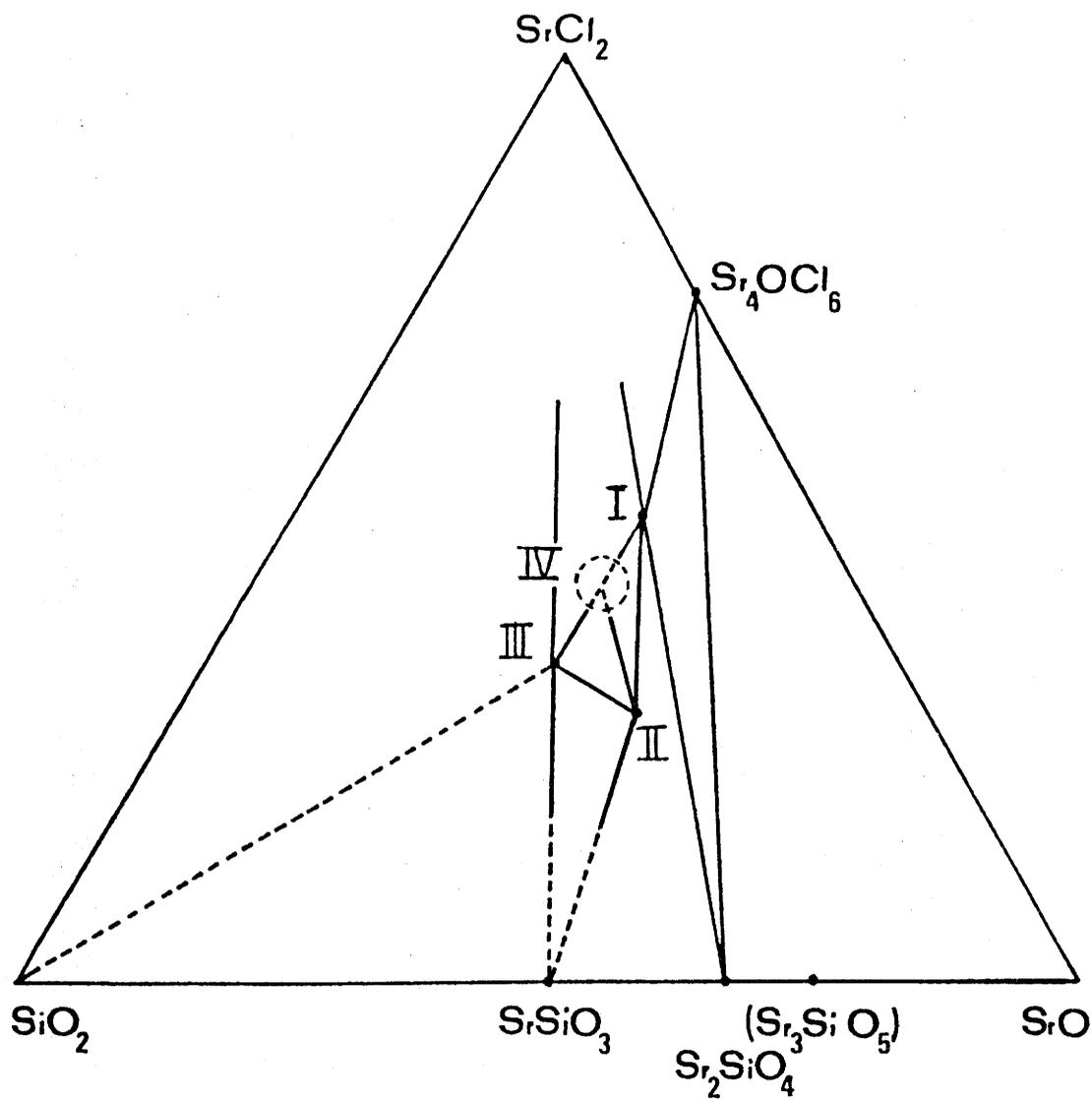


Fig.34- Représentation partielle du diagramme ternaire SrO-SrCl₂ - SiO₂ à 850°C.

V-2-3- Résultats

L'analyse radiocristallographique des produits obtenus nous a permis de mettre en évidence, outre les trois chlorosilicates déjà mentionnés par WINKLER et al (29), $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$, $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ et $\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$, une phase ternaire de composition intermédiaire entre les deux premières. Sa formulation n'a pas encore été déterminée avec certitude. Même après plusieurs recuits, les spectres X indiquent la présence de traces de chlorure SrCl_2 ou des autres chlorosilicates. Ces traces sont très minimes dans un domaine du diagramme $\text{SrO-SiO}_2\text{-SrCl}_2$ qui englobe la composition $\text{Sr}_7\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_8$ (Fig. 34) composition la plus vraisemblable puisque, pour des rapports molaires $\frac{\text{MO}}{\text{SiO}_2}$ (M: élément alcalino-terreux) compris entre 1 et 2, ne sont connus avec certitude que des silicates ou halogénosilicates comportant des groupements $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$. Quelques tests, décrits ci-dessous ont été utilisés pour confirmer la présence de tels groupements. Compte tenu des incertitudes subsistant, nous désignerons ce composé par la formulation " $\text{Sr}_7\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_8$ ".

V-3- ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE ET DONNEES STRUCTURALES

V-3-1- $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$

Ce composé est obtenu dès les basses températures (650°C). L'étude cristallographique menée par WINKLER et al. (29) a montré que ce chlorosilicate cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace Cc ou C2/c, comme son homologue au baryum (7,8). Il est caractérisé par les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 9,052 (4) \text{ \AA} \\ b &= 14,116 (8) \text{ \AA} \\ c &= 11,103 (6) \text{ \AA} \\ \beta &= 103,43 (5)^\circ \end{aligned}$$

La structure cristalline des phases $M_5SiO_4Cl_6$ (M=Sr,Ba) n'a pas été déterminée. Par chromatographie notamment, WINKLER et al. ont montré que les groupements $(SiO_4)^{4-}$ étaient isolés.

V-3-2- Sr₂SiO₃Cl₂

Ce chlorosilicate se forme pour des températures de l'ordre de 850°C. Son spectre de diffraction X a été indexé par WINKLER et al. par isotypie avec la phase $Ca_2SiO_3Cl_2$. Il cristallise dans le système quadratique avec le groupe d'espace I4 et les paramètres :

$$a = b = 11,163 (4) \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$c = 9,504 (3) \overset{\circ}{\text{Å}}$$

Quatre groupements tétraédriques SiO_4^{4-} s'unissent par un sommet pour former des groupements cycliques $(Si_4O_{12})^{8-}$ (29,32).

V-3-3- Sr₅Si₂O₇Cl₄

Les tests effectués par WINKLER et al. par chromatographie notamment ont montré l'existence de groupements pyrosilicates $(Si_2O_7)^{6-}$.

Nous avons obtenu des cristaux après traitement à 1150°C durant 2 heures et refroidissement lent. Leur qualité s'est avérée insuffisante pour la détermination des paramètres.

V-3-4- "Sr₇Si₂O₇Cl₈"

Des cristaux ont été obtenus en portant à fusion une composition comportant un excès de 50% de chlorure $SrCl_2$. La poudre est introduite dans un tube d'or qui, après avoir été scellé, est porté à 950°C durant 2 heures.

L'examen des films relatifs aux plans hk0, h0l, 0kl, 1kl conduit aux règles d'extinction systématique suivantes :

$$0kl \quad k = 2n+1$$

$$h0l \quad l = 2n+1$$

Il leur correspond le groupe d'espace Pbcm ou Pbc2₁. Les paramètres de maille déduits des spectres de Weissenberg et de cristal tournant, puis affinés à partir du spectre de poudre par la méthode des moindres carrés sont les suivants :

$$a = 7,998(0) \text{ \AA}$$

$$b = 22,699(7) \text{ \AA}$$

$$c = 9,281(8) \text{ \AA}$$

Le tableau I en annexe donne l'indexation du spectre de poudre. La détérioration des cristaux sous l'action de l'humidité de l'air n'a pas permis une étude structurale.

Afin de vérifier l'existence de groupements $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, un échantillon a été envoyé au Zentralinstitut für Anorganische Chemie à Berlin où ont été mis au point des tests d'identification des groupements silicate. Trois tests ont été effectués par le Dr. D. HOEBBEL en collaboration avec le Dr. A. WINKLER.

- La chromatographie après transformation en triméthyl ester montre l'existence d'un seul pic caractéristique des groupements pyrosilicate.

- La vitesse de réaction de la formation d'acide silicomolybdique à partir d'une solution acide du silicate, est proche de celle qui caractérise les groupes $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$.

- Deux types de groupements tétraédriques sont cependant mis en évidence par étude RMN de ²⁹Si. Si le déplacement chimique de l'un est bien caractéristique de groupements terminaux, l'autre est proche de celui observé généralement pour les groupes à l'intérieur de chaînes ou d'anneaux.

Les spectres de vibration étant également influencés par l'agencement des tétraèdres SiO₄, nous avons comparé ceux des divers chlorosilicates de strontium (Fig.35 et 36). Comme

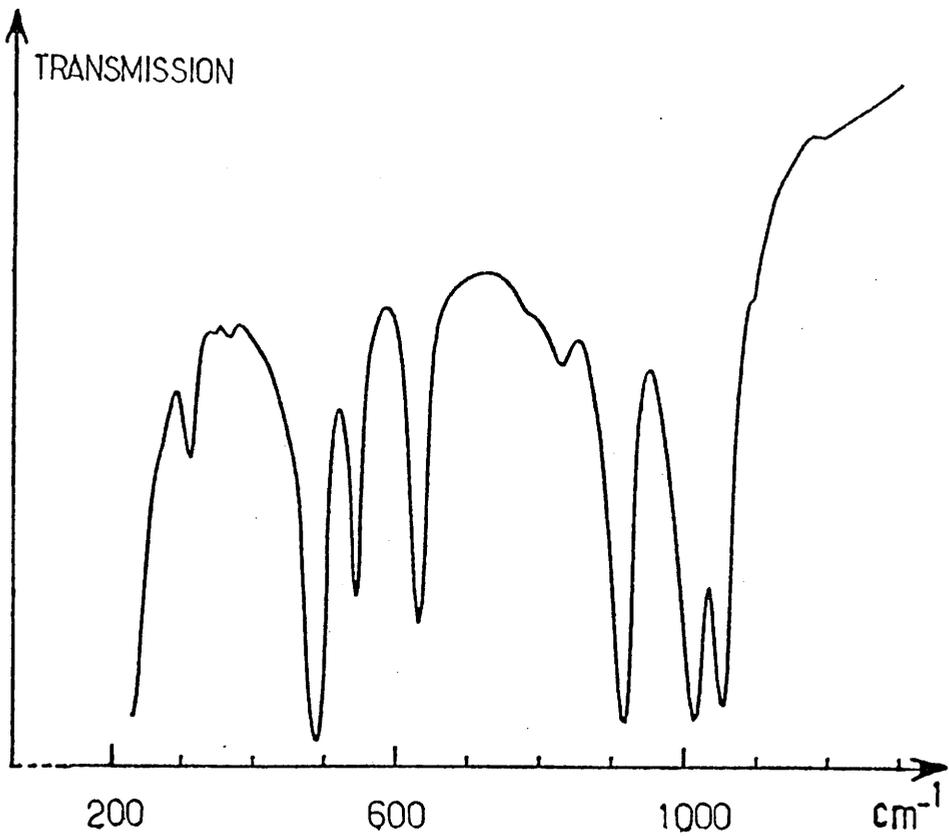
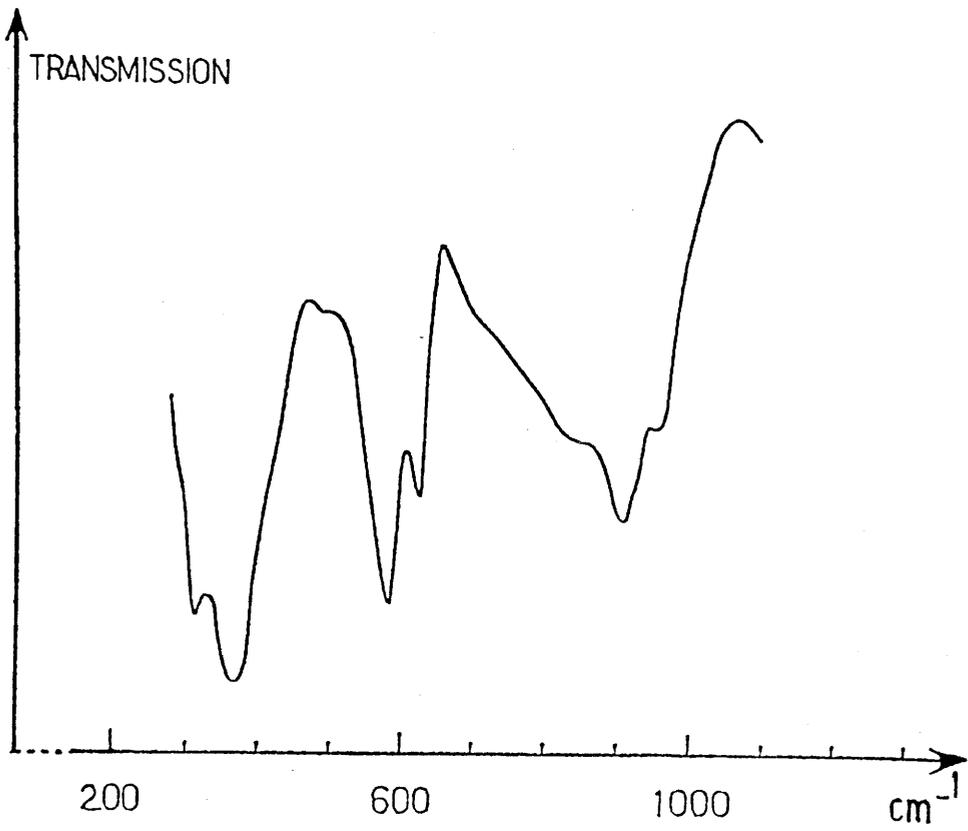


Fig.35- Spectre d'absorption infrarouge de $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ et $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$.

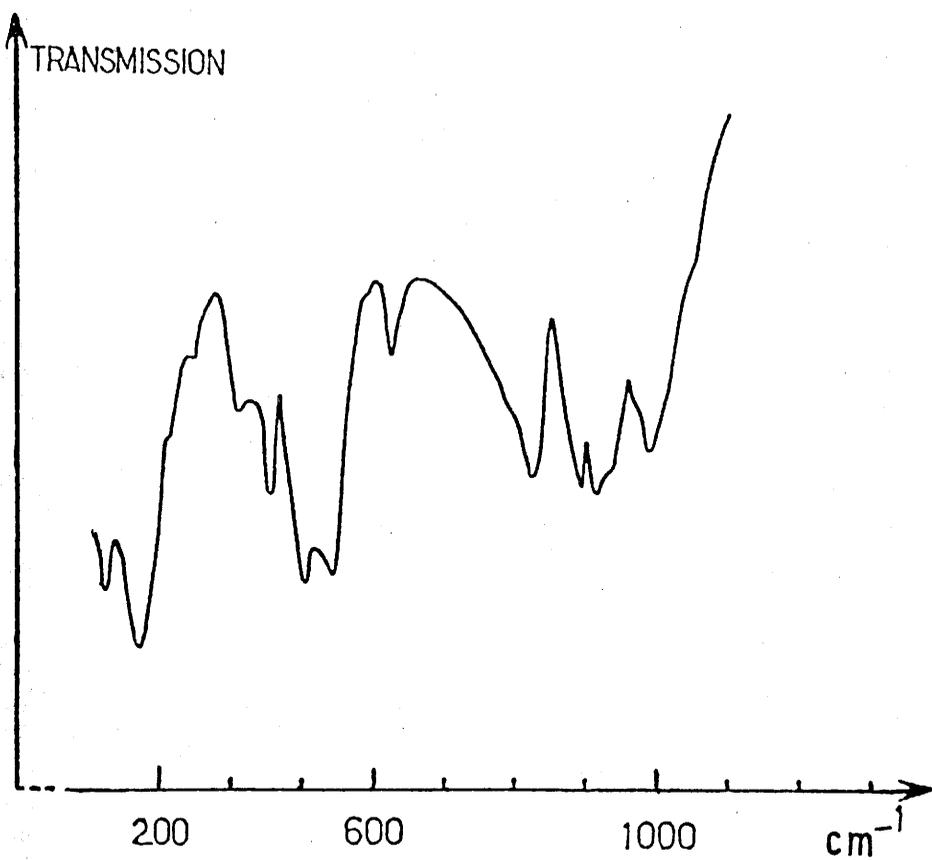
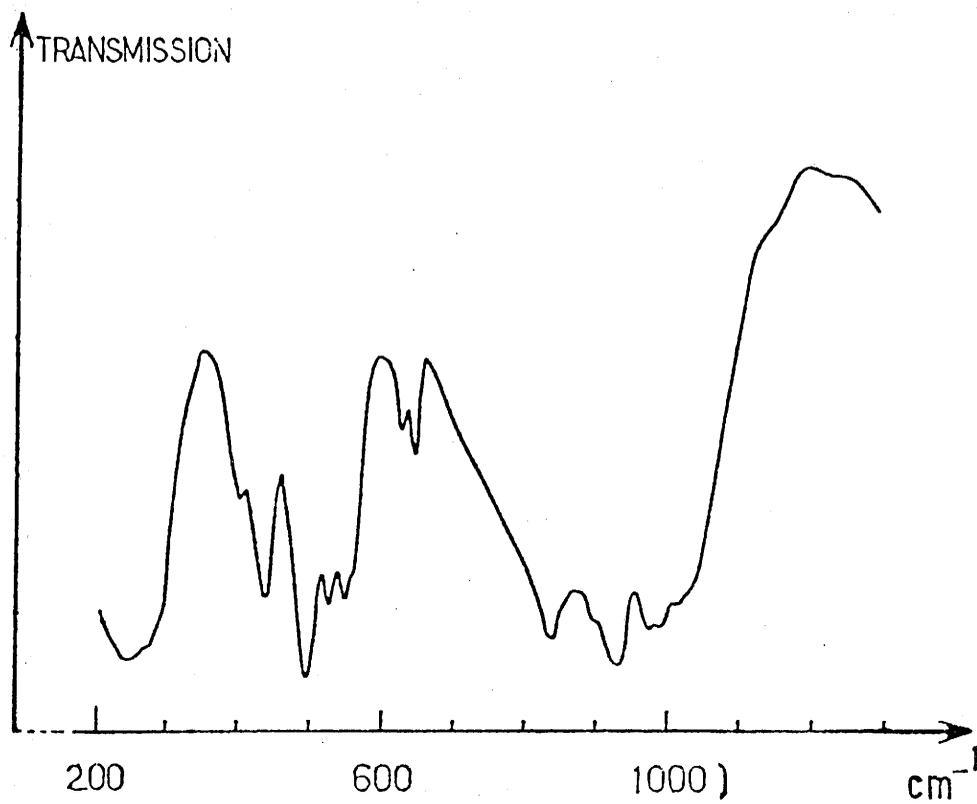


Fig.36- Spectre d'absorption infrarouge de $\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ et " $\text{Sr}_7\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_8$ ".

la plupart des orthosilicates, constitués de tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ isolés, $\text{Sr}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}\text{Cl}_6$ présente une large bande d'absorption dans un domaine de fréquence allant de 700 à 1050cm^{-1} , correspondant aux fréquences d'élongation des liaisons Si-O. A basse fréquence, l'absorption au voisinage de 500cm^{-1} est due aux vibrations de déformations de l'anion SiO_4^{4-} ; les bandes dues aux vibrations des liaisons Sr-O se situent à plus basse fréquence.

Le spectre infra-rouge de $\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$, caractérisé par l'existence de groupements Si_2O_7 , se distingue notamment du précédent par la présence d'une bande d'intensité moyenne divisée en deux composantes, au voisinage de 650cm^{-1} , caractéristique des modes de vibration symétriques de liaisons Si-O-Si. Conséquence de la symétrie élevée du groupement cyclique $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$, le spectre infra-rouge de $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_{13}\text{Cl}_2$ comporte un petit nombre de bandes. Il possède, à 630cm^{-1} , une bande très intense caractéristique du pont Si-O-Si.

Le spectre de la nouvelle phase comporte une bande de moyenne intensité à 625cm^{-1} , caractéristique des vibrations symétriques Si-O-Si. La très grande ressemblance laisse supposer des fortes analogies structurales.

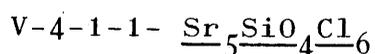
V-4- LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM DIVALENT DANS LES CHLOROSILICATES ALCALINO-TERREUX

V-4-1- Propriétés photoluminescentes des chlorosilicates de strontium

Nous avons étudié la luminescence de l'euporium dans les quatre chlorosilicates de strontium. L'euporium est introduit initialement dans le mélange de départ sous forme d'oxyde Eu_2O_3 , de pureté 4N (RHONE-POULENC). L'euporium est réduit au degré +2 lors des traitements thermiques sous courant d'hydrogène dilué dans l'argon décrits au § précédent. Au tableau IV, nous avons rassemblé les caractéristiques des spectres de luminescence : longueurs d'onde des maxima des bandes d'émission, largeur à mi-hauteur, rendements quantiques.

Réseau-hôte	Maximum de la bande de fluorescence λ_{max} (nm)	largeur de la bande d'émission à mi-hauteur (cm^{-1})	Rendements quantiques	
			$\rho_{\text{ext.}}$ (%)	$\rho_{\text{int.}}$ (%)
$\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$	448	1550	70	85
$\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$	490	2920	60	85
$\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$	530	1280	4	-

Tableau IV - Caractéristiques des spectres de luminescence correspondant à l'émission de l'europlium divalent dans les chlorosilicates étudiés à 300 K.



Activé par l'euporium divalent, ce composé présente une intense bande d'émission dans le bleu centrée à 448nm (Fig.37a).

Les bandes d'excitation recouvrent l'ultraviolet et s'étendent jusque dans le visible (Fig.37b).

La faible largeur de la bande d'émission traduit un faible décalage de Stokes. Celui-ci peut être estimé à 1700cm^{-1} en utilisant la composante de plus grande longueur d'onde du spectre d'excitation.

Les spectres d'émission et d'excitation à 85K sont donnés à la figure 38. La variation de la largeur de la bande d'émission avec la température est beaucoup plus faible que celle observée avec le chlorure SrCl_2 ou l'oxychlorure Sr_4OCl_6 (Fig. 39). Cette différence est le résultat d'une contribution des vibrations du groupement SiO_4 . Le modèle semi-quantique (formule III-1) conduit à une valeur moyenne des phonons mis en jeu de 400cm^{-1} . La figure 40 montre le résultat du calcul de la forme des bandes d'émission à 85 et 300K effectué sur la base de l'émission de deux phonons de 400cm^{-1} lors de la relaxation du réseau après les transitions électroniques. On peut noter que la forme de la bande s'écarte d'une courbe gaussienne du côté des faibles énergies. Cet écart est caractéristique d'une diminution de l'énergie des phonons dans l'état excité. Il ne peut être pris en compte par le calcul dans le cadre d'un modèle à une énergie de phonons lorsque le nombre de phonons émis lors de la relaxation est si faible.

Le diagramme de configuration correspondant est représenté à la figure 41. On a porté à la figure 42 la variation de la surface incluse sous le spectre d'émission entre 85 et 300K. Aucune diminution d'intensité n'est observée dans le domaine de température considéré.

La variation de l'intensité de luminescence en fonction de la concentration en activateur est représentée à la figure 43. Le rendement de luminescence est maximum pour un

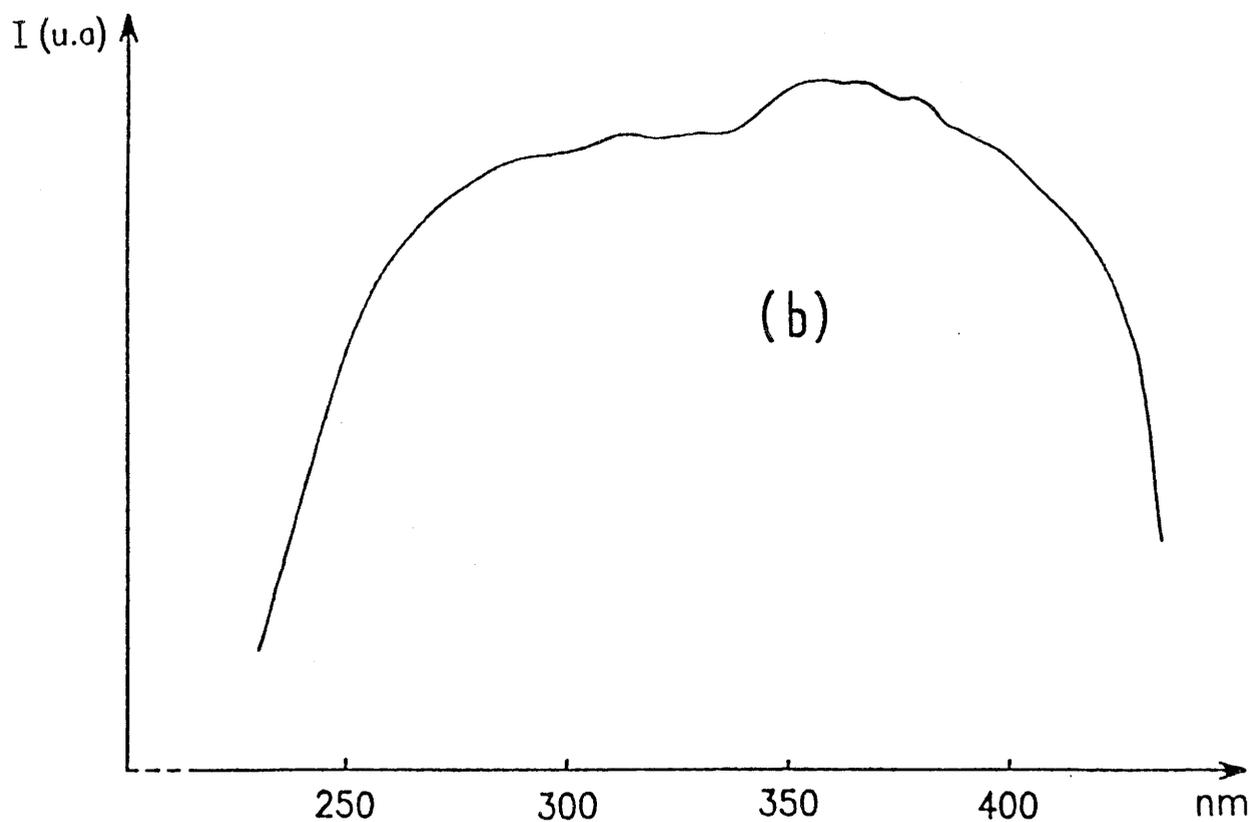
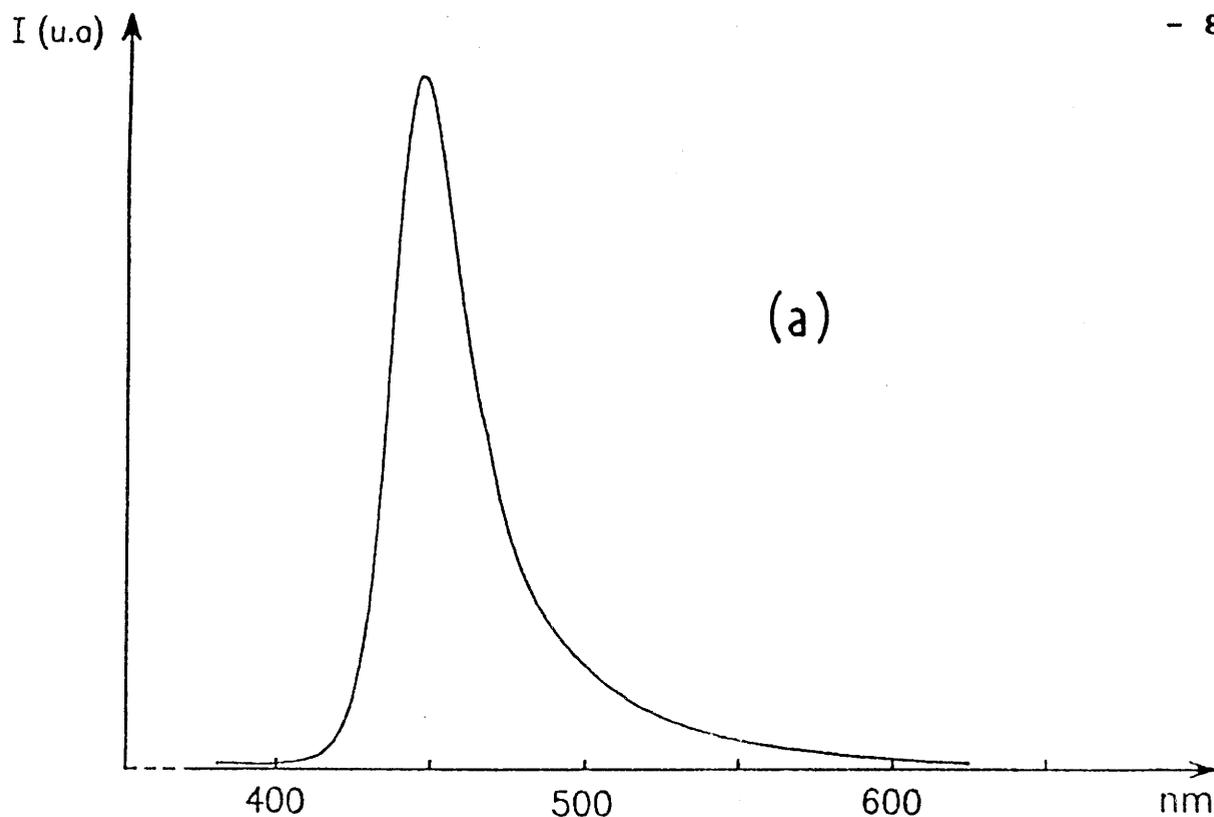


Fig.37-a) Spectre d'émission de l'euporium divalent dans $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ à 300K ($\lambda_{\text{exc.}} = 365\text{nm}$).

b) Spectre d'excitation de l'euporium divalent dans $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ à 300K ($\lambda_{\text{ém.}} = 448\text{nm}$).

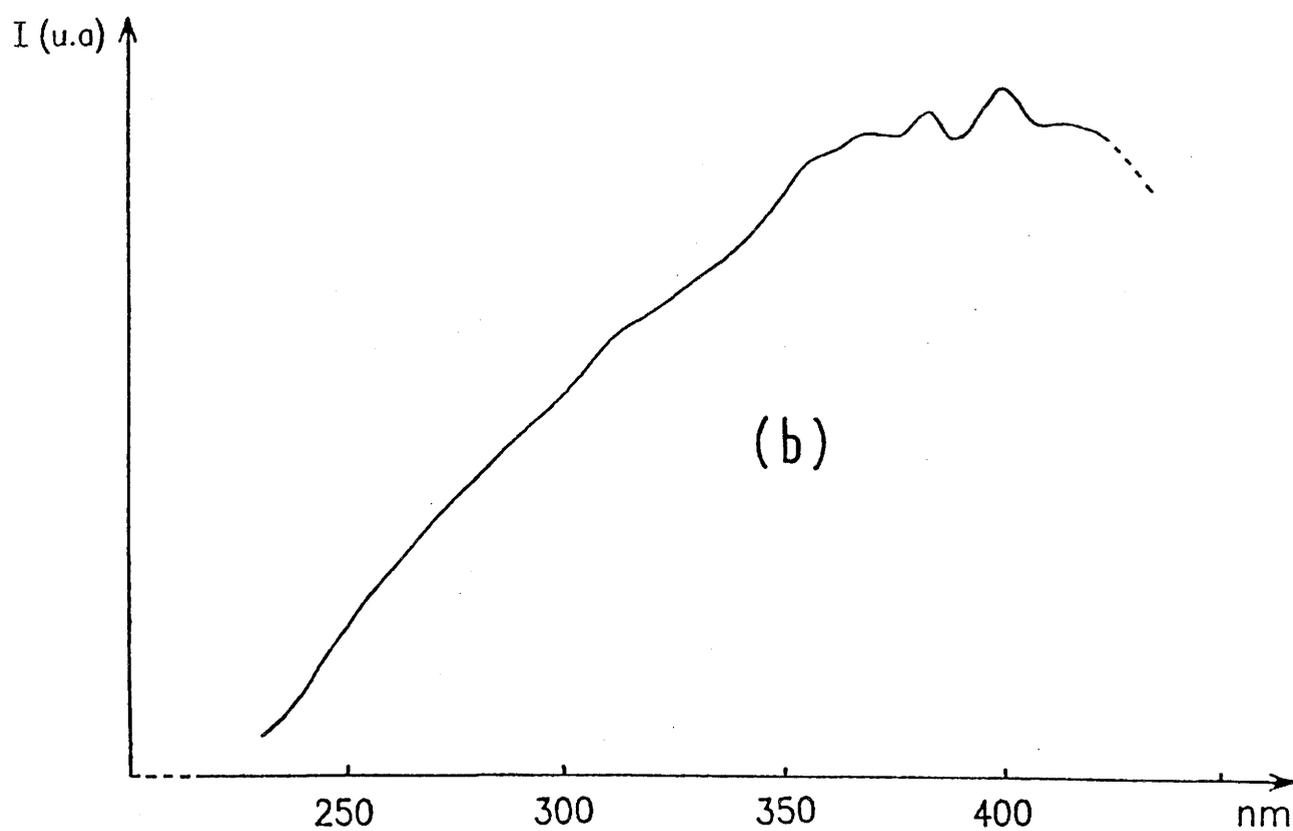
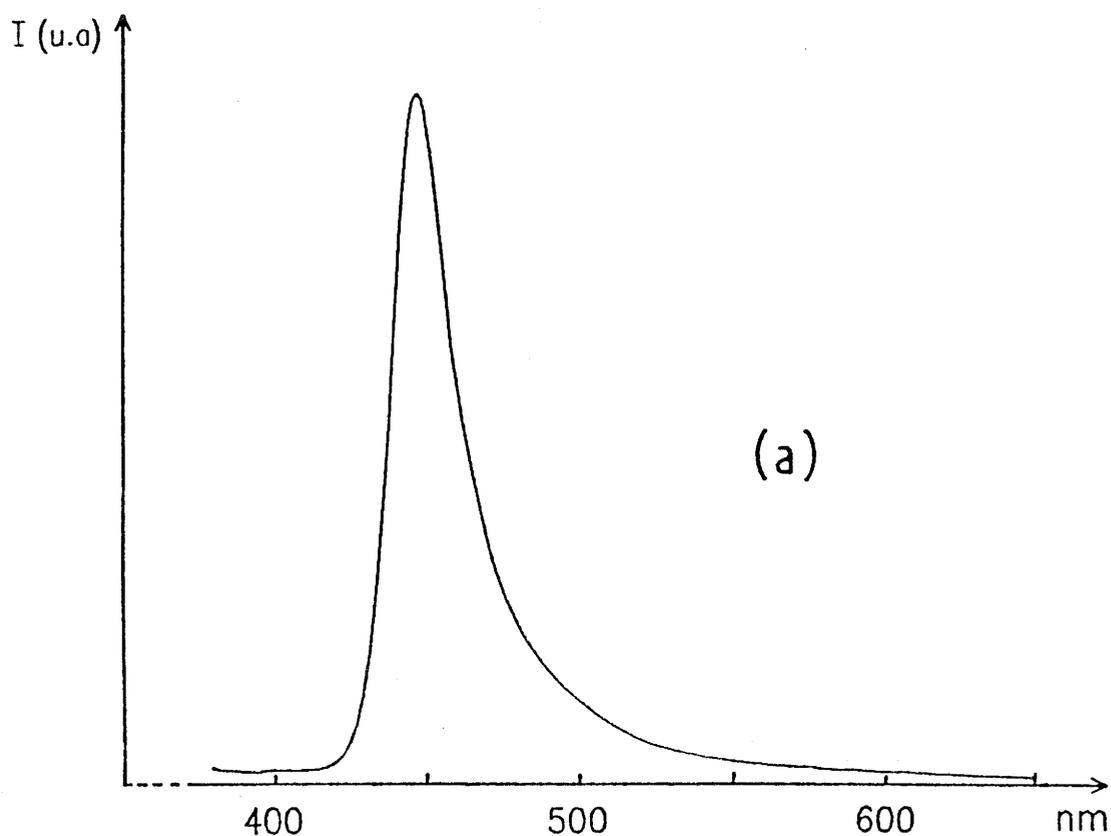


Fig.38-a) Spectre d'émission de l'euporium divalent dans $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ à 85K ($\lambda_{\text{exc.}}=365\text{nm}$).

b) Spectre d'excitation de l'euporium divalent dans $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ à 85K ($\lambda_{\text{ém.}}=448\text{nm}$).

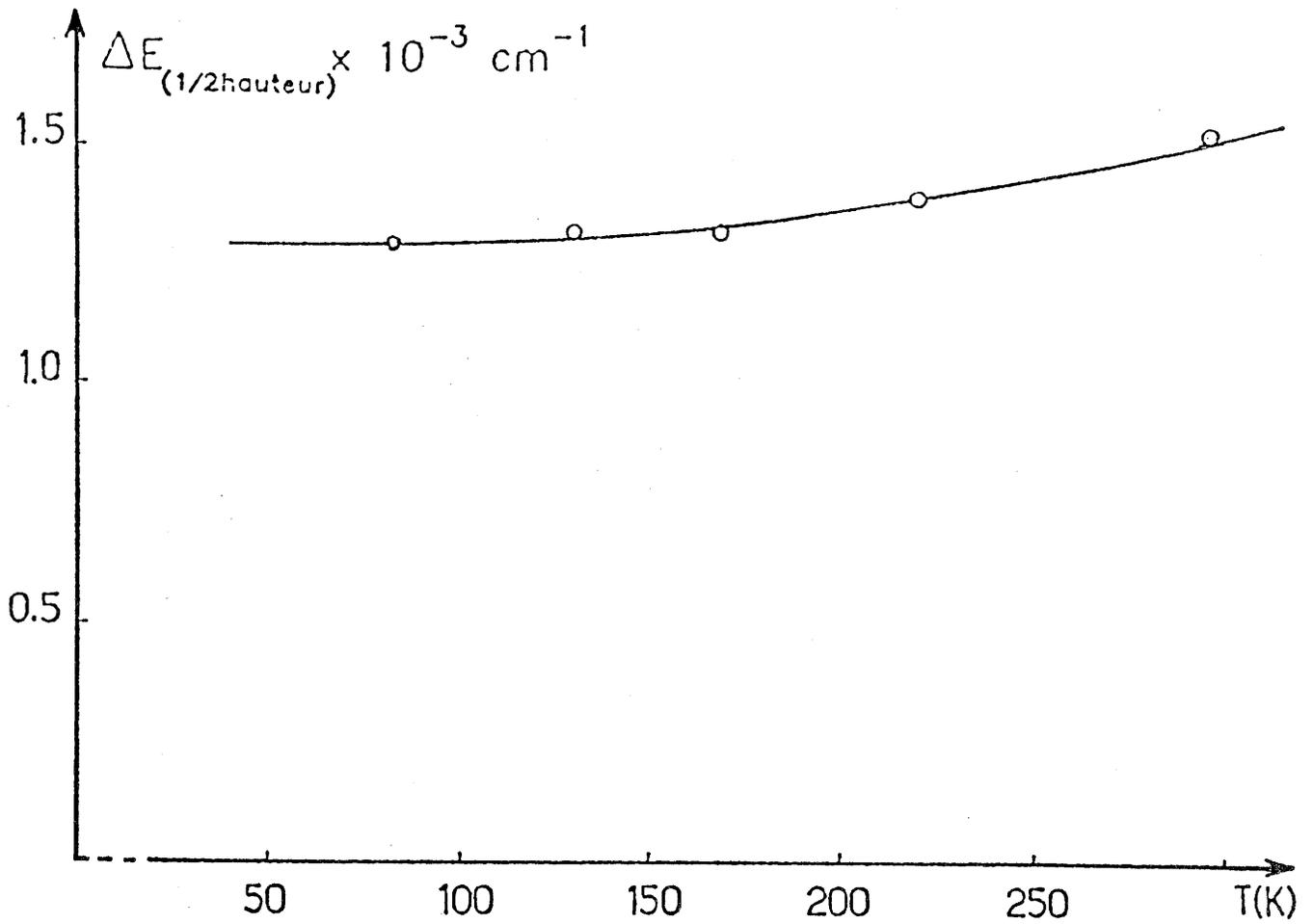


Fig.39 - Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission de Eu^{2+} en fonction de la température dans $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$.

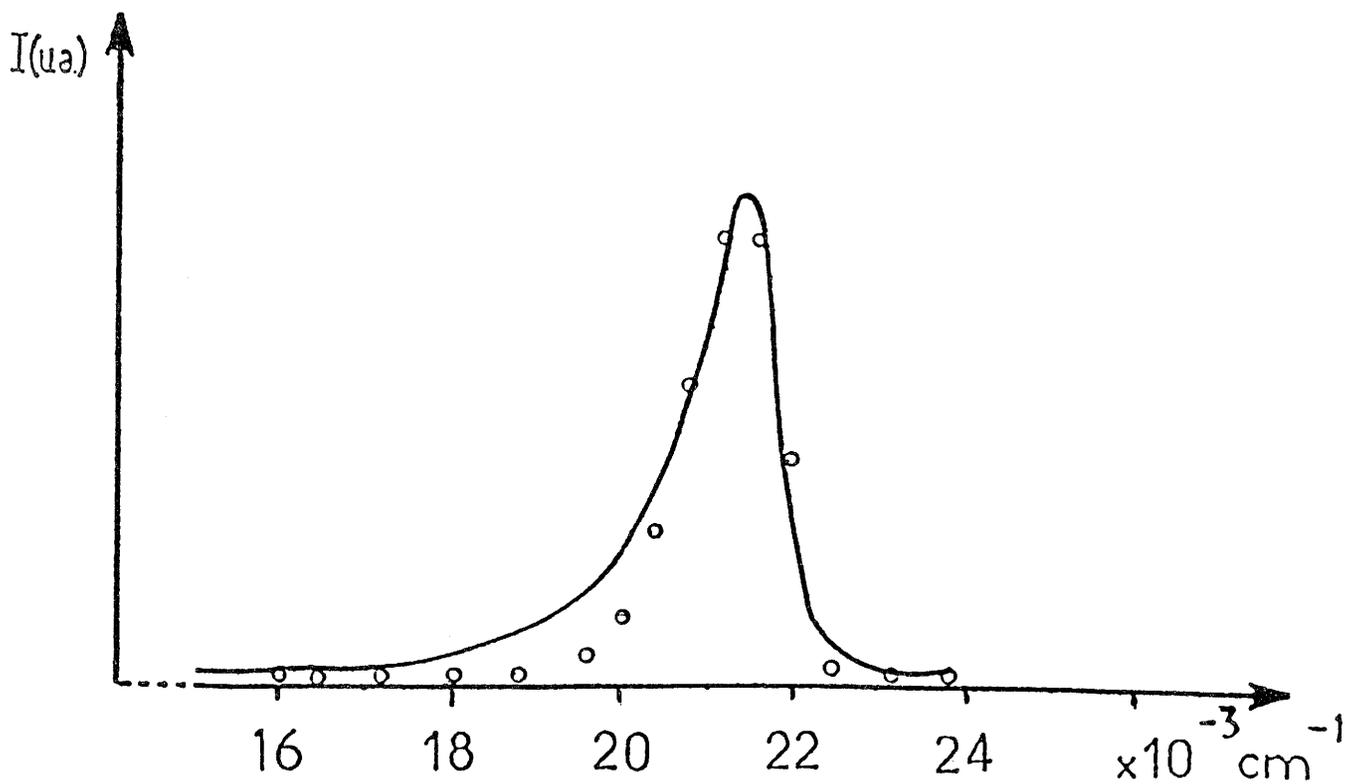
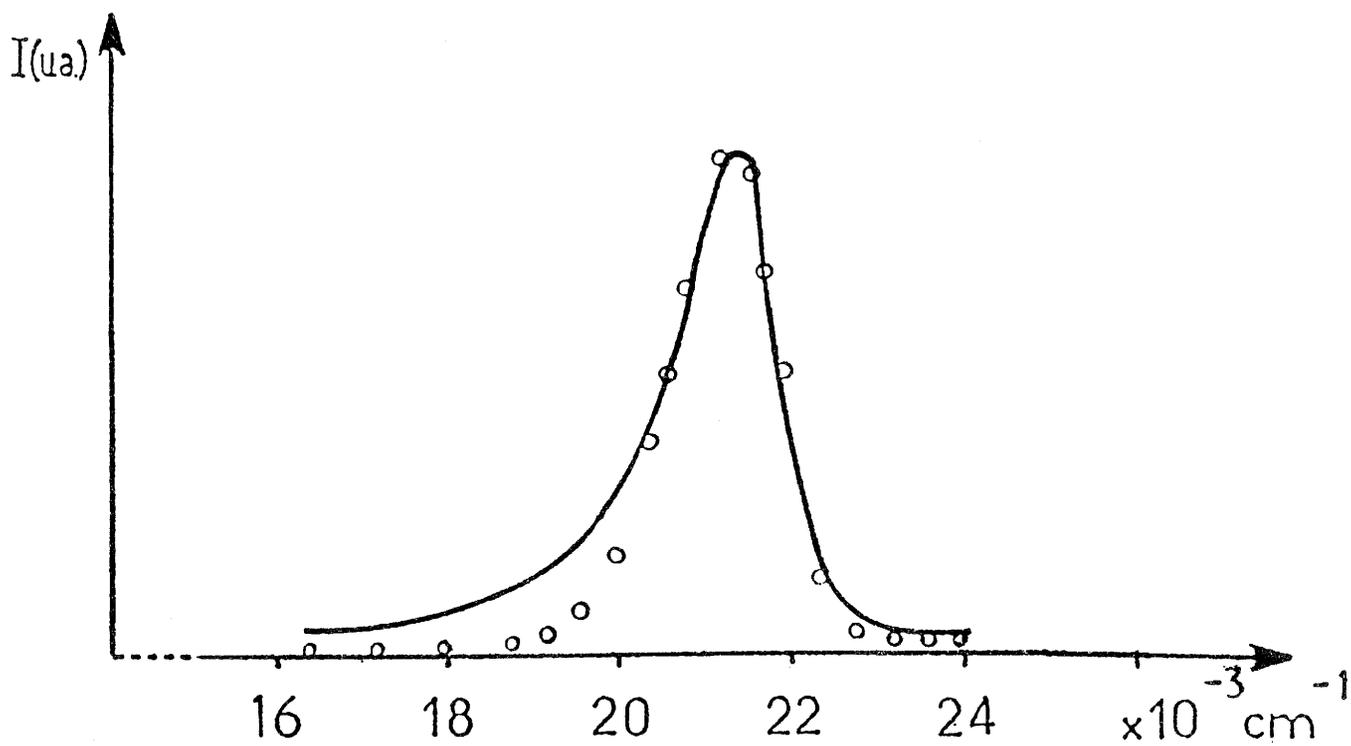


Fig.40- Spectre d'émission de $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}$ 1% obtenu expérimentalement (—) ($\lambda_{\text{exc.}}=365\text{nm}$) et calculé suivant le modèle de C.W. STRUCK et W.H. FONGER (o)
(a) à 300K
(b) à 85 K.

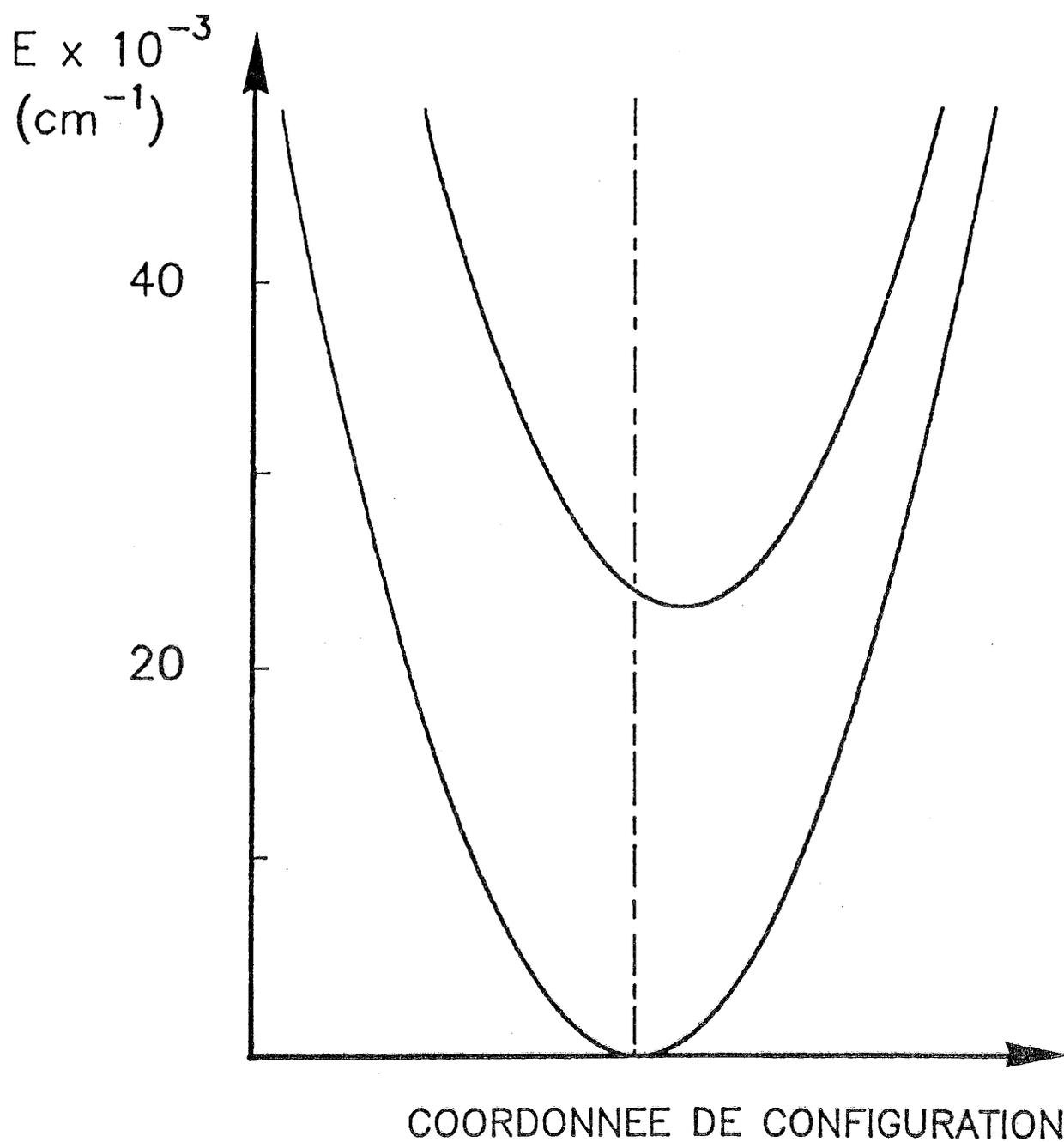


Fig.41- Diagramme de configuration de l'ion Eu^{2+} dans $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$.

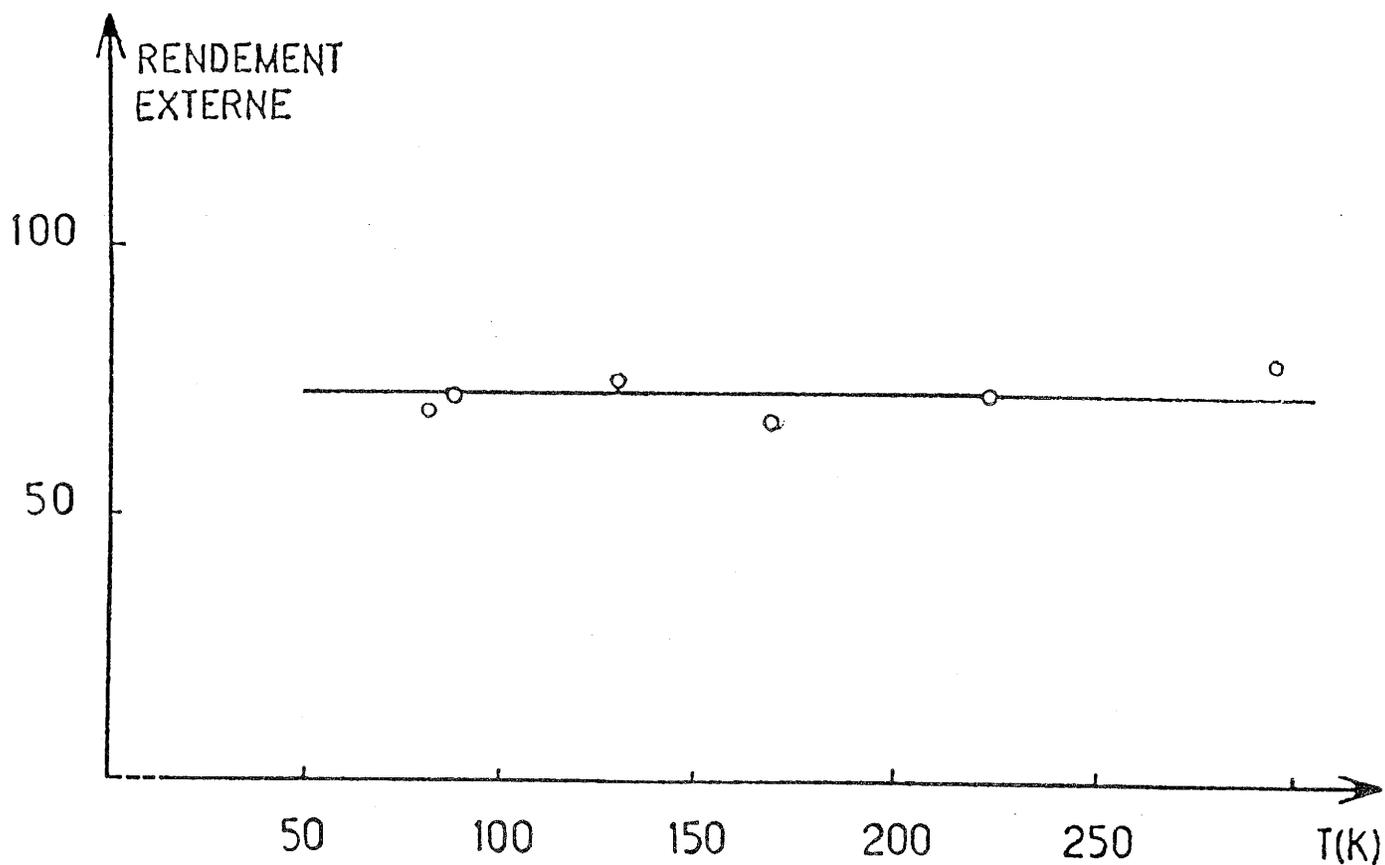


Fig.42- Variation du rendement externe de l'émission de Eu^{2+} sur le domaine de température 85-300K dans $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$.

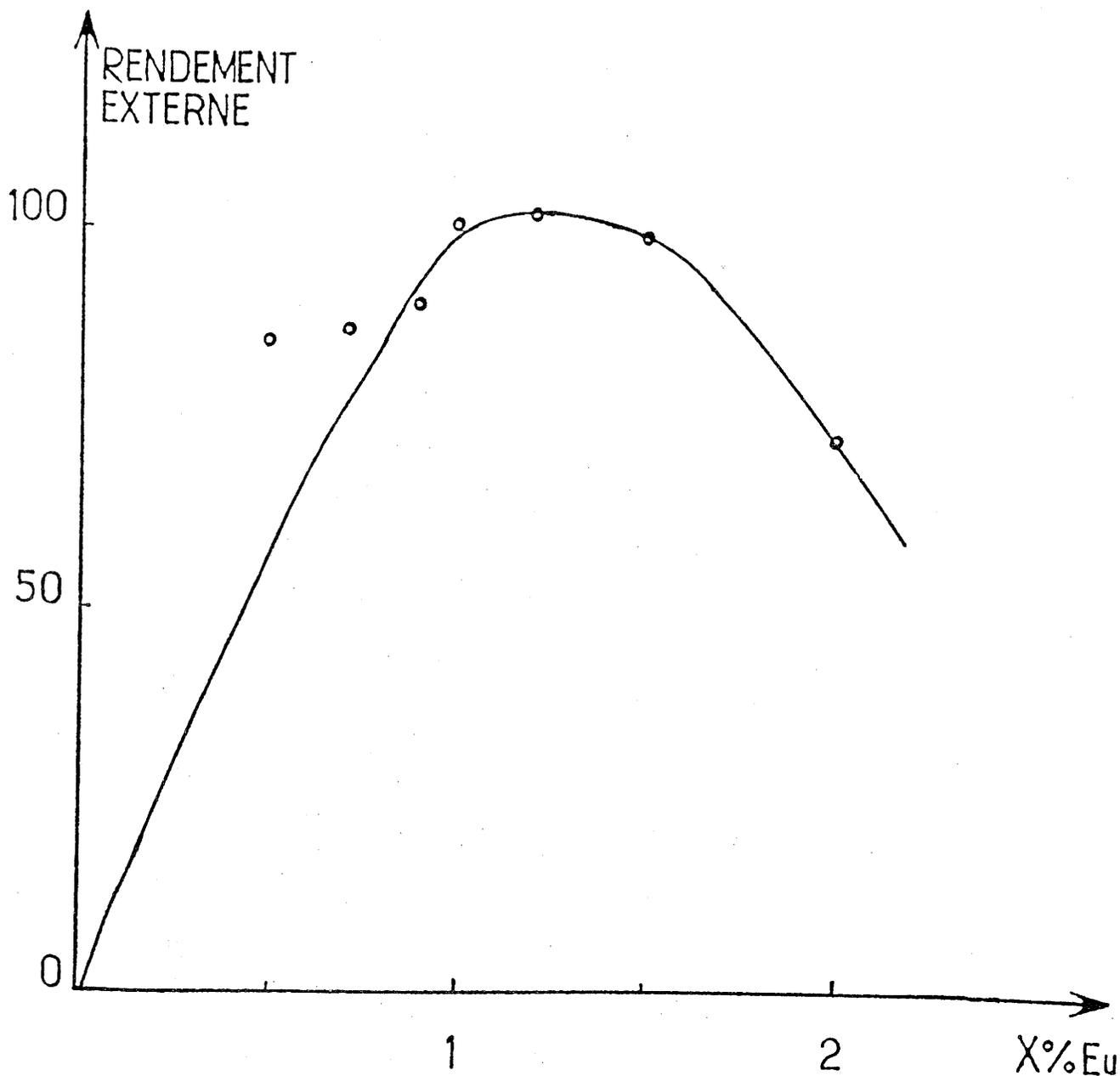
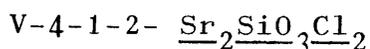


Fig.43- Influence de la concentration en europium sur le rendement externe de photoluminescence du chlorosilicate $Sr_5SiO_4Cl_6$.

taux de substitution de l'euporium au strontium voisin de 1%.

A la figure 44 est représentée la variation de l'intensité de luminescence après excitation par un laser à azote pulsé ($\lambda = 337\text{nm}$). On observe un déclin rapide, comme souhaité pour l'application aux écrans photostimulables : l'intensité chute à 10% de sa valeur initiale dans un temps de l'ordre de la microseconde.



Les spectres d'excitation et d'émission de l'euporium dans $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ sont représentés à la figure 45. Le maximum se situe à 490nm. La largeur à mi-hauteur, 2900cm^{-1} , indique un décalage de Stokes beaucoup plus grand que dans le cas de $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$. BURRUS et NICHOLSON avaient publié le spectre de luminescence à 300K de l'euporium dans un chlorosilicate auquel ils attribuaient la formule $\text{Sr}_4\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}_4$ (33). WINKLER et al. ont montré qu'il s'agissait en fait de la phase $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$. Le spectre de luminescence de la figure 45 est effectivement proche de celui antérieurement publié par BURRUS et NICHOLSON.

La figure 46 représente les spectres d'émission et d'excitation enregistrés à 85K. On note, par rapport au spectre d'émission obtenu à 300K, un décalage du maximum d'émission vers les faibles énergies, dû à une augmentation du champ de ligandes subi par les orbitales 5d de l'ion terre rare, causée par la contraction du réseau.

Le décalage de Stokes, calculé à 85K semble très élevé : 6600cm^{-1} . Cette valeur peut être entachée d'une erreur due à une difficulté d'appréciation du premier maximum de la bande d'excitation.

Dans le domaine de température 85-300K, le rendement externe est constant (Fig. 47). Selon BURRUS et NICHOLSON, l'extinction thermique n'est observée qu'au voisinage de 300°C (33). Ce bon comportement thermique permet d'ailleurs l'utilisation de cet halogénosilicate (sous la désignation

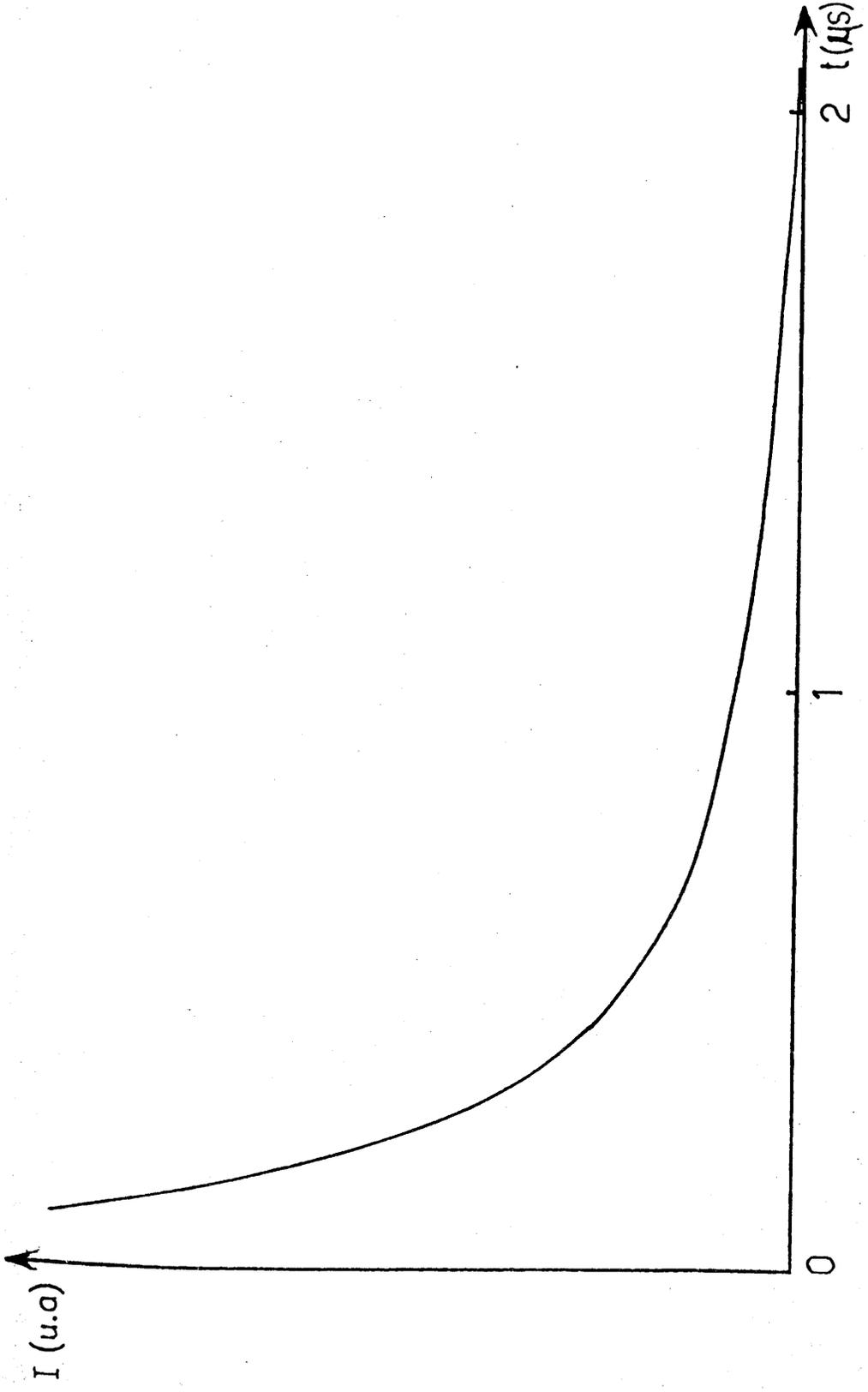


Fig.44- Variation de l'intensité de luminescence après excitation de $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ par un laser à azote pulsé ($\lambda = 337\text{nm}$).

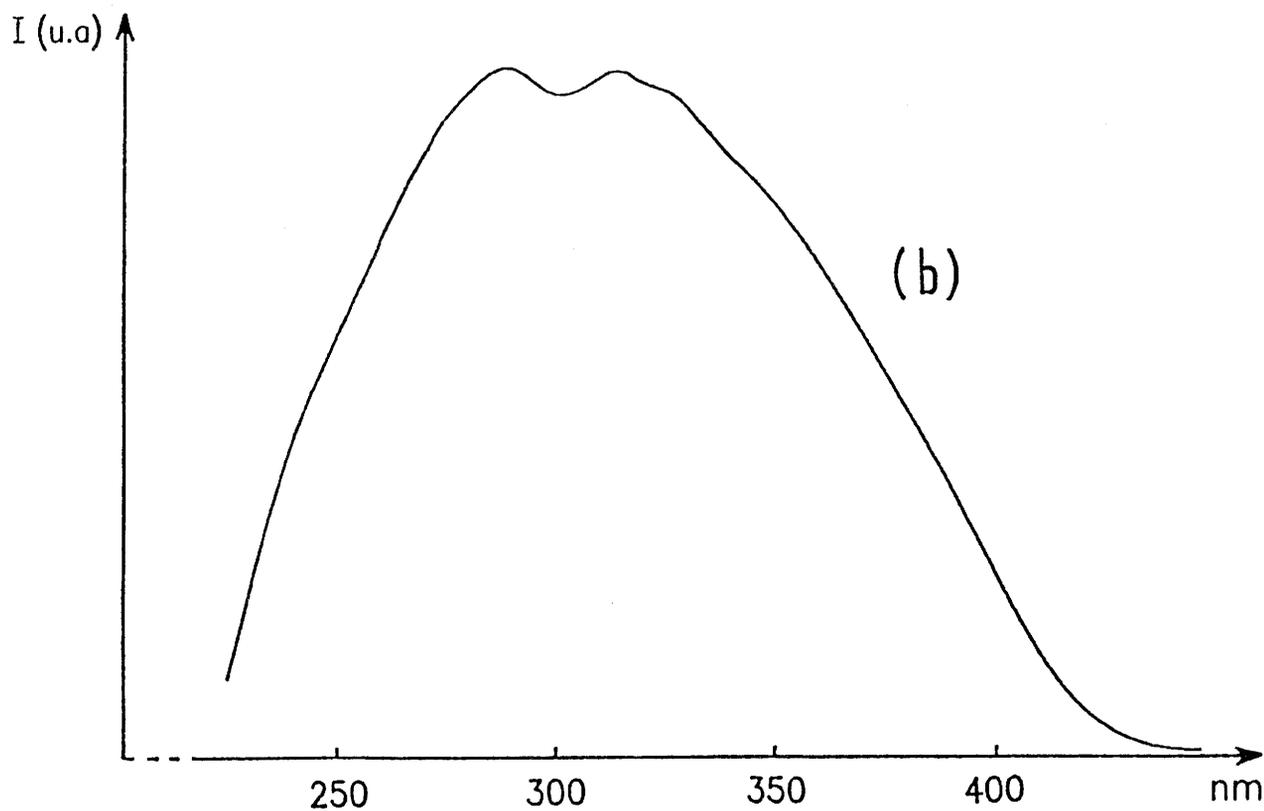
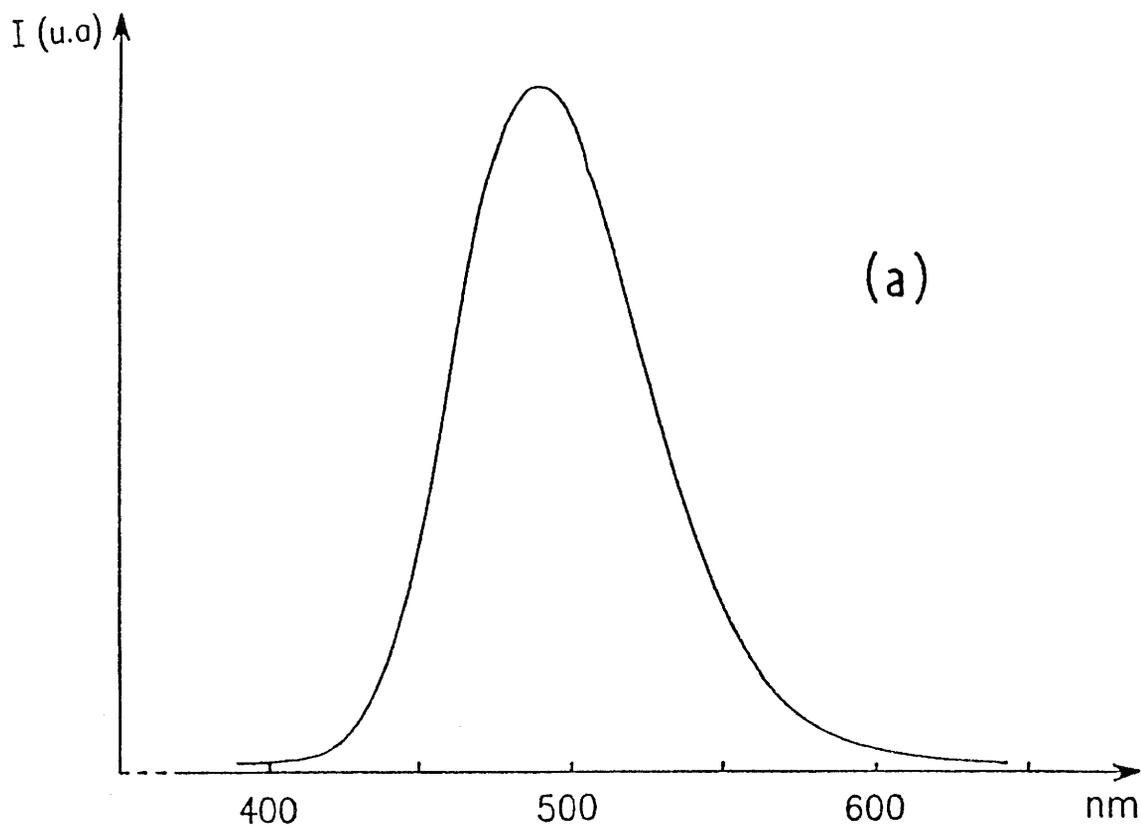


Fig.45-a) Spectre d'émission de l'euporium divalent dans $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ à 300K ($\lambda_{\text{exc.}} = 360\text{nm}$).

b) Spectre d'excitation de l'euporium divalent dans $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ à 300K ($\lambda_{\text{ém.}} = 490\text{nm}$).

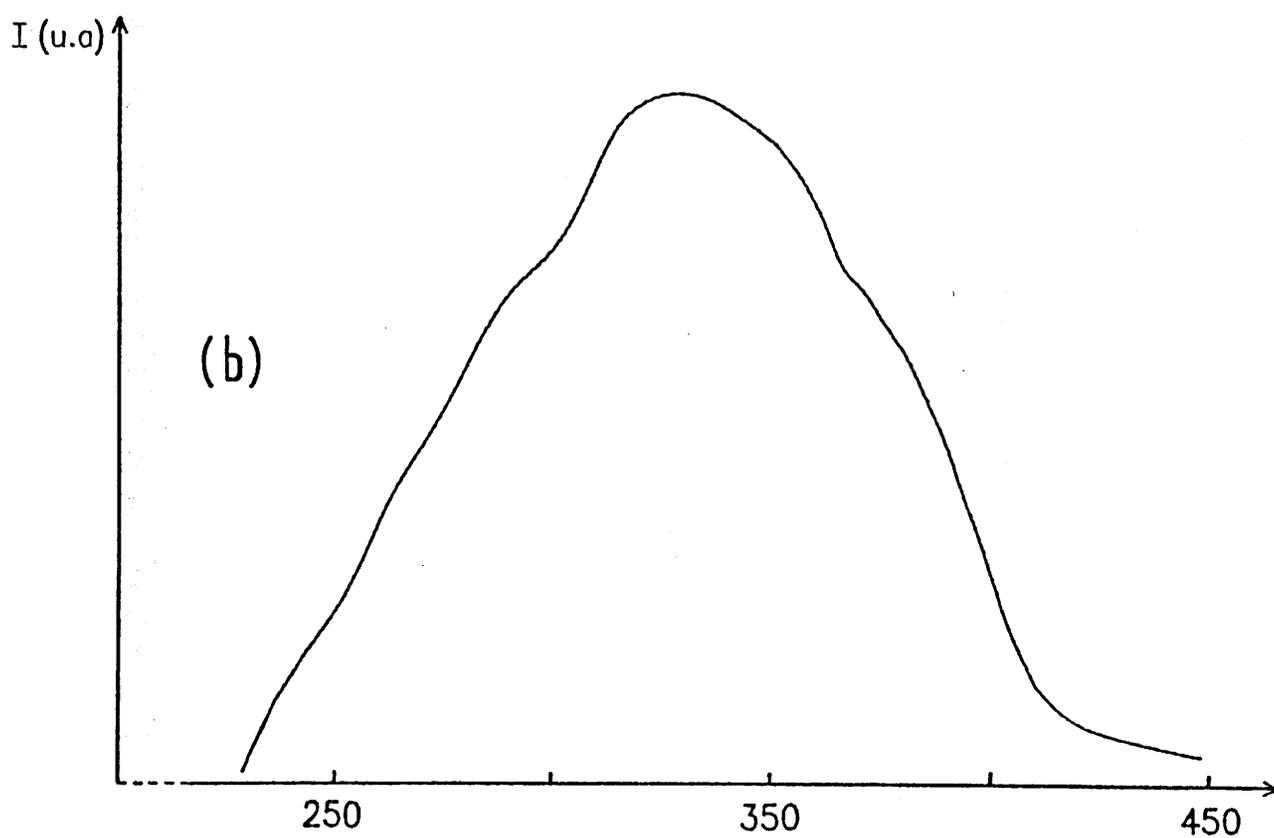
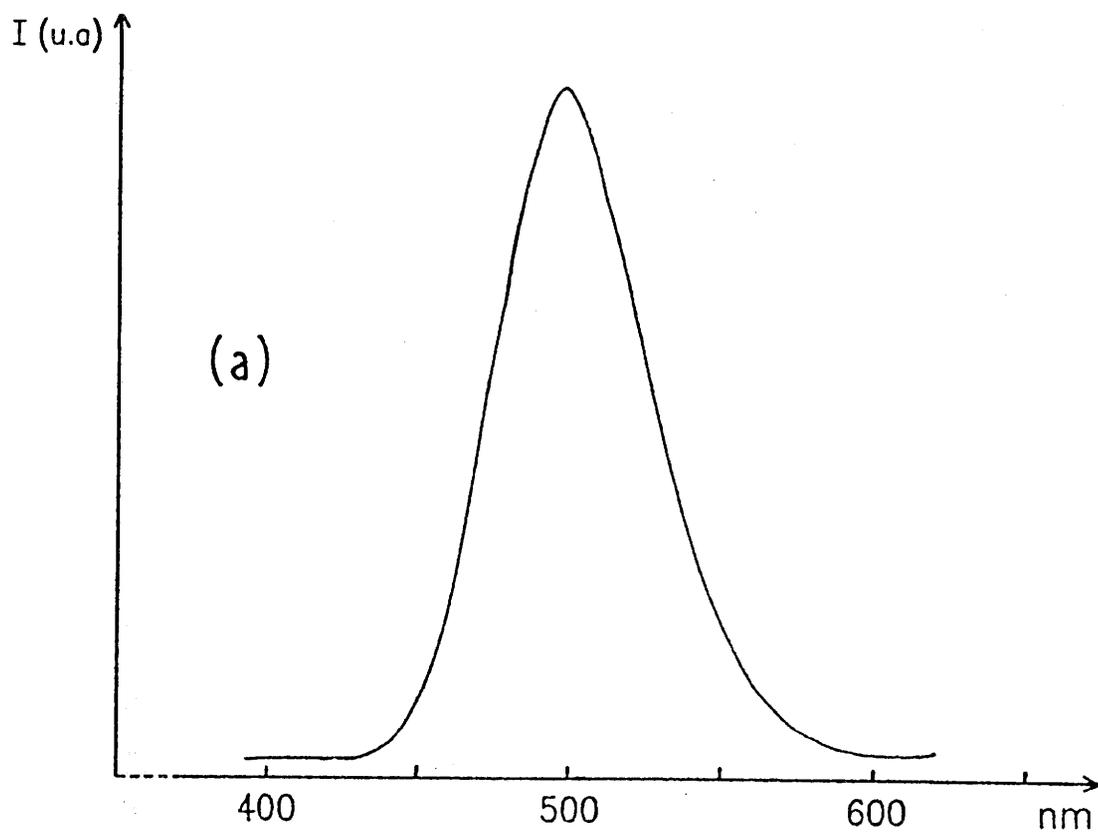


Fig.46-a) Spectre d'émission de l'euprium divalent dans $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ à 85K ($\lambda_{\text{exc.}} = 360\text{nm}$).

b) Spectre d'excitation de l'euprium divalent dans $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ à 85K ($\lambda_{\text{ém.}} = 490\text{nm}$).

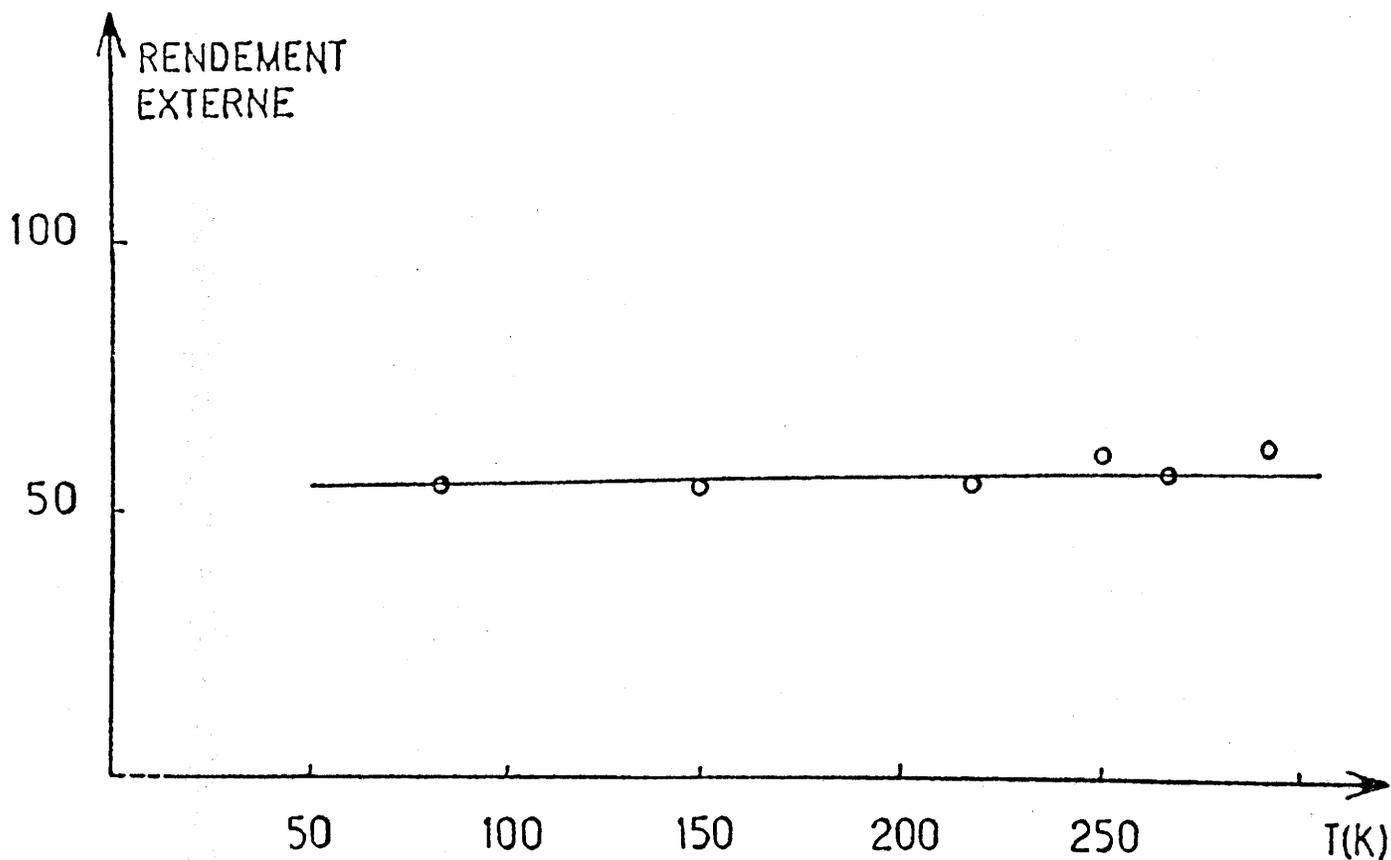
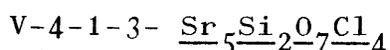


Fig.47- Variation du rendement externe de l'émission de Eu^{2+} sur le domaine de température 85-300K dans $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$.

erronée) dans les lampes à vapeur de mercure haute pression en tant qu'agent correcteur de la couleur.

Un échantillon de silicate $Zn_2SiO_4:Mn$ (n°1028) du National Bureau of Standards, a été utilisé comme référence afin de déterminer les rendements externe et interne du chlorosilicate.

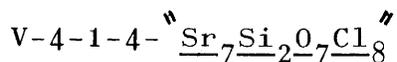
Comme dans le cas de $Sr_5SiO_4Cl_6$, la probabilité de désexcitation radiative de l'euporium est remarquablement élevé : le rendement interne atteint 85%.



Les spectres d'émission et d'excitation à 300K sont représentés à la figure 48. L'euporium donne dans ce composé, une bande d'émission dont le maximum est à 530nm.

L'intensité de luminescence obtenue est faible. Ceci peut être la conséquence, soit d'une faible incorporation de l'ion activateur dans le réseau, soit d'une forte extinction thermique.

L'enregistrement du spectre d'émission à 5K montre que l'intensité demeure très faible à cette température. On n'observe qu'une variation minime entre 5 et 300K (Fig.49). On peut donc conclure que les faibles rendements obtenus sont sans doute dûs à des difficultés d'incorporation de l'euporium divalent dans le réseau-hôte, malgré une température de préparation plus élevée que dans le cas des chlorosilicates $Sr_5SiO_4Cl_6$ et $Sr_2SiO_3Cl_2$. Pour ces derniers, la diffusion des ions Eu^{2+} peut être favorisée par la forte teneur en halogénure dans le mélange de départ.



Ce composé, activé à l'euporium divalent, n'est pas luminescent à température ambiante (les échantillons présentent toutefois une faible luminescence due à la présence de traces de $Sr_5SiO_4Cl_6$ et $Sr_2SiO_3Cl_2$).

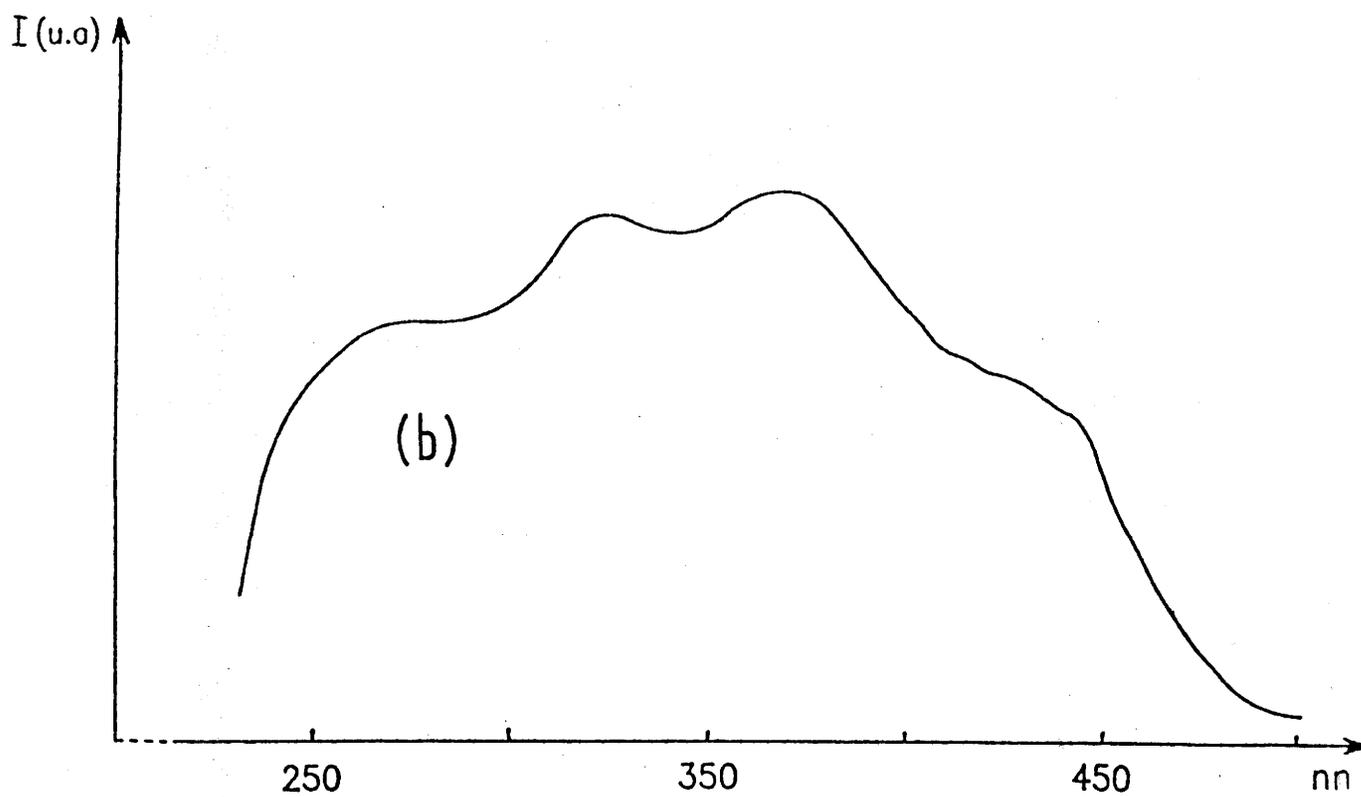
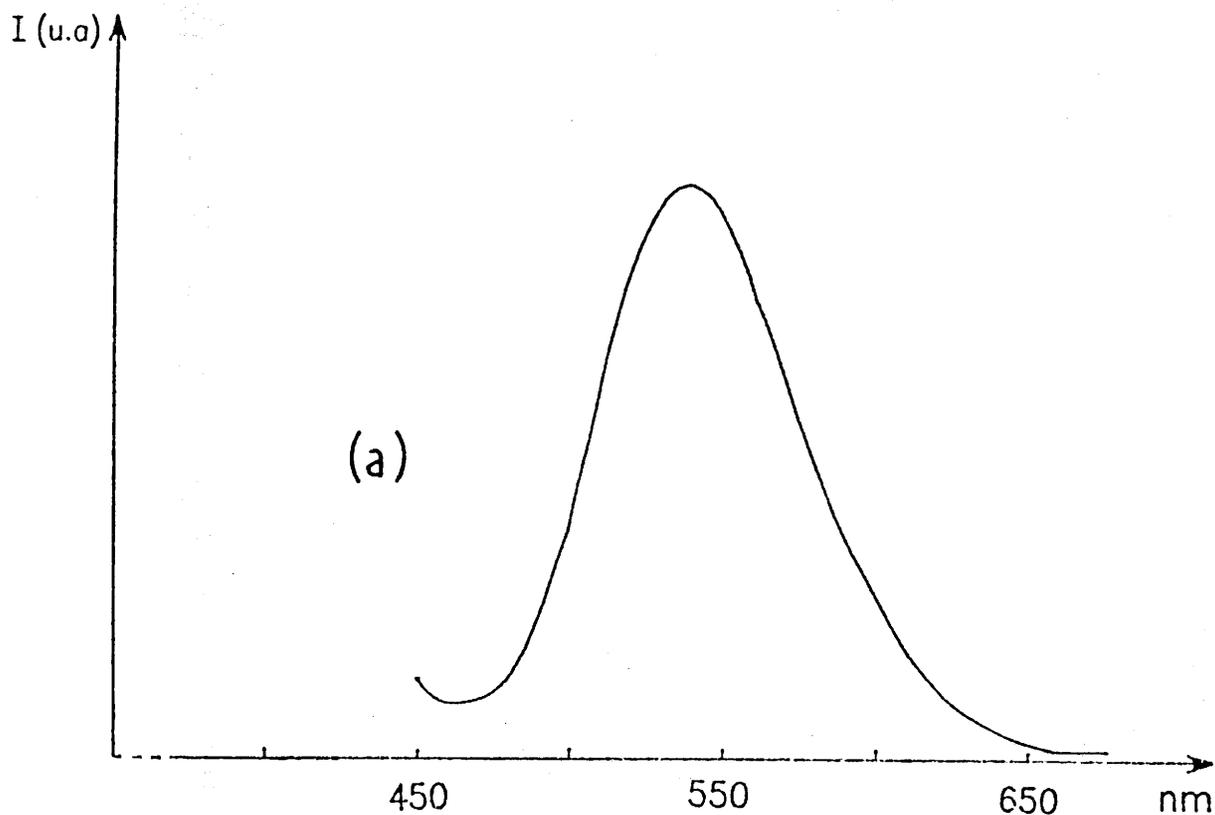


Fig.48-a) Spectre d'émission de l'euprimum divalent dans $\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ à 300K ($\lambda_{\text{exc.}}=440\text{nm}$).

b) Spectre d'excitation de l'euprimum divalent dans $\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ à 300K ($\lambda_{\text{ém.}}=530\text{nm}$).

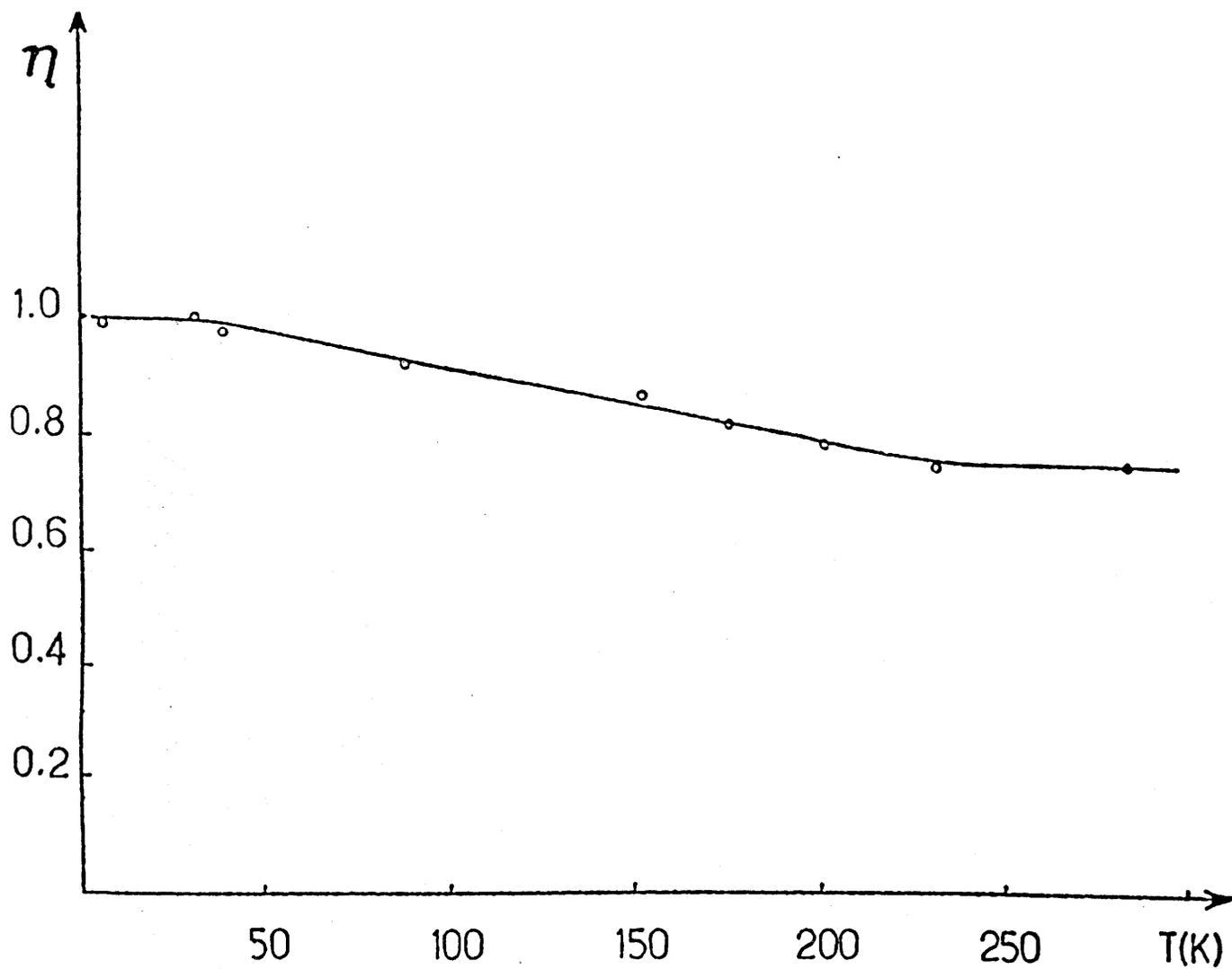


Fig.49 - Courbe d'extinction thermique de l'émission de l'euporium divalent dans $Sr_5Si_2O_7Cl_4$.

A la température de 5K et pour une longueur d'onde d'excitation de 420nm, le spectre d'émission comporte deux bandes qui se chevauchent; leur maxima se situent à environ 510 et 560nm (Fig.50).

Les spectres d'excitation, pour des longueurs d'onde d'émission de 500 et 600nm respectivement, sont différents (Fig. 51). Les émissions observées sont donc dues à des ions europium distribués dans deux types de sites entre lesquels ne se produit pas de transfert d'énergie à 5K.

L'analyse de l'évolution de la répartition spectrale de l'émission en fonction de la température montre une chute rapide de l'intensité de la bande de grande longueur d'onde qui disparaît dès 100K.

L'intensité de la bande à 510nm décroît rapidement à partir de 80K (Fig.52).

L'extinction prononcée de l'émission à 560nm est certainement la conséquence de la faible énergie du niveau émetteur et d'un décalage de Stokes relativement élevé.

L'extinction de l'émission à 510nm est beaucoup plus prononcée que celle de $\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4:\text{Eu}$ qui présente un décalage de Stokes voisin et un niveau émetteur plus bas.

Lorsque la température augmente, des niveaux vibrationnels de plus en plus énergétiques sont peuplés. Les bandes d'excitation et d'émission s'élargissent. On peut donc penser que la chute d'intensité résulte d'un accroissement de la probabilité de transfert d'énergie vers le site non luminescent au-dessus de 100K.

L'étude de la photoluminescence de l'europium dans les quatre chlorosilicates de strontium a montré que deux d'entre eux, $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ et $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$, étaient caractérisés par des probabilités de désexcitation radiative de l'europium remarquablement élevées. La forte teneur en halogène, favorable pour la formation de centres colorés, d'une part, l'émission à courte longueur d'onde ($\lambda_{\text{max}} = 448\text{nm}$) d'autre

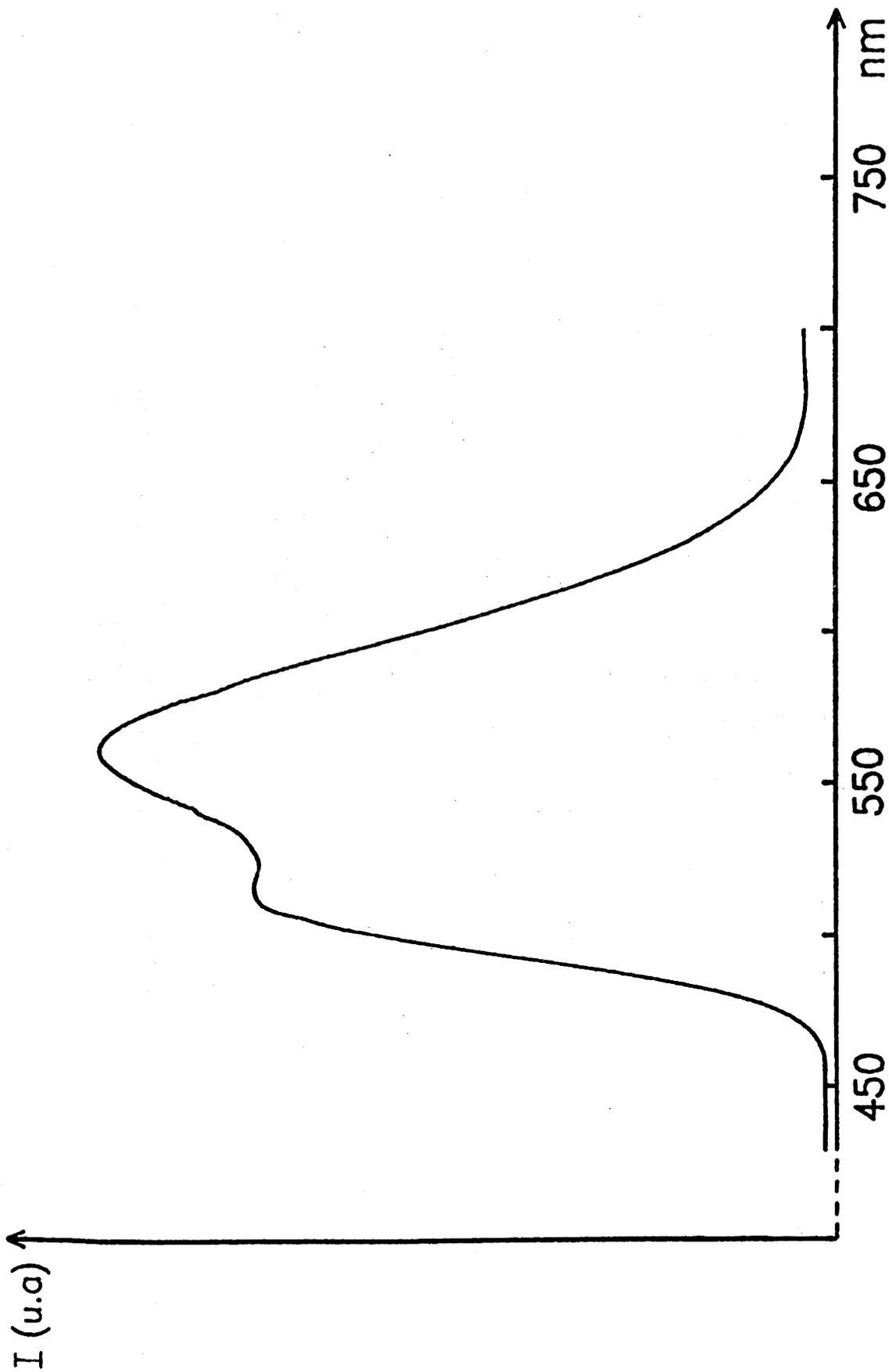


Fig.50- Spectre d'émission de l'europlum divalent dans "Sr₇Si₂O₇Cl₈" à 5K ($\lambda_{exc.} = 420nm$).

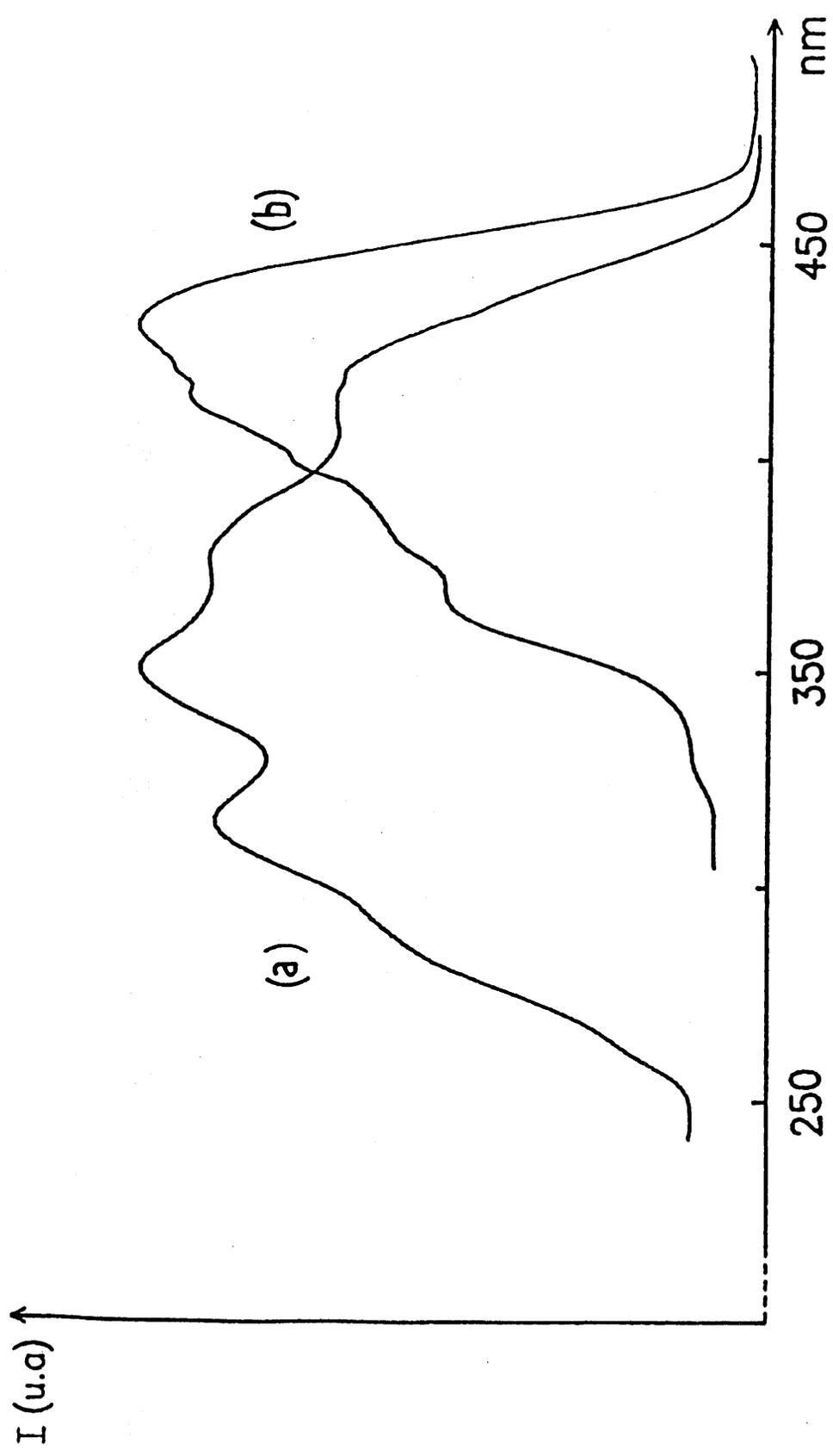


Fig. 51- Spectres d'excitation de l'euporium divalent dans
"Sr₇Si₂O₇Cl₈" à 5K
(a) λ_{ém.} = 500nm
(b) λ_{ém.} = 600nm.

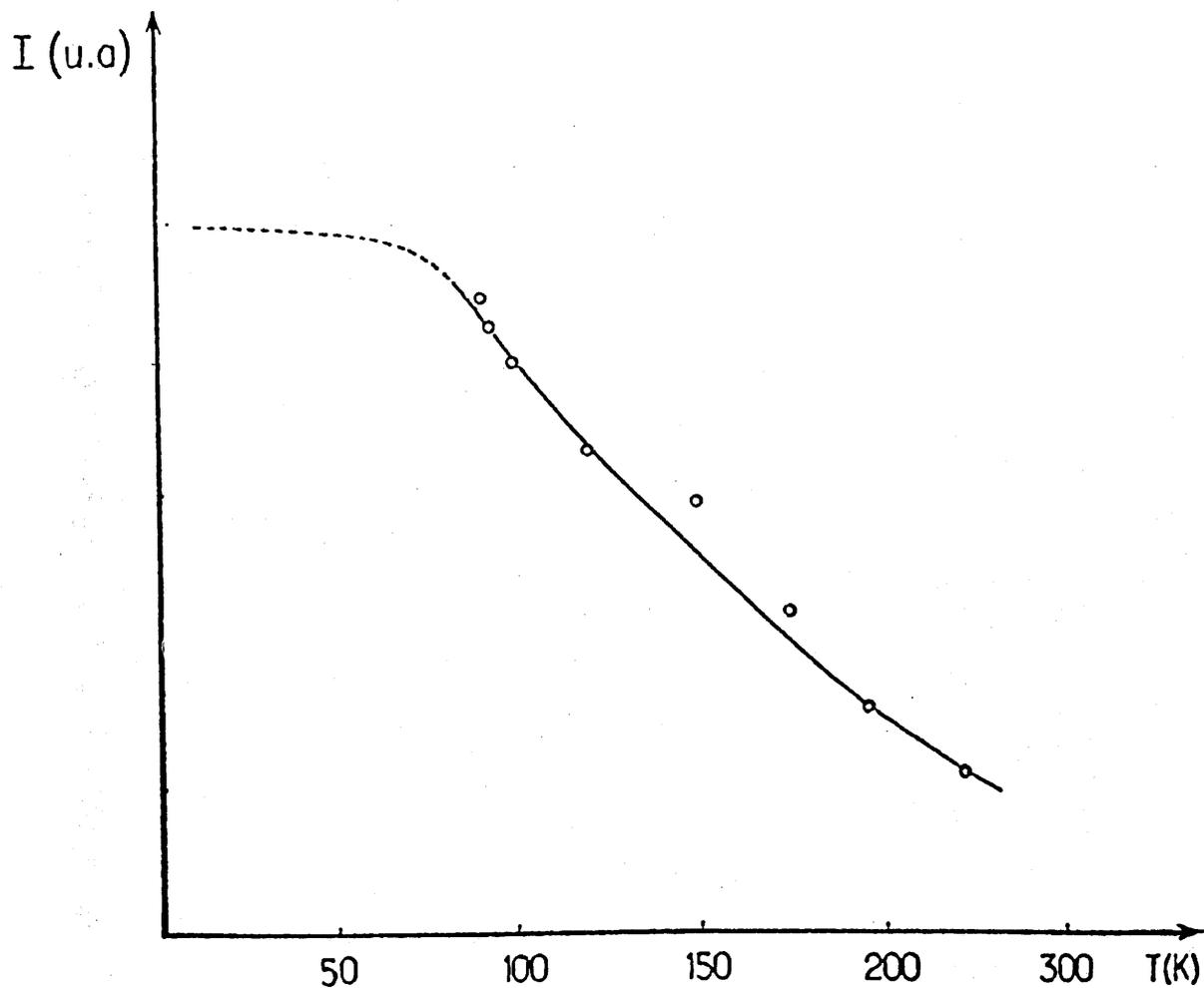


Fig.52- Variation de l'intensité de la bande d'émission au voisinage de 510nm due à Eu^{2+} dans " $\text{Sr}_7\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_8$ ".

part, permettait d'envisager pour $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}$ la possibilité d'excitation de la luminescence par l'intermédiaire de bande d'absorption à plus grande longueur d'onde de centres colorés formés par irradiation X.

V-5- LUMINESCENCE PHOTOSTIMULEE DE L'EUROPIUM DIVALENT DANS $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$

La plupart des mesures ont été réalisées au Centre de Recherche de 3M - Italie.

V-5-1- Les compositions $\text{Sr}_{5(1-x)}\text{Eu}_x\text{SiO}_4\text{Cl}_6$

La figure 53 représente la variation de l'intensité d'émission en fonction de la longueur d'onde de photostimulation dans le domaine 515-920nm. Elle montre l'existence d'une bande ayant son maximum au-dessous de 515nm, limite inférieure du domaine de longueur d'onde exploité. On peut noter également l'existence d'une très faible bande dans l'infrarouge au voisinage de 800nm.

P. LAGASSIE avait montré que parmi des halogénosilicates de baryum, $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Br}_6$ était celui qui permettait d'obtenir la luminescence photostimulée la plus intense.

Au tableau V, les intensités obtenues pour $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}$ avec diverses longueurs d'onde de photostimulation après 5 ou 120 secondes sont comparées à celles observées pour $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Br}_6:\text{Eu}$. On voit que, pour une excitation à 515nm, le chlorosilicate de strontium présente une intensité nettement plus forte que son homologue bromé du baryum (en revanche, aux temps courts, pour les longueurs d'onde de stimulation dans l'infrarouge, $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Br}_6:\text{Eu}$ donne une luminescence plus élevée).

A la figure 54 sont comparées les variations d'intensité de photostimulation en fonction de l'intervalle de temps entre l'irradiation X et la photostimulation. On voit que la

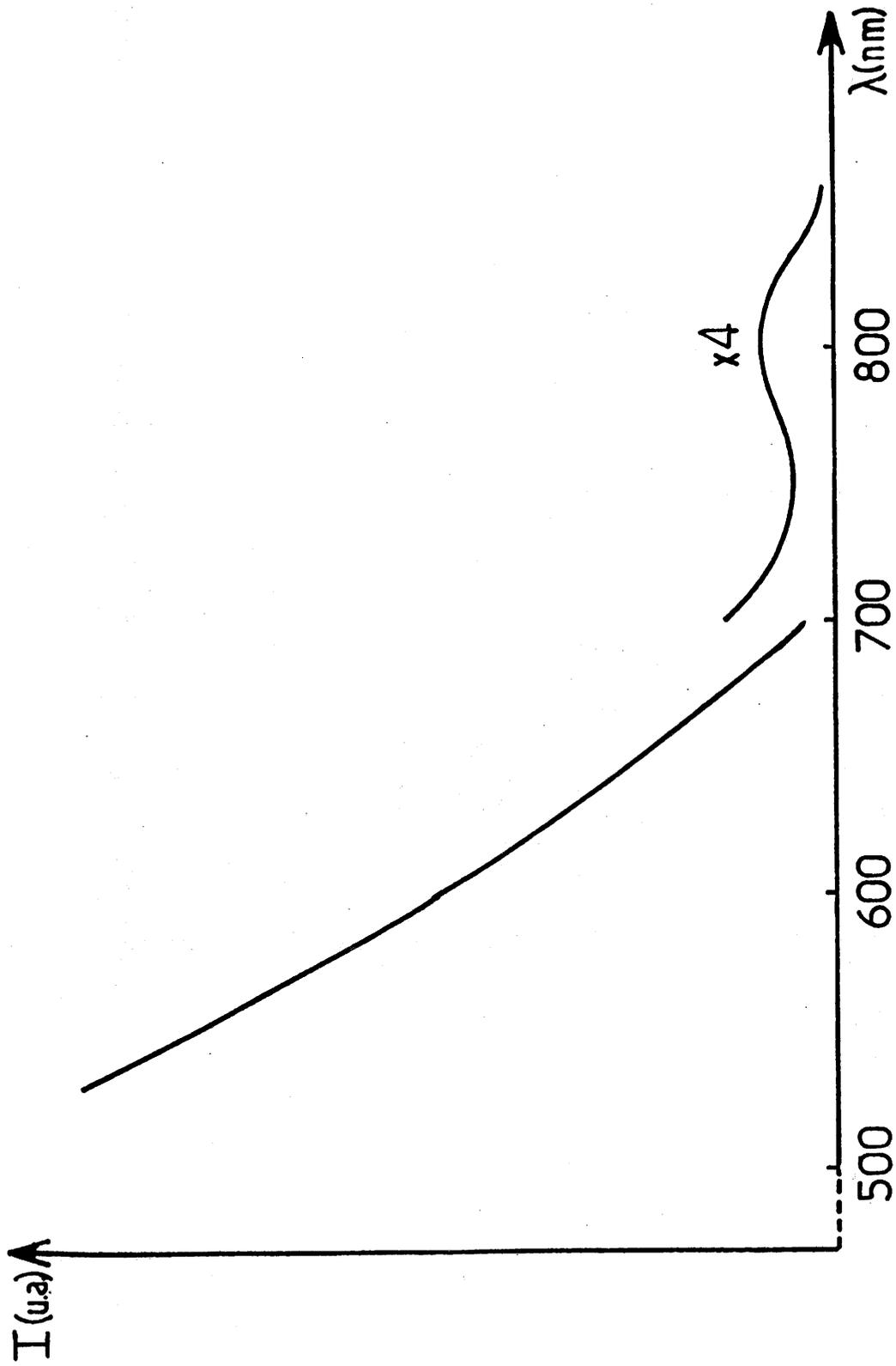


Fig.53- Variation de l'intensité de luminescence après irradiation X en fonction de la longueur d'onde de photostimulation pour le chlorosilicate $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}$ 1%.

Réseau-hôte	Délai avant photostimulation (sec)	Longueur d'onde de photostimulation (nm)			
		515	756	800	900
$Ba_5SiO_4Br_6$	5	44	7,4	2,2	
	120	34	3,4	1,0	
$Sr_5SiO_4Cl_6$	5	212	6,4	5,4	1,8
	120	186	2,6	5,2	2,2
$Sr_5SiO_4Cl_5Br$	5	630	6,4	6,4	4,8
	120	420	2,6	6,0	5,8
BaFCl (S)	5	1000		23	
	120	840		18	

Tableau V - Intensité de luminescence photostimulée après irradiation X des halogénosilicates $M_5SiO_4X_6$ dopés à 1% d'euporium (valeurs corrigées pour la transmission du filtre permettant l'élimination du rayonnement de photostimulation).

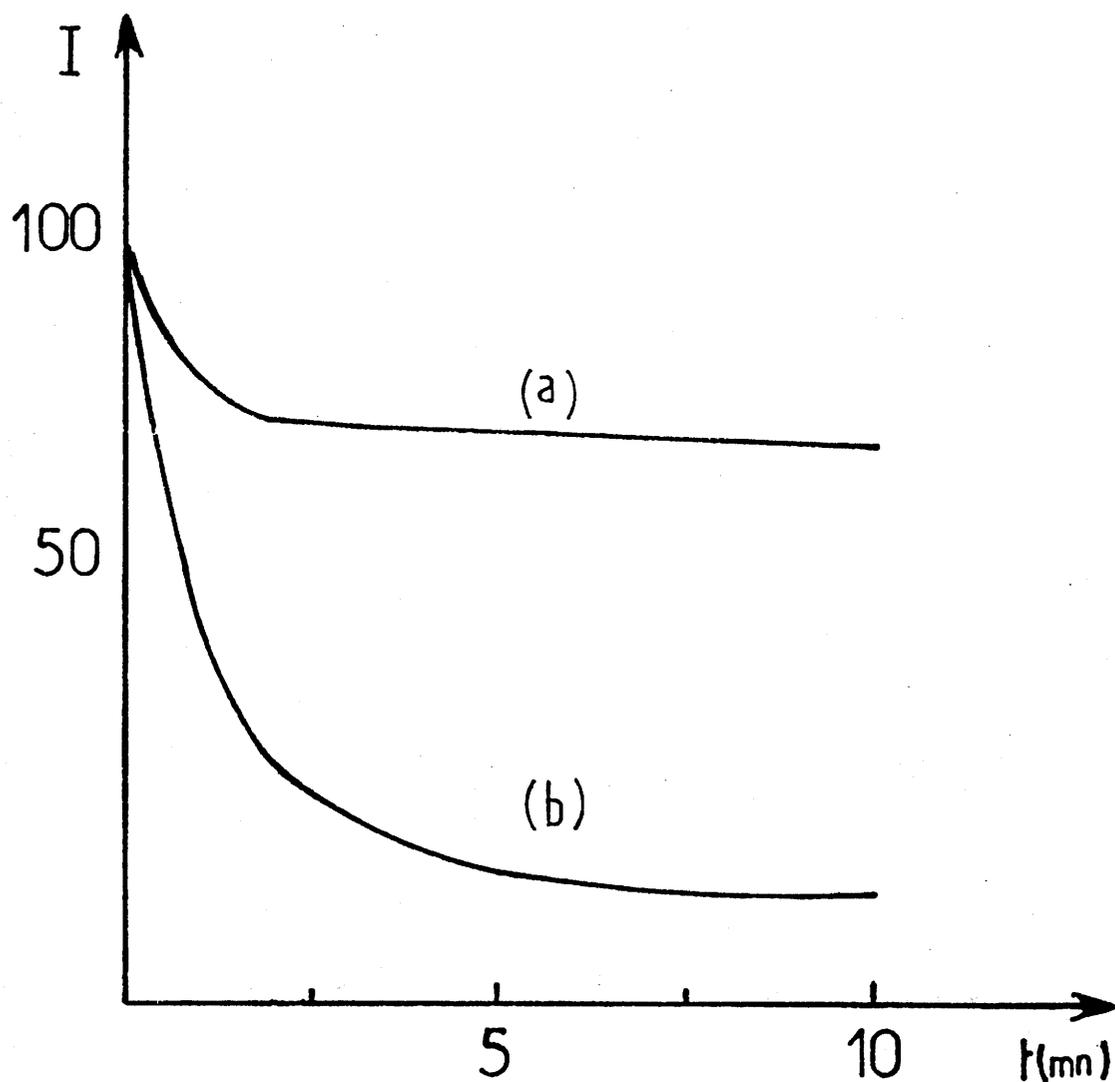


Fig.54- Variation de l'intensité de luminescence photostimulée après irradiation X en fonction de l'intervalle de temps entre l'irradiation X et la photostimulation

($\lambda = 633\text{nm}$)

(a) $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}$ (0,15%)

(b) $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Br}_6:\text{Eu}$ (0,15 %).

stabilité des centres colorés formés est beaucoup plus grande dans le cas de $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}$. Après une chute initiale de l'ordre de 25% au cours des deux premières minutes, on n'observe qu'une très minime variation, même au bout de plusieurs heures.

L'étude de l'influence de la concentration en europium a montré que les intensités les plus élevées étaient obtenues pour des dopages de 1%.

L'intérêt de ces premiers résultats a conduit à chercher à accroître le rendement en opérant diverses substitutions dans le réseau.

V-5-2- Influence de substitutions anioniques ou cationiques sur l'intensité de photostimulation de $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}$

V-5-2-1- Substitution de l'halogène

Nous avons choisi de substituer le chlore par des éléments moins électronégatifs susceptibles de libérer plus facilement des électrons lors de l'irradiation X pour constituer des centres colorés : le brome, l'iode et le soufre. La taille plus élevée du brome et de l'iode était de plus susceptible de déplacer la bande d'absorption des centres colorés vers les grandes longueurs d'onde. L'incorporation de soufre permettait d'envisager la formation de lacunes dans le réseau du chlore susceptibles de piéger des électrons avec formation de centres F.

V-5-2-1-1- Effet du brome

Des compositions correspondant à la formule générale $\text{Sr}_{5(1-x)}\text{Eu}_{5x}\text{SiO}_4\text{Cl}_{6(1-y)}\text{Br}_{6y}$ avec $x=0,01$ et $y=1/6, 1/3, 1/2$ ont été préparées.

Pour éviter la fusion, la température de préparation doit être abaissée à 650°C. Les diffractogrammes X des compositions pour

lesquelles $y=1/3$ et $y=1/2$, comportent des raies supplémentaires indiquant que seuls, environ $1/6$ des atomes de chlore peuvent être substitués. Le décalage des raies de diffraction vers les petits angles confirme la substitution du chlore par le brome pour la composition $x=1/6$.

L'analyse thermique différentielle, réalisée sous courant d'azote, indique pour $Sr_5Si_4O_{15}Cl_5Br$ un point de fusion de $860^\circ C$ au lieu de $900^\circ C$ pour $Sr_5Si_4O_{15}Cl_6$. Une analyse thermogravimétrique montre que ces deux compositions peuvent être retraitées jusqu'au voisinage du point de fusion sans perte notable d'halogénure.

V-5-2-1-1-a- Photoluminescence

La substitution partielle du chlore par le brome entraîne un décalage du maximum de la bande d'émission de Eu^{2+} vers les faibles longueurs d'onde ($\lambda_{max.}=442nm$ au lieu de $448nm$). L'intensité d'émission n'est pratiquement pas affectée par la substitution.

V-5-2-1-1-b- Photostimulation après irradiation X.

L'effet de la substitution partielle du chlore par le brome pour la longueur d'onde de photostimulation de $515nm$ est considérable : pour un délai de cinq secondes après l'irradiation, l'intensité est multipliée par un facteur 3 (Tableau VI); même si la stabilité des centres colorés est abaissée, le gain après deux minutes demeure substantiel.

V-5-2-1-2- Essais d'incorporation de l'iode

L'iode est introduit sous forme d'iodure de strontium anhydre. Les températures de préparation doivent être abaissées pour éviter les pertes en iode. Toutes les

Délai après irradiation X (s)	$\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$	$\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_5\text{Br}$
5	100	335
120	88	226

Tableau VI - Intensité de luminescence photostimulée après irradiation X de l'halogénosilicate $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$: Eu (1%) et du composé partiellement substitué $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_5\text{Br}$:Eu (1%).

tentatives ont conduit à des mélanges de phases. Le déplacement de la bande d'émission dans le spectre de photoluminescence indique une substitution partielle du chlore par l'iode.

V-5-2-1-3- Essais d'incorporation du soufre

Elle a été tentée pour les compositions : $Sr_5Si_4O_{10}Cl_6$ et $Sr_5Si_4O_{10}Cl_5Br$ dopées avec 1% d'euporium. Même pour un taux de dopage en soufre de 0,5%, on peut mettre en évidence du sulfure SrS dopé à l'euporium dans les échantillons obtenus. On observe en effet dans les spectres de photoluminescence la bande d'émission centrée à 625nm, caractéristique de ce dernier. Aucun gain d'intensité de luminescence photostimulée n'a été observé.

V-5-2-2- Substitutions cationiques

V-5-2-2-1- Essais de formation de lacunes anioniques
par substitution d'un alcalin au strontium
ou d'aluminium au silicium

On a tenté de favoriser la formation de lacunes dans le réseau de l'halogène en remplaçant, dans les produits de départ, une fraction (1%) du strontium ou du silicium par des ions de degré d'oxydation inférieur. Le tableau VII montre, pour des échantillons de $Sr_5Si_4O_{10}Cl_6$ préparés dans les mêmes conditions, un gain important d'intensité de luminescence photostimulée lorsque des ions alcalins sont substitués à du strontium.

En revanche, le remplacement d'une fraction du silicium par le bore dans le mélange de départ s'est avéré néfaste; la faible taille du bore rend évidemment difficile une telle substitution.

Dans le cas de la composition $Sr_5Si_4O_{10}Cl_5Br$, un net accroissement dépassant 25% est observé quand du sodium est introduit.

Substitution	Intensité de photostimulation(U.A.) ($\lambda_{\text{PSL.}} = 515\text{nm}$)
aucune	100
Al à Si	120
Na à Sr	213
K à Sr	150

Tableau VII - Effet de substitutions cationiques sur l'intensité de luminescence photostimulée du chlorosilicate $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ dopé à 1% d'euporium en moles.

V-5-2-2-2-a- Essais de substitution du calcium au strontium

Nous avons tenté cette substitution afin de déterminer l'influence de la présence de calcium sur la position des bandes d'absorption et la stabilité des centres colorés. Les spectres X et de luminescence indiquent l'apparition d'une seconde phase.

Remarques

1) Par analogie avec les sulfures MS:Eu,Sm (M=Ca,Sr-teneur en samarium de l'ordre de 0,1%) utilisés pour la visualisation des rayonnements dans le proche infrarouge, on a examiné l'influence d'un codopage par le samarium.

Des échantillons de composition :

$\text{Sr}_{5(1-x-y)}\text{Eu}_{5x}\text{Sm}_{5y}\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ ($x=0,01$, y variant de 0,3% à 1%) ont été préparés.

La photoluminescence due à l'euporium divalent diminue quand la teneur en samarium augmente, conséquence d'un transfert d'énergie de l'euporium vers le samarium.

Pour $y < 0,1\%$ on observe un léger accroissement de l'intensité de la luminescence après irradiation X pour les longueurs d'onde de photostimulation dans le proche infrarouge. Pour $y > 0,2\%$, l'intensité de photostimulation diminue.

2) Les centres F sont caractérisés par la présence d'électrons à spin non appariés; il est donc possible de les détecter par résonance paramagnétique électronique.

Après irradiation X (40kV, 20mA) durant 1 heure, on observe pour les échantillons non dopés l'apparition d'un signal de faible intensité. La figure 55 montre le spectre obtenu dans le cas de $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$; il lui correspond une valeur du facteur de décomposition spectroscopique $g=2,0149$. Le signal intense de l'euporium dans les échantillons dopés ne permet de déceler que de très faibles modifications du spectre RPE après irradiation.

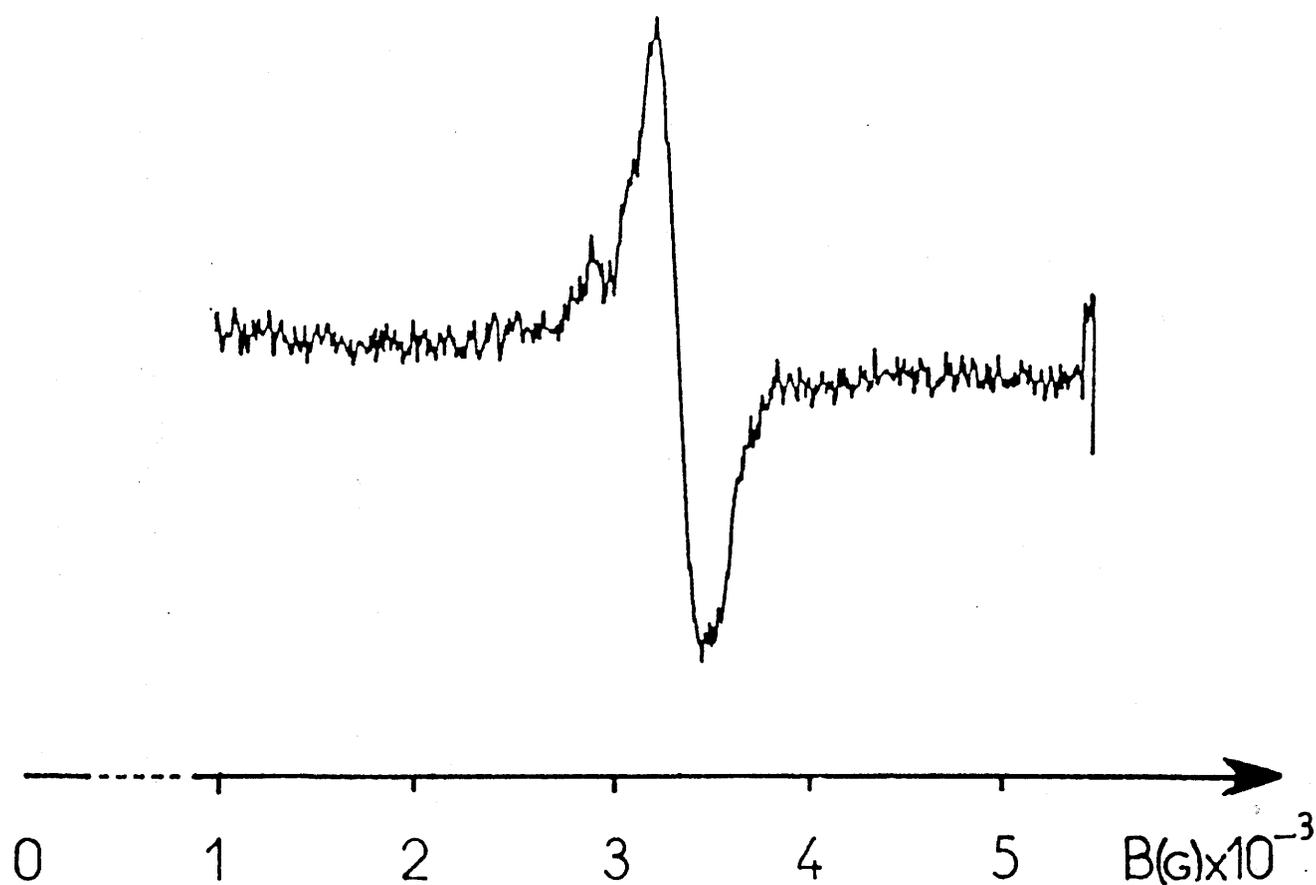


Fig.55- Spectre de résonance paramagnétique électronique de l'ion Eu^{2+} dans $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ après irradiation X (40kV,10mA) durant 1heure

V-6- PROPRIETES DE LUMINESCENCE DES IONS Ce^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} DANS LE CHLOROSILICATE $Sr_5SiO_4Cl_6$

Les centres colorés présentant dans $Sr_5SiO_4Cl_6$ des bandes d'absorption s'étendant à grande longueur d'onde dans le visible, on a examiné si des ions luminescents autres que l'euporium pouvaient donner une luminescence photostimulée après irradiation X. On s'est limité aux ions à déclin rapide: Ce^{3+} (transitions $5d^1 + 7f^1$) et Sn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} (transitions $ns^2 + ns^1np^1$).

V-6-1- Cérium trivalent

Nous avons tenté de substituer le cérium au strontium en compensant les charges par le sodium. Le cérium est introduit dans le mélange réactionnel sous forme d'oxyde CeO_2 , obtenu par décomposition du nitrate correspondant. Pour une longueur d'onde d'excitation de 290nm, on observe une très faible bande d'émission dont le maximum se situe à 410nm. Cette faible intensité est sans doute la conséquence d'une faible incorporation du cérium à l'état trivalent dans le réseau.

Après irradiation X, la luminescence obtenue pour une longueur d'onde de stimulation de 515nm représente moins de 1/10 de celle obtenue avec l'euporium.

V-6-2- Ions à configuration ns^2

Les ions Sn^{2+} et Pb^{2+} donnent dans $Sr_5SiO_4Cl_6$ une très large bande d'émission dans le bleu :

Activateur	$\lambda_{max.}$ (nm)	largeur à mi-hauteur (cm^{-1})
Sn^{2+}	420	5400
Pb^{2+}	440	9500

La largeur de bande, beaucoup plus grande que dans le cas de Eu^{2+} (1500cm^{-1}), est la conséquence d'un large décalage de Stokes. L'intensité de photoluminescence obtenue pour les meilleurs échantillons n'atteint que 40% environ de celle recueillie pour $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}$.

Les tentatives de préparation des échantillons dopés au bismuth, effectuées en remplaçant une fraction de l'oxyde SrO par Bi_2O_3 dans le mélange de départ, ont conduit à des échantillons non luminescents.

Après irradiation X, les échantillons dopés avec les ions Sn^{2+} et Pb^{2+} ne présentent pas de luminescence photostimulée. Cette différence de comportement avec les ions Eu^{2+} et Ce^{3+} peut être liée à la stabilité de leur degré +2. Dans les fluorohalogénures BaXF , il a été montré en effet que l'irradiation X entraînait la formation d'ions Eu^{3+} . L'absence de centres susceptibles de piéger efficacement les trous entraîne leur recombinaison avec les électrons des centres F.

V-7- CONCLUSIONS

Une étude systématique du système $\text{SrO-SiO}_2\text{-SrCl}_2$ a mis en évidence l'existence de 4 chlorosilicates de strontium de formules $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$, $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ et vraisemblablement $\text{Sr}_7\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_8$ (la confirmation de la formule de ce dernier nécessite la détermination de la structure cristalline).

Des rendements élevés de l'émission de l'euporium divalent sous excitation ultraviolette ont été obtenus lorsque cet ion est introduit dans $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ ou $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$. Située à courte longueur d'onde, l'émission de $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ peut être efficacement excitée après irradiation du matériau à l'aide de la longueur d'onde du laser à argon (515nm). Les centres colorés formés présentent une grande stabilité à 300K. La substitution partielle du brome au chlore entraîne, pour la composition $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_5\text{Br}$, un accroissement notable du rendement de luminescence photostimulée. L'intérêt de ces résultats

a conduit la Société 3M à déposer un brevet.

L'émission de $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$, située à plus grande longueur d'onde ($\lambda_{\text{max.}}=490\text{nm}$) ne présente qu'un faible rendement lorsque stimulée par des rayonnements de grande longueur d'onde.

Les deux autres réseaux-hôtes sont peu propices à la luminescence de l'euporium. Le silicate $\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ n'est que peu luminescent lorsqu'il est dopé à l'euporium divalent, conséquence vraisemblablement de difficultés d'incorporation de l'euporium dans le réseau. " $\text{Sr}_7\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_8$ " est caractérisé par une forte extinction thermique au-dessous de 300K.

C H A P I T R E VI

LUMINESCENCE PHOTOSTIMULEE DES IONS Ce^{3+} OU Eu^{2+}
DANS DIVERSES FAMILLES DE COMPOSES CONPORTANT
UN HALOGENE OU DU SOUFRE.

Nous avons examiné si la luminescence de quelques autres familles de composés caractérisés par une probabilité de désexcitation radiative élevée, pouvait être excitée par l'intermédiaire de centres colorés.

VI-1- LES HALOGENOBORATES $Ba_2B_5O_9X$ (X=Cl,Br) DOPES A L'EUROPIUM

Ces composés présentent l'intérêt pour des applications d'une très grande stabilité chimique. La bande d'émission de l'euporium dans le chloro- et le bromoborate de baryum a son maximum au voisinage de 420nm.

Aucune luminescence photostimulée, après irradiation X, n'a pu être mise en évidence. Ceci peut-être dû au trop petit nombre de centres colorés formés ou a leur trop faible stabilité (nous n'observons pratiquement pas de coloration de l'échantillon après irradiation X).

VI-2- LES HALOGENOSILICATES DE LANTHANE DOPES AU CERIUM

Toutes les caractéristiques de la photoluminescence du cérium dans les halogénosilicates sont favorables :

- rendement de l'émission très élevé (34),
- émission dans l'ultraviolet,
- déclin très rapide.

B. ES SAKHI a mis en évidence l'existence de trois chlorosilicates de lanthane de formules $La_3(SiO_4)_2Cl$, $LaSiO_3Cl$ et $La_3SiO_4Cl_5$. Le maximum de la bande d'émission du cérium se situe au voisinage de 360nm.

Les tests de luminescence photostimulée après irradiation X effectués avec des longueurs d'onde de photostimulation allant de 515 à 800nm n'ont permis d'obtenir, quel que soit le réseau-hôte qu'une faible intensité, cent fois inférieure à celle obtenue avec les meilleurs échantillons d'halogénosilicates de strontium dopés à l'euporium.

Les halogénosilicates de lanthane ne permettent donc pas la formation de centres colorés absorbant fortement dans ce domaine de longueur d'onde.

VI-3- LES THIOGALLATES $M\text{Ga}_2\text{S}_4$ (M=Ca, Sr, Ba) DOPES AVEC LES IONS Eu^{2+} OU Ce^{3+}

Les thiogallates alcalino-terreux $M\text{Ga}_2\text{S}_4$ sont les sulfures alcalino-terreux présentant la plus grande résistance à l'action de l'eau. La longueur d'onde du maximum de l'émission varie suivant l'ion alcalino-terreux de 500 à 570nm dans le cas de l'euporium, de 450 à 470nm dans celui du cérium (35). On a réalisé des tests de luminescence stimulée sur des échantillons contenant l'un ou l'autre de ces ions. On a examiné si, comme dans le cas des sulfures MS(cf.I-3), l'addition de samarium pouvait entraîner l'apparition d'une bande de photostimulation résultant d'un transfert électronique entre les deux ions terre rare.

Les tests de luminescence stimulée après irradiation X, effectués à des longueurs d'onde de stimulation de 633, 800 et 1000nm indiquent la présence d'une très faible bande de stimulation centrée au voisinage de 800nm.

L'addition de samarium n'a pas permis d'accroître le rendement.

Les mesures réalisées sur ces diverses familles de composés confirment que rares sont les matériaux permettant l'obtention de rendements élevés de luminescence photostimulée après irradiation X.

C O N C L U S I O N S

Dans la perspective de la numérisation des images radiologiques, nous avons étudié la luminescence photostimulée après irradiation X de composés halogénés ou oxyhalogénés alcalino-terreux dopés à l'euporium divalent. L'existence de propriétés de photostimulation nécessite que le domaine de longueur d'onde des bandes d'absorption des centres colorés formés lors de l'irradiation X diffère de celui de l'émission des ions luminescents. On a donc étudié des matériaux émettant dans le proche ultraviolet ou le bleu (370-470nm) susceptibles de présenter des propriétés d'absorption au-delà de 500nm après irradiation X. La présence d'halogène dans le réseau était un facteur favorable pour la formation de centres F (électrons piégés dans des lacunes anioniques) présentant des bandes d'absorption à grande longueur d'onde. Une probabilité élevée de désexcitation radiative du niveau 5d de l'ion Eu^{2+} dans le réseau-hôte est évidemment une condition indispensable pour l'obtention de rendements élevés; les rendements quantiques ont été déterminés par photoluminescence.

L'euporium présente, dans les halogénures SrCl_2 et BaCl_2 , un ensemble de caractéristiques favorables. L'émission se situe au voisinage de 400nm. Des rendements élevés de désexcitation radiative ont été obtenus; comme attendu, compte tenu de l'énergie élevée du niveau émetteur, l'émission ne présente pratiquement pas d'extinction thermique jusqu'à 300K. Dans BaCl_2 , la bande d'absorption des centres colorés formés lors de l'irradiation X s'étend à grande longueur d'onde; une intense luminescence est donc obtenue pour une photostimulation à 515nm, longueur d'onde du laser à argon. Le caractère hygroscopique très prononcé des halogénures MCl_2 rend cependant difficilement envisageable la possibilité d'application pour la réalisation d'écrans photostimulables. On a donc étudié la luminescence de composés oxyhalogénés susceptibles de présenter une plus grande stabilité chimique.

L'étude de la photoluminescence de l'ion Eu^{2+} dans les oxyhalogénures M_4OX_6 ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) a montré que les phases au strontium permettaient l'obtention de rendements

d'émission remarquablement élevés. Malgré un décalage de Stokes plus prononcé et un niveau émetteur plus bas que dans SrCl_2 , aucune extinction thermique n'est observée à 300K. L'établissement du diagramme de configuration à partir de la forme de la bande d'émission de Eu^{2+} dans Sr_4OCl_6 montre que le déplacement de la courbe relative à l'état excité est insuffisant pour provoquer des pertes non radiatives à cette température. Conséquence sans doute de difficultés d'incorporation de l'euporium dans le réseau du baryum, les phases Ba_4OX_6 dopées sont peu luminescentes. Les oxyhalogénures M_4OX_6 n'ont permis d'obtenir qu'une faible émission par photostimulation après irradiation X. Ce résultat est la conséquence d'une faible absorption des centres colorés aux longueurs d'onde de stimulation dans le cas du strontium, du faible rendement de désexcitation radiative de l'ion Eu^{2+} dans le cas du baryum.

La troisième partie de ce travail a été consacrée aux halogénosilicates alcalino-terreux. Le système $\text{SrO-SiO}_2\text{-SrCl}_2$ a été exploré. Outre les phases $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$, $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ et $\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ antérieurement connues, un chlorosilicate de composition probable $\text{Sr}_7\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_8$ a été mis en évidence. L'euporium présente, dans les phases $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ et $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$, des rendements de désexcitation radiative très élevés. Conséquence d'un faible décalage de Stokes et d'un faible éclatement des orbitales 5d sous l'effet du champ des ligandes en raison de la forte teneur en halogène, l'émission de Eu^{2+} dans $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ se situe à courte longueur d'onde ($\lambda_{\text{max.}} = 448\text{nm}$). Pour une photostimulation avec une longueur d'onde à 515nm après irradiation X, il permet d'obtenir une intensité de luminescence notable. La majorité des centres colorés formés présente une excellente stabilité à 300K. En vue d'accroître le rendement de photostimulation, on a examiné l'effet de diverses substitutions anioniques ou cationiques dans le réseau, susceptibles de déplacer les bandes d'absorption des centres colorés vers les grandes longueurs d'onde ou d'accroître le nombre de lacunes susceptibles de

piéger les électrons lors de l'irradiation X. L'effet le plus marqué obtenu est celui de la substitution partielle du brome au chlore : la composition $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_5\text{Br}:\text{Eu}$ présente un rendement trois fois supérieur à celui de $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}$ pour un dopage en europium de 1%.

Dans les halogénoborates de baryum $\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl},\text{Br}$), l'europium présente une émission dans le bleu. Cependant la teneur en halogène est faible; aucune luminescence photostimulée n'a pu être détectée.

L'étude a donc montré que les composés alcalino-terreux riches en halogène sont favorables pour l'obtention de fortes intensités de luminescence photostimulée. Il existe très peu de matériaux présentant des rendements élevés. Celui de $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_5\text{Br}:\text{Eu}$ est sans doute l'un des plus élevés obtenus. Il se situe encore en dessous de celui des fluorohalogénures $\text{BaXF}:\text{Eu}$ actuellement utilisés dans les écrans photostimulables. Compte tenu cependant de la forte influence des dopages ou des conditions de préparation sur le rendement de la luminescence photostimulée, de forts gains peuvent certainement être encore espérés.

A N N E X E

A-I- Spectre de diffraction X du chlorosilicate
de composition supposée : $Sr_7Si_2O_7Cl_8$.

h k l	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	I/I _o
1 0 0	7,9905	7,9980	11
0 2 1	7,1857	7,1851	8
1 2 1	5,3514	5,3450	6
0 4 1	4,8424	4,8417	3
0 0 2	4,6394	4,6409	36
0 2 2	4,2986	4,2957	8
1 0 2	4,0083	4,0141	15
2 1 0	3,9410	3,9384	11
2 2 0	3,7740	3,7717	28
2 3 0	3,5314	3,5356	35
2 4 1	3,0806	3,0833	8
1 7 0	3,0052	3,0052	100
0 6 2	2,9318	2,9324	6
2 3 2	2,8123	2,8124	33
2 6 0	2,7479	2,7483	20
3 0 0	2,6679	2,6660	28
3 1 0	2,6476	2,6478	14
3 2 0	2,5955	2,5954	19
2 7 0	2,5191	2,5188	17
2 7 1	2,4288	2,4308	6
3 3 1		2,4270	
3 4 0		2,4119	
3 6 2	2,3616	2,3647	22
0 0 4	2,3237	2,3205	35
3 0 2	2,3094	2,3117	35
3 2 2	2,2656	2,2652	22
3 8 0	1,9417	1,9429	22
3 9 0	1,8319	1,8322	17
0 2 5		1,8320	
3 8 2		1,7906	
3 6 3	1,7825	1,7817	17
4 4 2	1,7465	1,7471	22
4 8 0	1,6356		50

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - L.H. BRIXNER,
Mater. Chem. and Phys., 16, 253 (1987).
- 2 - N. KOTERA, S. EGUCHI, J. MIYAHARA, M. MATSUMOTO, and
H. KATO,
U.S. Patent 4 239 968 (1980).
- 3 - J.J. MARKHAM,
F- Centers in Alkali Halides, 1966.
- 4 - B. FRIT, M.M. CHBANY, B. TANGUY et P. HAGENMULLER,
Bulletin de la Société Chimique de France, 1968, p. 127.
- 5 - B. FRIT, B. TANGUY et P. HAGENMULLER,
Bulletin de la Société Chimique DE France 1966, p. 2190.
- 6 - B.TANGUY, B.FRIT, A.LEVASSEUR, R.OLAZCUAGA et C.FOUASSIER,
C.R. Acad. Sc. Paris, 270 (C), 1239 (1970).
- 7 - A. GARCIA, C. FOUASSIER et P. HAGENMULLER,
C.R. Acad. Sc. Paris, Série C, t. 290, 33 (1980).
- 8 - A. GARCIA, Thèse d'Etat, Bordeaux (1984).
- 9 - D.J. ROBBINS,
J. Electrochem. Soc., 127 (12), 2694 (1980).
- 10- N.F. MOTT,
Proc. Roy. Soc. (London), A167, 384 (1938).
- 11- J.J. DE PALMA and J. GASPER,
Photographic Science and Engineering, 16 (3), 181 (1972).
- 12- R. MORLOTTI,
The journal of Photographic Science, 23, 181 (1975).
- 13- H.A. KLASSENS,
Revue Technique Philips, 9 (12), 364 (1947-1948).
- 14- M. YUSTE, L. TAUREL, M. RAHMANI and D. LEMOYNE,
J. Phys. Chem. Sol., 37, 961 (1976).
- 15- K. TAKAHASHI, K. KOHOA and J. MIYAHARA,
J. Lumin., 31-32, 266 (1984).
- 16- H. VON SEGGERN, T. VOIGT, W. KNÜPFER and G. LANGE,
J. Appl. Phys., 64 (3), 1405 (1988).
- 17- R.H. BARTRAM, A.M. STONEHAM, and P. GASH,
Phys. Rev., 176, 1014 (1968).
- 18- T.J. TURNER,
Sol. State Com., 7, 635 (1969).

- 19- S.P. KELLER, J.E. MAPES and G. CHEROFF,
Phys. Rev., 108, 663 (1957).
- 20- M. TOSHIMA,, H. TSUCHINO, H. TAKOUCHI and F. SHIMADA,
U.S. Patent 4 654 533.
- 21- P. MERLE, Thèse de Docteur Ingénieur, Bordeaux (1973).
- 22- L.H. BRIXNER and A. FERRETTI,
J. Sol. State Chem., 18, 111 (1976).
- 23- R.D. SHANNON and C.T. PREWITT,
Acta Cryst., B25, 925 (1969).
- 24- D.S. Mc CLURE and C. PEDRINI,
Phys. Rev.B, 32 (12), 8465 (1985).
- 25- K.T. LE THI,
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1989).
- 26- D. CURIE,
Luminescence Cristalline (1960).
- 27- F.K.FONG and P. NIEL YOCOM,
The Journal of Chemical Physics, 41 (5), 1383 (1964).
- 28- C.W. STRUCK and W.H. FONGER,
J. Lumin., 10, 1 (1975).
- 29- Von A. WINKLER, B. ZIEMER und W. WIEKER,
Z. Anorg. Allg. Chemie, 504, 89-94 (1983).
- 30- J.M. FIELDS, P.S. DEAR and J.J. BROWN,
Journal of the American Ceramic Society, 55 (12), 585
(1972).
- 31- M. CATTI, G. GAZZONI and G. IVALDI,
Acta. Cryst., C39, 29 (1983).
- 32- N.I. GOLOVASTIKOV and V.F. KASAK,
Kristallografija 22, 962 (1977).
- 33- H.L. BURRUS, K.P. NICHOLSON and H.P. ROOKSBY,
Journal of Luminescence, 467 (1971).
- 34- B. ES SAKHI,
Thèse de l'Université de BORDEAUX I (1988).
- 35- T.E. PETERS and J.A. BAGLIO,
J. Electrochem. Soc. 119, 230 (1972).

LEGENDES DES FIGURES

-*-*-*-*-*-*-*-

INTRODUCTION

Fig.1 - Processus mis en jeu lors de la luminescence photo-stimulée.

Fig.2 - Méthode de lecture des signaux émis par écran photo-stimulable.

CHAPITRE I

Fig.3 - Variation de l'absorption des rayons X en fonction de leur énergie pour les luminophores $Ba_5SiO_4X_6=Eu^{2+}$ ($X=Cl, Br$), $BaClF=Eu^{2+}$, $Ba_3(PO_4)_2=Eu^{2+}$ et $CaWO_4$.

Fig.4a- Mécanisme de formation des paires électron-trou.

Fig.4b- Mécanisme de transfert de l'énergie des paires électron-trou à l'ion luminescent.

Fig.5 - Diagramme des courbes de configuration relatives à l'ion Eu^{2+} .

Fig.6 - Niveaux d'énergie de l'ion Eu^{2+} libre ou dans $SrCl_2$.

Fig.7 - Evènements susceptibles de survenir à un photon visible émis à l'intérieur d'un écran luminescent.

Fig.8 - Mécanisme de photostimulation par transfert d'énergie de la paire électron-trou à l'ion luminescent par l'intermédiaire de la bande de conduction (15).

Fig.9 - Mécanisme de photostimulation par transfert de l'énergie de la paire électron-trou à l'ion luminescent par effet tunnel (2), après relaxation (1) (16).

Fig.10- Variation de l'intensité de luminescence en fonction de la longueur d'onde de photostimulation pour BaFBr:Eu (20).

Fig.11- Variation de l'intensité de luminescence stimulée en fonction de la puissance du laser utilisé pour la photostimulation(2)

CHAPITRE II

Fig.12- Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de la photoluminescence.

Fig.13- Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de la luminescence sous irradiation X.

Fig.14- Schéma du dispositif expérimental pour l'étude des spectres de réflexion diffuse.

CHAPITRE III

Fig.15- Spectre d'émission des halogénures

$MCl_2:Eu$ à 300K

(a) $M=Sr$ ($\lambda_{exc.} = 365nm$) (% Eu=1)

(b) $M=Ba$ ($\lambda_{exc.} = 365nm$) (% Eu=0,5)

Fig.16- Spectres d'excitation des halogénures

$MCl_2:Eu$ à 300K

(a) $M=Sr$ ($\lambda_{ém.} = 406nm$)

(b) $M=Ba$ ($\lambda_{ém.} = 399nm$)

Fig.17- Spectres d'excitation des halogénures $MCl_2:Eu$ à 90K

a) $M=Sr$ ($\lambda_{ém.} = 408nm$)

b) $M=Ba$ ($\lambda_{ém.} = 402nm$)

Fig.18- Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission de Eu^{2+} en fonction de la température dans les halogénures MCl_2

a) $M=Sr$

b) $M=Ba$

Fig.19- Spectre d'émission de $SrCl_2:Eu$ 1% obtenu expérimentalement (—) ($\lambda_{exc.} = 365nm$) et calculé suivant le modèle de C.W. STRUCK et W.H. FONGER (o)

a) à 300K

b) à 88K

Fig.20- Diagramme de configuration de l'ion Eu^{2+} dans $SrCl_2$.

Fig.21- Variation du rendement externe de l'émission de Eu^{2+} sur le domaine de température 90-300K dans les halogénures MCl_2

a) $M=Sr$

b) $M=Ba$

Fig.22- Bande d'absorption des centres colorés formés dans $SrCl_2:Eu$ après irradiation X (27).

CHAPITRE IV

Fig.23- Spectres d'émission de l'euporium divalent dans les oxychlorures alcalino-terreux M_4OX_6 à 300K

a) M=Sr ($\lambda_{exc.} = 395nm$)

b) M=Ba ($\lambda_{exc.} = 345nm$)

Fig.24- Spectres d'excitation des oxychlorures $M_4OCl_6:Eu$ à 300K

a) M=Sr ($\lambda_{ém.} = 445nm$)

b) M=Ba ($\lambda_{ém.} = 448nm$)

Fig.25- a) Spectres d'émission de l'euporium divalent dans Sr_4OCl_6 à 85K ($\lambda_{exc.} = 395nm$)

b) Spectre d'excitation de l'euporium divalent dans Sr_4OCl_6 à 85K ($\lambda_{ém.} = 445nm$).

Fig.26- Types de sites susceptibles d'être occupés par l'ion Eu^{2+} dans Sr_4OCl_6 (21).

Fig.27- Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission de Eu^{2+} en fonction de la température dans Sr_4OCl_6 .

Fig.28- Spectre d'émission de $Sr_4OCl_6:Eu$ 0,5% obtenu expérimentalement ($\lambda_{exc.} = 395nm$) et calculé suivant le modèle de C.W. STRUCK et W.H. FONGER (o)

a) à 300K

b) à 85K.

Fig.29- Diagrammes de configuration de l'ion Eu^{2+} dans Sr_4OCl_6 .

Fig.30- Variation du rendement externe de l'émission de Eu^{2+} sur le domaine de température 90-300K dans Sr_4OCl_6 .

Fig.31- a) Spectre d'émission de l'euporium divalent dans Ba_4OCl_6 à 85K ($\lambda_{exc.} = 345nm$).

b) Spectre d'excitation de l'euporium divalent dans Ba_4OCl_6 à 85K ($\lambda_{ém.} = 450nm$).

Fig.32- Evolution du spectre d'émission de Eu^{2+} dans Ba_4OCl_6 selon la température :

----- 85K
 $\lambda_{exc.} = 345nm$
 _____ 300K

Fig.33- Variation de l'intensité d'émission de Eu^{2+} dans Sr_4OBr_6 en fonction de la durée t de l'irradiation X.

$t = 5$ min.

$t = 10$ min.

$t = 15$ min.

_____ $t = 25$ min. ou 30 min.

CHAPITRE V

Fig.34- Représentation partielle du diagramme ternaire $SrO-SrCl_2 - SiO_2$ à 850°C.

Fig.35- Spectre d'absorption infrarouge de $Sr_5Si_2O_7Cl_4$ et $Sr_2SiO_3Cl_2$.

Fig.36- Spectre d'absorption infrarouge de $Sr_2SiO_2O_7Cl_4$ et " $Sr_7Si_2O_7Cl_8$ ".

Fig.37-a) Spectre d'émission de l'euporium divalent dans $Sr_5SiO_4Cl_6$ à 300K ($\lambda_{exc.} = 365nm$).

b) Spectre d'excitation de l'euporium divalent dans $Sr_5SiO_4Cl_6$ à 300K ($\lambda_{ém.} = 448nm$).

Fig.38-a) Spectre d'émission de l'euporium divalent dans $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ à 85K ($\lambda_{\text{exc.}}=365\text{nm}$).

b) Spectre d'excitation de l'euporium divalent dans $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ à 85K ($\lambda_{\text{ém.}}=448\text{nm}$).

Fig.39 - Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission de Eu^{2+} en fonction de la température dans $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$.

Fig.40- Spectre d'émission de $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}$ 1% obtenu expérimentalement (—) ($\lambda_{\text{exc.}}=365\text{nm}$) et calculé suivant le modèle de C.W. STRUCK et W.H. FONGER (o)

(a) à 300K

(b) à 85 K.

Fig.41- Diagramme de configuration de l'ion Eu^{2+} dans $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$.

Fig.42- Variation du rendement externe de l'émission de Eu^{2+} sur le domaine de température 85-300K dans $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$.

Fig.43- Influence de la concentration en euporium sur le rendement externe de photoluminescence du chlorosilicate $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$.

Fig.44- Variation de l'intensité de luminescence après excitation de $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ par un laser à azote pulsé ($\lambda=337\text{nm}$).

Fig.45-a) Spectre d'émission de l'euporium divalent dans $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ à 300K ($\lambda_{\text{exc.}}=360\text{nm}$).

b) Spectre d'excitation de l'euporium divalent dans $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ à 300K ($\lambda_{\text{ém.}}=490\text{nm}$).

Fig.46-a) Spectre d'émission de l'euporium divalent dans $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ à 85K ($\lambda_{\text{exc.}}=360\text{nm}$).

b) Spectre d'excitation de l'euporium divalent dans $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ à 85K ($\lambda_{\text{ém.}}=490\text{nm}$).

Fig.47- Variation du rendement externe de l'émission de Eu^{2+} sur le domaine de température 85-300K dans $\text{Sr}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$.

Fig.48-a) Spectre d'émission de l'euporium divalent dans $\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ à 300K ($\lambda_{\text{exc.}}=440\text{nm}$).

b) Spectre d'excitation de l'euporium divalent dans $\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ à 300K ($\lambda_{\text{ém.}}=530\text{nm}$).

Fig.49 - Courbe d'extinction thermique de l'émission de l'euporium divalent dans $\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$.

Fig.50- Spectre d'émission de l'euporium divalent dans " $\text{Sr}_7\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_8$ " à 5K ($\lambda_{\text{exc.}}=420\text{nm}$).

Fig.51- Spectre d'excitation de l'euporium divalent dans " $\text{Sr}_7\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_8$ " à 5K

(a) $\lambda_{\text{ém.}}=500\text{nm}$

(b) $\lambda_{\text{ém.}}=600\text{nm}$.

Fig.52- Variation de l'intensité de la bande d'émission au voisinage de 510nm due à Eu^{2+} dans " $\text{Sr}_7\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_8$ ".

Fig.53- Variation de l'intensité de luminescence après irradiation X en fonction de la longueur d'onde de photostimulation pour le chlorosilicate $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}$ 1%.

Fig.54- Variation de l'intensité de luminescence photostimulée après irradiation X en fonction de l'intervalle de temps entre l'irradiation X et la photostimulation

($\lambda = 633\text{nm}$)

(a) $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}$ (0,15%)

(b) $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Br}_6:\text{Eu}$ (0,15 %).

Fig.55- Spectre de résonance paramagnétique électronique de l'ion Eu^{2+} dans $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ après irradiation X (40kV,10mA) durant 1h.00.

LISTE DES TABLEAUX

-*-*-*-*-*-*-*-

- Tableau I - Rendements quantiques externe et interne de l'émission de l'euporium divalent dans les halogénures MCl_2 (M=Sr, Ba).
- Tableau II - Rendements quantiques de photoluminescence de l'euporium dans les oxyhalogénures M_4OX_6 (exc. = 365nm).
- Tableau III - Intensité relative de luminescence photostimulée après irradiation X des oxyhalogénures M_4OX_6 (M=Sr, Ba; X=Cl, Br) dopées à 1% d'euporium par rapport à l'échantillon $BaClF:Eu, S$ de référence caractérisé par la valeur 1000 dans les mêmes conditions de stimulation (valeurs corrigées de la transmission du filtre permettant l'élimination du rayonnement de photostimulation).
- Tableau IV - Caractéristiques des spectres de luminescence correspondant à l'émission de l'euporium divalent dans les chlorosilicates étudiés.
- Tableau V - Intensité de luminescence photostimulée après irradiation X des halogénosilicates $M_5SiO_4X_6$ dopés à 1% d'euporium (valeurs corrigées pour la transmission du filtre permettant l'élimination du rayonnement de photostimulation).
- Tableau VI - Intensité de luminescence photostimulée après irradiation X de l'halogénosilicate $Sr_5SiO_4Cl_6:Eu$ (1%) et du composé partiellement substitué $Sr_5SiO_4Cl_5Br:Eu$ (1%).

Tableau VII - Effet de substitutions cationiques sur l'intensité de luminescence photostimulée du chlorosilicate $\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$ dopé à 1% d'euporium en moles.

